

А.Е. Чичибабин

**Исследования по вопросу о трехатомном
углероде и о строении простейших
окрашенных производных трифенилметана**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
А11

А11 **А.Е. Чичибабин**
Исследования по вопросу о трехатомном углероде и о строении простейших окрашенных производных трифенилметана / А.Е. Чичибабин – М.: Книга по Требованию, 2024. – 249 с.

ISBN 978-5-458-58412-8

ISBN 978-5-458-58412-8

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

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.

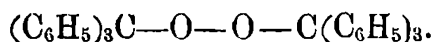
Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

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.

I. Открытіе трифенилметила и первыя изслѣдованія по вопросу о его строеніи.

Въ 1900 году молодой американскій ученый *М. Гомбергъ*, изучая дѣйствіе четыреххлористаго углерода въ присутствіи хлористаго алюминія на бензолъ, выработалъ отличный способъ полученія трифенилхлорметана ¹⁾. Это побудило его повторить съ трифенилхлорметаномъ прежніе опыты дѣйствія металловъ на трифенилбромметанъ ²⁾.

Между тѣмъ какъ результаты прежнихъ опытовъ толковались указанными авторами какъ отщепленіе бромистаго водорода, *Гомбергу* удалось получить вещество, въ которомъ онъ заподозрилъ гексафенилэтанъ ³⁾. Изслѣдованіе однако показало, что вещество это содержитъ кислородъ и представляетъ перекись радикала трифенилметила



Это вещество могло получаться и получается лишь окисленіемъ первоначальнаго продукта отнятія хлора отъ трифенилхлорметана. Таковымъ оказался углеводородъ, по составу подходящий къ гексафенилэтану $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\equiv\text{C}—\text{C}\equiv(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, но обладающій столь поразительными свойствами, что *Гомбергъ* отказался отъ мысли придать ему это строеніе, соотвѣтствующее, согласно обычнымъ представленіямъ, веществу со свойствами насыщеннаго соединенія. Поразительныя свойства этого вещества и состоятъ именно въ его крайней реактивности. Вещество быстро окисляется кислородомъ воздуха, давая вышеуказанную перекись и присоединяетъ галоиды съ образованіемъ производныхъ трифенилметана, нпр. съ іодомъ даетъ трифениліодметанъ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\equiv\text{C}—\text{I}$. *Гомбергъ* объяснилъ эту ненасыщенность полученнаго углеводорода тѣмъ, что въ этомъ случаѣ удастся изолировать вещество, содержащее трехатомный атомъ углерода, трехатомный, какъ онъ выразился, не въ такомъ смыслѣ «какъ принимается нѣкоторыми трехатомность углерода въ бензолѣ или даже въ этиленѣ, въ которыхъ трехатомны всегда два сосѣдніе атома углерода, и гдѣ ненасыщенный характеръ всегда объясняется присутствіемъ двойной связи». Въ трифенилметилѣ присутствуетъ лишь одинъ ненасыщенный атомъ углерода ⁴⁾.

¹⁾ Ber. 33. 3144. (1900).

²⁾ Elbs. Ber. 17.700. Anschütz Ann. 235. 226. Nef. Ann. 309. 169.

³⁾ Ber. 33. 3150.

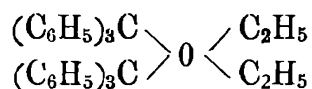
⁴⁾ l. c. Стр. 3161.

Такимъ образомъ здѣсь, по мнѣнію *Гомберга*, ненасыщенность вещества объясняется тѣмъ, что послѣ отнятія хлора отъ трифенилметилхлорида образуется «свободный радикаль» трифенилметиль $(C_6H_5)_3\equiv C$, двѣ частицы котораго здѣсь не спаиваются, какъ въ другихъ случаяхъ дѣйствія металловъ на галогидныя соединенія, въ удвоенную частицу, каковой въ данномъ случаѣ должна бы быть частица гексафенилэтана.

Поразительныя свойства «трифенилметила» вызвали сначала сомнѣнія въ точности результатовъ работы *Гомберга*. Американскій химикъ *Норрисъ*, повторивши работу *Гомберга*, пытался доказать ¹⁾, что при дѣйствіи металловъ на трифенилхорметанъ выдѣляется не только хлоръ, но и водородъ, что дало бы молекулу углеводорода съ четнымъ числомъ атомовъ водорода $(C_6H_5)_2=C=C_6H_5$. Этотъ хиноидный углеводородъ съ двухатомнымъ углероднымъ атомомъ по *Норрису* даетъ перекись при дѣйствіи не одного только кислорода воздуха, но и непремѣнно воды.

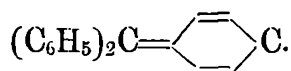
Гомбертомъ снова были повторены опыты ²⁾, при чемъ имъ была показана неправильность результатовъ *Норриса*. При дѣйствіи металловъ, напр. цинка на трифенилхорметанъ въ сухомъ бензолѣ выдѣленія водорода не наблюдается, и совершенно сухой растворъ трифенилметила реагируетъ съ кислородомъ воздуха, давая 80% теоретическаго количества перекиси.

Вскорѣ *Гомбергу* ³⁾ удалось, работая безъ доступа воздуха, получить и анализировать кристаллизационныя соединенія углеводорода съ эфиромъ $2(C_6H_5)_3C+(C_2H_5)_2O$, которому онъ придалъ строеніе



т.-е., строевіе, изображаемое формулой съ четырехатомнымъ кислородомъ, и съ уксуснымъ эфиромъ $2(C_6H_5)_3C+CH_3CO_2C_2H_5$, а также перекристаллизацией изъ ацетона или муравьино-этиловаго эфира и самый углеводородъ съ т. пл. $125^\circ-128^\circ$. Первое опредѣленіе молекулярнаго вѣса криоскопическимъ методомъ въ нафталиновомъ растворѣ, дало цифры, лежащія посрединѣ между формулой трифенилметила (мол. вѣс. 243) и удвоенной формулой, а именно, два опредѣленія дали $M=330$ и 372 .

Уже послѣ этого *Керманъ* ³⁾, обсуждая вопросъ объ окраскѣ нѣкоторыхъ растворовъ галогидныхъ соединеній трифенилметана, высказался въ пользу хиноидной формулы «трифенилметила» съ двухатомнымъ углеродомъ, защищаемой *Норрисомъ*, на возможность которой въ первой статьѣ о трифенилметилѣ указалъ самъ *Гомбертъ*, т.-е. формулы.



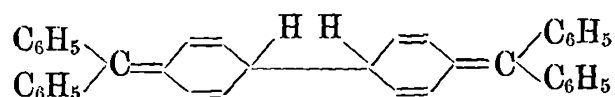
¹⁾ Amer. ch. journ. 25.14 (1901).

²⁾ Ber. 34. 2726 (1901).

³⁾ Ber. 34. 3815 (1901).

Позднѣе *Норрисъ* и *Кулверъ*, повторивъ еще разъ опыты дѣйствія **металловъ** на трифенилхлорметанъ ¹⁾, продолжали утверждать, что при реакціи **пяти** съ трифенилхлорметаномъ въ реакціи участвуетъ не только хлоръ, но и водородъ ²⁾.

Однако *Гомбергъ* уже на основаніи вышеизложенныхъ результатовъ могъ по справедливости считать составъ углеводорода окончательно установленнымъ ³⁾. Наоборотъ, молекулярный вѣсъ вещества оставался сомнительнымъ, и это дало возможность *Гейтшелю* ⁴⁾ выставить для этого соединенія формулу съ удвоеннымъ противъ формулы трифенилметила молекулярнымъ вѣсомъ, и именно формулу съ двумя хиноидными группировками



Основанія для такой формулы *Гейтшель* приводитъ слѣдующія: «Эта формула содержитъ два хиноидныхъ ядра, соединенныхъ между собой такимъ образомъ, что связаны атомы, находящіеся въ пара-положеніи. Слѣдствіемъ такой группировки атомовъ должна явиться прежде всего малая устойчивость. Такимъ образомъ объяснялась бы легко способность трифенилметила къ присоединеніямъ, нпр., присоединеніе уже на холоду хлора или іода съ переходомъ къ трифенилхлорметану и трифенилйодметану, а также образованіе перекиси. Въ первомъ случаѣ, нпр., хлоръ присоединялся бы къ метанному углеродному атому, соединенному посредствомъ двойной связи, при чемъ при исчезаніи двойной связи получается снова бензольное ядро, и молекула распадается на двѣ половины». По мнѣнію *Гейтшеля*, формула легко объясняетъ также и окраску растворовъ углеводорода.

Еще раньше, а именно 16 мая 1902 г. *В. В. Марковниковъ* въ засѣданіи Отдѣленія химіи Московскаго Общества любителей естествознанія сдѣлалъ докладъ «О примѣненіи теоріи взаимнаго вліянія атомовъ къ объясненію свойствъ такъ называемаго трифенилметила», гдѣ онъ находилъ возможнымъ придать трифенилметилу строеніе гексафенилэтана



Къ сожалѣнію отъ этого доклада сохранилась лишь краткая протокольная замѣтка, не позволяющая составить представленіе о тѣхъ доводахъ, которые приводились въ защиту такого мнѣнія. Замѣтка же гласитъ буквально слѣдующее: «Въ трифенилметилѣ послѣдняя еди-

¹⁾ Amer. chem. Journ. 29. 129 (1903).

²⁾ См. также Norris. Amer. chem. Journ. 29, 609 (1903).

³⁾ Ber. 35. 1822 (1902).

⁴⁾ Ber. 36. 320. 579. (1903).

ница сродства углерода, связаннаго съ тремя фенилами, настолько изменилась подъ влияніемъ ультрауглеродныхъ (?) фениловъ, что получила сильную наклонность вступать во взаимодействие преимущественно съ другими элементами. Это видно изъ свойствъ $(C_6H_5)_3CH$, легко мѣняющаго H на Cl и OH. Возможно, что способенъ существовать $(C_6H_5)_3C \cdot CH_3$. Поэтому нѣтъ оснований принимать существованіе свободного $(C_6H_5)_3C'$. Всѣ химическія свойства $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$ легко объясняются тѣмъ, что четвертая единица сродства C требуетъ для удовлетворенія своей химической жадности другого сродства, чѣмъ то, которое ей можетъ представить C, связанный съ тремя C_6H_5 . Поэтому связь между углеродами въ R_3C-CR_3 будетъ легко разрываться, чтобы образовать производныя радикала $(C_6H_5)_3C$, способныя къ существованію. Можно ожидать здѣсь различныхъ синтезовъ, лишь бы четвертая единица (?) C удовлетворялась подходящимъ сродствомъ¹⁾.

Почему сродство углерода трифенилметильной группы не удовлетворяется сродствомъ такой же группы? Въ чемъ заключаются «подходящія» свойства сродства для трифенилметила? Почему, если трифенилметанъ легко обмѣниваетъ свой водородъ, то и гексафенилэтанъ долженъ легко обмѣнивать половину своей частицы?—всѣ эти вопросы, существенныя для пониманія доводовъ В. В. Марковникова, остаются совершенно невыясненными.

В. В. Марковниковъ не развивалъ дальше своихъ взглядовъ на строеніе трифенилметила, такъ какъ уже раніе появленія его протокольной замѣтки въ печати Ульманомъ и Борсумомъ²⁾, а затѣмъ и Гомбергомъ³⁾ былъ полученъ углеводородъ, которому эти авторы приписали строеніе гексафенилэтана. Этотъ углеводородъ былъ полученъ первыми учеными возстановленіемъ трифенилкарбинола или трифенилхлорметана въ уксуснокисломъ растворѣ смѣсью цинка и хлористаго олова съ прибавленіемъ соляной кислоты. Строеніе этого углеводорода, какъ гексафенилэтана принималась на томъ основаніи, что этотъ углеводородъ обладаетъ большою прочностью и лишь съ трудомъ поддается окисленію. При энергичномъ окисленіи углеводорода хромовой кислотой въ уксуснокисломъ растворѣ лишь часть его претерпѣваетъ глубокое измѣненіе, другая же часть осталась неизмѣненной. Изъ смолообразныхъ продуктовъ реакціи авторамъ удалось выдѣлить немного не совсѣмъ чистаго вещества, которое они считали не совсѣмъ чистымъ трифенилкарбиноломъ. При нитрованіи углеводородъ далъ гексанитрозамѣщенное производное.

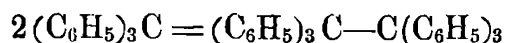
Гомбергъ получалъ то же вещество сначала какъ побочный продуктъ при полученіи трифенилхлорметана, затѣмъ при дѣйствіи нѣкоторыхъ металловъ на трифенилхлорметанъ. Но окончательно убѣдила его въ

1) Ж. Р. Ф. Х. О. 34. (2) стр. 140 (1902).

2) Ber. 35. 2877. (1902).

3) Ber. 35. 3914 (1902).

строении углеводорода, какъ гексафенилэтана, крайне интересная реакция превращенія трифенилметила. Оказалось, именно, что трифенилметиль при дѣйствіи нѣкоторыхъ кислотъ и особенно при дѣйствіи охлореннаго эфира гладко, почти количественно, превращается въ этотъ углеводородъ. Это превращеніе *Гомбергъ* считалъ полимеризаціей трифенилметила, соотвѣтственно уранненію:



Составъ углеводорода и его молекулярный вѣсъ дѣйствительно отвѣчали требуемымъ теоріей для гексафенилэтана.

Впослѣдствіи оказалось ¹⁾, что «конденсирующее» дѣйствіе оказываютъ находящіеся всегда въ хлорэфирѣ слѣды соляной кислоты, и что послѣдняя оказываетъ сильное каталитическое вліяніе на превращеніе трифенилметила въ «гексафенилэтанъ».

Въ 1904 году *Гомбергомъ* былъ выработанъ elegantный способъ полученія въ чистомъ видѣ трифенилметила ²⁾, температура планленія котораго оказалась выше ранѣ найденной, а именно, равнялась 145°-147°. Около этой температуры вещество чернѣетъ и плавится, давая красный сплавъ. При попыткѣ перегнать подъ уменьшеннымъ давленіемъ (19 мм.) вещество разложилось съ образованіемъ значительныхъ количествъ трифенилметана.

Гомбергомъ были снова повторены опыты опредѣленія молекулярнаго вѣса трифенилметила нъ различныхъ растворителяхъ, при чемъ оказалось, что во всѣхъ растворителяхъ, за исключеніемъ нафталина, полученныя цифры были очень близки къ удвоеннымъ для трифенилметила, а именно, въ среднемъ равнялись 477, тогда какъ для трифенилметила требуется 243. Опредѣленія производились кріоскопическимъ способомъ въ бензолѣ, нитробензолѣ, диметиланилинѣ, парабромтолуолѣ и фенолѣ. Цифры, полученныя для растворовъ въ нафталинѣ, были нѣсколько меньше, — приблизительно на 20%, — чѣмъ слѣдуетъ для удвоенной формулы трифенилметила, а именно, колебались между 407,6 и 419,5. Кромѣ того *Гомбергомъ* было изслѣдовано дѣйствіе молекулярнаго серебра на растворы трифенилхлорметана въ нитробензолѣ, при чемъ опредѣлялась депрессія температуры замерзанія раствора черезъ различные промежутки времени. Оказалось, что по мѣрѣ отнятія галоида отъ трифенилхлорметана молекулярный вѣсъ раствореннаго вещества все увеличивался и къ концу реакціи достигъ удвоенной для трифенилметила величины. Такимъ образомъ оказалось, что трифенилметиль въ растворахъ имѣетъ удвоенный молекулярный вѣсъ уже отъ момента своего образованія.

Одновременно съ этимъ *Гомбергъ* ³⁾ открылъ весьма замѣчательный фактъ. А именно, оказалось, что растворы трифенилметила въ жидкомъ

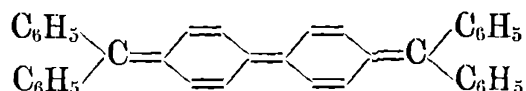
¹⁾ Gomberg. Ber. 36 378 (1903).

²⁾ Ber. 37. 2033 (1904).

³⁾ См. также Вальденъ Zf. phys. Ch. 43. 385 (1903)

сѣрнистомъ ангидридѣ обладаютъ способностью проводить электрическій токъ. По силѣ электропроводности растворы трифенилметила сравниваются Гомбергомъ съ растворами триэтиламина или монобензиламина.

Въ виду того, что формула гексафенилэтана уже была занята вышеуказаннымъ углеводородомъ, по свойствамъ рѣзко отличнымъ отъ трифенилметила, Гомбергъ подвергаетъ обсужденію ¹⁾ лишь формулу, въ которой метанный углеродъ трифенилметила связанъ съ фенильной группой другого трифенилметильнаго радикала, и отвергаетъ такую возможность, справедливо находя, что по аналогіи съ тетрафенилметаномъ такое нещество должно бы было обладать значительной прочностью. Отвергаетъ онъ также и вышеуказанную формулу Гейнцшеля, такъ какъ, по его мнѣнію, при допущеніи этой формулы остается непонятнымъ, откуда происходитъ громадная реактивность этого соединенія. «Врядъ ли можно понять, говоритъ онъ, чтобы связь между фенильными группами разрывалась столь легко (*spielend leicht*) подѣйствіемъ атмосфернаго кислорода». По мнѣнію Гомберга, кромѣ того, при окисленіи вещества формулы Гейнцшеля долженъ бы былъ получиться соотвѣтствующій хинонъ



но не должно происходить расщепленія на двѣ трифенилметильныя группы. Кромѣ того, что кислородъ воздуха окисляетъ углеводородъ въ перекись трифенилметила, при окисленіи трифенилметила перекисью свинца, или двуххромовокалиевой солью получается трифенилкарбиноль. Гомбергъ высказываетъ мнѣніе, что все же трифенилметиль есть соединеніе трехатомнаго углерода, но что въ растворахъ онъ ассоціированъ въ двойныя молекулы, во «безъ участія какихъ либо опредѣленныхъ валентностей углерода». Такое явленіе ассоціаціи онъ ставитъ въ аналогію съ ассоціаціей нитриловъ и органическихъ кислотъ. Согласно Нернсту ²⁾, вещества, проводящія въ водныхъ растворахъ электрическій токъ, въ ненодныхъ — сплошь и рядомъ бывають ассоціированы. То же должно относиться по Гомбергу и къ трифенилметилу.

Гомбергъ указываетъ также на возможность того, что небольшая часть раствореннаго вещества остается въ мономолекулярномъ состояніи, особенно въ нафталиновомъ растворѣ при температурѣ плавленія нафталина (79—80°).

При объясненіи способности трифенилметила проводить электрическій токъ Гомбергъ соглашается съ мнѣніемъ *И. И. Вальдена* ³⁾, что по всей вѣроятности трифенилметиль даетъ съ сѣрнистымъ ангидридомъ

¹⁾ См. также Ber. 37. 1643 (1904).

²⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. 13. 535 (1894).

³⁾ Z. f. phys. Ch. 43. 443. 1903

соединение, напр., формулы
$$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{S} \begin{array}{c} =\text{O} \\ =\text{O} \end{array},$$
 которое можно представить какъ соль радикала трифенилметила, обладающаго основными свойствами.

Въ концѣ 1904 года автору этой монографіи впервые пришлось выступить по вопросу о строеніи трифенилметила.

Мною были приведены доводы въ пользу того мнѣнія, что гексафенилэтанъ не можетъ быть веществомъ настолько прочнымъ, какъ это въ то время обычно предполагалось (за исключеніемъ вышеприведеннаго мнѣнія *В. В. Марковникова*), и что во всякомъ случаѣ онъ не можетъ быть веществомъ, настолько трудно поддающимся окисленію, какъ это было найдено *Ульманомъ* и *Борсумомъ* для углеводорода, которому они приписали строение гексафенилэтана ¹⁾.

Приведенные мною въ пользу этого мнѣнія доводы состояли въ слѣдующемъ:

1) Извѣстно, что вещества, содержащія много электроотрицательныхъ атомовъ или радикаловъ, склонны распадаться именно въ томъ мѣстѣ частицы, гдѣ имѣется ихъ скопленіе. Изъ числа многочисленныхъ общеизвѣстныхъ фактовъ, сюда относящихся, приведу хотя бы то обстоятельство, что бромированіемъ или хлорированіемъ жирныхъ углеводородовъ съ большимъ молекулярнымъ вѣсомъ не удается получить соотвѣтствующихъ галогидныхъ продуктовъ полного замѣщенія, но всегда при этомъ происходитъ распадъ частицы.

2) Особенности строенія заставляютъ иногда вещества съ простыми связями реагировать какъ ненасыщенные соединения. Примѣромъ этому можетъ служить хотя бы триметилеиъ и его гомологи.

3) Какъ показали изслѣдованія *Эйлера* и др., многія вещества уже при обыкновенной температурѣ реагируютъ съ кислородомъ воздуха, при чемъ первыми продуктами, вѣроятно, являются перекисныя соединения. Повидимому, эта способность въ большей или меньшей степени распространяется и на вещества предѣльнаго строенія; и вообще возможно, что способность органическихъ веществъ къ самоокисленію распространена гораздо больше, чѣмъ это думаютъ обыкновенно. (См. напр., опыты того же *Эйлера*, а также *Макса Веера* ²⁾ и пр.).

4) Наконецъ, что мнѣ казалось особенно убѣдительнымъ для даннаго случая, самъ *Гомбергъ* ³⁾ показалъ, что тѣло близкаго строенія съ несомнѣнно предѣльной по строенію частицей, а именно трифенилдіметанъ въ растворѣ поглощаетъ кислородъ почти съ той же легкостью, какъ и трифенилметилъ, давая одинъ и тотъ же продуктъ окисленія перекиснаго характера.

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 37. 109. (1905). Ber. 37. 4709 (1904).

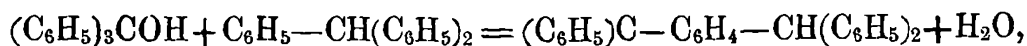
²⁾ Ber. 36, 309 (1903).

³⁾ Ber. 35, 1836 (1902).

Наоборотъ, нѣкоторыя особенности въ полученіи и свойствахъ углеводорода, считавшагося *Ульманомъ* и *Борсумомъ* за гексафенилэтанъ, заставили меня предположить для него иное строеніе. Эти особенности слѣдующія.

1) Углеводородъ *слишкомъ* стоекъ къ окисленію для строенія гексафенилэтана, который, казалось бы, долженъ легче окисляться съ распадомъ частицы, давая трифенилкарбинолъ, подобно тому, какъ, напр., третичный бутилтолуолъ ¹⁾ даетъ при окисленіи бензойную кислоту, (или дибензилъ—бензойную), но еще легче вслѣдствіе накопленія фенильных группъ.

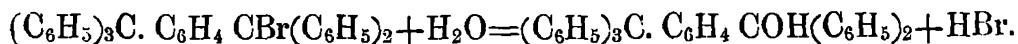
2) Образование «гексафенилэтана» происходитъ при совершенно ненормальныхъ условіяхъ, требуя присутствія конденсирующихъ средствъ (HCl, Zn, ZnCl₂, SnCl₂, AlCl₃ и проч.). Это даетъ возможность предположить, что здѣсь происходитъ конденсація трифенилкарбинола съ трифенилметаномъ, подобная открытымъ *Байеромъ* (напр. съ феноломъ ²⁾; также *Ульманомъ* ³⁾ для анилина), приводящимъ къ производнымъ тетрафенилметана:



или что быть можетъ конденсація сначала происходитъ между двумя частицами карбинола, и уже затѣмъ первый продуктъ конденсаціи возстановляется въ углеводородъ, который можно назвать дифенилометилтетрафенилметаномъ. Наконецъ,

3) извѣстно, что не всегда производныя трифенилметана легко окисляются въ соответствующіе карбинолы; такъ, напр., для мета—нитротрифенилметана имѣется прямое указаніе ⁴⁾, что онъ хромовой кислотой не окисляется.

Эта мысль и была подтверждена мною слѣдующими опытами. По моимъ изслѣдованіямъ оказалось, что указанный углеводородъ необыкновенно легко реагируетъ на свѣту съ бромомъ въ растворѣ сѣроуглерода, выдѣляя бромистый водородъ, при чемъ въ реакцію входитъ *лишь одна частица* брома. При этомъ получается почти количественно монобромидъ, свойства котораго совершенно аналогичны свойствамъ трифенилбромметана. А именно, этотъ бромидъ необыкновенно легко, частью даже при обыкновенной температурѣ, реагируетъ съ водой, спиртомъ, уксусной кислотой, обмѣнивая свой бромъ, напр., съ водой, по уравненію:



Но особенно удобной для отщепленія брома оказалась реакція, совершенно аналогичная открытой мною для трифенилхлор—и трифенил-

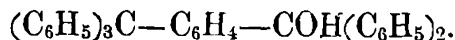
¹⁾ Cossin. Bull. Soc. Chim. 41. 446.

²⁾ Ber. 35, 3018 (1902).

³⁾ Ber. 36, 404 (1903).

⁴⁾ O. Tschacher Ber. 21. 188 (1888).

бромметана ¹⁾, а именно реакція съ водой въ присутствіи **пиридина**. И въ этомъ случаѣ реакція идетъ моментально, при чемъ количественно отщепляется бромъ и образуется карбинолъ

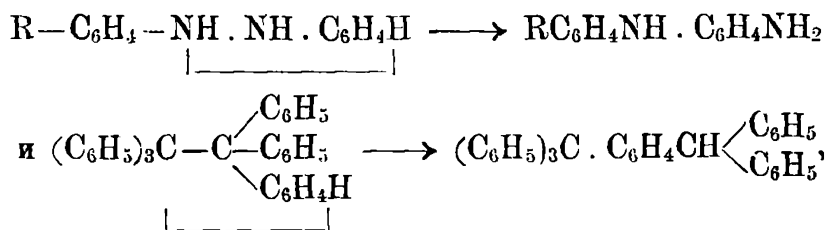


Вышеприведенные факты указывали съ несомнѣнностью, что углеводородъ *Ульмана* и *Борсума* не есть гексафенилэтанъ, но что онъ имѣетъ *одинъ* атомъ водорода, связанный какъ водородъ метаннаго остатка въ трифенилметанѣ, а слѣдовательно, имѣетъ указанное мною строеніе. Неяснымъ оставалось лишь положеніе вступающаго въ бензольное ядро радикала трифенилметила, (по аналогіи съ вышеприведенными синтезами *Байера* я предполагалъ, что слѣдуетъ ожидать пара-замѣщеннаго положенія).

Этимъ изслѣдованіемъ, по моему мнѣнію, устранялась важнѣйшая причина, почему нельзя было въ «трифенилметилѣ» *Гомберга* признать настоящій гексафенилэтанъ, и мною было высказано мнѣніе, что вышеприведенные доводы дѣлаютъ послѣднее предположеніе наиболее вѣроятнымъ, и что оно подтверждается и новыми опредѣленіями молекулярнаго вѣса трифенилметила, произведенными самимъ *Гомбергомъ*. Мною, однакоже, было указано тогда же, что гексафенилэтанная формула для трифенилметила не исключаетъ возможности присутствія въ ничтожныхъ количествахъ, особенно въ моментъ реакціи, диссоціированныхъ молекулъ гексафенилэтана, и что на основѣ этого предположенія быть можетъ будетъ найдено примиреніе взгляда *Гомберга* со взглядами, развитыми мною.

Вскорѣ послѣ появленія моей статьи *И. Якобсонъ* выступилъ съ новой формулой, которую онъ вывелъ на основаніи моихъ опытовъ, считая ее болѣе вѣроятной, чѣмъ формулу гексафенилэтана ²⁾.

Полагая въ основу своихъ разсужденій изомеризацію «трифенилметила» въ углеводородъ *Ульмана* и *Борсума*, для котораго *Якобсонъ* принимаетъ доказанное мною строеніе, онъ думаетъ, что эта изомеризація недостаточно хорошо объясняется гексафенилэтанной формулой. Правда, онъ указываетъ на аналогію этой изомеризаціи, если ее принимать согласно моему объясненію, съ семидиновой перегруппировкой атомовъ:

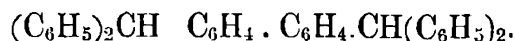


но думаетъ, что въ этомъ случаѣ слѣдовало бы скорѣе ожидать, такъ

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 34, 137 (1902).

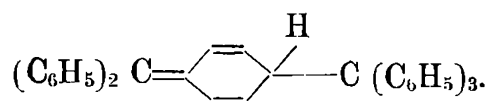
²⁾ Ber. 38, 196 (1905).

какъ ни одно изъ бензольныхъ ядеръ не содержитъ замѣстителей въ пара-положеніи, перегруппировки, аналогичной не семидиновой, но бензидиновой, которая привела бы къ получеію производнаго бифенила

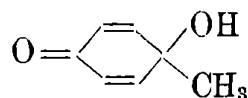


Если же трифенилметилу приписать формулу, въ основу которой положена идея *Гейнтшеля* о хиноидномъ строеніи трифенилметила, но въ измѣненной формѣ, то та же перегруппировка будетъ объясняться лучше.

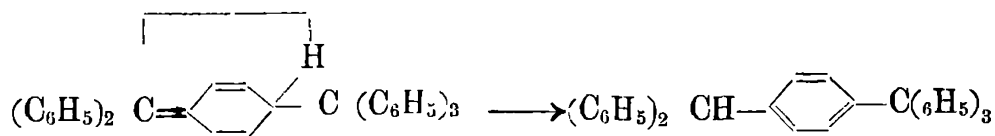
А именно *Якобсонъ* принимаетъ соединеніе одного хиноиднаго остатка трифенилметила съ однимъ нехиноиднымъ (бензоиднымъ), изображаемое формулой



Эта формула ставитъ въ связь изомеризацію трифенилметила съ превращеніями хинолей.



въ ароматическія соединенія, при которыхъ, согласно изслѣдованіямъ *Балбертера* и друг. метильная группа (а также и гидроксилъ) переходятъ къ другому углеродному атому бензольнаго ядра. Аналогично этимъ превращеніямъ углеводородъ формулы *Якобсона* можетъ превращаться въ углеводородъ *Ульмана* и *Борсума*.



Съ другой стороны, если остатокъ трифенилметила отрывается отъ бензольнаго ядра, то обѣ половины могутъ реагировать, какъ свободный радикалъ трифенилметиль.

Такимъ образомъ, кромѣ формулы трифенилметила *Гомберга*, для этого углеводорода были предложены еще три формулы; двѣ изъ нихъ содержатъ хиноидную группировку: одну въ формулѣ *Якобсона* и двѣ въ формулѣ *Гейнтшеля*. Поэтому ихъ можно различать какъ монохиноидную формулу и бихиноидную формулу. Третья формула, гексафенил-этаповая, не содержитъ хиноидныхъ группировокъ и можетъ быть названа бензоидной формулой.

Въ отвѣтъ ¹⁾ на статью *Якобсона* я соглашался, что изомеризація углеводорода *Гомберга* въ бензгидрилтетрафенилметанъ достаточно хоро-

¹⁾ Ber. 33. 771 (1905).