

Л.А. Чугаев

**Исследования в области
терпенов и камфоры**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Л11

Л11 **Л.А. Чугаев**
Исследования в области терпенов и камфоры / Л.А. Чугаев – М.: Книга
по Требованию, 2014. – 338 с.

ISBN 978-5-458-58411-1

ISBN 978-5-458-58411-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2014

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2014

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

Въ самомъ дѣлѣ, изъ всѣхъ почти безконечно разнообразныхъ соединений, изученіе которыхъ составляетъ предметъ органической химіи, безъ сомнѣнія самый глубокий интересъ представляютъ соединения циклическія, въ особенности послѣ того, какъ, благодаря блестящему обобщенію Байера ¹⁾, мы имѣемъ основаніе относить къ нимъ и весь обширный классъ ненасыщенныхъ соединений, содержащихъ «кратныя связи» (этиленовыя и ацетиленовыя) между углеродными атомами. Нельзя не согласиться съ мнѣніемъ Байера, что никакая другая особенность органическихъ соединений не можетъ въ большей степени служить указателемъ пространственнаго расположенія атомовъ внутри химической частицы, какъ именно способность, присущая атомамъ химическихъ элементовъ, и особенно углерода, образовывать замкнутыя кольца.

Съ другой стороны именно циклическая связь сильнѣе чѣмъ какая-либо другая черта конституціи, влияетъ и на физическія свойства, и на химическую природу вещества. Такъ она оказываетъ рѣзкое вліяніе на удѣльный вѣсъ, и слѣдовательно на молекулярный объемъ его (кажущійся объемъ частицы) соединения, на скорость прохожденія черезъ него свѣтовыхъ и электрическихъ волнъ (коэффициентъ преломленія и діэлектрическая константа), а затѣмъ и на истинный объемъ частицы, далѣе на величину магнитнаго вращенія плоскости поляризаціи, на способность къ избирательному поглощенію лучей свѣта, на степень устойчивости химическихъ соединений, на ихъ электрохимическую природу и способность вступать въ соединеніе съ другими тѣлами, на появленіе своеобразныхъ формъ (геометрической) изомеріи и пр. и пр. Во всѣхъ этихъ особенностяхъ циклической связи больше всего обращаетъ на себя вниманіе то обстоятельство, что столь разнообразныя свойства и признаки проявляются въ соединеніяхъ, построенныхъ изъ однихъ и тѣхъ же элементовъ, нерѣдко въ одинаковыхъ стехиометрическихъ отношеніяхъ. Можно сказать, что основной принципъ изомеріи (различіе въ свойствахъ при одинаковомъ матеріалѣ) получаетъ здѣсь особенно яркое и многостороннее выраженіе. Специально относительно гидроароматическихъ и вообще полиметиленовыхъ соединений къ сказанному слѣдуетъ еще добавитъ, что вещества, относяціяся къ этой послѣдней категоріи, представляютъ несомнѣнный интересъ еще и потому, что изученіе ихъ особенно подчеркиваетъ и отдѣняетъ своеобразный, такъ называемый ароматичный характеръ дериватовъ бензола и его аналоговъ. Благодаря классическимъ изслѣдованіямъ Байера ¹⁾, мы знаемъ, что тотъ загадочный способъ комбинацій атомовъ,

¹⁾ Berl. Ber. 18, 2278 (1885).

который мы имѣемъ въ ароматическихъ соединеніяхъ, сразу терается при частичномъ даже гидрированіи ихъ и переходѣ къ полиметиленовому типу. Сопоставленіе полиметленовыхъ соединеній съ ароматическими и ихъ взаимные переходы скорѣе всего могутъ привести насъ къ разгадкѣ бензольной проблемы. Какъ извѣстно, многое въ этомъ отношеніи уже сдѣлано; остальное составитъ предметъ будущихъ изслѣдованій.

Но не въ одномъ только чисто химическомъ отношеніи терпены и ихъ производныя представляютъ глубокий научный интересъ. Мы имѣемъ здѣсь дѣло съ соединеніями, встрѣчающимися въ природѣ, и при томъ не только въ мертвой, минеральной (въ видѣ нефти), но и въ живой, организованной. Между тѣмъ до послѣдняго времени вещества эти оставались такъ сказать пасынками физиологіи.

При какихъ условіяхъ, въ результатъ какихъ превращеній появляются эфирныя масла, какую роль они играютъ въ экономіи природы, все это вопросы, остающіеся открытыми. Среди физиологовъ наиболѣе распространенъ взглядъ, согласно которому эфирныя масла являются негодными для организма отбросами, остатками отъ процесса обмена веществъ, подобно мочевины и гиппуровой кислотѣ мочи или индольнымъ производнымъ фокальных маселъ и пр.

Противъ такого взгляда до извѣстной степени говорятъ однако недавнія наблюденія Шарабо ¹⁾, которые показали, что составъ эфирныхъ маселъ рѣзко мѣняется по мѣрѣ того, какъ растеніе проходитъ различные фазы вегетаціоннаго періода и что накопленіе ихъ совпадаетъ во времени съ наиболѣе интенсивной ассимиляціонной дѣятельностью растительнаго организма.

Чрезвычайно интересныя данныя были получены также при изученіи процесса этерификаціи терпеновыхъ алкоголей въ организмѣ пахучихъ растеній (мяты, артемизии и пр.). Оказалось что процессъ этотъ въ живомъ растеніи протекаетъ несравненно интенсивнѣе (съ большей скоростью) нежели въ организмѣ при той же температурѣ. Очевидно въ растеніи имѣется особый стимулъ, благоприятствующій этерификаціи, какой то каталитическій агентъ, по всей вѣроятности принадлежащій къ разряду энзимовъ. Если это дѣйствительно ферментъ, приближающійся по своему характеру къ липазамъ, недавно открытымъ Ганріо ²⁾,

¹⁾ Bulletin scientifique et industriel de la maison Roure-Bertraud fils de Grasse 1900—1908. Bul. soc. chim. [3] 21, 1089; 23, 163, 466, 474, 922; 25, 269, 884, 955. Annales de chimie et de physique [7] 21, 207. Comptes Rendus. 130, 267, 518, 923; 132, 159.

²⁾ Comptes Rendus 123, 753; 124, 235, 778; 132, 146, 212. Archives de physiologie за 1898 г. p. 797. Comptes Rend. de Soc. de biologie за 1900 и 1901 годъ. Особенно

то имѣть ничего невѣроятнаго въ предположеніи, что онъ проявляетъ синтетическую дѣятельность ¹⁾, на подобіе мальтазы, для которой обратимый характеръ гидролиза доказанъ блестящими изслѣдованіями Крофта Гилли и Эммерлинга ²⁾. Интересно отмѣтить еще, что, по опытамъ Шарабо, этерификаціи въ растительномъ организмѣ находятся въ какой-то до сихъ поръ еще не выясненной связи съ функціей хлорофилла. Можно думать, что въ хлорофильномъ зернѣ происходитъ самое образованіе фермента. Съ другой стороны процессъ этерификаціи идетъ параллельно интенсивности потери воды растеніемъ. При наличности только что приведенныхъ фактовъ, естественно является сомнѣніе, въ томъ чтобы терпеновыя соединенія дѣйствительно были только негодными отбросами, пассивными продуктами обмѣна веществъ. Можно думать (если я не ошибаюсь такое предположеніе и было высказано примѣнительно къ нѣкоторымъ случаямъ), что извѣстные эфирныя масла въ растительномъ организмѣ играютъ роль защитительнаго приспособленія, между тѣмъ какъ другія служатъ средствомъ для привлеченія насѣкомыхъ. А можетъ быть въ нѣкоторыхъ случаяхъ имъ принадлежитъ и болѣе существенная роль въ біохимическихъ процессахъ, происходящихъ въ живой протоплазмѣ. Такъ напр. естественно приходитъ въ голову мысль, не утилизируетъ ли какимъ-либо образомъ растительный организмъ замѣчательной способности, присущей многимъ терпенамъ и ихъ дериватамъ, самоокисляться на воздухѣ и, вѣроятно черезъ посредство промежуточныхъ соединеній имѣющихъ, по Энглеру, характеръ перекисей, переводить кислородъ въ активное состояніе.

Какъ бы въ подтвержденіе этой мысли дѣйствительно Шарабо удалось подмѣтить, что по мѣрѣ развитія и созрѣванія растенія, происходитъ повышеніе въ немъ относительнаго количества кислорода, содержащихся составныхъ частей въ ущербъ углеводородамъ.

Всѣ только что намѣченные и многіе другіе тѣсно связанные съ ними вопросы, составляютъ безъ сомнѣнія предметъ будущихъ изслѣдованій, высокій научный интересъ которыхъ является очевиднымъ.

Замѣчательно, что образованіе соединеній, находящихся въ род-

сильно дѣйствующіе лимонитическіе дымки были найдены за послѣднее время Гринномъ, Кохштейномъ и др. въ маслянистыхъ стѣнахъ, напр. риппуса и пр. *Berl. Ber.* 35, 3968.

¹⁾ Ср. *Kastle & Loevenhart Am. Ch. J.* 24, 491. Эти изслѣдователи констатировали, что съ помощью липазы изъ поджелудочной железы можно осуществить синтезъ бутирново-этильнаго эфира въ условіяхъ, въ которыхъ безъ прибавки фермента замѣтной этерификаціи не происходитъ.

²⁾ *Croft Hill. Journ. of the Chem. Soc.* 73, 634 (1898). *Emmerling. Berl. Ber.* 34, 8810.

ственныхъ отношеній съ терпенами, наблюдается и въ животномъ мірѣ. Изъ такихъ соединеній на первомъ планѣ слѣдуетъ поставить группу холестериновъ, непредѣльныхъ алкогелей, отвѣчающихъ формулѣ $C_{27}H_{45}OH$.

Вещества эти распространены не только въ животномъ царствѣ, но и во многихъ растеніяхъ.

Родство холестерина съ терпеновой группой было отмѣчено уже давно. Ближе всего холестеринъ подходит къ политерпенамъ и къ родственнымъ съ ними смоламъ. Въ животной физиологіи, (какъ и въ растительной) общепринятымъ можно считать взглядъ на холестеринъ, какъ на негодный для дальнѣйшей переработки трудно окисляемый продуктъ обмена веществъ. Едва ли однако и здѣсь такая точка зрѣнія является достаточно обоснованной.

Напомнимъ по этому поводу, что около двухъ лѣтъ тому назадъ Овертонъ ¹⁾ и Мейеръ независимо другъ отъ друга пришли къ заключенію, что жироподобныя вещества (липоиды), къ числу которыхъ относятся и холестеринъ, играютъ существенную роль въ живой протоплазмѣ, вѣроятно являясь однимъ изъ моментовъ, опредѣляющихъ ея физическое состояніе и структуру. По крайней мѣрѣ, всѣ вещества, легко растворимыя въ липоидахъ и трудно растворимыя въ водѣ, вызываютъ рѣзкое нарушеніе нормальной жизни протоплазмы, обуславливая въ первой фазѣ своего дѣйствія наркозъ, а во второй — смерть организма. Нужно думать, что при этомъ липоиды, содержащіяся въ протоплазмѣ, поглощая наркотическія вещества, разбухаютъ, вообще мѣняютъ свою консистенцію — и потому нормальная биологическая функція ихъ становится невозможной.

Но холестерины, повидимому, не исчерпываются терпеноподобныя соединенія, принадлежащія, къ животному міру.

Для примѣра напомнимъ, что мускусъ, вещество, обладающее наиболѣе интенсивнымъ запахомъ изъ всѣхъ ароматическихъ соединеній, какъ извѣстно, является продуктомъ животнаго происхожденія.

Природа его еще совершенно неизвѣстна, но есть основанія думать, что и онъ также относится къ терпеновому ряду.

Для химика-біолога на первомъ планѣ, конечно, стоитъ вопросъ о происхожденіи терпеновъ и терпеноподобныхъ соединеній въ организмахъ ²⁾.

¹⁾ Overton. Studien über Narkose. 1901. II. Meyer. Arch. für exp. Pathol. XLII, 109.

²⁾ Недавно мнѣ самому пришлось наблюдать, что холестерину свойственнымъ является реакция терпеновыхъ производныхъ (ср. Русскій Архивъ Патологіи за 1900 годъ).

Если бы даже оправдался взгляд на эти соединения, какъ на годовные экскременты, все же ихъ природа въ связи съ происхожденіемъ, могла бы во многомъ способствовать уясненію реакцій, выходящихъ мѣсто въ живомъ организмѣ.

Это богатое, пока еще почти совсѣмъ неразработанное поле, также ожидаетъ будущихъ изслѣдованій.

Мнѣ кажется, что сказаннаго совершенно достаточно, чтобы оправдать тотъ всеобщій интересъ, который пробудился (особенно за послѣднее десятилѣтіе) къ химіи терпеновъ и родственныхъ имъ соединений.

До недавняго времени изученіе группы терпеновъ и вообще циклическихъ тѣлъ представляло однако весьма большія, почти непреодолимые трудности.

Дѣло въ томъ, что вещества, принадлежащія къ этой категоріи, нерѣдко отличаются крайне малой устойчивостью. Многія изъ нихъ очень легко полимеризуются и еще легче подвергаются процессамъ изомеризаціи или молекулярной перегруппировки. Высокая температура и еще въ болѣе высокой степени употребленіе сильно дѣйствующихъ реагентовъ кислаго характера, еще до сихъ поръ обычно примѣняющееся при изученіи этихъ веществъ, даютъ наиболѣе интенсивныя и въ тоже время самыя неожиданныя измѣненія.

Прежнихъ изслѣдователей пользованіе такими пріемами направило въ значительной степени по ложному пути.

Рядъ переходовъ, отъ терпеновъ и камфоры къ производнымъ бензола былъ истолкованъ Кекуле и другими авторами, какъ свидѣтельство въ пользу ароматическаго или вѣрнѣе гидроароматическаго характера терпеновыхъ соединений. Эта мысль правда, оказалась вѣрной, но далеко не для всѣхъ терпеновъ. Съ другой стороны, проувеличенное значеніе перехода терпеновъ въ дериваты цимолы и пр. надолго затормозило разъясненіе вопроса о положеніи двойныхъ связей даже въ тѣхъ изъ этихъ углеводородовъ и ихъ производныхъ, которые дѣйствительно представляютъ изъ себя частично гидрогенизированные гомологи бензола.

Къ этому періоду исторіи терпеноваго вопроса относятся выдающіяся изслѣдованія Флавицкаго, Тильдена и первыя работы Валла-

¹⁾ Вопросъ о локализациі терпеновыхъ соединений, и особенно родственныхъ съ ними смолъ, въ растеніяхъ подробно разобранъ въ сочиненіи Чирха (A. Tschirch): Die Harze und die Harzbehälter. Leipzig. 1900.

ха ¹⁾, много способствовавшая выясненію основныхъ соотношеній между главными представителями терпенового ряда. Въ частности, изслѣдованія Валлаха привели къ индивидуализаціи и характеристикѣ большей части извѣстныхъ въ настоящее время терпеновъ. Работы этихъ ученыхъ, расчистившія путь для дальнѣйшихъ изслѣдованій, имѣли безспорно важное значеніе. Но при всемъ томъ, они носятъ на себѣ чисто подготовительный характеръ, и только въ самое послѣднее время трудный вопросъ о конституціи терпеновъ удалось поставить на прочную почву. Крупнымъ успѣхомъ, достигнутымъ въ этомъ направленіи, мы обязаны въ значительной степени, появленію двухъ новыхъ весьма плодотворныхъ методовъ изслѣдованій—одного физическаго, основаннаго на изученіи рефракціи, (Кононниковъ ²⁾, Брюль ³⁾), другого химическаго, введеннаго въ науку Вагнеромъ ⁴⁾ и основаннаго на употребленіи марганцовокислаго кали для окисленія терпеновъ и ихъ производныхъ.

Оба эти способа выгодно отличаются отъ большей части прежде употреблявшихся приемовъ въ томъ отношеніи, что примѣненіе ихъ не влечетъ за собой глубокихъ нарушеній въ структурѣ изучаемыхъ соединений. Для рефрактометрическаго способа это конечно не требуетъ дальнѣйшихъ поясненій. Что касается до метода Вагнера, то главное его достоинство заключается въ томъ, что реакція протекаетъ здѣсь на холоду и въ нейтральной или слабощелочной средѣ. Этимъ въ большинствѣ случаевъ устраняется возможность изомеризаціи. Правила, существующія и здѣсь исключенія, но они вообще говоря, рѣдки и допускаютъ сравнительно болѣе легкій контроль.

Оба метода: рефрактометрическій и методъ Вагнера прежде всего позволяютъ осуществитъ рѣшеніе основного вопроса терпеновой химіи: опредѣлить число двойныхъ связей, а слѣдовательно и число цикловъ, содержащихся въ каждомъ данномъ терпенѣ или терпеновомъ производномъ. Въ этомъ отношеніи они являются весьма желательнымъ до-

¹⁾ Работы Ф. М. Флавицкаго по терпенамъ большей частью изложены въ его докторской диссертации: О нѣкоторыхъ свойствахъ терпеновъ. Казань, 1880 г. Сюда же работы Тильдена и Валлаха (до 1896 года) можно найти въ книгѣ Reusler's: Die Terpene. Braunschweig, 1896.

²⁾ И. И. Кононниковъ. О свѣтопреломляющей способности химическихъ соединений. Казань, 1884 г.

³⁾ Bruhl, Ann. d. Chemie 200, 139 (1880), Zeitschrift für physikalische Chemie 7, 180 (1891). Сводка ср. главу о рефракции (Rimbach) въ Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie I Band, dritte Abt. 1898.

⁴⁾ F. Wagner: Къ реакціи окисленія непредѣльныхъ углеводистыхъ соединений. Варшава, 1888.

полненіемъ извѣстнаго метода бромированія и нѣкоторыхъ другихъ аналогичныхъ реакцій нерѣдко дающихъ мало убѣдительные результаты.

Вмѣстѣ съ введеніемъ этихъ новыхъ методовъ возникло и было прочно обосновано представленіе о бициклическомъ характерѣ пѣкоторыхъ терпеновъ. Пиненъ и Камфенъ не замедлили стать въ ряды этого въ высокой степени замѣчательнаго класса кольчатыхъ соединений. Къ нимъ въ послѣдствіи присоединились три новыхъ представителя: фенхенъ, борниленъ и туйонъ. Были также открыты бициклическія тѣла другихъ функцій: кетоны, алкоголи и пр.

Съ другой стороны, работы Тимана и Землера познакомили насъ съ терпенами совершенно своеобразнаго ациклическаго типа, существованіе которыхъ, въ виду ихъ необычной способности къ переходамъ въ терпены циклическіе, едва ли могло бы быть открыто безъ помощи новыхъ специальныхъ методовъ изслѣдованія.

Въ частности методъ Вагнера оказался особенно плодотворнымъ еще и потому, что онъ позволяетъ осуществлять постепенную *деградацию* (Abbau) терпеновой частицы, — опять-таки въ отсутствіи вторичныхъ переходовъ аномальнаго характера. Въ качествѣ продуктовъ реакціи почти всегда фигурируютъ кислоты. Отдѣляя ихъ другъ отъ друга и подвергая детальному изученію, можно выяснитъ дальнѣйшія подробности въ структурѣ даннаго терпена.

Методъ окисленія перманганатомъ существенно подвинулъ впередъ выясненіе природы соединений ряда пинена и лимонена, отчасти и камфоры ¹⁾ и въ этомъ безспорно его крупная заслуга.

Целью однако сказать, чтобы и этотъ методъ дѣлалъ возможнымъ исчерпывающее рѣшеніе терпеноваго вопроса ²⁾.

Съ одной стороны, окисленіе хамелеономъ, все-таки не всегда свободно отъ процессовъ изомеризаціи. Съ другой — и это обстоятельство является еще болѣе существеннымъ, — реакція Вагнера приводитъ обыкновенно не къ одному какому-либо опредѣленному продукту, а почти всегда къ пестрой смѣси веществъ, — и нужно потратить много труда и кропотливой работы, чтобы въ нихъ разобраться, въ особенности когда дѣло идетъ о кислыхъ продуктахъ реакціи.

¹⁾ Журн. Русск. Физ. Хим. Общества. 26, 327. (1894) 20, 56 и 484. (1896) Berl. Ber. 33, 2121 (1900).

²⁾ Подчеркивая значеніе рефрактометрическаго метода и рѣзкая Вагнера въ работѣ терпеноваго вопроса, я вовсе не хочу умалять значеніе другихъ методовъ изслѣдованія, применявшихся въ этой же области. Я хочу только сказать, что эти послѣдніе сами по себѣ не были въ состояніи, говоря словами Г. К. Вагнера, „развязать узелъ терпеноваго вопроса“.

Еще болѣе важнымъ недостаткомъ реакціи Вагнера является то обстоятельство, что она лишь отчасти позволяетъ осуществлять методическую деградацию терпеновъ. Только что было указано, что одновременно съ нейтральными продуктами (гликолами, кетоспиртами) всегда образуются кислоты. Но при этомъ обыкновенно сразу получаются вещества, отвѣчающія различнымъ стадіямъ окисленія, причемъ дальнѣйшее окисленіе первыхъ продуктовъ реакціи идетъ *нѣсколькими существенно различными* путями. Все это конечно въ свою очередь затрудняетъ ползорованіе результатами окисленія для вывода конституціи исходнаго вещества.

Конечно, указанные недостатки всецѣло вкупаются большими заслугами метода Вагнера и нисколько не умаляютъ того выдающагося значенія, которое онъ имѣлъ въ исторіи терпеноваго вопроса.

Я думаю только, что методика деградации терпеновъ и ихъ производныхъ не сказала еще своего послѣдняго слова и что прогрессъ въ этой области возможенъ.

Еще въ гораздо болѣе степени сказанное относится къ другимъ превращеніямъ терпеновыхъ соединений. Укажемъ для примѣра, что до сихъ поръ еще не выработано рациональнаго метода гидратации терпеновъ и непредѣльных терпеновыхъ алкоголей, — конечно я разумѣю методъ, не влекущій за собой изомеризаціи. Неизвѣстны также приемы, которые бы позволяли въ гладкой реакціи замѣщать группу NH_2 гидроксилью или карбонилью, удалять элементы CO_2 изъ карбоновыхъ кислотъ и пр. и пр.

Какъ извѣстно, недостатокъ въ этихъ и во многихъ другихъ аналогичныхъ методахъ превращеній самымъ ощутительнымъ образомъ даетъ себя чувствовать при разработкѣ любой группы терпеновыхъ соединений. Новыя изслѣдованія въ указанномъ направленіи стоятъ поэтому на первой очереди.

Существеннымъ затрудненіемъ при изученіи терпеновыхъ соединений является далѣе то обстоятельство, что при своеобразной конституціи ихъ, обычные приемы синтеза къ полученію ихъ такъ же мало приложимы, какъ и методы аналитическіе, и лишь въ самое послѣднее время наука начинаетъ обогащаться методами ¹⁾, пригодными для ука-

¹⁾ Эти методы, равно какъ и главнѣйшіе результаты, достигнутые съ ихъ помощью, сопоставлены въ недавнемъ сообщеніи Церкана младшаго нѣмецкому химическому обществу въ Берлинѣ. (Berl. Ber. 35, 2091). Въ матеріалу, заключающемся въ этомъ сообщеніи, слѣдуетъ еще добавить многочисленные случаи приложенія метода Шпріа-Вискингуса, сдѣланнаго въ послѣднее время проф. Н. Д. Зелинскимъ и его учениками и даваемаго возможность синтезировать рядъ естественныхъ нефтяныхъ углеводородовъ. Кроме того нельзя

занной дѣли. Впрочемъ и теперь число такихъ методовъ еще невелико и большая часть ихъ имѣетъ лишь весьма ограниченную область примѣненія.

Въ настоящей работѣ сдѣлана попытка пополнить одинъ изъ существенныхъ методологическихъ пробѣловъ терпеновой химіи введеніемъ новаго метода для полученія непредѣльныхъ углеводовъ¹⁾ (изъ ксантогеновыхъ эфировъ) и приложеніемъ его къ рѣшенію нѣкоторыхъ задачъ и вопросовъ, имѣющихъ отношеніе къ области терпеновъ.

Ближайшимъ результатомъ примѣненія этого метода явилось открытіе новаго типа бициклическихъ терпеновъ съ точкой кипѣнія около 150°. Къ этому типу слѣдуетъ отнести три новыхъ терпена: туйентъ, борпиленъ и фенхентъ (послѣдній описанъ пока только въ предварительномъ сообщеніи).

Недавно Зейлоръ изъ *Oleum Salviae* выдѣлилъ углеводородъ $C_{10}H_{16}$, очевидно примыкающій къ той же группѣ и получившій названіе салывена²⁾. Не останавливаясь на ближайшихъ подробностяхъ, относящихся до вновь полученныхъ мною терпеновыхъ углеводовъ, ограничусь только указаніемъ на то, что сверхъ уже упомянутыхъ соединений съ помощью ксантогеноваго метода мнѣ удалось получить еще высокодѣятельный ментенъ, отвѣчающій *l* ментолу, изомерный съ нимъ углеводородъ туйоповаго ряда — туйаментенъ и структурный изомеръ лимонена — изолимоненъ. Попутно я имѣлъ случай получить и подвергнуть ближайшему изученію нѣсколько новыхъ соединений, частью имѣющихъ отношеніе къ вышеупомянутымъ углеводородамъ, частью принадлежащихъ къ ксантогеновому ряду и представляющихъ извѣстное самостоятельное значеніе. Между прочимъ мною описанъ новый классъ соединений, получившій названіе *имидоксантидовъ* и интересный въ томъ отношеніи, что представители его являются веществами ярко окрашенными въ различные оттѣнки краснаго цвѣта. Изученіе многихъ соединений, описанныхъ въ этой работѣ, далеко еще не закончено и составляетъ предметъ ихъ дальнѣйшихъ изслѣдованій.

Въ моемъ трудѣ мнѣ пришлось касаться различныхъ группъ терпеновыхъ соединений, примѣняя къ ихъ обработкѣ ксантогеновый ме-

не указать на остроумный методъ, недавно открытый также Н. Д. Зелинскимъ (совмѣстно съ Мозеромъ), основанный на употребленіи магній—органическихъ соединений и позволяющій получать диалектические спирты изъ ацето-алкоголей съ открытой дѣлю (Berl. Ber. 35 Heft. 14).

¹⁾ Въ I и отчасти въ IV главѣ настоящаго сочиненія разобраны тѣ причины, по которымъ существующіе методы полученія непредѣльныхъ углеводовъ не удовлетворяютъ своему назначенію въ примѣненіи къ терпеновому ряду.

²⁾ Berl. Ber. 35, 550 (1902).

тодь. Но необходимости пришлось дѣлать экскурсіи въ соответствующую литературу.

При этомъ я однако не имѣлъ претензіи придать каждой главѣ характеръ законченной монографіи по данному отдѣлу и потому въ литературныхъ ссылкахъ ограничивался по большей части только такими данными, которые имѣли прямое отношеніе къ разбираемому вопросу. Особенное вниманіе было обращено на тѣ факты, которые могутъ способствовать выясненію конституціи соответственныхъ соединений.

Нѣсколько подробнѣе приведена литература о ментенахъ различнаго происхожденія, ибо предметъ этотъ интересовалъ меня съ фактической стороны. Въ главѣ о производныхъ камфоры я старался дать очеркъ главнѣйшихъ экспериментальныхъ изслѣдованій, проливающихъ свѣтъ на трудный и по мнѣнію многихъ авторовъ до сихъ поръ еще далеко не вполне разрѣшенный вопросъ о конституціи этого вещества.

Большое вниманіе уделено мною изученію физическихъ константъ тѣхъ соединений, съ которыми мнѣ приходилось имѣть дѣло, ибо по моему убѣжденію, физическія свойства химическихъ индивидуумовъ болѣе, нежели какія либо другія, могутъ служить для ихъ характеристики, а особенно при наличности такихъ тонкихъ типовъ изомеріи и при той необычайной лабильности, которою отличаются дериваты терпеновъ. Не входя въ описаніе деталей примѣнявшихся физическихъ методовъ, которые я считаю общеизвѣстными ¹⁾, а ограничусь только слѣдующими замѣчаніями: удѣльный вѣсъ измѣрялся исключительно при помощи пикнометра Шпренгеля, причемъ въ качествѣ ванны для достиженія постоянной температуры употреблялся термостатъ Оствальда. Коэффициентъ рефракціи опредѣлялся при помощи рефрактометра Пульфриха работы Вольца въ Боннѣ. Наконецъ вращеніе плоскости поляризаціи дѣйтельныхъ веществъ опредѣлялось при помощи аппарата Лорана съ тремя полями работы Шмидта и Гюггиса, позволяющаго отсчитывать углы съ точностью до одной минуты.

Какъ рефрактометрическія, такъ и поляриметрическія опредѣленія были произведены (за немногими исключеніями) при одной и той же температурѣ 20°, которая, въ теченіе опыта, поддерживалась при по-

* ¹⁾ Ср. *Ostwald: Hand und Hilfsbuch für physikochemische Messungen* Leipzig 1893, *G. Kraus: Physikalische Methoden der Analyse* 1893, *H. Landolt: Das optische Drehungsvermögen*. II Aufl. Braunschweig 1898. При измѣреніи вращательной способности дѣйственныхъ тѣлъ въ растворенномъ состояніи концентрація всегда опредѣлялась вѣсовымъ путемъ, а удѣльный вѣсъ раствора—съ помощью пикнометра Шпренгеля. Молекулярная рефракція вычислялась по формулѣ Лоренца (теоретическая величина—по даннымъ Коттради).