О БЕНЗОЙНЫХЪ СМОЛАХЪ.

Альберта Тегартена.

Изданіе второе.

(Изъ IV тома Записокъ Общества Естествоиспытателей).

КАЗАНЬ.
Типографія М. А. Гладышевой, на Николаевской пл., д. Курманаева.
1877.

С912К

1873 г.

О БЕНЗОЙНЫХЪ СМОЛАХЪ.

Альберта Тегартена.

Изданіе второе.

(Изъ IV тома Записокъ Общества Естествоиспытателей).

КАЗАНЬ.
Типографія М. А. Гладышевой, на Николаевской пл., д. Курманаева.
1877.

У 81

1973 г.

1992 г.

Цензурою дозволено. 2 Марта 1877 г. Исправл. должн. Казанскаго Отдѣльнаго Цензора **С. Шпилевскій.**

6912к

БИБЛИОТЕКА К-Ф. филиала АН СССР

О БЕНЗОЙНЫХЪ СМОЛАХЪ.

Бензойныя или, какъ ихъ называютъ, росноладонныя смолы сдѣлались извѣстны съ открытіемъ въ XV столѣтіи сообщенія съ Индіей. Въ медицинѣ она была употреблена въ первый разъ въ XVI столѣтіи. Какъ лекарственное средство она не нашла большаго примѣненія. Прежде ее употребляли какъ Balsamicum при хроническомъ бронхіальномъ катаррѣ и при Harnincontinenz. Въ настоящее время она еще изрѣдка употребляется для подкуриванія при различныхъ пораженіяхъ дыхательныхъ путей, при ревматизмѣ и нѣкоторыхъ другихъ болѣзняхъ. Главнымъ же образомъ она употребляется въ парфюмеріи. Въ различныхъ косметическихъ средствахъ, какъ напр. Jungfernmilch, Princessinenwasser и друг., она составляетъ главную составную часть. Больше-же всего она служитъ теперь для добыванія бензойной кислоты.

Первая попытка познакомиться ближе съ составными частями этихъ смолъ была сдѣлана Rosello и принадлежитъ срединѣ 16-го столѣтія. Онъ подвергалъ смолу сухой перегонкѣ. Въ концѣ того-же столѣтія (1595 г.) Libawius повторилъ опытъ своего предшественника, подвергнувъ росноладон-

*) Handwörterbuch 1848 т. 3. стр. 819.

ную смолу также сухой перегонкѣ. Въ началѣ 17-го столѣтія смола эта была подвергнута Blaise de Vigenère возгонкѣ и получена главная составная часть смолы, названная имъ Flores Benzoes. Hagedorn въ 1672 году получилъ тоже кристаллическое тѣло мокрымъ путемъ, которое уже подробнѣе было изучено Lemery, указавшимъ на кислотный характеръ этого соединенія. Въ 1775 г. Scheele далъ уже весьма удовлетворительный способъ для полученія бензойной кислоты мокрымъ путемъ,— способъ, употребляемый еще и до сихъ поръ въ тѣхъ случаяхъ, когда нужна кислота для лабораторныхъ цѣлей, а не для медицинскаго употребленія [1]). Otto Unverdorben [2]) въ 1829 г. нашелъ бензойную смолу состоящею изъ смѣси нѣсколькихъ смолъ, бензойной кислоты, эфирнаго масла, небольшаго количества экстрактивнаго вещества (extractivstoffartige Körper) и механическихъ примѣсей. Кипяченіемъ смолы съ растворомъ углекислаго натра онъ получилъ кислоту бензойную и кромѣ того еще смолу, которая выдѣляется изъ щелочнаго раствора, послѣ прибавленія кислоты HCl или $SO_4 H_2$, вмѣстѣ съ бензойною кислотою, отъ которой легко можетъ быть отдѣлена кипяченіемъ. Онъ получилъ такимъ образомъ до 3-хъ процентовъ этой смолы. Смолу, извлеченную дважды углекислымъ натромъ, онъ растворилъ въ эфирѣ. Эфиръ извлекъ болѣе половины смолы. Остатокъ, нерастворимый въ углекисломъ натрѣ и эфирѣ, растворился въ алкоголѣ, оставивъ только механическія примѣси. Такимъ образомъ, помощью углекислаго натра, эфира и алкоголя бензойная смола можетъ быть раздѣлена на три смолы, различающіяся между собою, какъ

[1]) Извѣстно, что наша Россійская фармакопея предписываетъ употребленіе возгонной бензойной кислоты. Нѣкоторыя фармакопеи, какъ напр. Schles. Hols и Pharmacopea Borussica, приняли также кислоту, приготовленную мокрымъ путемъ. Едва-ли существуетъ между ними какая-нибудь разница.

[2]) Poggendorf's Annal Bd. 17 S. 179.

по отношенію къ названнымъ растворителямъ, такъ и по нѣкоторымъ свойствамъ. По Stoltze [1]) хорошій сортъ росноладонной смолы состоитъ изъ:

Желтой смолы, растворимой въ эфирѣ.	27,1%	? Влажности и эфирнаго масла.
Бурой смолы, не раствор. въ эфирѣ	50,52%	
Бензойной кислоты	19,42%	
Extractivstoff (экстрактив. веществъ)	0,25%	
Примѣси	2;6%	

Въ 1839 г. van der Vliet [2]) изслѣдовалъ весьма подробно смолы, которыя отдѣлилъ Unverdorben, назвавъ растворимую въ углекисломъ натрѣ—γ смолою, въ эфирѣ растворимую—α смолою и β смолою ту, которая растворима въ алкоголѣ. Berzelius [3]) называетъ эти смолы также α, β и γ смолами.—Въ самомъ дѣлѣ, эти простыя обозначенія даютъ возможность легко отличать смолы другъ отъ друга. Van der Vliet, отдѣливши и очистивши смолы другъ отъ друга, опредѣлилъ ихъ составъ, употребляя для своихъ анализовъ, какъ совершенно чистыя смолы, такъ и ихъ свинцовые резинаты. Изъ данныхъ анализовъ онъ вычислилъ для названныхъ трехъ смолъ слѣдующія эмпирическія формулы:

1) Alpha Harz: $C_{70}\ H_{84}\ O_{14}$
2) Beta Harz : $C_{40}\ H_{44}\ O_9$
3) Gamma Harz: $C_{30}\ H_{40}\ O_5$

Если обратить вниманіе на 2 послѣднія формулы, то, очевидно, сумма ихъ равна первой формулѣ. Дѣйствительно, продолжительнымъ кипяченіемъ съ углекислымъ кали ему удалось перевести альфа смолу въ бета, и гамма смолы—α смола, можетъ быть, представляетъ химическое соединеніе β и γ смолъ на столько не прочное, что достаточно одного нагрѣванія съ $CO_3 K_2$,

[1]) Commentar v. Hager. 1874 г.
[2]) Journ. pr. Chemie. Bd. 18. S. 411.
[3]) Lehrbuch der Chemie. S. 50.

чтобы разложить ее на двѣ смолы. E. Корр[1]) при изслѣдованіи двухъ сортовъ смолъ получилъ результаты, сходные съ результатами Unverdorben'a.—Онъ приводитъ для нихъ слѣдующія числа:

	I	II
Бензойная кислота	14,0%	14,5%
Альфа смола	52,0%	48,0%
Бета »	25,0%	28,0%
Гамма »	3,0%	3,5%
Дельта »	0,8%	0,5%
Механическихъ примѣсей	5,2%	5,5%

Изъ приведенныхъ чиселъ видно, что E. Корр получилъ не 3, а 4 смолы. Четвертую онъ нашелъ въ эфирномъ растворѣ α смолы, изъ котораго она выдѣлилась по прошествіи нѣкотораго времени. Онъ-же подвергалъ отдѣленныя другъ отъ друга смолы сухой перегонкѣ и получилъ: маслородный газъ, какое-то твердое тѣло, которымъ, по его мнѣнію, обусловливается запахъ бензойной смолы, карболовую и бензойную кислоты и нѣкоторые другіе продукты. Iacob. F. W. Johnston [2]) говоритъ, что безцвѣтная смола росноладонныхъ смолъ можетъ быть выражена слѣдующей формулой: $C_{40}H_{44}O_9$ (Beta-Harz—Van der Vliet), что растворы углекислыхъ щелочей разлагаютъ бензойную смолу на воду, кислоту, летучее масло и, наконецъ, смолу состава $C_{40}H_{46}O_9$, или же двумя атомами водорода болѣе. При кипяченіи росноладонной смолы съ известью или концентрированнымъ растворомъ углекислыхъ щелочей, она распадается на двѣ смолы: одну,—$C_{40}H_{48}O_8$, въ большомъ количествѣ, другую, въ меньшемъ количествѣ, съ формулою $C_{40}H_{60}O_7$. Ѣдкое кали и окись свинца также даютъ двѣ смолы: $C_{40}H_{44}O_9$ и $C_{40}H_{60}O_7$; первая получена имъ дѣйствіемъ ѣдкаго кали, а вторая дѣйствіемъ окиси свинца.

[1]) Compt. rendu. T. XIX, 1269.
[2]) Journ. f. p. Chemie Bd. 26. S. 148.

Kolbe и Lautemann [1]) уже нашли, что не всѣ сорта бензойныхъ смолъ содержатъ кислоту бензойную. Изслѣдуя двѣ миндалевидныхъ смолы, одну Сіамскую, а другую Суматрскую, они получили кислоту, которая плавилась въ кипящей водѣ, обращаясь въ прозрачную жидкость, имѣла нѣсколько отличную, кристаллографич. форму и марганцовокислымъ каліемъ окислялась въ бензойный альдегидъ. Сначала они думали, что это толуиловая кислота, полученная Strecker'омъ изъ Вульпиновой Пбзже [2]) они убѣдились, что кислота эта есть ничто иное, какъ смѣсь бензойной и коричной кислотъ, что эта смѣсь обладала почти одинаковою растворимостью съ бензойною кислотою, имѣла точку плавленія 94° Ц., возгонялась безъ разложенія и отвѣчала формулѣ $C_{46}H_{20}O_{12}$, т. е. $2\,C_{14}H_6O_4 + C_{18}H_8O_4$. H. Aschoff [3]) получилъ по способу Scheele изъ Суматрской смолы только коричную кислоту. Смола, которую онъ изслѣдовалъ, представляла молочно-бѣлыя зерна, связанныя въ одну сплошную массу смолою шеколаднаго цвѣта. Бѣлыя зерна этой смолы совершенно растворялись въ эфирѣ. Онъ нашелъ въ ней 11,2 коричной кислоты, 78,9% смолы, растворимой въ смѣси алкоголя и эфира, 5,4% смолы, растворимой въ алкоголѣ, но не растворимой въ эфирѣ, и 4,5 примѣсей. Другой сортъ Суматрской смолы—болѣе темный, какъ и всѣ Сіамскіе сорта смолъ, далъ только бензойную кислоту.

Hlasiwetz и Barth [4]) изслѣдовали продукты окисленія бензойной смолы, получающіеся при сплавленіи ея съ ѣдкимъ кали. Они получили кислоты: бензойную, параоксибензойную, протокатеховую, бренцкатехинъ и нѣкоторыя другія кислоты жирнаго ряда. Lowe [5]) для разъясненія вопроса, находится-ли бензойная кислота въ смолахъ готовою, или она есть продуктъ окисленія,

[1]) Annal. Ch. Pharm. CXV.
[2]) Dieselbe Annal CXIX. 136.
[3]) Archiw Pharmacie (2). CVII. 153.
[4]) Journ. pr. Chemie LXXXXVII. 129.
[5]) Journ. pr. Chemie. CVIII. 257.

или-же продуктъ, образующійся при возгонкѣ, вслѣдствіе нагрѣванія смолы, сдѣлалъ слѣдующіе опыты: изъ 15 гр. смолы онъ приготовлялъ возгонкою кислоту при обыкновенныхъ условіяхъ въ струѣ водорода, угольной кислоты и получилъ приблизительно одинаковое количество кислоты изъ смолы. На основаніи этихъ-то фактовъ онъ дѣлаетъ слѣдующее, весьма вѣроятное заключеніе: бензойная кислота находится частью въ смолѣ въ готовомъ состояніи, частью же образуется вслѣдствіе возгонки смолы. Кислородъ въ образованіи смолы при этой реакціи никакого участія не принимаетъ.—Далѣе онъ же говоритъ, что Benzoe communis даетъ наибольшее количество кислоты (?), и что этотъ сортъ смолы представляетъ самый выгодный матеріалъ для добыванія кислоты. Hager [1]) также для полученія этой кислоты рекомендуетъ худшій сортъ; онъ приводитъ, что получилъ до 19%. 1872 г. Curtis [2]), изслѣдовавъ 8 сортовъ смолъ, находилъ только бензойную или же коричную кислоты; 2 года тому назадъ [3]) я изслѣдовалъ три смолы, изъ которыхъ двѣ, описанныя мною какъ Суматрскія смолы, дали кислоту коричную, а третья—Сіамская, дала кислоту бензойную.

Въ Европейскую торговлю бензойныя смолы попадаютъ непосредственно изъ Сіама или же черезъ Сингапуръ. Нѣкоторые сорта смолъ, какъ напр. Суматрскіе привозятся черезъ Бомбей, Сингапуръ или же, наконецъ, черезъ Калькуту, отъ чего произошло и названіе Calcuta Benzoe. Росноладонная смола, Resina Benzoes, или просто Benzoe, или Assaduccis и, наконецъ, Gummi Benzoes получается отъ деревьевъ Styrax Benzoin Dryander, Styrax officinale Hayne и Laurus Benzoin Hutton. Dryander въ 1787 г. первый описалъ это дерево. Оно принадлежитъ семейству Styraceae. Отечество этого дерева, сколько извѣстно, Кохинхина, Сіамъ и острова Борнео, Суматра и Ява.

[1]) Commentar. zur Pharmac. German. 1874.
[2]) Iahresber. d. Pharm. Pharmacog u Toxicol. 1872. 347.
[3]) Pharmaceut Zeitschrift за 1874 г.

Смола вытекаетъ на поверхность этого дерева изъ случайно образовавшихся или нарочно сдѣланныхъ въ корѣ надрѣзовъ или отверстій, и засыхаетъ на воздухѣ. О подробностяхъ добыванія и обработкѣ этой смолы навѣрное ничего неизвѣстно.

Ю. Трапнъ, [1]) описывая это дерево, говоритъ, что оно имѣетъ красивую вѣтвистую верхушку, покрыто сѣро-бурою корою, имѣетъ красно-бурую древесину, толщиною въ 1 футъ и болѣе. Молодыя вѣтви и листья покрыты буроватымъ пухомъ. Цвѣты расположены метелкою, вѣнчики снаружи и по краямъ бѣлы, съ шелковистыми волосками, внутри-же почти голы и краснобуры. Извѣстно, что слишкомъ молодыя деревья для добыванія росноладонной смолы не употребляются. Обыкновенно ее начинаютъ собирать съ деревьевъ, достигшихъ шестилѣтняго возраста. Съ этого времени дерево оббирается отъ десяти до 12 лѣтъ, давая ежегодно отъ 1 до 1½ килограммовъ смолы. Такимъ образомъ каждое дерево при благопріятныхъ условіяхъ сбора можетъ дать, въ теченіи такого промежутка времени, до 18 килограммовъ смолы. (Трапнъ). По прошествіи этого срока деревья срубаютъ и добываютъ еще нѣкоторое количество смолы, носящей уже названіе—Fuss-Benzoe. [2]) Hager этимъ именемъ называетъ вообще всѣ Суматрскія смолы, хотя въ большинствѣ руководствъ подъ названіемъ Fuss-Benzoe описывается худшій сортъ изъ Суматрскихъ смолъ.

Въ нѣкоторыхъ фармакогностическихъ коллекціяхъ мнѣ удавалось видѣть куски коры дерева Styrax Benzoin, покрытые съ обѣихъ сторонъ большимъ или меньшимъ налетомъ роснаго ладана. На внутренней поверхности коры встрѣчаются выдѣленія въ формѣ капель или въ видѣ слипшихся массъ. Наружный слой представляется усѣяннымъ продольными бороздками, въ которыхъ также замѣтны выдѣленія смолы. Нѣкоторые изъ полученныхъ мною сортовъ смолъ также содержали такіе образцы коры.

[1]) Руководство къ фармакогнозіи, въ 1868 г.
[2]) Schroff's Lehrbuch der Pharmacognos. 1869 г.

Встрѣчающаяся въ продажѣ смола, смотря по мѣсту нарожденія деревьевъ, съ которыхъ она получается, или же по нѣкоторымъ составнымъ частямъ, дѣлится на двѣ главныя группы. Въ первомъ случаѣ различаютъ Сіамскія и Суматрскія смолы; а во второмъ—смолы, содержащія коричную или бензойную кислоту. Вообще же принимаютъ, что Сіамскія смолы содержатъ бензойную, о Суматрскія коричную кислоты, хотя уже и есть факты, противорѣчащіе такому подраздѣленію. Aschoff, изслѣдуя 4 смолы, нашелъ только въ одной Суматрской коричную кислоту; въ другой же, какъ и во всѣхъ Сіамскихъ сортахъ, нашелъ бензойную кислоту. Kolbe и Lautemann, какъ уже было упомянуто, нашли въ Сіамской миндалевидной смолѣ смѣсь кислоты коричной и бензойной. (?).

О Суматрскихъ смолахъ, при тѣхъ фактахъ, которые имѣются въ настоящее время, нельзя навѣрное сказать, получаются-ли онѣ отъ тѣхъ-же деревьевъ, съ которыхъ собирается Сіамская смола, или же отъ какого-нибудь другого дерева (Трапъ).

Что касается описанія фармакогностическихъ признаковъ этихъ смолъ, то я ограничусь только тѣмъ, что упомяну о смолѣ, принятой Россійскою фармакопеею; признаки же и свойства другихъ смолъ я опишу при тѣхъ образцахъ, которые служили мнѣ для изслѣдованія. По Россійской фармакопеѣ [1]) долженъ быть употребляемъ только Сіамскій росной ладанъ—Benzoe Siamensis amygdoloides. Онъ долженъ представлять красновато-бурую массу, въ которой находится множество бѣловатыхъ кусковъ или зеренъ. [2]) Фактъ, который приводятъ Kolbe и Lautemann о содержаніи смѣси кислотъ коричной и бензойной въ Сіамской миндалевидной смолѣ, опровергается уже тѣмъ, что Россійская

[1]) Россійская фармакопея, 2-е изданіе. 1871 г., стр. 339.

[2]) Фармакопея запрещаетъ употреблять Суматрскій росной ладонъ—Benzoe de Sumatra s. de Pénnang, который обладаетъ запахомъ стиракса и содержитъ вмѣсто бензойной коричную кислоту; послѣдняя легко узнается по запаху маслагорькихъ миндалей, если нагрѣть растертую въ порошокъ смолу съ марганцово-кислымъ каліемъ и водою (Изъ Россійской фармакопеи)

фармакопея для приготовленія бензойной кислоты предписываетъ употреблять именно этотъ сортъ смолы. Повидимому, они приняли за Сіамскую миндалевидную смолу худшій сортъ Суматрской смолы.

Я говорилъ о томъ, что росной ладанъ дѣлится на двѣ группы: къ первой принадлежатъ сорта Сіамскихъ смолъ, а ко второй—Суматрскіе.

При изслѣдованіи я располагалъ 4-мя сортами смолъ—двумя Сіамскими и двумя Суматрскими. [1]) Онѣ были получены подъ слѣдующими названіями:

1) Siam Benzoe in Thränen . . } Сіамскія смолы.
2) Siam Benzoe in Massis . . }
3) Sumatra Benzoe in Massis № 1. } Суматрскія смолы.
4) Sumatra Benzoe in Massis № 2. }

СІАМСКІЯ СМОЛЫ.

1) Siam Benzoe in Thränen,—Сіамская смола въ зернахъ, представляла неправильные, желтовато-бѣлые куски, величиною отъ лѣснаго орѣха до голубинаго яйца, покрытые снаружи тонкимъ слоемъ желтовато-краснаватаго вещества или, лучше сказать, пленки. Въ изломѣ смола эта имѣла совершенно бѣлый, блестящій видъ, съ красновато-желтыми тонкими полосками. Она обладала въ высшей степени пріятнымъ ванилевымъ запахомъ, напоминающимъ также и Перувіанскій бальзамъ. Запахъ значительно усиливался при нѣкоторомъ нагрѣваніи. Не растворялась ни въ холодной, ни въ горячей водѣ; послѣдняя извлекаетъ незначительное количество кислоты. Почти безъ остатка растворялась въ алкоголѣ, оставляя небольшое количество примѣсей. Эфиръ и сѣрнистый углеродъ также раство-

[1]) Я получилъ смолы изъ Дрездена отъ торговаго дома Гее и Комп. Въ письмѣ своемъ Гее увѣдомляетъ меня, что прислалъ всѣ находящіяся въ настоящее время въ продажѣ смолы.

ряли всю смолу. Бензолъ даже при нагрѣваніи не растворялъ смолы, извлекая, однако, свободную бензойную кислоту, которая послѣ испаренія бензола выдѣлялась въ кристаллическомъ видѣ. [1]) Смола растворялась въ сѣрной кислотѣ, окрашиваясь густымъ вишнево-краснымъ цвѣтомъ. Она плавилась при 59°—61° *Ц.* [2]) При нагрѣваніи на платиновой пластинкѣ плавится, выдѣляетъ удушливые пары бензойной кислоты, затѣмъ воспламеняется и сгораетъ сильно коптящимъ пламенемъ, оставляя небольшое количество угля, сгорающаго при болѣе сильномъ накаливаніи. Смѣсь марганцово-кислаго калія, воды и приведенной въ порошокъ смолы при нагрѣваніи не отдѣляютъ запаху горькихъ миндалей.—Въ 100 ч. смолы я нашелъ 2,93% нерастворимаго въ алкоголѣ остатка и 2,95% въ эфирѣ. При перегонкѣ смолы съ растворомъ углекислаго натра получается дестиллятъ, не содержащій эфирнаго масла.

2) Siam Benzoe in Massis по наружному виду имѣла большое сходство съ Benzoe Siamensis amygdaloides.—Этотъ сортъ смолы состоялъ изъ довольно большихъ кусковъ или массъ, желтовато-шеколаднаго цвѣта, заключающихъ небольшое количество обломковъ коры, дерева и листьевъ. Изломъ этихъ комковъ былъ усѣянъ бѣловатыми кусочками, величиною отъ горошины до миндалины, склеенныхъ между собою веществомъ темно-шеколаднаго цвѣта въ одну плотную массу. Запахъ этой смолы сходенъ съ запахомъ предыдущей смолы. Растворимость ея въ алкоголѣ, эфирѣ, сѣрнистомъ углеродѣ, бензолѣ и водѣ весьма немногимъ отличается отъ Siam Benzoe in Thränen. Ея точка плавленія найдена при 62°—64° *Ц.* Нагрѣваніе на платиновой пластинкѣ сопровождается всѣми явленіями, замѣченными у предыдущей смолы. При перегонкѣ смолы съ растворомъ

[1]) Фактъ, подтверждающій догадку Lowe, что бензойная кислота находится въ смолахъ свободною.

[2]) Такую точку плавленія этой смолы я наблюдаю уже во второй разъ. Смотри Pharmac. Zeischrift. f. Russland 1874 г. Jahrgang XIII № 12.

углекислаго натра и ѣдкими щелочами, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, не получается въ дестиллятѣ эфирнаго масла. Реакція на коричную кислоту съ марганцовокислымъ кали также не получается. Изъ 100 ч. смолы осталось 6,62% не растворимаго въ алкоголѣ остатка и 7,48% въ эфирѣ. Она растворяется въ крѣпкой сѣрной кислотѣ подобно смолѣ Siam Benzoe in Thränen. Бензолъ не растворяетъ Сіамскую смолу въ массахъ, но извлекаетъ только кислоту.

СУМАТРСКІЯ СМОЛЫ.

1) Sumatra Benzoe in Massis № 1 получена мною въ видѣ большихъ 4-хъ угольныхъ кусковъ, покрытыхъ мелкою пылью тертой смолы. Цвѣтъ этого сорта смолы нѣсколько свѣтлѣе предыдущаго и напоминаетъ нѣсколько Англійское прессованное масло мускатнаго орѣха, отличаясь отъ него своимъ изломомъ, въ которомъ замѣтно множество совершенно бѣлыхъ, миндалевидныхъ кусковъ. Этотъ сортъ смолы имѣетъ большое сходство съ миндалевидной смолой, отъ которой, однако, отличается и запахомъ, и цвѣтомъ. Запахъ смолы сходенъ съ запахомъ жидкой стираксы, только слабѣе. Онъ становится сильнѣе, если сохранять смолу въ банкахъ съ хорошо притертыми пробками.—Смола эта легко растворялась въ алкоголѣ, эфирѣ, сѣрнистомъ углеродѣ. Въ водѣ какъ холодной, такъ и горячей она не растворяется. Плавится при 65°—68° Ц. Въ алкоголѣ остается 12,87% нерастворимаго остатка и 11,21° въ эфирѣ. Уже небольшое количество растертой смолы, при нагрѣваніи съ растворомъ марганцово-кислаго калія, даетъ ясную реакцію на коричную кислоту (при этомъ отдѣляется запахъ горькоминдальнаго масла). При перегонкѣ смолы съ растворомъ углекислаго натра, получается весьма небольшое количество масла, плавающаго на поверхности воды. Въ кипящемъ бензолѣ не растворяется, подобно 2-мъ уже описаннымъ

смоламъ, отдавая однако свободную кислоту, которая затѣмъ послѣ испаренія бензола получается въ кристаллическомъ видѣ.

4) Sumatra Benzoe in Massis № 2 самый дурной изъ Суматрскихъ сортовъ смолъ. Сходенъ съ Fuss-Benzoe. Представляетъ сѣровато-бурые комки съ весьма незначительнымъ количествомъ бѣлыхъ миндалевидныхъ зеренъ. Изломъ и наружная поверхность смолы, покрытая мелкимъ порошкомъ, почти одинаковы. Она плавится при 72°—75° Ц. Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ смолу, окрашиваясь въ темный цвѣтъ съ красноватымъ оттѣнкомъ, который по прошествіи нѣкотораго времени исчезаетъ и переходитъ въ болѣе темный и наконецъ черный цвѣтъ. Какъ въ холодной, такъ и въ горячей водѣ не растворяется. Растворяясь въ спиртѣ, эфирѣ, сѣрнистомъ углеродѣ, оставляетъ наибольшее количество механическихъ примѣсей. Растворимость ея въ эфирѣ, какъ видно будетъ изъ приведенной далѣе таблицы, менѣе описанныхъ уже сортовъ смолъ. Алкоголь не растворяетъ 17,57% смолы; эфиръ-же оставляетъ нерастворимаго остатка 26,29%. Бензинъ также не растворяетъ смолы; но извлекаетъ изъ нея небольшія количества кислоты. Перегоняя ее съ растворомъ углекислаго натра, получается дестиллятъ, содержащій еще менѣе масла, чѣмъ изъ смолы Sumatra Benzoe in Massis № 1. Съ марганцово-кислымъ каліемъ получается реакція на коричную кислоту, выраженная однако значительно слабѣе. Чтобы замѣтить запахъ горько-миндальнаго масла, нужно взять было не менѣе 3-хъ граммовъ смолы. Реакція эта съ марганцово-кислымъ каліемъ предложена Hager'омъ для отличія Суматрскихъ смолъ отъ Сіамскихъ. Она основывается на переходѣ коричной кислоты, при дѣйствіи на нее окисляющихъ веществъ, въ бензойный альдегидъ. При этой реакціи выдѣляется угольная кислота:

$$C_9 H_8 O_2 + O_4 = 2\,CO_2 + H_2O + C_7 H_6 O.$$

Далѣе я приведу таблицы растворимости смолъ въ алкоголѣ и эфирѣ:

1) Таблица растворимости смолъ въ алкоголѣ:

	Siam Benzoe in Lacrymis	Siam Benzoe in Massis	Sumatra Benzoe in Massis № I	Sumatra Benzoe in Massis № II
Въ алкоголѣ растворяется.	97,06%	93,38%	87,13%	82,43%
Нерастворимый остатокъ въ алкоголѣ.	2,93%	6,62%	12,87%	17,54%

2) Таблица растворимости смолъ въ эфирѣ:

	Siam Benzoe in Lacrymis	Siam Benzoe in Massis	Sumatra Benzoe in Massis № I	Sumatra Benzoe in Massis № II
Въ эфирѣ растворяется.	97,04%	92,51%	88,74%	73,7%
Нерастворяется въ эфирѣ.	2,95%	7,47%	11,21%	26,29%

Заканчивая описаніе главныхъ фармакогностическихъ признаковъ и свойствъ смолъ, я считаю необходимымъ остановиться на нѣкоторое время на ея точкахъ плавленія. Указанія, которыя имѣются въ литературѣ, на столько различны, что

они не только не даютъ объ этомъ вопросѣ яснаго представленія, но скорѣе заставляютъ читателя, даже незнакомаго съ самыми обыкновенными физическими явленіями, сомнѣваться въ вѣрности такихъ наблюденій. Достаточно будетъ сказать здѣсь, что точка плавленія бензойныхъ смолъ варіируетъ между 20°—22° R. (25°—27,5° Ц.) и 90° Цельсія. Bohm [1]) нашелъ точку плавленія бензойной смолы при 20°—22° R. Смола съ такою точкою плавленія, лѣтомъ, когда температура комнаты не рѣдко доходитъ до 27°—29° Ц., представляла бы жидкость, между тѣмъ какъ при такой температурѣ смола еще легко обращается въ порошокъ.

Точки плавленія моихъ Сіамскихъ смолъ найдены также значительно ниже противъ другихъ наблюденій.—По Трапну [2]), Siam Benzoe in Thränen плавится при 75°—85° Ц., а Benzoe Siamensis amygdaloides плавится при 90° Ц. Желая отыскать причину такого различія точекъ плавленія, я предпринялъ нѣсколько опытовъ, которые вскорѣ убѣдили меня въ томъ, что наблюденія, сдѣланныя мною въ этомъ направленіи, приводятъ только къ отрицательнымъ результатамъ. Прежде всего можно было допустить, что точка плавленія смолы измѣняется вслѣдствіе постояннаго съ нею прикосновенія кислорода воздуха. Если такое предположеніе вѣрно, то смолы, находясь въ прикосновеніи съ чистымъ кислородомъ, тѣмъ скорѣе должны были бы измѣнить точки плавленія. Тоже самое, но медленно, совершалось бы и при обыкновенныхъ условіяхъ. Исходя изъ этого, я поставилъ растертыя въ порошокъ смолы на неглубокихъ тарелкахъ на окнѣ лабораторіи, покрывши ихъ листомъ бумаги;— кромѣ того небольшія количества смолъ я помѣстилъ на часовыхъ стеклахъ подъ колоколъ съ пришлифованными краями, въ вершинѣ котораго находилась пробка съ двумя газоотводными трубками, изъ которыхъ одна доходила до дна, а другая служила только какъ выводная трубка. Трубка, конецъ которой доходилъ до

[1]) Archiw d. Pharmac. Bd. 63. S. 143.

[2]) Руководство къ фармакогноз. 1868 г.

дна, соединялась съ газометромъ, изъ котораго отъ времени до времени пропускался кислородъ. Стеклянныя трубки колокола закрывались каучуковыми трубками съ стеклянными пробками.—По прошествіи 2-хъ недѣль дѣлалось опредѣленіе точекъ плавленія смолъ, но разницы при этомъ мною никакой замѣчено не было.— Не измѣнились также и точки плавленія смолъ, которыя находились въ прикосновеніи съ воздухомъ, хотя опредѣленіе было сдѣлано во второй разъ по прошествіи 2-хъ мѣсяцевъ.

Оставалось еще разрѣшить вопросъ, не находится-ли точка плавленія смолы въ зависимости отъ количественнаго содержанія въ ней кислоты?

Извѣстно, что точка плавленія смѣси 2-хъ кислотъ жирнаго ряда понижается на 10° противъ ниже плавящейся кислоты. Тоже замѣчено и для смѣси ароматическихъ кислотъ, гдѣ пониженіе это, какъ показалъ Aschoff, можетъ доходить до 40°. Я прибавлялъ къ смоламъ бензойную кислоту, начиная отъ одного до трехъ процентовъ, но и при этомъ точка плавленія смолъ не измѣнялась; скорѣе можно сказать, что она будетъ повышаться, такъ какъ смѣсь смолы съ 3-мя процентами кислоты плавилась двумя градусами выше ея первоначальной точки плавленія. Такимъ образомъ разъяснить это различіе точекъ плавленія, можетъ быть, будетъ возможно тогда, когда мы ближе будемъ знакомы со смолами и съ ихъ способами добыванія.

Знанія наши о бензойныхъ смолахъ, не смотря на изслѣдованія, которымъ онѣ часто подвергались, на столько малы, что мы до сихъ поръ не можемъ еще отвѣчать навѣрное, какая кислота находится въ томъ или другомъ сортѣ смолы. Большинство изслѣдованій относится вообще къ росному ладону — Benzoe; а къ какому сорту смолы относятся добытые факты, сказать навѣрное нельзя. Сколько мнѣ извѣстно, никто не сдѣлалъ сравнительнаго изслѣдованія всѣхъ сортовъ смолъ, находящихся въ продажѣ. Вопросъ этотъ однако также не лишенъ интереса съ фар-

6912 К

БИБЛИОТЕКА
К-Ф. филиала
АН СССР

макогностической точки зрѣнія, гдѣ, на основаніи индивидуальныхъ признаковъ, различается нѣсколько сортовъ смолъ.

Какая именно кислота находится въ различныхъ сортахъ смолъ, имѣетъ особенный интересъ, если припомнить, что Россійская фармакопея предписываетъ приготовлять кислоту бензойную изъ смолы возгонкою; а между тѣмъ не всѣ смолы содержатъ бензойную кислоту. Нѣкоторые сорта смолъ содержатъ коричную, а другіе—смѣсь первой и второй. Если припомнить при этомъ, что коричная кислота до сихъ поръ еще не нашла медицинскаго примѣненія и что дѣйствіе ея на организмъ совсѣмъ не извѣстно, то будетъ ясно, на сколько важно наше знакомство съ этими смолами.

Утвердительно отвѣчать на то, какая кислота заключается въ данной смолѣ, при тѣхъ фактахъ, которые мы имѣемъ въ настоящее время, можно только для Сіамской смолы въ зернахъ. Начиная уже съ миндалевидной смолы, мы постоянно встрѣчаемся съ фактами, противорѣчащими другъ другу. Такъ Kolbe и Lautemann, какъ было упомянуто раньше, нашли смѣсь кислотъ $C_7 H_6 O_2$ и $C_9 H_8 O_2$ въ миндалевидной Сіамской смолѣ, тогда какъ Aschoff, изслѣдуя 4 сорта смолы, ни въ одной не нашелъ смѣси кислотъ; только одна Суматрская смола содержала кислоту коричную; всѣ же остальныя смолы, какъ Сіамскія, такъ и Суматрскія, содержали кислоту бензойную. Curtis изслѣдовалъ 8 сортовъ смолъ и ни въ одной не нашелъ смѣси.—Два года тому назадъ я изслѣдовалъ 3 сорта смолъ и въ двухъ нашелъ коричную, а въ одной бензойную кислоту. Посмотримъ теперь, къ какимъ результатамъ приведетъ меня это изслѣдованіе. Я поставилъ себѣ задачею, при изслѣдованіи общихъ свойствъ смолъ, отвѣтить на слѣдующіе 4 вопроса:

1) Какое количество кислоты и какого состава находится въ названныхъ выше 4-хъ смолахъ?

2) Во всѣхъ ли частяхъ смолы распредѣлена свободная кислота, и образуется ли она изъ всѣхъ частей смолы при возгонкѣ?

3) На сколько смолъ можетъ быть раздѣлена каждая изъ названныхъ 4-хъ сортовъ смолъ по способу Unverdorben'a?

4) Найти такой способъ отдѣленія коричной кислоты отъ бензойной, чтобы послѣдняя могла служить для медицинскаго употребленія.

Для большаго удобства при дальнѣйшемъ описаніи смолъ я буду называть ихъ первыми 4-мя буквами алфавита. A=Siam Benzoe in Lacrymis, B=Siam Benzoe in Massis, C=Sumatra Benzoe in Massis № 1, D=Sumatra Benzoe in Massis № 2.

О приготовленіи бензойной кислоты изъ смолъ сухимъ путемъ я скажу только нѣсколько словъ. Подобно тому, какъ и Lowe, я приготовлялъ кислоту, возгоняя ее, при обыкновенныхъ условіяхъ, въ струѣ водорода, угольной кислоты и наконецъ въ кислородѣ, и получалъ приблизительно одинаковыя количества кислоты. Опыты эти вполнѣ подтверждаютъ наблюденія и выводы Löwe. Я попробую теперь отвѣчать на первый вопросъ. Кислоты изъ смолъ получены мною мокрымъ путемъ, слѣдуя указаніямъ Бухгольца и Wöhler'a. И тотъ и другой способы, какъ мы увидимъ, даютъ одинаковые результаты. Bucholz для полученія бензойной кислоты растворяетъ смолу въ четверномъ количествѣ 80^0 спирта, прибавляетъ растворъ углекислаго натра до щелочной реакціи, разбавляетъ водою, отгоняетъ спиртъ, сгущаетъ водный растворъ и осаждаетъ бензойную кислоту сѣрною кислотою, разбавленною предварительно двумя частями воды. Полученную такимъ образомъ еще сырую кислоту онъ или возгонялъ, или же очищалъ ее мокрымъ путемъ, перекристаллизовывая ее изъ горячей воды.

Wöhler предложилъ также весьма хорошій, хотя и сложный способъ для полученія кислотъ. Способъ этотъ заключается въ томъ, что онъ обращалъ всю кислоту въ этилевый эфиръ, а

этотъ послѣдній разлагалъ КНО. Онъ поступалъ слѣд. образомъ: смолу растворялъ при нагрѣваніи въ такомъ же количествѣ 95% спирта и къ горячему раствору прибавлялъ столько дымящейся соляной кислоты, чтобы снова началось выдѣленіе смолы. Полученную смѣсь онъ подвергалъ перегонкѣ до тѣхъ поръ, пока еще съ водою переходили капли эфира; эфиръ затѣмъ разлагалъ КНО; а изъ калійной соли, при дѣйствіи кислоты сѣрной, получалъ свободную бензойную кислоту. Получая кислоты изъ смолъ по способу Wöhler'a, я нагрѣвалъ въ продолженіи 3-хъ—4-хъ часовъ смѣсь смолы, алкоголя и соляной кислоты на песчанной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ, поступая во всемъ остальномъ по его указаніямъ. Полученный эфиръ я разложилъ ѣдкимъ кали, нагрѣвая его также съ обратнымъ холодильникомъ въ продолженіи 4—5 часовъ. По способу этому я получилъ слѣдующія числа:

Смола	A	дала	изъ 50	гр.	9,686	въ проц. 19,3%
»	B	»	»	»	7,102	» 14,2%
»	C	»	»	»	6,002	» 12,0%
»	D	»	»	»	3,904	» 7,8%

Слѣдующія числа получены по способу Bucholz'a:

Смола	A	дала въ процентахъ:		17,9
»	B	»	»	» 14,
»	C	»	»	» 13,
»	D	»	»	» 6,1

Сравнивая приведенныя числа, видно во первыхъ, что какъ по способу Bucholz'a, такъ и Wöhler'a, получаются почти одинаковыя количества кислоты; а во вторыхъ, что чѣмъ лучше сортъ смолы, тѣмъ болѣе содержитъ кислоты. Такимъ образомъ наблюденія Hager'a, Löwe и друг. я подтвердить не могу. Кислоты смолъ A и B оказались тождественны между собою. При описаніи 3-го вопроса я нѣсколько подробнѣе опишу ихъ свойства. Кислота смолы C по точкѣ плавленія была признана мною за коричную кислоту; марганцовое кали окисляло ее въ бензойный

альдегидъ. Я не стану здѣсь останавливаться на изученіи физическихъ и химическихъ свойствъ ея, я упомяну еще только о томъ, что она имѣетъ одинаковую съ коричною кислотою растворимость въ алкоголѣ и водѣ. Изъ алкогольнаго раствора можетъ быть получена въ видѣ довольно крупныхъ кристалловъ. Кислота смолы D обладала точкою плавленія, ниже лежащею противъ бензойной и коричной кислотъ, а именно: 86° Ц. Съ марганцовымъ каліемъ давала реакцію на коричную кислоту. Изъ цѣлаго ряда наблюденій Aschoff'a [1]) надъ точками плавленія смѣсей кислотъ бензойной и коричной видно, что maximum пониженія можетъ доходить до 79°—80° Ц. Изъ приведенныхъ точекъ плавленія видно, что смѣсь 3-хъ частицъ бензойной съ 3-мя съ половиною частицами коричной кистоты плавится при 86° – 87° Ц. Моя кислота плавилась при той же температурѣ. Водный растворъ этой кислоты имѣлъ кислую реакцію. Она давала легко соли съ углекислыми щелочами. Въ чистомъ видѣ для анализа я получилъ ее, разлагая соляной кислотою амміачную соль. Высушенная подъ эксикаторомъ надъ сѣрною кислотою, при опредѣленіи углерода и водорода, дала въ процентахъ числа, которыя не подходятъ къ приведенной выше смѣси кислотъ:

Получено.	Вычислено для смѣси 3-хъ частицъ бензойной и 3½ коричной.
Углерода = 70,4°	Углерода . . 71,26%
Водорода = 6,8°	Водорода . . 5,20%
	Кислорода . 24,64%

Результаты моего анализа приводятъ къ слѣдующей смѣси кислотъ: 3 част. бензойной на двѣ частицы коричной кислоты: 3 $C_7H_6O_2$ + 2 $C_9H_8O_2$. Для этой формулы вычисляется углерода

---

[1]) Atom Benzoezäure mit ½ At. Zimmtsäure schmilzt bei 108°, mit 1 Atom bei 97°—98°, mit 1½ Atom bei 84°, mit 2 Atom bei 82°, mit 2½—79° 80°, mit 3 Atom bei 82°, mit 3½ bei 86°—87°.

3 Atom Zimmtsäure mit 2 Atom Benzoesäure schmilzt bei 96°, mit 1 Atom bei 109 — 110, mit ½ Atom bei 118°. Точки плавленія приведены изъ Jahresbericht'a за 1861 годъ.

70,69% и водорода 5,13%. Точка плавленія, однако, такой смѣси кислотъ, по наблюденіямъ Aschoff'a, найдена при 82° Ц, между тѣмъ какъ кислота смолы D плавилась при 86° Ц. Я допускаю, что смѣсь эта именно состояла изъ двухъ частицъ коричной и 3-хъ частицъ бензойной кислоты, не смотря на различіе въ точкахъ плавленія.

Чтобы отдѣлить одну кислоту отъ другой, я прибѣгалъ къ дробному осажденію ея амміачной соли азотнокислымъ серебромъ, слѣдуя указаніямъ Kolbe и Lautemann'a [1]). Опредѣляя углеродъ и водородъ изъ серебряныхъ солей этихъ кислотъ, я получалъ числа, которыя показывали, что я не имѣлъ чистыхъ солей. Такіе же результаты я получалъ, опредѣляя углеродъ и водородъ въ свободныхъ кислотахъ, полученныхъ дробною кристаллизаціею (durch fractionirte Fällung), какъ называютъ этотъ способъ отдѣленія кислотъ Kolbe и Lautemann. Этотъ способъ основанъ на меньшей растворимости коричной кислоты. Мнѣ не удалось и такимъ образомъ отдѣлить кислоту коричную отъ бензойной, поэтому я прибѣгнулъ къ способу болѣе сложному, но дающему однако, какъ оказалось, вѣрные результаты. Способъ, который я предлагаю для отдѣленія кислотъ другъ отъ друга, заключается въ томъ, что приготовленную по способу Bucholz'a кислоту изъ смолы я обращалъ въ эфиръ, дѣйствуя на алкогольный растворъ кислоты дымящеюся соляною кислотою. Эфиръ я приготовлялъ слѣдующимъ образомъ: на 2 части кислоты изъ смолы D я бралъ 1 ч. дымящейся соляной кислоты и 4½ части безводнаго алкоголя, нагрѣвая эту смѣсь нѣсколько часовъ на водяной банѣ, при обратно поставленномъ холодильникѣ. Затѣмъ смѣсь перегонялась, полученный эфиръ обмывался водою и отдѣленный отъ воды перегонялся надъ окисью свинца [2]). То, что

[1]) Annal Chem. u. Pharmac. CXIX, 136.

[2]) Сушить эфира надъ хлористымъ кальціемъ нельзя, такъ какъ онъ имъ разлагается.

перегонялось до 220°, я собралъ отдѣльно, затѣмъ термометръ быстро повышался до 250°. 2 порцію я собиралъ до 270° Ц. Перегоняя полученныя двѣ фракціи еще разъ, я собиралъ изъ первой порціи въ отдѣльный пріемникъ эфиръ, который перегонялся между 212°—214°; а изъ второй — то, что перегонялось отъ 265 до 268°. И тотъ и другой эфиры представляли безцвѣтныя, прозрачныя жидкости съ пріятнымъ ароматическимъ запахомъ.

Обработывая такимъ образомъ смѣсь кислотъ, я долженъ былъ получить ихъ этиловые эфиры. Дѣйствительно, этиловый эфиръ бензойной кислоты кипитъ при 213°, а эфиръ коричной при 266°—267° Ц. Оба эфира были мною анализированы.

Эфиръ съ точкою кипѣнія 212°—214°, при сожженіи съ окисью мѣди, подъ конецъ въ струѣ кислорода, далъ слѣдующіе результаты: 0,4042 гр. вещества дали 1,068 гр. угольной кислоты и 0,248 гр воды.

Эфиръ съ точкою кипѣнія 265° — 268° далъ, при сожженіи съ окисью мѣди и кислородомъ, слѣдующій результатъ: 0,4145 гр. вещества дали 1,1376 гр. угольной кислоты и 0,2574 гр. воды.

Результаты эти даютъ въ процентахъ слѣдующія числа:

Для эфира съ точкою кипѣнія 212—214° вычислено		Вычислено для эфира съ точкою кипѣнія 265—267°	
Бензойный эфиръ:	Получено	**Коричный эфиръ:**	Получено
C . . . 72,	72,01%	. . . 75,	74,86
H . . . 6,66	6,81%	. . . 6,82%	6,90
O . . . 21,34°.	. . . . .	. . . 18,18%	—

Данныя этихъ двухъ анализовъ весьма хорошо подходятъ къ формуламъ бензойно-этиловаго и корично-этиловаго эфировъ. Чтобы получить кислоты въ свободномъ видѣ, я разложилъ оба эфира ѣдкою щелочью. Точки плавленія свободныхъ кислотъ не оставляли сомнѣнія, что я имѣлъ дѣло съ бензойною и коричною кислотами. Я упомяну здѣсь еще о томъ, что обѣ кислоты

обладали весьма слабымъ запахомъ эфировъ, и что эфира бензойной кислоты я получилъ больше.

Кромѣ описаннаго способа отдѣленія кислотъ, я отдѣлялъ ихъ тѣмъ самымъ путемъ, измѣняя только способъ полученія эфировъ. Приготовленную по способу Bucholz'a или Wöhler'a кислоту я обращалъ въ натрійную соль, выпаривалъ ее до суха на водяной банѣ и нагрѣвалъ въ запаянныхъ трубкахъ при температурѣ, не превышающей 160°, съ іодистымъ этиломъ. Образованіе эфира по этому общему способу идетъ весьма хорошо. Избытокъ іодистаго этила отгонялся вначалѣ, а затѣмъ фракцинированною перегонкою эфиры коричной и бензойной кислотъ получены съ опредѣленными точками кипѣнія. Я не буду останавливаться на свойствахъ этихъ эфировъ, такъ какъ мнѣ пришлось бы повторить то-же самое, что сказано было объ нихъ при первомъ способѣ отдѣленія кислотъ. Я упомяну еще о томъ, что соли кадмія даютъ также возможность легко отдѣлить эти кислоты другъ отъ друга. Бензойно-кислый кадмій легко растворимъ въ водѣ, между тѣмъ какъ коричнокислый кадмій не растворимъ въ ней. Изъ сказаннаго видно, что смолы A и B содержатъ одну и ту-же кислоту, что смола C содержитъ коричную, а смола D смѣсь коричной и бензойной кислотъ. Количества этихъ кислотъ были приведены выше.

Рѣшеніе 2-го вопроса не представляло также никакихъ затрудненій. Прежде всего я сортировалъ всѣ 4 смолы, отбирая бѣлыя миндалины и бурые куски, которыми были склеены бѣлые. Подвергая возгонкѣ и тѣ и другія во всѣхъ 4-хъ смолахъ, я получалъ изъ всѣхъ частей смолы небольшія количества кислоты, приблизительно даже одинаковыя. Эти простые опыты приводятъ къ тому заключенію, что кислота въ смолахъ образуется при возгонкѣ изъ всѣхъ ея частей. Далѣе, отборные куски всѣхъ сортовъ смолъ я извлекалъ бензоломъ. По испареніи его я, точно такъ же какъ и при возгонкѣ, замѣтилъ выдѣленіе кислотъ. Я думаю, что это даетъ мнѣ право считать свободную бензойную

кислоту распредѣленною во всѣхъ частяхъ смолы. Я долженъ здѣсь прибавить, что для смолы D такихъ опредѣленій я не могъ сдѣлать, такъ какъ ее трудно было сортировать.—Посмотримъ теперь, на сколько смолъ можетъ быть раздѣленъ каждый изъ 4-хъ сортовъ расноладонной смолы? Unverdorben, раздѣливъ ее углекислымъ натромъ, алкоголемъ и эфиромъ на три смолы, названныя имъ α, β и γ смолами, полагаетъ, что бензойная смола представляетъ смѣсь 3-хъ смолъ. Мнѣ также удалось раздѣлить свои смолы такою обработкою на три смолы. При отдѣленіи γ смолы отъ α и β смолъ я воспользовался также и тѣмъ, чтобы опредѣлить количество кислоты, которая извлекается углекислымъ натромъ. Для полученія γ смолы я нагрѣвалъ всѣ 4 сорта смолъ съ растворомъ углекислаго натра, повторяя эту операцію два раза съ каждою смолою. Растворы я выпаривалъ до 1 трети ея порвоначальнаго объема и прибавлялъ къ охлажденной жидкости HCl кислоту до кислой реакціи. Смѣсь затѣмъ нагрѣвалась до кипѣнія и фильтровались черезъ взвѣшенную фильтру Плантамуровской воронкою. Оставшаяся на фильтрѣ смола до тѣхъ поръ промывалась кипящею водою, пока была извлечена вся кислота. По охлажденіи жидкости, кислюта была также собрана на взвѣшенную фильтру, промыта нѣсколько разъ водою, высушена надъ SO_4H_2 и взвѣшена подобно тому, какъ поступлено было со смолою.

γ Смолы:	Кислоты:
A— 3,83%	A—12,75%
B— 4,68%	B—10,98%
C— 5,04%	C— 8,08%
D—10,82%	D— 5,31%

Изъ приведенныхъ чиселъ видно, что Суматрскія смолы богаче γ смолою, и что кислота изъ Сіамскихъ и Суматрскихъ сортовъ смолъ углекислымъ натромъ извлекается не вся.

Остатокъ смолы послѣ извлеченія углекислымъ натромъ нѣсколько разъ обмытъ горячею водою и растворенъ въ алкоголѣ.

Въ немъ растворилось болѣе половины. Слѣдующія числа показываютъ, какое количество заключалось бета—смолы (смола раствор. въ алкоголѣ) во всѣхъ четырехъ смолахъ:

A—24,99%, B—27,40%) β смола.
C—29,91%, D—23,26%)

То, что не растворялось въ алкоголѣ, я обработалъ эфиромъ, въ которомъ оказалось, что смола растворялась вся, оставляя только механическія примѣси. По отгонкѣ эфира смола взвѣшена.

A—50,11% B—46,89%) α смола.
C—40,72% D—28,01%)

Нерастворимыя ни въ алкоголѣ, ни въ эфирѣ, ни въ растворѣ углекислаго натра, обмывались сначала смѣсью алкоголя и эфира, потомъ водою и снова алкоголемъ. Высушенныя надъ $SO_4 H_2$, онѣ дали при взвѣшиваніи слѣдующія числа:

A— 3,16% B— 6,24% } механическія
C—10,26% D—25,84% } примѣси.

Не смотря на то, что Unverdorben, van der Vliet, Mülder, E. Корр и друг. считаютъ бензойную смолу состоящею изъ смѣси 3-хъ смолъ, т. е. α, β и γ, а по E. Корр'у же еще и δ смолы, я не могу согласиться съ такимъ мнѣніемъ. Я полагаю, что росной ладанъ представляетъ только одну смолу. Къ такому заключенію я прихожу на основаніи слѣдующихъ фактовъ. До обработки росноладанныхъ смолъ углекислымъ натромъ, какъ мы видѣли, смолы обладаютъ способностью растворяться безъ остатка въ алкоголѣ. Точно также смолы растворяются легко и въ эфирѣ. Если бы смолы росноладанныя въ самомъ дѣлѣ состояли изъ трехъ смолъ, изъ которыхъ одна растворима въ эфирѣ, другая въ алкоголѣ, а третья въ углекисломъ натрѣ, то само собою разумѣется, до ея обработки углекислымъ натромъ, алкоголь извлекалъ-бы изъ смолы только ту часть, которая бы растворялась въ немъ, тоже самое замѣтили бы мы и для эфира. Очевидно, смола совершенно измѣняется въ своихъ физическихъ свойствахъ при

дѣйствіи на нее углекислаго натра. Что углекислыя щелочи дѣйствуютъ такъ на смолу, замѣтилъ еще van der Vliet [1]), Johnston и друг. Онъ говоритъ, что при продолжительномъ нагрѣваніи α смолы съ растворомъ углекислаго калія удается перевести ее всю въ β и γ смолы. Такимъ образомъ смола, растворимая въ эфирѣ, при нагрѣваніи съ углекислымъ кали, переводится въ 2 смолы, которыя уже утеряли способность растворимости въ эфирѣ, а растворяются: одна въ алкоголѣ, другая—въ углекисломъ натрѣ. Фактъ этотъ, подмѣченный для α смолы, можетъ служить доказательствомъ тому, что бензойная смола при дѣйствіи углекислаго натра также измѣняется въ своихъ первоначальныхъ свойствахъ.

Сказавши еще нѣсколько словъ о свойствахъ кислотъ смолъ A, B, C и D, о количествѣ воды, содержащейся во всѣхъ этихъ смолахъ, я приведу сравнительную таблицу составныхъ частей всѣхъ 4-хъ сортовъ смолъ.

Кислоты смолъ A, B, C и D обладаютъ почти одинаковыми свойствами по отношенію къ растворителямъ. Онѣ почти не растворимы въ холодной водѣ, легко въ ней растворяются при кипяченіи, выдѣляясь при охлажденіи въ кристаллическомъ видѣ. Всѣ растворяются въ алкоголѣ, эфирѣ, бензолѣ, угле-сѣрѣ и эфирныхъ маслахъ. Кислоты смолъ A и B обладаютъ одинаковою точкою плавленія 120°—121° и сходны во всѣхъ своихъ остальныхъ свойствахъ. Лишнее, кажется, упоминать о томъ, что это бензойная кислота. Кислота смолы C отличается отъ двухъ предыдущихъ своею способностью, какъ было уже упомянуто, кристаллизоваться въ видѣ довольно крупныхъ кристалловъ изъ алкогольнаго раствора. Она окисляется хромовою и азотною кислотами въ бензойный альдегидъ. Плавится при 133°—134° Ц. и во всѣхъ остальныхъ свойствахъ сходна съ коричною кислотою жидкой стираксы, Перувіанскаго бальзама и коричнаго масла. Кислота смолы D представляла смѣсь бензойной и коричной кислотъ.

[1]) Journ. pr. Chem. Bd. 18, S. 411.

Смолы α β, и γ смолъ A, B, C и D я подвергалъ возгонкѣ и изъ каждой получалъ небольшія количества кислоты. Это обстоятельство служитъ новымъ доказательствомъ тому, что бензойная кислота есть продуктъ, образующійся при возгонкѣ смолы, такъ какъ углекислымъ натромъ изъ смолъ α и β мнѣ не удалось извлечь свободныхъ кислотъ.

Опредѣленіе воды въ смолахъ я дѣлалъ слѣдующимъ образомъ: растертыя въ мелкій порошокъ смолы высушивались подъ колоколомъ надъ сѣрною кислотою, такъ какъ сушить ихъ въ водяной банѣ невозможно. При нагрѣваніи только до 60° вѣсъ смолъ постоянно уменьшается. Высушиваніе смолы надъ сѣрною кислотою идетъ также весьма медленно.

1) 2,6008 гр. смолы A дали 0,0452 гр. воды.
2) 4,2754 гр. » B » 0,0774 гр. »
3) 1,5209 гр. » C » 0,0463 гр. »
4) 2,3336 гр. » D » 0,0748 гр. »

Въ приведенной дальше таблицѣ вычислено количество воды на 100 частей смолы.

Сравнительная таблица составныхъ частей 4 бензойныхъ смолъ:

Названія составныхъ частей.	Въ смолѣ A.	Въ смолѣ B.	Въ смолѣ C.	Въ смолѣ D.
Кислоты	12,75%	10,98%	8,08%	5,31%
α смолы	50,11%	46,89%	40,72%	28,01%
β смолы	24,99%	27,40%	29,91%	23,26%
γ смолы	3,83%	4,68%	5,04%	10,82%
Воды	1,73%	1,81%	3,04%	3,20%
Механич. примѣс.	3,16%	6,24%	10,26%	25,84%
Потеря	3,43%	2, 0%	2,95%	3,56%

Числа, которыя приведены въ таблицѣ для кислоты, показываютъ, какое количество ея извлекается углекислымъ натромъ изъ смолъ.

Мнѣ осталось упомянуть о томъ способѣ отдѣленія бензойной кислоты отъ коричной, который давалъ-бы возможность утилизировать первую въ медицинской практикѣ.—Здѣсь, очевидно, можетъ быть рѣчь только о кислотѣ, приготовленной сухимъ путемъ. Сухую смолу, измельченную въ крупный порошокъ, я подвергалъ возгонкѣ, наблюдая затѣмъ, чтобы нагрѣваніе песчаною банею не превышало 200° Ц. Возгонку съ одною и тою же смолою я повторялъ 2—3 раза, смотря по тому, сколько получалось кислоты въ первый и во второй разъ. Не смотря на то, что коричная кислота возгоняется значительно труднѣе бензойной, я получалъ и въ этомъ случаѣ изъ смолы D смѣсь кислотъ.—E. Kopp, Beilstein, Kulberg и друг. для полученія чистой коричной кислоты ее перегоняли. Такъ какъ точки кипѣнія коричной и бензойной кислотъ не одинаковы, то я и думалъ отдѣлить одну отъ другой перегонкою. Первая порція собиралась до 280° отдѣльно. Въ этомъ дестиллятѣ должна была находиться главная масса бензойной кислоты. Перегоняя эту порцію во второй разъ, я собиралъ только до 270°. Этотъ дестиллятъ, къ моему удивленію, уже не давалъ реакціи на коричную кислоту съ марганцевымъ каліемъ, хотя точка плавленія этой кислоты была 119° Ц. Пониженіе точки плавленія объясняется, вѣроятно, самою незначительною примѣсью коричной кислоты, которая въ такомъ количествѣ не оказывала-бы, вѣроятно, на организмъ ни какого дѣйствія.

Дестиллятъ съ точкою кипѣнія 270°—280° уже давалъ ясную реакцію на коричную кислоту съ упомянутымъ реагентомъ. Изъ смолы, содержащей 5% смѣси обѣихъ кислотъ, я получилъ бензойной кислоты менѣе одного процента [1]). Очевидно, что

[1]) Зная, что смола содержитъ такъ немного кислотъ, разумѣется, нѣтъ никакого разсчета приготовлять изъ нея бензойную кислоту.

такой способъ раздѣленія кислотъ, съ практической точки зрѣнія, заслуживалъ бы вниманіе только въ томъ случаѣ, если-бы смола была богаче кислотою.

Я перейду теперь къ описанію той составной части смолъ, которая до сихъ поръ еще не была наблюдаема въ нихъ и которая служила главнымъ поводомъ къ выбору этой темы. Я уже имѣлъ случай въ своемъ предварительномъ сообщеніи сказать о ней нѣсколько словъ [1]). Въ немъ упоминалось о томъ, что при перегонкѣ Сіамскаго роснаго ладана съ растворомъ воды получается дестиллятъ, не содержащій масла, между тѣмъ какъ двѣ Суматрскихъ смолы при этой операціи дали дестилляты, содержащіе небольшія количества масла. Оно было легче воды, обладало запахомъ, напоминающимъ нафталинъ и бензолъ, легко растворялось въ эфирѣ и алкоголѣ и при весьма сильномъ охлажденіи оставалось жидкимъ. Нагрѣваемое до 200° около часу, масло это обращалось въ твердое тѣло, которое уже не растворялось въ алкоголѣ. Нѣсколько капель этого масла, растворяясь, окрашивали азотную кислоту красноватымъ цвѣтомъ. Вода выдѣляла изъ этого раствора желтоватое смолистое вещество. Я принималъ въ то время это вещество за углеводородъ стиролъ ряда $C_n H_{2n-8}$. Далѣе мы увидимъ, на сколько вѣрно высказанное мною въ то время предположеніе [2]).

Прежде чѣмъ я перейду къ своему изслѣдованію надъ этимъ масломъ, я считаю необходимымъ сказать нѣсколько словъ объ исторіи изслѣдованій стирола жидкой стираксы и стирола сухой перегонки коричной кислоты.

Первое знакомство съ жидкою стираксою сдѣлано Buillon-Lagrange. Онъ получилъ изъ нея кристаллическое тѣло, названное имъ бензойной кислотой. Bonastri [3]) первый въ 1831 г.

[1]) Berlin. Berichte d. D. Ch Ges. T. 7 стр. 727.

[2]) По причинамъ, независящимъ отъ меня, я долженъ былъ отложить это изслѣдованіе на неопредѣленное время.

[3]) Journ. d. Pharmac. T. XVII. 388.

получилъ масло при изслѣдованіи стираксы. Онъ же получилъ въ слѣдующемъ году [1]) изъ такъ названнаго имъ Копалъ-бальзама масло, сходное съ предыдущимъ. Henry и Plisson [2]) изслѣдовали составъ этого тѣла и нашли его состоящимъ изъ углерода — 89,25%, водорода — 10,46%, кислорода — 0,29%. Simon [3]), на основаніи сходства результатовъ своего изслѣдованія съ Bonastre, полагаетъ, что тѣло, названное послѣднимъ американскимъ Копалъ-бальзамомъ, отличается отъ жидкой стираксы только свѣжестью и чистотою. Этотъ химикъ познакомился нѣсколько ближе съ свойствами масла жидкой стираксы, названнаго имъ стироломъ. По его описанію онъ представляетъ безцвѣтное, удобоподвижное масло, обладающее пріятнымъ ароматическимъ запахомъ стираксы и нафталина, не растворимъ въ водѣ, легко растворяется въ алкоголѣ и эфирѣ и обладаетъ одинаковою лучепреломляемостью съ креозотомъ. Онъ замѣтилъ, что стиролъ по прошествіи нѣкотораго времени обратился въ густую, тягучую, прозрачную массу, утерявшую способность растворимости въ алькоголѣ и эфирѣ; даже терпентинное масло его не растворяло. То же самое измѣненіе онъ замѣтилъ при перегонкѣ его. Стиролъ, по его указаніямъ, получается изъ жидкой стираксы не въ одинаковыхъ количествахъ, что, по его мнѣнію, обусловливается дѣйствіемъ кислорода воздуха, свѣта и тепла, отъ дѣйствія которыхъ онъ превращается въ густую массу, не перегоняющуюся съ парами воды. Этимъ онъ объясняетъ, что совершенно одинаковая по наружному виду стиракса даетъ не одинаковое количество стирола. Стиролъ Simon'a былъ анализированъ Marchaud'омъ. По его анализамъ онъ состоитъ изъ:

Углерода — 92,46%,
Водорода — 7,54%,

[1]) Ebendaselbst T. XVIII 344.
[2]) Ebendaselbst T. XVIII 451.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXI 265.

Онъ считалъ стиролъ изомернымъ съ бензоломъ. Blyth и Hofmann [1]) изслѣдовали весьма подробно стиролъ и его производныя. Они описываютъ его какъ легкоподвижную, сильно летучую, прозрачную, безцвѣтную жидкость, съ особенно ароматическимъ запахомъ, напоминающимъ бензолъ и нафталинъ. При температурѣ – 20° Ц. онъ остается такимъ же жидкимъ и легкоподвижнымъ. Его точка кипѣнія 145°. Онъ легче воды и обладаетъ удѣльнымъ вѣсомъ 0,924. Вода растворяетъ незначительное количество стирола, принимая его характерный запахъ и вкусъ. По ихъ анализамъ онъ состоитъ изъ:

Среднія числа двухъ анализовъ:

Углерода: 92,37%

Водорода: 7,92%

Изъ этихъ чиселъ и нѣкоторыхъ другихъ его производныхъ они вычислили для него формулу: $C_8 H_8$.

Стиролъ они получали такъ-же, какъ и Simon, перегоняя стираксу съ углекислымъ натромъ и водою. Углекислаго натра они брали только половину.

Gerhardt и Cahours, E. Kopp и Howard считаютъ стиролъ жидкой стираксы тождественнымъ съ циннамоломъ, получающимся при сухой перегонкѣ коричной кислоты съ известью или баритомъ.

Howard [2]) замѣтилъ, что, при медленной порегонкѣ коричной кислоты, она распадается вся на стиролъ или циннамолъ и угольную кислоту; при быстрой же перегонкѣ часть кислоты перегоняется безъ измѣненія. Онъ говоритъ, что распаденіе коричной кислоты тѣмъ совершеннѣе, чѣмъ медленнѣе ведется перегонка. Ему удалось обратить всю коричную кислоту въ стиролъ. (?) По этой реакціи она сходна съ бензойною кислотою. Подобно тому какъ послѣдняя, при пропусканіи ея паровъ черезъ раскаленную трубку, или при сухой перегонкѣ съ

[1]) Annal. d. Ch. Pharm. LIII, 289.

[2]) Jahresber. f. Chemie 1860, 303.

известью, даетъ бензолъ и угольную кислоту; такъ точно и коричная даетъ стиролъ и угольную кислоту:

$$C_6 H_5 COOH = CO_2 + C_6 H_6;\ C_6 H_5 C_2 H_2 COOH = C_8 H_8 + CO_2.$$

Далѣе, перегоняя весьма осторожно такимъ образомъ полученный стиролъ, онъ говоритъ, что не образуется мета-соединенія. При описаніи свойствъ коричной кислоты мы увидимъ, на сколько вѣрны его наблюденія.

Hempel [1]) при сухой перегонкѣ корично-кислой мѣди также получилъ стиролъ. Онъ наблюдалъ его образованіе при пропусканіи паровъ коричной кислоты черезъ накаленную до красна трубку, наполненную кусочками стекла. На этомъ основаніи онъ говоритъ, что стиролъ въ стираксѣ есть продуктъ распаденія коричной кислоты. E. Kopp [2]) говоритъ, что при сухой перегонкѣ солей коричной кислоты, главнымъ образомъ известковой, образуется циннамолъ. Berthelot [3]) показалъ, что стиролъ можетъ быть полученъ синтетически изъ элементовъ. Пропуская ацетиленъ черезъ нагрѣтую до размягченія стекла трубку, онъ получилъ бензолъ, стиролъ, нафталинъ, ретенъ и друг. Стиролъ, полученный этимъ способомъ, во всемъ сходенъ со стироломъ, который получается при сухой перегонкѣ черезъ разложеніе коричныхъ солей. Точки кипѣнія, запахъ, дѣйствіе сѣрной кислоты (обращеніе въ полимеры), дымящейся азотной кислоты, дѣйствіе брома и іода въ іодистомъ каліѣ—всѣ эти реакціи, сдѣланныя со стироломъ, полученнымъ синтетически, подтверждаютъ его сходство со стироломъ сухой перегонки солей коричной кислоты. Реакція образованія стирола изъ ацетилена служила поводомъ тому, что Berthelot назвалъ его Tetracetylen'омъ подобно тому, какъ бензолъ названъ имъ Triacetylen'омъ. Углеводороды, которые образовались изъ ацетилена, могутъ быть разсматриваемы какъ

[1]) Annal. Chem. Pharmac. LIX, 316.

[2]) Journ f. pr. Chemie Bd. LXXXVII, 240.

[3]) Annal. d. Ch. Pharm. CXLI, 377.

полимеры ацетилена. Tetracetylen отличается отъ своего предыдущаго Triacetylena тѣмъ, что при нагрѣваніи переходитъ въ мета-стиролъ. Стиролъ образуется, по Berthelot [1]), также при пропусканіи паровъ ксилола черезъ накаленную до красна фарфоровую трубку по слѣдующему уравненію:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}=C_8H_8+H_2$$

$$3\left(C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)=2C_6H_5CH_3+C_{10}H_8+3H_2,$$ хотя при этой реакціи, какъ видно изъ уравненія, получается главнымъ продуктомъ толуолъ, нафталинъ и водородъ.

При пропусканіи паровъ бензола и ацетилена черезъ раскаленную до бѣла трубку образуется стиролъ. По этой реакціи стиролъ представляетъ продуктъ прямаго присоединенія ацетилена къ бензолу и можетъ быть названъ ацетиленъ-бензоломъ:

$$C_6H_6+C_2H_2=C_8H_8 \text{ или } C_6H_6CH.CH.$$

Онъ также получается, если пропускать черезъ раскаленную трубку этиленъ и пары бензола. По этой реакціи его можно разсматривать, какъ продуктъ замѣщенія двухъ атомовъ водорода въ бензолѣ этиленомъ и можетъ быть названъ этиленъ-бензоломъ: $C_6H_6+C_2H_4=C_6H_4C_2H_4$ или $C_6H_4CH_2CH_2$. На основаніи этихъ реакцій онъ предлагаетъ дать ему одну изъ приведенныхъ выше формулъ строенія.

Онъ-же [2]) различаетъ два изомерныхъ, а не тождественныхъ, какъ принималось раньше всѣми, стирола. Различіе это замѣчается только на ихъ физическихъ свойствахъ. Стиролъ жидкой стираксы значительно скорѣе обращается въ метастиролъ и вращаетъ плоскость поляризаціи на лѣво. Стиролъ сухой перегонки коричной кислоты не обладаетъ совсѣмъ оптическими свойствами и труднѣе переходитъ въ метасоединеніе. Продолжая свои изслѣдованія надъ синтетическими способами

[1]) Jahresbericht f. Chemie 1866, 543.

[2]) Compt rendu LXIII, 518, и Bull soc. Chim. [2] VII, 112.

образованія углеводородовъ, Berthelot [1]) получилъ стиролъ изъ этилена. Онъ пропускалъ совершенно сухой и чистый маслородный газъ черезъ накаленную фарфоровую трубку. Продуктъ этой реакціи обладалъ точкою кипѣнія стирола 145,5 Ц. и съ концентрированнымъ растворомъ іода въ іодистомъ каліѣ образовался характерный кристаллическій іодидъ стирола, разлагавшійся по прошествіи нѣкотораго времени.

Интересенъ случай образованія стирола изъ толуола—(метилъ бензола).—Если пропускать пары толуола черезъ раскаленную трубку, то первая стадія реакціи заключается въ томъ, что онъ распадается на бензолъ, ацетиленъ и водородъ; первыя-же два соединенія въ моментъ ихъ образованія, при возвышенной температурѣ снова дѣйствуютъ другъ на друга и образуютъ стиролъ.

$$2\,C_6H_5CH_3=2\,C_6H_6+C_2H_2+H_2.$$

$C_6H_6+C_2H_2=C_6H_6C_2H_2$,—при этой реакціи, какъ описываетъ Бертло, дѣйствительно получается еще и водородъ.—Ему же удалось черезъ отнятіе бромистаго водорода отъ бромъ-этилъ-бензола получить стиролъ, Thorpe [2]), Fittig, Kiesow [3]) и Radziszewsky [4]), не отрицая образованія стирола при дѣйствіи брома на кипящій этилъ-бензолъ, не могли, однако, получить бромъ-этилъ-бензола. Между другими способами образованія и полученія стирола я упомяну еще о томъ, что онъ является также продуктомъ сухой перегонки драконовой крови и перувіанскаго бальзама. Fuchs [5]), дѣйствуя металлическимъ натріемъ на бромистый винилъ и бромъ-бензолъ, разсчитывалъ получить стиролъ, но пришелъ къ отрицательнымъ результатамъ.

Я перейду теперь къ своимъ изслѣдованіямъ надъ масломъ Суматрскихъ смолъ.

[1]) Jahresbericht f. Chemie. 1868, 332.

[2]) Jahresber. 1869, 411.

[3]) Annal Chem. Pharm. CLIII, 247.

[4]) Berliner Berichte. 1873, 492.

[5]) Berlin. Bericht. 1872, 765.

При описаніи признаковъ и свойствъ смолъ было видно, что изъ смолъ A и B, при перегонкѣ съ водою и углекислымъ натромъ не получалось масла; между тѣмъ какъ C и D давали дестилляты, содержащіе небольшія количества его.

Перегонку со смолами C и D я велъ сначала въ стеклянной ретортѣ, прибавляя на 20 вѣсовыхъ частей смолы 7 ч. кристаллической соды и 60 ч. воды. Оказалось, что послѣ каждой остановки операціи невозможно было продолжать перегонки, не пожертвовавши ретортою; да кромѣ того жидкость въ началѣ нагрѣванія такъ сильно пѣнилась, что проходили иногда цѣлые дни въ чисткѣ холодильника, который постоянно засорялся смолою, увлекаемой пѣнящеюся жидкостью. Я пробовалъ пропускать въ реторту водяной паръ, но жидкость не переставала пѣниться. Желая вести поскорѣе перегонку, я построилъ себѣ металлическую реторту [1]). Мои ожиданія оправдались. Соблюдая извѣстнаго рода предосторожности, которыя совсѣмъ не помогали при перегонкѣ изъ стеклянной реторты, возможно было вести операцію даже не наблюдая за нею [2]). При первой перегонкѣ я отгонялъ обыкновенно 2 трети жидкости, отстоявшееся масло отдѣлялъ, а воду снова вливалъ въ реторту, продолжая перегонять до тѣхъ поръ, пока съ парами воды перегонялось еще масло.—Остатокъ изъ реторты сохранялся для добыванія коричной кислоты. Слѣдующая перегонка велась съ тою же водою.—Масла въ смолѣ C заключалось такъ мало, что изъ одного килограмма получалось не болѣе 6 граммовъ; смола же D давала еще меньше, такъ что я долженъ былъ извлекать его изъ воды эфиромъ. При перегонкѣ смолъ съ одною водою

[1]) Она состояла изъ двухъ частей и имѣла форму обыкновенной стекреторты емкостью около 2-хъ литровъ; къ верхней ея части, въ томъ мѣстѣ, гдѣ реторта имѣла наименьшій діаметръ, привинчивался при помощи 3-хъ винтовъ съ гайками шлемъ съ шейкою. Въ такомъ видѣ она представляла сосудъ, который легко было чистить внутри.

[2]) Реторту со смѣсью смолы, соды и воды я нагрѣвалъ сначала около 1½—2-хъ часовъ такимъ образомъ, чтобы жидкость не доходила до кипѣнія; послѣ этого можно не опасаясь начинать перегонку.

также получается масло.—Я сначала опишу масло смолы C, а потомъ D. Оно представляло окрашенную едва замѣтнымъ желтоватымъ цвѣтомъ жидкость. Высушенное надъ хлористымъ кальціемъ я подвергнулъ его перегонкѣ. Она идетъ сначала весьма хорошо, и термометръ все время показываетъ температуру 144°—146° Ц. Когда большая часть масла перегналась (около ²/₃), вдругъ начинается измѣненіе жидкости, сопровождающееся выдѣленіемъ весьма значительнаго количества тепла, такъ что термометръ начинаетъ весьма быстро повышаться и долженъ быть тотчасъ удаленъ. Съ этого момента ничего почти болѣе не перегонялось, и остатокъ масла въ колбѣ изъ легкоподвижной жидкости превратился въ густую тягучую, при охлажденіи почти твердую массу, цвѣтъ которой становился нѣсколько желтѣе.—Simon предлагалъ назвать его Styroloxyd. Тѣло это на столько измѣнилось въ своихъ свойствахъ, что рѣзко отличается отъ первоначальнаго какъ по наружному виду, такъ и по своимъ физическимъ свойствамъ. Дестиллятъ же представляетъ совершенно безцвѣтную, прозрачную, весьма летучую, подвижную жидкость, напоминающую своимъ запахомъ бензолъ, нафталинъ и жидкую стираксу. Вкусъ его острый. Летучестью напоминаетъ обыкновенный эфиръ, на бумагѣ оставляетъ жирное, весьма скоро исчезающее пятно. Нѣкоторое количество этого дестиллята я погружалъ въ охладительную смѣсь льда съ солью, но при этомъ не замѣтилъ никакого измѣненія,—онъ остался такимъ же жидкимъ, какъ и при обыкновенной температурѣ. Удѣльный вѣсъ этого масла 0,919. Въ водѣ не растворяется, но сообщаетъ ей свой характерный запахъ. Легко и во всѣхъ пропорціяхъ растворимо въ эфирѣ и алкоголѣ, эфирныхъ маслахъ, углесѣрѣ, метиловомъ алкоголѣ и ацетонѣ. Изъ растворовъ этиловаго и метиловаго алкоголей снова выдѣляется водою. Водный его растворъ и самъ онъ не дѣйствуютъ на лакмусовую бумагу. То количество дестиллята, которое было погружено въ охладительную смѣсь, запаяно въ трубку и нагрѣто въ продолженіи часа при температурѣ 200° Ц. На-

грѣваніе производилось въ воздушной банѣ. По охлажденіи содержаніе трубки превратилось почти въ твердую, прозрачную массу, которая не была растворима ни въ алкоголѣ, ни въ эфирѣ. Сначала она была безцвѣтна, но черезъ нѣсколько дней начала немного желтѣть. Она обладала всѣми свойствами мета-стирола. Я оставляю пока описаніе этого соединенія въ сторонѣ и возвращаюсь къ дестилляту, который былъ мною анализированъ. Сожженіе я дѣлалъ съ окисью мѣди подъ конецъ въ струѣ кислорода.

1) 0,1293 гр. вещества дали 0,438 угольной кислоты и 0,096 гр. воды.

2) 0,2278 гр. вещества дали 0,77 угольной кислоты и 0,1725 гр. воды. Эти данныя 2-хъ анализовъ весьма близко подходятъ къ формулѣ стирола, по которой

	Слѣдуетъ:	Получено: I	Получено: II
Углерода	92,3%	92,37	92,18%
Водорода	7,7%	8,27	8,38%

Не только процентное содержаніе углерода и водорода убѣждаетъ меня въ томъ, что это стиролъ, но и всѣ другія свойства говорятъ въ пользу этого углеводорода; какъ напр. его точка кипѣнія, удѣльный вѣсъ, способность переходить въ мета-соединеніе и т. п. Simon, замѣтившій способность стирола переходить въ твердое, прозрачное некристаллическое тѣло, полагалъ, что въ образованіи его принимаетъ участіе кислородъ. Blyth и Hofmann [1]) были сначала того же мнѣнія, но потомъ убѣдились въ ошибочности такого предположенія. Они думали, что стиролъ, который они перегоняли въ первый разъ, находясь долгое время въ прикосновеніи съ воздухомъ въ склянкѣ, наполненной только до половины, обратился частью въ такую твердую массу, которая и была растворена въ неизмѣнившемся еще стиролѣ. Повторяя перегонку до 4-хъ разъ,

[1]) Annal. Chem. Pharm. LIII, 311.

они каждый разъ замѣчали образованіе новаго количества этого вещества. Кромѣ того, они поставили стиролъ въ такія условія, гдѣ онъ по цѣлымъ мѣсяцамъ находился въ прикосновеніи съ чистымъ кислородомъ, но измѣненія въ стиролѣ никакого не замѣтили. На основаніи этого они совершенно вѣрно объяснили причину измѣненія стирола дѣйствіемъ тепла, безъ участія присоединенія или выдѣленія какого нибудь элемента. По ихъ мнѣнію, происходитъ измѣненіе между молекулярнымъ притяженіемъ атомовъ въ частицѣ стирола. Это видоизмѣненіе стирола они предложили называть мета-стироломъ. Дѣйствительно, вскорѣ они убѣдились въ томъ, что и процентный составъ тѣла не измѣнился. Такимъ образомъ дѣйствіе кислорода воздуха при образованіи стирола приведенными фактами исключается. Что касается дѣйствія на него свѣта, то я въ свою очередь могу сказать, что если онъ и дѣйствуетъ на стиролъ, то во всякомъ случаѣ весьма медленно. На окнѣ лабораторіи, обращенной окномъ на Ю. В., у меня простоялъ стиролъ нѣсколько мѣсяцевъ безъ измѣненія. Я долженъ прибавить при этомъ, что онъ былъ защищенъ отъ прямаго дѣйствія солнечныхъ лучей. Слѣдовательно, главная причина перехода стирола въ полимеръ—есть вліяніе тепла, вліяніе же свѣта, вѣроятно, можетъ быть обнаружено по прошествіи слишкомъ большаго промежутка времени.

Мета-стиролъ, образовавшійся изъ моего стирола при нагрѣваніи до 200°, обладалъ всѣми свойствами полимера, описаннаго Blyth и Hofmann'омъ. Онъ также не имѣлъ ни запаха, ни вкуса, и какъ упоминалось уже, не растворялся въ алкоголѣ и эфирѣ. При нагрѣваніи становится тягучимъ. Едва замѣтное количество его растворялось въ кипящемъ эфирѣ, отъ котораго онъ увеличивался въ объемѣ, принявъ видъ разбухшей массы. Крѣпкая сѣрная кислота на него при обыкновенной температурѣ не дѣйствовала, при нагрѣваніи же происходило раскисленіе сѣрной кислоты въ сѣрнистую и обугливаніе мета-соеди-

ненія [1]). Азотная кислота, даже крѣпкая, при обыкновенной температурѣ на стиролъ не дѣйствуетъ. Дымящаяся на холоду также мало дѣйствуетъ на мета-стиролъ; при нагрѣваніи же онъ растворяется въ ней съ выдѣленіемъ окисловъ азота. Растворъ этотъ по охлажденіи оставался прозрачнымъ. Вода выдѣляла изъ этого раствора бѣлую массу, которая скоро немного пожелтѣла. Наконецъ остатокъ мета-стирола я снова подвергалъ перегонкѣ; при температурѣ выше 300° онъ сдѣлался снова жидкимъ и перегонялся со всѣми свойствами стирола. При нагрѣваніи до 200° снова обращался въ полимеръ. Такимъ образомъ мой стиролъ, какъ и стиролъ жидкой стираксы, давалъ при 200° легко полимеръ, который при болѣе сильномъ нагрѣваніи регенерировался снова въ стиролъ.

Чтобы рѣшить, какъ скоро стиролъ Суматрскихъ бензойныхъ смолъ даетъ полимеръ, я долженъ былъ приготовить себѣ стиролъ изъ жидкой стираксы и одновременно вести нагрѣваніе при одинаковыхъ условіяхъ и съ одинаковыми количествами стироловъ, такъ какъ другаго критерія для доказательства скорости перехода ихъ въ полимерное видоизмѣненіе не предвидѣлось. Изъ стираксы я приготовилъ себѣ стиролъ по указаніямъ Blyth'a и Hofmann'a [2]). Для сравненія я запаялъ взвѣшенныя количества стироловъ въ трубки съ одинаковыми стѣнками и діаметрами. Одновременно они были положены въ воздушную баню и нагрѣты всего одинъ часъ до 200°. По охлажденіи трубокъ, ихъ содержимое представляло во всѣхъ отношеніяхъ сходную, стекловидную, почти твердую массу. Они не были растворимы ни въ алкоголѣ, ни въ эфирѣ, не имѣли запаха и вкуса и во всѣхъ остальныхъ свойствахъ были тождественны. Полнѣйшая аналогія стирола Суматрскихъ смолъ съ стироломъ стираксы замѣчается не только на физическихъ, но и на химическихъ свойствахъ ихъ производныхъ.

[1]) Для этой реакціи, какъ и для слѣдующихъ за нею, я употреблялъ мета-стиролъ, оставшійся послѣ перегонки въ колбочкѣ.

[2]) Я получалъ замѣчательно малое количество стирола изъ жидкой стираксы. Вѣроятно, все количество стирола въ этой стираксѣ уже превратилось въ мета-стиролъ.

Способность этого углеводорода давать съ галоидами продукты прямаго присоединенія выражена въ немъ, какъ и вообще у непредѣльныхъ углеводородовъ рядовъ $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n-2}$ и $C_n H_{2n-6}$. Извѣстно, что эти углеводороды способны присоединять то два, то четыре, то шесть паевъ галоида. Реакція эта выражаетъ ихъ стремленіе переходить въ болѣе насыщенное состояніе. Для названныхъ 3-хъ рядовъ углеводородовъ такія соединенія извѣстны, такъ напр. $C_2 H_4 Br_2$, $C_2 H_2 Br_4$, $C_6 H_6 Br_6$. Для углеводорода-же стирола пока извѣстно только еще одно соединеніе, образовавшееся черезъ присоединеніе 2-хъ паевъ галоида. Чтобы показать тождество стироловъ въ ихъ химическихъ свойствахъ, я выбралъ наиболѣе, по моему мнѣнію, характерное изъ его производныхъ, — это продуктъ присоединенія къ нему брома. По описанію Blyth'a и Hofmann'a [1]), бромпродуктъ образуется весьма легко при смѣшеніи избытка брома со стироломъ. Реакція идетъ такъ сильно, что температура смѣси доходитъ до кипѣнія. При этомъ выдѣляется H Br. Стиролъ весь обращается въ твердую кристаллическую массу (?), обладающую особеннымъ запахомъ, который они сравниваютъ съ лимоннымъ и можжевеловымъ масломъ изъ ягодъ. Дѣйствуя бромомъ на сильно охлажденный стиролъ, прибавляя его по каплямъ и выжидая окончанія реакціи, имъ удалось избѣжать выдѣленія бромистаго водорода. И въ томъ и другомъ случаѣ они получали одинаковый продуктъ, не растворимый въ водѣ, легко растворимый въ алкоголѣ и эфирѣ. Изъ алкогольнаго раствора, а также и изъ эфирнаго, имъ не удалось получить бромида въ хорошо образованныхъ кристаллахъ, а напротивъ, они говорятъ, что изъ кипящаго насыщеннаго алкогольнаго раствора бромида онъ выдѣляется въ видѣ масла, опускающагося на дно сосуда. При взбалтываніи оно переходитъ изъ жидкаго въ твердое состояніе. E. Корр. [2])-же говоритъ, что изъ алкогольнаго раствора бромида

[1]) Annal. Ch. Pharm. LIII, 292.

[2]) Compt. rendu. T. XXI, 1378.

при медленномъ охлажденіи выдѣляются ромбическія пластинки; при быстромъ же охлажденіи тонкія, длинныя иглы. Плавится при 67° Ц. Я приготовлялъ стиролъ-бромидъ, слѣдуя указаніямъ Blyth'a и Hofmann'a. Къ хорошо охлажденному стиролу я прибавлялъ по каплямъ отвѣшенное количество брома. Не смотря на то, что во все время реакціи я охлаждалъ стиролъ и прибавлялъ новое количество только тогда, когда смѣсь снова охладилась, подъ конецъ началось выдѣленіе бромистаго водорода. Такимъ образомъ, какъ видно будетъ дальше изъ опредѣленій брома, я не могъ получить чистаго бромида. Повидимому, одновременно съ образованіемъ продукта прямаго присоединенія образуются также и продукты замѣщенія, отъ которыхъ весьма трудно отдѣляется кристаллическій продуктъ. Для полученія чистаго бромида я поступалъ слѣд. образомъ: нечистый бромпродуктъ я обмывалъ нѣсколько разъ водою, растворялъ, при слабомъ нагрѣваніи, въ алкоголѣ и оставлялъ въ покоѣ для кристаллизаціи; но и по прошествіи мѣсяца кристалловъ не получалось. Поэтому я сгустилъ растворъ выпариваніемъ на водяной банѣ и снова оставилъ его въ покоѣ, надѣясь получить кристаллическій продуктъ. Спустя нѣсколько дней, жидкость раздѣлилась на два слоя, изъ которыхъ верхній представлялъ маточный растворъ, а нижній—бромпродуктъ, который я отдѣлилъ и оставилъ для образованія кристалловъ. Взбалтываніе и прикосновеніе стеклянною палочкою не вызывали кристаллизаціи. Образованіе кристалловъ шло весьма медленно, и отдѣленіе ихъ отъ вещества, на подобіе терпентина, было весьма затруднительно. Я отжималъ кристаллы между бумагою, снова растворялъ и ожидалъ кристаллизаціи, повторяя ту же операцію до 3-хъ разъ. Высушенное подъ эксикаторомъ на SO_4 H_2 вещество, при опредѣленіи брома по методу Carius'a, дало слѣдующія числа: 1) 63,74%; 2) 63,5%. Числа эти показываютъ, что я имѣлъ не вполнѣ обромленный бромидъ, такъ какъ для C_8 H_8 Br_2 вычисляется 60,60% брома; поэтому я снова повторилъ очистку вещества описаннымъ выше способомъ, но и третье опредѣленіе брома дало 63,59% брома. Для обромленнаго-же бромида, C_6 H_5 CH Br CH Br_2, нужно брома 69,97%.

Такъ какъ я однако располагалъ небольшимъ количествомъ стирола и по способу Blyth'a и Hofmann'a не получилъ стиролъ-бромида, то я рѣшился измѣнить нѣсколько способъ его приготовленія. Судя по энергіи, съ которою бромъ присоединяется къ стиролу, весьма вѣроятно было допустить, что реакція эта будетъ идти не менѣе успѣшно, если дѣйствовать на стиролъ бромомъ въ растворѣ бромисто-водородной кислоты.[1]) Въ пользу такого предположенія говоритъ способность стирола вступать въ соединеніе съ іодомъ въ растворѣ іодистаго калія для образованія іодида.

Высказанное соображеніе оправдалось. Отвѣшенное количество брома, 3 гр., я растворилъ въ небольшомъ количествѣ крѣпкой бромисто-водородной кислоты и, при постоянномъ взбалтываніи, прибавлялъ къ этому раствору по каплямъ стиролъ, охлаждая отъ времени до времени смѣсь. Реакція идетъ хорошо, и нечего опасаться обромленія стирола, хотя бы и былъ взятъ избытокъ брома. Когда стиролъ весь прибавленъ, водный растворъ долженъ быть окрашенъ въ красноватый цвѣтъ. Это можетъ служить указаніемъ конца реакціи. Можно поступать также нѣсколько иначе: заставлять дѣйствовать бромъ на смѣсь стирола и бромисто-водородной кислоты при постоянномъ взбалтываніи. Въ послѣднемъ случаѣ нужно охлаждать сильнѣе. Способъ этотъ такъ хорошъ, что даетъ теоретическое количество стиролъ-бромида. Изъ 2-хъ граммовъ стирола я получилъ 4,9 грам. бромида. При этой реакціи онъ выдѣляется въ видѣ творожистаго бѣлаго осадка. Осадокъ я собралъ на фильтру, промылъ водою, отжалъ между бумагою и растворилъ при слабомъ нагрѣваніи въ небольшомъ количествѣ алкоголя. Еще горячій растворъ профильтровалъ черезъ малень-

[1]) Бромистоводородная кислота въ реакцію не вступаетъ, а дѣйствуетъ только какъ умѣряющее средство.

кую фильтру въ чашку, въ которой тотчасъ же началось выдѣленіе игольчатыхъ кристалловъ. Бромстиролъ не растворимъ въ водѣ, легко растворяется въ эфирѣ, нѣсколько менѣе въ алкоголѣ и обладаетъ весьма пріятнымъ запахомъ гвоздичнаго масла[1]). Плавится при 68% Ц.

Высушенный подъ эксикаторомъ надъ сѣрною кислотою онъ былъ анализированъ. Бромъ опредѣлялся по Каріусу.

1) 0,2145 гр. вещества дали 0,3061 бромистаго серебра.

2) 0,1214 гр. вещества дали 0,1738 бромистаго серебра.

Опредѣленіе углерода и водорода я дѣлалъ, сжигая вещество съ хромовокислою окисью свинца.

0,2309 гр. вещества дали при сожженіи 0,673 угольной кислоты и 0,0756 гр. воды.

Что составляетъ въ процентахъ:

	Получено:				Вычислено для $C_8 H_8 Br_2$	
	I		II	III		
Углерода:	—	—	—	—	36,16	C — 36,36%
Водорода:	—	—	—	—	3,59%	H — 3,04%
Брома:	60,69%,		60,87%	— —		Br — 60,60%

Числа эти приводятъ къ формулѣ стиролъ-бромида $C_8 H_8 Br_2$.

Я упомяну еще о способности стирола давать весьма скоро разлагающееся соединеніе съ іодомъ. При взбалтываніи нѣсколькихъ капель стирола съ концентрированнымъ растворомъ іода въ іодистомъ каліѣ и по прибавленіи большаго количества воды къ этому раствору изъ него выдѣлился іодидъ стирола, который растворялся въ эфирѣ, но весьма скоро началъ разлагаться. За неимѣніемъ большаго количества стирола, я не могъ получить іодида въ количествѣ, достаточномъ для его изслѣдованія. Тоже самое я скажу и о нитросоединеніи, которое я получилъ, но не изслѣдовалъ. Къ нѣсколько нагрѣтой азотной кислотѣ удѣльнаго вѣса

[1]) Я не нахожу сходства съ запахомъ лимоннаго и можжевеловаго маселъ.

1,3 я прибавлялъ по каплямъ стиролъ; послѣдній въ ней растворялся съ выдѣленіемъ окисловъ азота, окрашивая кислоту красноватымъ цвѣтомъ. Вода изъ этого раствора выдѣлила желтое, на подобіе терпентина, вещество, которое легко растворялось въ алкоголѣ, и, по испареніи его, начали выдѣляться мелкіе кристаллы. Соединеніе это обладало особенно острымъ запахомъ, напоминающимъ коричное масло, и дѣйствовало весьма сильно на слизистыя оболочки носа и глазъ.

Я ограничусь приведенными реакціями и свойствами стирола и его производныхъ и полагаю, что ихъ совершенно достаточно для того, чтобы считать стиролъ Суматрскихъ смолъ тождественнымъ со стироломъ жидкой стираксы.

Мнѣ осталось испытать еще, обладаетъ-ли стиролъ Суматрскихъ смолъ оптическими свойствами? У меня оставалось такъ мало стирола, что я долженъ былъ испытывать его вращательную способность плоскости поляризаціи въ алкогольномъ растворѣ, который на поляризованный лучъ, какъ извѣстно, не дѣйствуетъ. Можно было предвидѣть, что такой слабый растворъ не дастъ никакого отклоненія, такъ какъ вращательная способность стирола весьма незначительна. Не смотря, однако, на то, что мой стиролъ въ такомъ слабомъ растворѣ оказался оптически не дѣятельнымъ, я думаю, что безъ малѣйшей натяжки можно считать эти стиролы тождественными. Что стиролъ Суматрскихъ смолъ не есть продуктъ перегонки ихъ съ углекислымъ натромъ, видно уже изъ тождества его свойствъ съ стироломъ стираксы. Несомнѣннымъ доказательствомъ тому можетъ служить также слѣдующій фактъ: при перегонкѣ смолъ съ одною водою получается также стиролъ.

Я пробовалъ перегонять чистую коричную кислоту съ одною водою, а также и съ углекислымъ натромъ, но ни въ томъ, ни въ другомъ случаѣ не получилъ стирола. Перегоняя смолу С съ водою, пока получился дестиллятъ, содержащій масло, а затѣмъ, повторяя съ остаткомъ снова перегонку съ углекислымъ

натромъ, я не замѣтилъ въ послѣднемъ случаѣ образованія стирола. Если-бы онъ былъ продуктъ перегонки смолъ съ углекислымъ натромъ, то долженъ былъ-бы образоваться при этомъ. На основаніи приведенныхъ фактовъ я утверждаю, что стиролъ въ смолахъ находится въ готовомъ состояніи. Стиролъ смолы D извлекался, какъ уже было сказано, эфиромъ. Эфирная вытяжка была высушена надъ хлористымъ кальціемъ и подвергнута перегонкѣ сначала изъ водяной, а потомъ песчаной бани. При 144—146° получилось весьма немного стирола, который при сильномъ охлажденіи не измѣнялся, при нагрѣваніи-же до 200° скоро переходилъ въ метастиролъ. Съ бромомъ давалъ легко кристаллическій бромидъ, который плавился при 68°—69°. Остатокъ послѣ перегонки также обратился почти въ твердую массу, которая не растворялась въ алкоголѣ и эфирѣ. Я не могъ продолжать надъ нимъ свои изслѣдованія, такъ какъ получилъ его очень мало, но на основаніи тѣхъ немногихъ реакцій, которыя я сдѣлалъ съ нимъ, я думаю можно считать и его тождественнымъ со стироломъ стираксы. По нѣкоторымъ свойствамъ углеводородъ этотъ имѣетъ сходство съ углеводородами ряда $C_n H_{2n-6}$. Стиролъ къ представителямъ этого ряда находится въ такомъ же отношеніи, какъ непредѣльные углеводороды ряда $C_n H_{2n}$ къ предѣльнымъ. Въ самомъ дѣлѣ, реакція присоединенія 2-хъ паевъ брома къ стиролу аналогична реакціи присоединенія галоидовъ къ углеводородамъ этиленоваго ряда. — Аналогія эта между этими рядами можетъ быть проведена еще дальше. Подобно тому какъ ацетиленъ образуется при дѣйствіи КНО на бромистый этиленъ, переходя сначала въ промежуточный продуктъ ($C_2 H_3 Br$) монобромэтиленъ, такъ точно и бромистый стироленъ даетъ монобромстиролъ и потомъ ацетенилбензолъ:

$$C_2 H_4 Br_2 - HBr = \overset{CH_2}{\underset{CH}{}} Br - HBr = CH = CH$$

$$C_6H_5 CH Br CH_2 Br - HBr = C_6H_5 CHBr CH - BrH = C_6H_5 C CH.$$

Этимъ я закончу описаніе свойства стироловъ и перейду къ изученію свойствъ коричныхъ кислотъ Суматрскихъ смолъ.

О КОРИЧНОЙ КИСЛОТѢ.

Коричная кислота была извѣстна еще въ концѣ прошлаго столѣтія. Образованіе ея было замѣчено въ первый разъ въ коричномъ маслѣ Тромсдорфомъ, Du Menil'емъ, Henkel'емъ, Büchner'омъ и другими. Всѣ они принимали ее за бензойную кислоту. Dumas и Peligot [1]) въ 1834 г. изслѣдовали ее и опредѣлили ея составъ, назвавъ ее коричною кислотою потому, что она въ первый разъ замѣчена была въ коричномъ маслѣ. Она находится во многихъ растеніяхъ готовою, или же въ видѣ альдегида, или, наконецъ, въ видѣ эфировъ бензиловаго и коричнаго алкоголей, по преимуществу въ бальзамахъ растеній семействъ: Papilionaceae и Styraceae. Изъ эфирнаго масла корицы коричная кислота образуется медленно при окисленіи его на воздухѣ, а также при дѣйствіи окисляющихъ веществъ. Herberger получилъ ее изъ чернаго Перувіанскаго бальзама (отъ Myroxylon Pereirae Royle сем. Papilionaceae), Fremy и Plantamour [2]) добыли ту же кислоту изъ Толутанскаго бальзаму (Balsamum Tolutanum отъ Myroxylon Toluiferum Rich). Banastre Simon [3]) и друг. получили ее изъ жидкой стираксы (Styraxliquida отъ Liquidambar orientale Mill, сем. Styracifluae). Toel [4]) и Strecker [5]) нашли ее въ стирацинѣ, представляющимъ эфиръ коричной кислоты съ коричнымъ алкоголемъ. Wolf получилъ ее окисленіемъ коричнаго алкоголя. Kolbe и Lautemann получили ее изъ нѣкоторыхъ сортовъ роснаго ладана, въ которыхъ она находится въ видѣ простой смѣси бензойной и коричной кислотъ. Lowe [6]), нагрѣвая жидкую стираксу съ растворомъ углекислаго натра и ѣдкою известью, также получалъ эту кислоту. Bertagnini [7]) первый получилъ ее сентетически

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. LVII, 305
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharmacie Bd. XXVII, 329.
[3]) Dieselbe Annal Bd XXXI, 266.
[4]) Annal. Chem. Pharm. LXX, 1.
[5]) Dieselbe Annal—LXX, 10.
[6]) Journ pr. Chem. LXVI, 187.
[7]) Annal. Ch. Pharm. C, 125.

при нагрѣваніи бензойнаго альдегида съ хлористымъ ацетиломъ въ запаянныхъ трубкахъ. Реакція идетъ такимъ образомъ, что сначала образуется хлорангидридъ коричной кислоты, который съ водою даетъ коричную кислоту.

$$C_6H_5COH + CH_3COCl = C_6H_5CH{:}CHCOCl + H_2O.$$

$$C_6H_5CH{:}CHCOCl + H_2O + C_6H_5CH{:}CHCOOH = HCl.$$

Hugo Schiff [1]) получилъ коричную кислоту, нагрѣвая въ запаянныхъ трубкахъ до 120° Ц. смѣсь бензойнаго альдегида, уксусной кислоты и хлористаго цинка или соляной кислоты. Гарничъ-Гарницкій [2]) получилъ коричную кислоту изъ хлорацетена и бензойно-кислаго барита. Kraut [3]), повторяя работу Гарницкаго, получилъ хлорацетенъ, но коричной кислоты получить не могъ. Schwart [4]) получилъ ее тою самою реакціею, которою Kekule получилъ бензойную кислоту; подобно тому какъ бензойная получается при дѣйствіи металлическаго натрія и угольной кислоты на монобромбензолъ, такъ точно и коричная получается при дѣйствіи угольной кислоты и натрія на монобромстиролъ.

Для полученія коричной кислоты обыкновенно перегоняютъ жидкую стираксу съ 0,7 частями углекислаго натра (Simon) и выдѣляютъ ее изъ раствора углекислаго натра кислотою. При одновременномъ добываніи съ нею стирацина лучше поступать по Hempel'ю [5]), обработывая стираксу избыткомъ щелока ѣдкаго натра. Лучшій же способъ полученія, и наиболѣе выгодный, предложенъ Lowe [6]). Онъ поступаетъ слѣдующимъ образомъ: въ открытой фарфоровой чашкѣ онъ нагрѣвалъ въ продолженіи 8 часовъ стираксу съ водою, углекислымъ натромъ и ѣдкою известью, подливая отъ времени до времени испаряющуюся воду.

[1]) Berliner Berichte. 1870, 412.
[2]) Jahresbericht f. Chemie. 1859, 303.
[3]) Annal. Chem. Pharm. CXLVII, 107.
[4]) Annal. Ch. Pharm. CXXXVII, 187.
[5]) Annal. Ch. Pharm. LIX, 316.
[6]) Journ. pr. Chem. LXVI, 188.

Послѣ 8-ми часоваго нагрѣванія на песчанной банѣ, жидкость сливалась и та же операція повторялась еще 2 или 3 раза, словомъ, до тѣхъ поръ пока въ профильтрованной пробѣ соляною кислотою не выдѣлялось болѣе кислоты. Изъ полученныхъ жидкостей кислоту выдѣлялъ SO_4H_2 или HCl кислотами. Онъ такимъ образомъ получилъ 23,5% коричной кислоты.

Для ея полученія въ чистомъ видѣ существуетъ нѣсколько способовъ, изъ которыхъ я упомяну наиболѣе старый, но заслуживающій особеннаго вниманія.

Сырую, нечистую смѣсь кислоты со смолою обработываютъ водою и кусочками углекислаго аммонія, который, не растворяя смолы, извлекаетъ всю кислоту. Изъ этого раствора она выдѣляется вновь кислотою, высушивается и подвергается перегонкѣ. Способъ этотъ предложенъ F. Корр'омъ [1]). Кислоту, осажденную изъ амміачной соли два раза,—онъ перегонялъ. Достаточно перегнанную коричную кислоту перекристаллизовать одинъ разъ изъ горячей воды, чтобы имѣть ее совершенно чистою. Еще Erdmann и Marchand [2]) предлагали перегонкою очищать коричную кислоту; наконецъ въ послѣднее время Beilstein и Kulberg [3]) также перегоняли ее для полученія въ чистомъ видѣ. Здѣсь же я приведу наблюденіе Howard'a [4]), который говоритъ, что коричная кислота при медленной перегонкѣ распадается вся на CO_2 и C_8H_8; (?) при быстрой же перегонкѣ распадается только часть ея, а другая перегоняется не измѣняясь.

Я получалъ кислоту изъ остатковъ смолъ послѣ перегонки стирола. Весь остатокъ смолъ C и D вмѣстѣ съ густыми растворами углекислаго натра я нагрѣвалъ порознь въ чашкахъ при постоянномъ прибавленіи свѣже-приготовленнаго известковаго молока для обращенія CO_3Na_2 въ ѣдкій. Нагрѣваніе продол-

[1]) Jahresber. f. Chem. 1849, 451.
[2]) Gmelins Hanhuch. VI. 654.
[3]) Annal. Ch. Pharmac. CLXIII, 124.
[4]) Jahresbericht f. Chemie 1860, 303.

жалось 4—5 часовъ на песчанной банѣ. Отстоявшуюся жидкость сливалъ, фильтровалъ и прибавлялъ къ фильтрату небольшое количество соляной кистоты для выдѣленія смолы, наблюдая затѣмъ, чтобы жидкость была сильно щелочною. Профильтованную жидкость сгущалъ до половины и еще къ горячему щелочному раствору приливалъ избытокъ соляной кислоты. При охлажденіи выдѣлились кристаллы кислоты. Полученныя такимъ образомъ еще не чистыя кислоты я обработалъ растворомъ углекислаго амміака и изъ фильтрата кислоту снова выдѣлялъ соляною кислотою. Новымъ обращеніемъ коричной кислоты въ амміачную соль, разложеніемъ этой послѣдней кислотою соляною и перекристаллизаціею изъ горячей воды она получена довольно чистою. Для окончательнаго ея очищенія я перегонялъ ее, а перегнанную снова выкристаллизовалъ изъ воды. Она плавилась при 134° Ц. Наблюденіе Howard'a, что коричная кислота при перегонкѣ распадается, очевидно, не вѣрно.—Тою сомою операціею, при которой онъ замѣтилъ ея распаденіе, гг. Erdmann, Marchand, E. Kopp, Beilstein и Kulberg предлагаютъ ее очищать.

О нѣкоторыхъ физическихъ свойствахъ этой кислоты было уже сказано при описаніи свойствъ смолъ C и D. Въ дополненіе къ этому я упомяну о томъ, что она возгоняется, подобно кислотѣ бензойной, но при болѣе высокой температурѣ. Кипитъ при 300°—305°. Ц.

Разсмотрѣвши ея физическія свойства, посмотримъ одинаковы ли ея химическія свойства съ кислотою жидкой стираксы? Изъ органическихъ соединеній, полученныхъ изъ растительнаго царства, коричная кислота представляетъ одну изъ наиболѣе давно извѣстныхъ кислотъ. Необыкновенное сходство, какъ по наружному виду, [1]) такъ и по физическимъ свойствамъ ея съ бензойною кислотою и ея гомологами, несомнѣнно служило поводомъ къ тому, что и изслѣдованія, направленныя на коричную кислоту, носятъ на себѣ характеръ тѣхъ реакцій ея образованія и превращеній, къ которымъ способна бензойная кислота. Такъ Scwart получилъ ее изъ монобромстирола, натрія и CO_2, подобно тому, какъ Кекуле получилъ изъ монобромбензола, натрія CO_2 или хлороугольнаго эфира кислоту бензойную. Далѣе, какъ бензойная кислота получена окисленіемъ ея альдегида, находящагося въ видѣ amygdalin'a въ зернахъ многихъ растеній семействъ Drupaceae и Amygdaleae, и составляющаго главную составную часть горько миндальнаго масла, такъ точно и коричная кислота получена окисленіемъ ея альдегида—эфирнаго масла корицы. Эту аналогію въ реакціяхъ коричной и бензойной кислотъ я могъ-бы провести и дальше; но это отняло-бы не мало времени.

[1]) Если сравнивать кислоты, кристаллизующіяся изъ горячаго воднаго раствора.

Я уже говорилъ, что стиролъ, присоединяя 2 пая галоида, переходитъ изъ ряда углеводородовъ $C_n H_{2n-8}$—менѣе насыщенныхъ въ рядъ углеводородовъ $C_n H_{2n-6}$—болѣе насыщенныхъ. Тоже самое можно сказать и о коричной кислотѣ. Какъ ненасыщенныя кислоты ряда $C_n H_{2n-2} O_2$ способны при дѣйствіи выдѣляющагося водорода, присоединяя 2 пая, переходить въ предѣльныя кислоты, такъ точно и кислота коричная ряда $C_n H_{2n-10} O_2$, при дѣйствіи водорода, въ моментъ его выдѣленія переходитъ въ кислоту ряда $C_n H_{2n-8} O_2$—гидрокоричную (гомотолуиловую). Слѣдовательно она стоитъ въ такомъ же отношеніи къ кислотѣ бензойной и ея гомологамъ, какъ кислота акрилевая съ ея гомологами къ кислотамъ предѣльнымъ. Сходство этихъ не предѣльныхъ кислотъ рядовъ $C_n H_{2n-10} O_2$ и $C_n H_{2n-2} O_2$ выражается не однимъ дѣйствіемъ выдѣляющагося водорода, оно одинаково и во многихъ другихъ случаяхъ. Для кислотъ акрилеваго и коричнаго рядовъ весьма характерно ихъ отношеніе къ расплавленному ѣдкому кали. Почти всѣ кислоты акрилеваго ряда при этой реакціи распадаются на двѣ предѣльныхъ кислоты съ выдѣленіемъ водорода:

$$C_3 H_4 O_2 + 2KHO = C_2 H_3 O_2 K + C H K O_2 + H_2$$

$$C_5\ H_8\ O_2 + 2KHO = C_2\ H_3\ KO_2 + C_3\ H_5\ KO_2 + H_2$$
$$C_{18}\ H_{34}\ O_2 + 2KHO = C_2\ H_3\ KO_2 + C_{16}H_{31}KO_2 + H_2$$

Коричная кислота, какъ показалъ Chiozza [1]), при окисленіи ѣдкимъ кали даетъ кислоту бензойную и уксусную [2]):

$$C_9\ H_8\ O_2 + 2\ KHO = C_7\ H_5\ KO_2 + C_2\ H_3\ KO_2 + H_2.$$

Если кислота коричная Суматрскихъ смолъ тождественна съ кислотою жидкой стираксы и перувіанскаго бальзама, то при сплавленіи ея съ KHO я долженъ былъ получить въ сплавленной массѣ смѣсь кислотъ бензойной и уксусной. Я приготовилъ себѣ калійную соль, смѣшалъ ее съ ѣдкимъ кали и сплавилъ смѣсь въ серебрянной чашкѣ. Сначала выдѣляется вода ѣдкаго кали, затѣмъ, когда гидратъ калія начинаетъ плавиться, наступаетъ реакція, сопровождающаяся постояннымъ отдѣленіемъ водорода. Масса вспучивается, и реакція окисленія идетъ дальше безъ нагрѣванія. Когда кончилось отдѣленіе водорода и сплавленная, почернѣвшая масса охладилась, я растворилъ ее въ небольшомъ количествѣ воды, нейтрализовалъ избытокъ свободной щелочи сѣрною кислотою, выпарилъ на водяной банѣ почти до суха и остатокъ нагрѣвалъ въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ со смѣсью алкоголя и крѣпкой сѣрной кислоты въ продолженіи 4—5-ти часовъ. Послѣ охлажденія жидкость изъ колбы сливалась съ осадка и перегонялась изъ водяной бани до тѣхъ поръ, пока еще переходили капли эфира. Остатокъ послѣ отгонки эфира изъ водяной бани я смѣшалъ съ водою, отъ которой въ жидкости выдѣлялся эфиръ тяжелѣе воды, этотъ послѣдній отдѣленъ отъ воды и перегнанъ надъ окисью свинца. Дестиллятъ, получившійся изъ водяной бани, обладалъ сильнымъ запахомъ уксуснаго эфира и алкоголя. Я нагрѣвалъ его съ ѣдкимъ кали на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ въ продолженіи 1 часа, затѣмъ выпаривалъ до суха и остатокъ перегонялъ съ сѣрною кислотою. Полученный дестиллятъ обладалъ запахомъ уксусной кислоты, которую я обратилъ углекислымъ натромъ въ натронную соль, а изъ этой послѣдней двойнымъ разложеніемъ получилъ серебрянную соль, которая почти не растворялась въ холодной водѣ, легче—въ горячей. Изъ горячаго раствора она выдѣлилась въ формѣ пластинокъ. Она была еще разъ выкристаллизована изъ горячей воды, высушена подъ эксикаторомъ надъ $SO_4\ H_2$-ою и опредѣлено въ ней количество серебра прокаливаніемъ.

1) 0, 2104 гр. вещества послѣ прокаливанія дали 0,1366 гр. металлическаго серебра.

Это составляетъ въ процентахъ: 64,92% Для уксуснокислаго серебра нужно 64,67%.

То небольшое количество дестиллята, которое я получилъ при перегонкѣ надъ окисью свинца, было собрано мною между 205—215° Ц. Онъ обладалъ характернымъ запахомъ бензойнаго эфира. Подобно предыдущему, я разложилъ его KHO, разбавилъ водою, нагрѣлъ почти до кипѣнія и прибавлялъ по немногу соляной кислоты до кислой реакціи, отъ которой по охлажденіи выдѣлились кристаллы бензойной кислоты. Они плавились при 119° и удовлетворяли всѣмъ реакціямъ характернымъ для этой кислоты. При окисленіи марганцовымъ каліемъ не давала бензойнаго альдегида.

По этой реакціи коричная кислота Суматрскихъ бензойныхъ смолъ можетъ быть разсматриваема, какъ фенилированная акриловая кислота. Если вызсказанное положеніе вѣрно, то она должна быть способна къ присоединенію 2-хъ паевъ водорода или галоида. Посмотримъ теперь, дѣйствительно-ли коричная кислота Суматрскихъ смолъ способна къ такой реакціи.

Алексѣевъ и Эрленмейеръ [1]) получили при дѣйствіи амаль-

[1]) Journ pr. Chem LXI, 231.
[2]) Chiozza не могъ отдѣлить этихъ кислотъ другъ отъ друга.

[1]) Annal. Ch. Pharm. CXXI, 375

гамы натрія на коричную кислоту соединеніе, которое, по ихъ мнѣнію, должно было быть гомологомъ кислоты теребентиловой Personne'a. По ихъ анализамъ они полагали дать ему формулу $C_9 H_{12} O_2$. Оно плавилось при 45° Ц. Изъ этого изслѣдованія видно, что коричная кислота можетъ присоединить 4 пая водорода. Позже Эрленмейеръ [1]), изслѣдуя эфиръ этой кислоты, установилъ для нея формулу $C_9 H_{10} O_2$ и назвалъ ее гомотолуиловой кислотою, такъ какъ эмпирическая формула ея выражала высшій гомологъ кислоты толуиловой.

$$C_8 H_8 O_2 — C_9 H_{10} O_2.$$

Послѣ Эрленмейера, Adolf Schmitt [2]) черезъ присоединеніе 2 атомовъ брома къ кислотѣ коричной и замѣщеніе послѣдняго водородомъ получилъ кислоту того-же состава и назвалъ ее кумоиловой кислотой.

По Эрленмейеру [3]) она получается легко, если обработать суспендированную въ водѣ коричную кислоту амальгамою натрія въ такомъ количествѣ, чтобы на частицу кислоты приходилось 2 атома металлическаго натрія. Реакцію онъ велъ въ склянкѣ съ притертою пробкою, взбалтывая сильно смѣсь. По окончаніи реакціи онъ прибавлялъ новое количество амальгамы, вдвое больше противъ прежняго, замѣнилъ стеклянную пробку обыкновенною съ газоотводною трубкою и до окончанія реакціи взбалтывалъ смѣсь отъ времени до времени. Щелочную жидкость нейтрализовалъ $SO_4 H_2$, выпаривалъ до выдѣленія сѣрно-кислаго натра и къ слитому раствору прибавлялъ снова нѣсколько капель сѣрной кислоты [4]), отъ которой выдѣлился маслообразный продуктъ. Эрленмейеръ говоритъ, что достаточно одного прикосновенія стеклянной палочки, чтобы масло это превратилось въ твердое тѣло. Затвердѣвшую массу, обращенную въ порошокъ, онъ обмывалъ до тѣхъ поръ водою, пока эта еще давала реакцію на сѣрную кислоту, сушилъ надъ $SO_4 H_2$ и затѣмъ перегонялъ ее небольшими порціями. Изъ горячаго, насыщеннаго воднаго раствора она выдѣлялась частію въ видѣ масла, которое при охлажденіи затвердѣвало, частью въ видѣ тонкихъ игольчатыхъ кристалловъ. Kiesow и Fittig [1]) получили гидрокоричную кислоту синтетически, нагрѣвая на водяной банѣ смѣсь ціанистаго калія, алкоголя и монохлорэтилбензола [2]) съ обратнымъ холодильникомъ. Образовавшійся ціанидъ разлагали ѣдкимъ кали и получили гидрокоричную кислоту со всѣми свойствами кислоты, полученной Эрленмейеромъ.

При полученіи гидрокоричной кислоты я поступалъ, слѣдуя указаніямъ Эрленмейера. Нѣсколько граммовъ коричной кислоты, обращенной въ порошокъ, я всыпалъ въ склянку съ притертою пробкою, облилъ водою и взбалтывалъ съ отвѣшеннымъ количествомъ 5% амальгамы натрія до тѣхъ поръ, пока вся амальгама разложилась. Потомъ прибавилъ новое количество амальгамы и взбалтывалъ уже смѣсь безъ всякой пробки до окончанія реакціи выдѣленія водорода. Жидкость отдѣлилъ отъ ртути, нейтрализовалъ $SO_4 H_2$, выпарилъ на водяной банѣ до одной трети ея первоначальнаго объема, отдѣлилъ маточный растворъ отъ выдѣлившагося сѣрно-кислаго натра и подкислилъ нѣсколькими каплями сѣрной кислоты, отъ которой выдѣлилось масло, внезапно превратившееся въ твердую массу. Я отдѣлилъ ее отъ жидкости, промылъ водою и наконецъ выкристаллизовалъ кислоту изъ горячей воды. Она выдѣлилась въ видѣ весьма тонкихъ иглъ. Она плавилась при 46° Ц. Мало растворялась въ холодной и легко въ горячей водѣ, алкоголѣ и эфирѣ. Серебряную соль я приготовилъ двойнымъ разложеніемъ гидрокоричнаго натра и азотно-кислаго серебра. Она получается при этомъ въ кристаллическомъ видѣ. Не растворима въ холодной и весьма мало въ горячей водѣ. При ки-

[1]) Zeitschrift. Ch. u Pharmac. 1863, 307.
[2]) Annal. Ch. Pharm. CXXVII, 319.
[3]) Dieselbe Annal. CXXX, 327.
[4]) Сѣрной кислоты онъ совѣтуетъ прибавлять столько, чтобы выдѣлившееся масло было безцвѣтно.

[1]) Annal. Ch. Pharm. CLVI. 245.
[2]) Монохлорэтилбензолъ они брали кипящій между 190°—205°.

пяченіи съ водою темнѣетъ. Хорошо промытую соль я высушилъ въ темномъ мѣстѣ подъ эксикаторомъ надъ SO_4H_2 и прокаливаніемъ опредѣлилъ въ ней количество металлическаго серебра.

1) 0,2562 гр. соли, при прокаливаніи, дали 0,1060 гр. металлическаго серебра.

2) 0,1433 гр. вещества, при прокаливаніи, дали 0,0595 гр. металлическаго серебра.

Это составляетъ въ процентахъ:

Вычислено для гидрокоричнаго серебра:	**Получено:**
41,2%	1)—41,37%
	2)—41,52%

Точно такъ же легко, какъ водородъ, присоединяется и бромъ къ коричной кислотѣ. Дѣйствуя жидкимъ бромомъ, я не могъ получить соединенія, соотвѣтствующаго гидрокоричной кислотѣ. Для полученія же бромида коричной кислоты я дѣйствовалъ парами брома на коричную кислоту. Въ большой переносный эксикаторъ я помѣстилъ въ открытой плоской чашкѣ растертую коричную кислоту, а надъ нею также въ открытой чашкѣ бромъ [1]). По прошествіи 24—30 часовъ бромъ уже весь былъ поглощенъ кислотою, при чемъ она обращалась въ сѣровато-черную массу, которую я обмывалъ до тѣхъ поръ пока окрашивалась вода; затѣмъ растворялъ въ алкоголѣ и оставлялъ въ покоѣ для кристаллизаціи. Она кристаллизовалась весьма трудно изъ алкогольнаго раствора и не ранѣе какъ тогда, когда большая половина алкоголя испарилась. Высушенное подъ эксикаторомъ надъ сѣрною кислотою вещество было подвергнуто опредѣленію брома по методу Каріуса.

0,4361 гр. вещества дали 0,5304 бромистаго серебра, что составляетъ въ процентахъ:

Получено.	Вычислено для $C_9H_8Br_2O_2$.
51,75%	51,94%

[1]) Брома я бралъ отвѣшенное количество въ такихъ отношеніяхъ, чтобы на частицу коричной кислоты приходилась 1 частица брома.

Реакція эта служитъ новымъ подтвержденіемъ тому, что коричная кислота есть фенилакриловая кислота. Какъ акриловая кислота, присоединяя частицу брома, даетъ бибромпропіоновую, такъ точно и коричная, присоединяя бромъ, переходитъ въ фенилбромпропіоновую или бибромгидрокоричную кислоту. Я ограничился только опредѣленіемъ брома, такъ какъ для меня именно важно было получить такое же соединеніе, какъ и гидрокоричная кислота, въ которой бы вмѣсто двухъ атомовъ водорода было 2 атома брома.

Я не буду дальше останавливаться на этихъ производныхъ, такъ какъ они изучены довольно хорошо, а перейду къ реакціи, на основаніи которой всѣми признается, что коричная кислота при перегонкѣ съ известью или баритомъ даетъ стиролъ и угольную кислоту. Реакція эта представляетъ одинъ изъ наиболѣе обыкновенныхъ способовъ образованія углеводородовъ ароматическихъ изъ соотвѣтствующихъ имъ кислотъ и вполнѣ отвѣчаетъ полученію предѣльныхъ углеводородовъ изъ кислотъ предѣльныхъ $C_nH_{2n}O_2$. Такъ:

$C_7H_6O_2 - CO_2 = C_6H_6$; $C_2H_4O_2 - CO_2 = CH_4$; $C_9H_8O_2 - CO_2 = C_8H_8$

Превращеніе это совершается при сухой перегонкѣ кислотъ съ щелочами и имѣетъ мѣсто не только для кислотъ одноатомныхъ, но и для кислотъ двуатомныхъ и двуосновныхъ. Такъ напр.

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} - 2CO_2 = C_6H_6.$$

Тѣ данныя, которыя мы имѣемъ въ литературѣ о сухой перегонкѣ коричной кислоты съ известью или баритомъ, во многихъ случаяхъ не согласны между собою.

Simon и Marchand показали, что при перегонкѣ коричной кислоты съ известью получается стиролъ. Herzog'омъ [1]) получено такимъ же образомъ масло желтоватаго цвѣта, которое при перегонкѣ дало безцвѣтную, прозрачную жидкость, легче воды; а въ ретортѣ оставило буроватую, тяжелую жидкость. Онъ на-

[1]) Arch. Pharm. 2 Reihe. Bd. XX S. 167.

звалъ се циннамоломъ и нашелъ его точку кипѣнія при 89° Ц., а удѣльный вѣсъ 0,88. Мичерлихъ [1]) говоритъ, что при сухой перегонкѣ коричной кислоты съ известью получается смѣсь различныхъ углеводородовъ и главнымъ образомъ бензолъ. Gerhardt и Cahour [2]) подвергали смѣсь 1 ч. коричной кислоты съ 4 ч. ѣдкаго барита перегонкѣ и получили масло, обладавшее запахомъ, похожимъ на бензолъ. Оно имѣло опредѣленную точку кипѣнія 140° Ц. Ѣдкое кали на него не дѣйствовало, азотная кислота окисляла его въ бензойную кислоту и съ бромомъ давало кристаллическое соединеніе. Изъ опредѣленія углерода и водорода, плотности пара (?) и соединенія его съ бромомъ установили для него формулу C_8H_8. Blyth и Hofmann [3]), перегоняя коричную кислоту съ ѣдкою известью, получили результаты, сходные съ результатами Мичерлиха. Они получили смѣсь углеводородовъ, въ которыхъ находился также и бензолъ. Они полагаютъ, что циннамолъ Herzog'a былъ ничто иное какъ бензолъ. Въ пользу этого говоритъ его точка кипѣнія и удѣльный вѣсъ. Чтобы доказать присутствіе бензола, они собирали продуктъ, который перегонялся до 100°, подвергали его дѣйствію дымящейся азотной кислоты, а потомъ обработкою возстановляющихъ веществъ получили анилинъ. Перегоняя далѣе полученный продуктъ перегонки съ известью и собирая выше 100°, они не могли получить дестиллята съ опредѣленною точкою кипѣнія. Термометръ все время поднимался до 200°. То, что перегналось около 140°, они обработали бромомъ и получили кристаллическое соединеніе, названное ими бромциннамоломъ, потому что они не замѣтили образованія полимера стирола, при перегонкѣ. Они перегоняли также коричную кислоту съ баритомъ и получили продуктъ, запахомъ похожій на стиролъ. Съ бромомъ онъ давалъ кристаллическій продуктъ. Анализовъ,

[1]) Lehrbuch. 4 Aufl. Bd. 1 S. 179.
[2]) Annal. Ch. Pharmac. XXXVIII, 96.
[3]) Annal. Ch. Pharm. LIII, 322.

за неимѣніемъ достаточнаго количества вещества, они сдѣлать не могли. Сравнительные опыты, сдѣланные ими для полученія полимернаго видоизмѣненія стирола, дали отрицательные результаты; тѣмъ не менѣе они полагаютъ, что тѣло это тождественно со стироломъ, такъ какъ въ образованіи послѣдняго въ стираксѣ, по ихъ мнѣнію, должна принимать участіе коричная кислота. Hempel[1]) подвергалъ перегонкѣ коричнокислую мѣдь, высушенную при 100° Ц. Разложеніе соли начинается уже при 150°. При 180° возгонялась вмѣстѣ съ масломъ коричная кислота. Около 250° масса въ ретортѣ обратилась въ жидкость. Во все время операціи, которая продолжалась до тѣхъ поръ, пока остатокъ въ ретортѣ сдѣлался сухимъ, перегонялось масло. Масло, которое онъ анализировалъ, имѣло всѣ свойства стирола. При нагрѣваніи оно легко давало метастиролъ. Образованіе полимера замѣчено имъ даже при 100° (?) При перегонкѣ кислоты съ известью не получилъ стирола. Howard [2]) при перегонкѣ кислоты съ известью или баритомъ получилъ главнымъ образомъ бензолъ и очень мало стирола.

Изъ этихъ изслѣдованій видно во первыхъ то, что превращеніе коричной кислоты совершается далеко не такою чистою реакціею, какъ это имѣетъ мѣсто, напримѣръ, при бензойной кислотѣ; и во вторыхъ главнымъ продуктомъ реакціи является бензолъ. Только Gerhardt и Cahours получили при перегонкѣ съ баритомъ циннамолъ съ постоянною точкою кипѣнія. Blyth и Hofmann, Мичерлихъ, Howard получили главнымъ образомъ бензолъ. Hempel же совсѣмъ не получилъ стирола при перегонкѣ кислоты съ известью. Въ способности полимеризаціи циннамола также существуютъ противорѣчащія показанія. Gerhardt и Cahours, напримѣръ, даже опредѣлили плотность пара циннамола, который они получали. Blyth и Hofmann запаивали въ трубки циннамолы сухой перегонки коричной кислоты съ известью, съ баритомъ и стиролъ стираксы; но не замѣтили въ

[1]) Annal. Chem. Pharm. LIX, 316.
[2]) Jahresber. f. Chemie. 1860, 303, 304.

двухъ первыхъ образованія полимера при нагрѣваніи до 200°. Hetpel же при перегонкѣ циннамола съ парами воды замѣтилъ образованіе полимера уже при 100°. Berthelot также говоритъ, что стиролъ сухой перегонки обладаетъ способностью давать полимеры, но она выражена въ немъ въ меньшей степени. Я приведу теперь результаты, которые получены мною при сухой перегонкѣ коричной кислоты съ известью. Прежде всего я укажу на то, что при этой реакціи во все время отдѣлялся газъ. Такого большаго количества угольной кислоты допустить во всякомъ случаѣ было нельзя, такъ какъ она должна была бы поглощаться известью, если и не вся, то большая часть ея. Это обстоятельство побудило меня собирать отдѣляющійся газъ въ газометръ. Онъ всѣми принимался за углекислоту, хотя никто не собиралъ и не изучалъ его свойствъ. Въ началѣ операціи выдѣлялся воздухъ, наполнявшій приборъ, затѣмъ я замѣтилъ, что выдѣляющійся газъ при поднесеніи къ нему горящаго тѣла воспламенялся подобно водороду съ маленькимъ взрывомъ, продолжая горѣть синеватымъ, едва замѣтнымъ пламенемъ. Кромѣ газа перегонялся вмѣстѣ съ водою маслообразный продуктъ желтаго цвѣта, запахомъ напоминающій бензолъ и масло горькихъ миндалей. По окончаніи перегонки я взболталъ жидкость въ пріемникѣ и замѣтилъ, что небольшая часть масла опустилась на дно сосуда. Оперируя съ небольшими количествами коричной кислоты, я получилъ небольшое количество масла, которое извлекалъ эфиромъ. Эфирную вытяжку высушилъ надъ хлористымъ кальціемъ, эфиръ отогналъ изъ водяной бани, а остатокъ подвергалъ перегонкѣ. Все количество продукта я раздѣлилъ на три фракціи: первую собиралъ между 70°—100°, вторую между 100°—170° и третью между 170°—190° Ц. Во время перегонки термометръ на нѣкоторое время останавливался около 78° до 84° и 179° до 181° Ц. Первая порція дестиллята между 70°—100° обладала запахомъ бензина. Я обработалъ ее дымящеюся азотною кислотою, въ которой она растворялась съ отдѣленіемъ тепла. Вода вы-

дѣлила изъ этого раствора маслянистую жидкость, которую я извлекъ, взбалтывая съ эфиромъ. Она имѣла запахъ горькоминдальнаго масла, съ желѣзными опилками и уксусной кислотой переходила при нагрѣваніи въ анилинъ, при чемъ запахъ миндальнаго масла мало-по-малу исчезъ. Съ бѣлильною известью я получилъ характерную реакцію на анилинъ.

Второй дестиллятъ состоялъ только изъ нѣсколькихъ капель и обладалъ также запахомъ бензина и въ то же время масла горькихъ миндалей. Съ бромомъ въ присутствіи не большаго количества HBr я не получилъ кристаллическаго соединенія, а напротивъ образовалось нѣсколько капель тяжелаго масла, которое опустилось на дно сосуда. Я не могъ познакомиться съ нимъ ближе, такъ какъ получилъ его слишкомъ мало, но во всякомъ случаѣ, масло это не было стироломъ, иначе я получилъ бы съ бромомъ кристаллическое соединеніе. Бромидъ стирола образуется такъ легко, что достаточно незначительнаго количества стирола, даже нечистаго, чтобы замѣтить его образованіе. Съ другой стороны и остатокъ въ колбѣ послѣ первоначальной перегонки весь растворялся въ эфирѣ. Это также можетъ служить доказательствомъ отсутствія стирола.

Наконецъ, третій дестиллятъ былъ больше предыдущаго, такъ что я перегонялъ его еще разъ и собиралъ только то, что переходило отъ 177° до 183°. Онъ имѣлъ запахъ горькоминдальнаго масла и при взбалтываніи съ кислымъ сѣрнистокислымъ натромъ давалъ кристаллическое соединеніе, которое образовалось, однако, медленнѣе чѣмъ съ бензойнымъ альдегидомъ. Я объясняю это тѣмъ, что, вѣроятно, мой продуктъ былъ не совсѣмъ чистъ. Углекислый натръ снова разглагалъ это соединеніе, давая снова масло съ тѣмъ же запахомъ. Способность эта давать съ сѣрнистокислыми щелочами кристаллическое соединеніе принадлежитъ альдегидамъ и кетонамъ. Я полагаю, что на основаніи этихъ признаковъ я могу считать это тѣло бензойнымъ альдегидомъ, образованіе котораго допустить

возможно, если припомнить синтетическіе способы образованія коричной кислоты. Такъ напримѣръ, она образуется изъ бензойнаго альдегида и уксусной кислоты. Если возможно такое распаденіе коричной кислоты при нагрѣваніи ея съ ѣдкою известью, то само-собою разумѣется, что при этой реакціи должна образоваться и уксусная кислота. Въ остаткѣ реторты была только углекислая известь и неразложившаяся еще коричная кислота. Что уксусная кислота при этомъ образуется, мы увидимъ скоро. Не смотря на то, что я не получилъ и слѣдовъ стирола, я не берусь отрицать его образованіе при этой реакціи, но утверждаю, однако, что если онъ и получается при этомъ, то во всякомъ случаѣ въ самыхъ небольшихъ количествахъ, и направленіе реакціи не можетъ быть выражено тѣмъ уравненіемъ, которое принимается въ настоящее время:

$$C_9 H_8 O_2 \quad CO_2 = C_8 H_8.$$

Я скажу еще нѣсколько словъ о томъ газѣ, который я собиралъ. Я уже упоминалъ о его способности горѣть синеватымъ, почти безцвѣтнымъ пламенемъ. Онъ безцвѣтенъ, не имѣетъ никакого запаху и не растворимъ въ водѣ. Съ двойнымъ объемомъ кислорода давалъ сильнѣйшій взрывъ, на подобіе смѣси водорода съ кислородомъ. Смѣшанный съ одинаковымъ объемомъ хлора при поднесеніи горящей лучины взрывалъ на подобіе смѣси водорода съ хлоромъ; наконецъ, одинъ объемъ газа съ двойнымъ объемомъ хлора также соединялся съ маленькимъ взрывомъ, выдѣляя на стѣнкахъ сосуда уголь. Газоваго анализа я не сдѣлалъ потому, что употребилъ почти весь газъ на качественныя реакціи. Реакція этого газа съ хлоромъ и другія свойства говорятъ въ пользу водородистаго метила (болотнаго газа). Наконецъ, трудно представить себѣ при этой реакціи образованіе другого газа. Очевидно, что коричная кислота распадается на бензойный альдегидъ и уксусную кислоту; первый перегоняется, а вторая

съ известью даетъ углекислоту и болотный газъ. Слѣдующее уравненіе выражаетъ эту реакцію въ двухъ стадіяхъ:

$$2\,C_9 H_8 O_2 + 2\,Ca\begin{matrix}OH\\HO\end{matrix} = 2\,C_7 H_6 O + \begin{matrix}C_2 H_3 O\\C_2 H_3 O\end{matrix}\Big\}Ca\Big\}\,O_2 + Ca\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}C_2 H_3 O\\C_2 H_3 O\end{matrix}\Big\}Ca\Big\}\,O_2 + Ca\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = 2\,CO_3 Ca + 2\,CH_4.$$

Если припомнить, что кромѣ метана и бензойнаго альдегида полученъ еще бензолъ, то очевидно, приведенное выше уравненіе не показываетъ направленія всей реакціи, поэтому я полагаю, что часть бензойнаго альдегида окисляется въ бензойную кислоту, а эта послѣдняя съ известью даетъ бензолъ и угольную кислоту.

По этой реакціи коричная кислота Суматрскихъ смолъ была бы не тождественна съ кислотою жидкой стираксы, такъ какъ она даетъ при тѣхъ же самыхъ условіяхъ $C_8 H_8$ и CO_2. Мы сейчасъ увидимъ, что работая съ кислотою стираксы при тѣхъ же самыхъ условіяхъ получаются одинаковые результаты. Я приготовилъ себѣ, какъ было выше указано, по Löwe, кислоту изъ стираксы и подвергалъ ее перегонкѣ съ известью. Коричную кислоту я смѣшивалъ, какъ и въ первомъ случаѣ, съ свѣже-погашенною известью такимъ образомъ, чтобы на одну ея часть приходились 4—5 ч. извести и затѣмъ соединялъ съ пріемникомъ, изъ котораго газъ отводился въ газометръ. Нагрѣваніе я велъ во все время операціи очень сильно [1]). Я получилъ тѣ же самые результаты съ кислотою стираксы: точно также отдѣлялся газъ, который обладалъ всѣми свойствами болотнаго газа; жидкіе продукты, повидимому, также были одинаковы. На основаніи только-что приведенныхъ фактовъ можно считать кислоту Суматрскихъ смолъ тождественною съ кислотою жидкой стираксы.

---

[1]) Температура, при которой идетъ эта реакція, весьма высока. Собирая одновременно съ жидкими продуктами и газообразные приходится жертвовать ретортами, такъ какъ давленія столба воды газометра достаточно для того, чтобы вздувалась реторта. Я обмазывалъ ихъ каолиномъ, но и эта предосторожность не помогала. Лучше всего для этой цѣли употребить желѣзную реторту. Къ сожалѣнію въ нашей лабораторіи не было таковой.

Мнѣ осталось сказать еще нѣсколько словъ о кислотѣ смолы D.

Кислоту я получилъ изъ остатковъ послѣ перегонки стирола, точно такъ-же какъ изъ смолы C. Мы уже видѣли, при описаніи свойствъ смолы D, что въ ней заключается смѣсь бензойной и коричной кислотъ. Для отдѣленія коричной кислоты я воспользовался нерастворимостью кадміевой соли. Корично-кислый кадмій разложилъ сѣрной кислотой при кипяченіи. По охлажденіи выдѣлилась коричная кислота въ кристаллическомъ видѣ. Она плавилась при 133° Ц. Я долженъ прибавить, что свободной, чистой кислоты я получилъ не много. Все количество ея я подвергнулъ перегонкѣ съ избыткомъ ѣдкой извести, и получилъ при этомъ всѣ тѣ же продукты, какъ и при кислотѣ смолы C. Описывая ихъ, я долженъ былъ-бы повторить сказанное о кислотѣ смолы C.

Я разсчитываю повторить эту работу, занявшись, главнымъ образомъ, изученіемъ продуктовъ сухой перегонки коричной кислоты съ известью, баритомъ, мѣдною солью, наконецъ, продукты, образующіеся при пропусканіи паровъ коричной кислоты черезъ раскаленную трубку, наполненную кусочками стекла. Въ заключеніе я считаю долгомъ упомянуть о томъ, что за неимѣніемъ медицинскаго факультета при Новороссійскомъ Университетѣ я не могъ достать нѣкоторыхъ журналовъ и принужденъ былъ ограничиться тѣми, которые имѣются по чистой химіи.

Выдано из Запасных фондов БАН СССР