

В. В. НЕКРАСОВ

ХИМИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Погашено
7/5

НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ВСЕХИМПРОМ ВСНХ СССР
ЛЕНИНГРАД — 1930

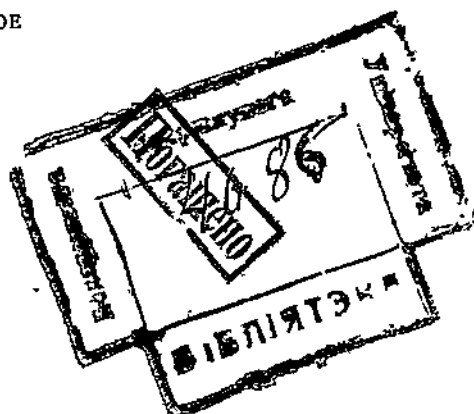
Л. Б. Аранович, оф. зап. в
асп. В. В. У.
64
Н 48

Депозитарий

В. В. НЕКРАСОВ

ХИМИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

ТРЕТЬЕ,
ВНОВЬ ДОПОЛНЕННОЕ
ИЗДАНИЕ



НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ВСЕХИМПРОМ ВСНХ СССР
ЛЕНИНГРАД — 1930

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

ТИПОГРАФИЯ
„КРАСНОЙ ГАЗЕТЫ“
ИМЕНИ ВОЛОДАРСКОГО

ЛЕНИНГРАД
Фонтичская, 57



ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
Предисловие к II-му изданию	8
Предисловие к III-му изданию	9
Часть I — общая.	
I. Современное состояние химии отравляющих веществ	11
II. Важнейшие свойства О. В. Различные классификации О. В.	12
III. Токсичность О. В.	17
IV. Состав и строение О. В.	21
V. Токсофторы и аукустофторы	35
VI. Химическая классификация О. В.	40
Часть II — специальная.	
I. Первая группа О. В.	
1. Галоиды	44
2. Галоидозамещенные ароматические углеводороды	45
Получение: А) бромистого бензила	50
Б) иодистого бензила	51
В) бромбензилцианида	51
3. Простые эфиры	52
Получение: А) дихлорметилового эфира	55
Б) дибромметилового эфира	55
II. Вторая группа О. В.	
4. Соединения, содержащие двухвалентный углерод	56
Оксид углерода	58
Получение окиси углерода	63
Галоидные производные изоацетиленов	63
Получение динодацетиленов	66
III. Третья группа О. В.	
5. Фосген и его аналоги	67
Получение фосгена	72
6. Сложные эфиры группы угольной кислоты	74
Получение: А) метилового эфира хлоругольной кислоты	78
Б) „дифосгена“	79
В) „трифосгена“	79
Г) метилового эфира цианугольной кислоты	80
7. Галоидозамещенные жирные кислоты и их эфиры	81
Получение: А) этилового эфира хлоруксусной кислоты	85
Б) этилового эфира бромуксусной кислоты	86
В) этилового эфира иодуксусной кислоты	87

8. Акролеин	88
Получение акролеина	80
9. Замещенные кетоны	92
Получение: А) хлор-ацетона	98
Б) бром-ацетона	99
В) хлорацетофенона	100
Г) бромацетофенона	101
IV. Четвертая группа О. В.	102
Сернистые соединения	103
10. Меркаптаны и их производные	106
Получение: А) перхлорметилмеркаптана	107
Б) тиофосгена	107
11. Сульфиды (тиозефир) и их производные	122
Получение: А) „иприта“	126
Б) ββ'-дихлордиэтилсульфоксида	127
В) ββ'-дихлордиэтилсульфона	127
Хлористый сера и этилен	130
12. Хлорангидриды и эфиры серной кислоты	138
Получение: А) хлорсульфоновой кислоты	139
Б) хлористого сульфурила	140
В) диметилсульфата	140
Г) хлорангидрида метилсерной кислоты	141
V. Пятая группа О. В.	142
Азотистые соединения	143
13. Нитросоединения жирного ряда	148
Получение: А) хлорпикрина	149
Б) бромпикрина	150
14. Цианистые соединения	167
Получение: А) синильной кислоты	167
Б) хлористого циана	168
В) бромистого циана	169
Г) иодистого циана	169
Д) фенил-карбамид-хлорида	169
VI. Шестая группа О. В.	172
Мышьяковистые соединения	172
15. Неорганические мышьяковистые соединения	175
Получение треххлористого мышьяка	182
16. Органические мышьяковистые соединения жирного ряда	187
17. Первичные мышьяковистые соединения жирного ряда	188
Получение: А) метил-дихлорарсина	192
Б) этил-дихлорарсина	193
В) окиси этиларсина	196
18. Какодилловые соединений	197
Получение: А) жидкостн Када	198
Б) хлористого какодила	199
В) иодистого какодила	206
19. Непредельные мышьяковистые соединения	208
Получение доизита	215
20. Мышьяковистые соединения ароматического ряда	
Получение: А) фенил-мышьяковой кислоты	

В) окиси фениларсина	216
В) фенилдихлорарсина	217
Г) дифенил-мышьяковой кислоты	217
Д) дифенилхлорарсина	218
Е) дифенилдианарсина	219
21. Гетероциклические мышьяковистые соединения	220
Получение „адамсита“	227

Часть III — Добавления.

1. Работа с О. В.	229
2. Анализ О. В.	233
3. Цифровые данные о токсичности О. В.* (сравнительная таблица)	241
4. Таблица невыносимых концентраций О. В.	249
5. Список условных названий О. В.	250

Приложение:

Таблица „Боевые отравляющие вещества“ (составленная В. В. Некрасовым и В. М. Янковским)	253
Алфавитный указатель	268

14 чертежей приборов (исполнены К. К. Кноп и Ю. Д. Протасовым).

Сокращенные обозначения названий журналов.

Ж. Р. Х. О.

Журн. хим. пром.
Журн. прикл. хим.
Укр. хим. журналы

Am. Chem. J.
Anal. Quim. Argent.
Anal. Soc. Esp. Fis. quim.
Ann. de ch.
Ann. chim. phys.
Arch. d. Pharm.

Arch. exp. Path. Pharm.
Atti Acad. d. Lincei
Ber.
Ber. ges. Physiol.

Biochem. journ.
Bull.
Bull. Scienc. Pharmac.
Bull. Soc. chim. Belg.
C. R.

Chem. News
Chem. Zeit.
Chim. et Ind.
Fortschr. d. Chemie

Gaz. chim. ital.
Giorn. chim. appl.
Ind. Eng. Chem.
Jahr.
Journ. Amer. Chem. Soc.
Journ. Chem. Soc.
Journ. prakt. Chem.
Journ. Pharm. Exp. Ther.

Journ. Ind. Chem. Soc.
Lieb. Ann.

Журнал Русского Физико-Химического Общества (часть химическая).

Журнал химической промышленности.

Журнал прикладной химии.

Український хемичний журнал. Харків.

American Chemical Journal, Baltimore, U. S. A.
Anales de la Asociacion Quimica Argentina. Buenos-Aires.
Anales de la Sociedad Espanola de Fisica y Quimica. Madrid.
Annales de chimie. Paris.
Annales de chimie et de physique. Paris.
Archiv der Pharmazie und Berichte der deutsch. pharmazeut. Gesellschaft. Berlin.

Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Leipzig
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Roma.
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin.
Berichte über die gesammte Physiologie und experimentelle Pharmakologie. Berlin.

Biochemical journal. London.
Bulletin de la société chimique de France. Paris.
Bulletin des Sciences Pharmacologiques. Paris.
Bulletin de la société chimique de Belgique. Bruxelles.
Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Paris.

Chemical News. London.

Chemiker-Zeitung. Cöthen i. A.

Chimie et Industrie. Paris.

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Berlin.

Gazzetta chimica Italiana. Roma.

Giornale di Chimica Industriale ed Applicata. Milano.

Industrial and Engineering Chemistry Washington.

Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie. Braunschweig.

Journal of the American Chemical Society. Easton. Pa. U. S. A.

Journal of the Chemical Society. London.

Journal für praktische Chemie. Leipzig.

Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics. Baltimore.

Journal of the Indian Chemical Society. Calcutta.

J. Liebig's Annalen der Chemie. Leipzig-Berlin.

Monatsh. f. Ch.
Proc. Roy. Soc.
Rec. Pays-Bas.

Róczn. Chem.
Trans. Farad. Soc.
Z.
Zeitschr. analyt. Ch.
Zeitschr. angew. Ch.
Zeitschr. anorg. Ch.
Zeitschr. ges. exp. Med.
Zeitschr. f. Elektr.
Zeitschr. f. physikal. Ch.

Monatshefte für Chemie. Wien.
Proceedings of the Royal Society. London.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de Belgique.
Leide-Haarlem.

Roczniki Chemji. Warszawa.
Transactions of the Faraday Society. London.
Chemisches Zentralblatt. Berlin.
Zeitschrift für analytische Chemie. München.
Zeitschrift für angewandte Chemie. Berlin.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Leipzig.
Zeitschrift für die gesammte experimentelle Medizin. Berlin.
Zeitschrift für Elektrochemie. Berlin.
Zeitschrift für physikalische Chemie. Leipzig.

ПРЕДИСЛОВИЕ К II-му ИЗДАНИЮ.

За два с половиною года, протекавшие со времени первого издания этой книги, специальный отдел органической химии — химия отравляющих веществ — обогатился значительным экспериментальным и теоретическим материалом. Ряд работ, появившихся в обще-химической печати, позволяет, с одной стороны, — более подробно и систематически разработать относящийся сюда материал, с другой же — проверить и уточнить намеченные ранее закономерности. Эти обстоятельства побудили переработать и значительно дополнить книгу.

Так, в общей части введены новые главы: „Токсичность О. В.“ и „Токсофторы и аутокотоксы“ и значительно расширены остальные, особенно „Состав и строение О. В.“. Глава „Анализ О. В.“ — дополнена методикой качественного определения неизвестного О. В., и — как имеющая особый, узко-практический характер — помещена в третью часть („дополнения“); туда же отнесена и глава „Работа с О. В.“. Специальная часть книги также сильно расширена и дополнена рядом новых глав.

Весь материал попрежнему рассматривается на основе теории токсифоров; последняя слегка изменена и уточнена.

И при подготовке второго издания этой книги особенно ценными для меня являлись многочисленные советы и всемерная помощь моего глубокоуважаемого учителя, проф. Сергея Семеновича Наметкина которому и приношу здесь свою искреннюю благодарность.

Считаю приятной обязанностью поблагодарить также моих сотрудников, А. А. Баранову и Н. Н. Мельникова, принимавших участие в экспериментальной проработке ряда синтезов.

Все указания на замеченные недостатки книги будут приняты с глубокой признательностью.

Москва, 30 декабря 1928 г.

В. Некрасов.

ПРЕДИСЛОВИЕ К III-му ИЗДАНИЮ.

Интерес к химии отравляющих веществ в широких кругах химиков отнюдь не падает. В результате этого второе издание книги разошлось менее чем в год.

В настоящем издании сохранено прежнее расположение материала. Однако, во все без исключения главы специальной части книги снова введен целый ряд дополнений. Частично дополнена также и общая часть,—именно, главы IV и V.

Большая часть дополнений произведена вследствие накопления за последние годы значительного количества новых экспериментальных данных. К глубокому удовлетворению автора, эти данные все более подкрепляют теорию токсифоров. Для облегчения пользования обширным фактическим материалом, в конце книги добавлен алфавитный указатель.

Считаю приятным долгом принести благодарность всем, указавшим на желательность тех или иных исправлений и улучшений. При подготовке этого издания книги все такие пожелания были по возможности приняты во внимание. Позволю себе надеяться на получение подобных указаний и в дальнейшем.

Москва, 3 марта 1930 г.

В. Некрасов.

ЧАСТЬ I.

I. Современное состояние химии О. В.

Одним из наиболее важных и могущественных факторов, обуславливающих появление и быстрый рост какого либо отдела науки является практическая потребность, а следовательно, — возможность быстрого и непосредственного приложения на практике полученных в процессе работы результатов.

Ярким примером этого является внезапное появление и быстрое развитие новой отрасли химии — области, известной под названием „химия отравляющих веществ“.

Многочисленные сведения о ядовитости или вообще о вредном действии тех или иных веществ накапливались уже издавна. Сведения эти, однако, были большей частью случайного характера, так как ядовитость вещества обычно лишь затрудняла работу химика и отнюдь не способствовала желанию искусственно увеличить как число подобного рода соединений, так и в особенности степень их ядовитости. Систематическое изучение токсических свойств параллельно с химическими производилось только в немногих отраслях, ближе лежащих к фармацевтической химии — в области алкалоидов и отчасти в области соединений мышьяка.

Война 1914 — 1918 г. существенно изменила эту картину. Применение ядовитых химических веществ в качестве оружия поставило перед химиками всех государств задачу пересмотра опытных данных и указаний на ядовитость веществ с новой точки зрения — с точки зрения применимости их для нанесения вреда здоровью противника или вообще для выведения его из строя.

Кроме проверки и углубления сведений о токсических свойствах уже известных веществ, начались работы по созданию — синтезу новых веществ, возможно более токсичных и легко применимых. Такие исследования быстро определили главнейшие классы органических соединений, наиболее подходящие для данной цели своим составом и свойствами. Выяснилось, что среди почти безграничного разнообразия органических веществ — лишь определенные группы их удовлетворяют требованиям, предъявляемым к „отравляющим веществам“. Таким образом, область нового отдела химии более или менее определилась.

В настоящее время химия отравляющих веществ представляет собою, по существу, часть органической химии, вернее — избранные главы последней. Важнейшим признаком, выделяющим те или иные соединения в область химии О. В., является их действие на животный организм; естественно поэтому, что эта новая область химии должна быть тесно связана с токсикологией. Самая работа с отравляющими веществами также имеет специфические особенности: она требует наличия специального оборудования, хороших вытяжных шкафов, противогазов, резиновых перчаток и т. п.

Часть работ в области отравляющих веществ неизбежно должна носить секретный характер. Это обстоятельство обуславливает необходимость контакта с военными органами *).

Однако, чисто практические требования современной жизни — необходимость совершенствования нового мощного рода оружия — одновременно дают широкие возможности для разработки чисто теоретических вопросов. В этом отношении развитие химии О. В. повторяет историю развития других отраслей химической науки, также первоначально вызванных к жизни лишь практическими потребностями.

Вследствие специфических особенностей этого отдела химии, далеко не все результаты работ в области химии О. В., ведущихся быстрым темпом во всех государствах, публикуются в общей печати. Однако, большинство данных, приводимых далее (в специальной части) и не являющихся секретными, получены именно при военно-химических исследованиях. Эти данные весьма расширили наши знания по таким отделам органической химии, как, например, мышьяк-вистые или сернистые соединения, а в ряде случаев повлияли и на чисто теоретические представления. Аналогичное значение имеют эти данные и для токсикологии.

Таким образом, можно с несомненностью утверждать, что работы в области химии отравляющих веществ (даже чисто практические изыскания, не говоря уже о теоретических) — являются ценным вкладом в науку, который не потеряет значения и с прекращением применения отравляющих веществ в качестве оружия.

II. Важнейшие свойства О. В.: Различные классификации О. В.

Не все вещества, так или иначе действующие на организм, включаются в область химии отравляющих веществ.

Под общим названием «отравляющие вещества», или сокращенно — О. В., объединяются химические соединения, имеющие ряд общих ха-

*) В последние годы некоторые боевые отравляющие вещества находят применение и в мирной жизни, например, для борьбы с вредителями и др.

раактерных особенностей. Эти признаки определяются самим назначением О. В. — применением их в качестве химического оружия.

Практические требования, предъявляемые к отравляющему веществу, сводятся к следующим:

- а) достаточно высокая токсичность (степень отравляющего действия),
- б) затрудненность защиты (для противника),
- в) удобство боевого применения,
- г) удобство хранения и транспорта и
- д) доступность и дешевизна.

Необходимо оговориться, что в огромном большинстве случаев полное удовлетворение всех требований одновременно недостижимо. Обычно недостаток одних свойств компенсируется наличием других в избытке.

Возможность удовлетворения перечисленным требованиям обуславливается свойствами изучаемого соединения — свойствами физическими, химическими и токсическими.

Главнейшим из необходимых свойств О. В. является возможно большая его „токсичность“ — то-есть способность так или иначе поражать человеческий организм. Сюда относятся и „лакримогенные“ свойства (способность вызывать слезотечение), и нарывные, и удушьяющие, и чихательные, и ядовитые — в более узком смысле этого слова. Наличие одного или несколько подобных качеств дает право назвать соединение токсичным *).

Из физических свойств соединений наибольшее значение имеют: температура плавления и температура кипения (т.-е. агрегатное состояние), удельный вес; далее — плотность пар, упругость пар, летучесть (скорость испарения), испаряемость (концентрация насыщенного пара); наконец, растворимость и способность адсорбироваться.

И токсические, и физические свойства вещества обусловлены прежде всего его химическим составом и строением его молекулы. Из зависящих от тех же причин чисто химических свойств соединений — наиболее важными являются: общая реакционная способность,

*) Характер настоящей книги не позволяет входить в подробности действия О. В. на организм. Поэтому подобные указания будут даваться лишь в необходимых местах и в самом кратком и общем виде.

Во всех случаях, где указывается зависимость токсичности от строения и т. п., будет приводиться лишь относительная токсичность одного вещества по сравнению с другим. Абсолютная же токсичность (цифры, указывающие смертельные и др. концентрации) приводится в конце книги в виде особых таблиц.

далее — способность к гидролизу, окисляемость кислородом воздуха, способность к уплотнению или осмолению, действие на металлы и, наконец, наличие запаха.

Отсутствие резкого запаха и малая реакционная способность (а соответственно — и трудность нахождения реакций для обнаружения О. В.) обуславливают незаметность многих О. В. при их применении. Совокупность ряда физических и химических свойств определяет „стойкость“ данного О. В., т. е. способность его проявлять (в условиях применения) свое поражающее действие в течение более или менее длительного времени. Эта продолжительность действия зависит, конечно, и от топографических, и от метеорологических условий, а также от способа применения О. В.

Из вышеизложенного ясно, что токсические свойства О. В. соответствуют пункту а), физические свойства пунктам б), в) и г), а химические свойства — всем пяти пунктам перечисленных требований.

Классификации О. В.

Вследствие большого разнообразия химического строения отравляющих веществ, большинство авторов не классифицирует О. В. по их строению.

Физиологические классификации О. В.

Вместо этого — в настоящий момент употребляется деление О. В. на группы по различным признакам, иногда совершенно неопределенным. Часто О. В. подразделяются по действию их на организм. Различают О. В. „удушающие“, действующие на дыхательные органы; „ядовитые“, поражающие кровь или нервную систему; „слезоточивые“, поражающие глаза, вызывая слезотечение; „нарывные“ („разъедающие“), — действующие на кожу; наконец — „чихательные“.

Такое деление О. В. чрезвычайно условно: большинство О. В. приходится одновременно относить к нескольким категориям. Так, арсины являются одновременно и „чихательными“, и „разъедающими“, и иногда — „ядовитыми“. Некоторые О. В. изменяют характер своего физиологического действия с изменением концентрации. Свойство раздражать дыхательные пути и глаза проявляется резко лишь при достаточном распылении веществ. Например, большинство лакриматоров с увеличением концентрации начинают действовать уже, как удушающие вещества.

Нельзя, конечно, отрицать некоторого практического удобства физиологической классификации. Наблюдая действие О. В. на организм — можно быстро причислить его к той или иной группе. Однако, подобная классификация может иметь лишь вспомогательное значение,

Новейшие попытки усовершенствовать физиологическую классификацию — приводят к разделению О. В. на группы по „механизму действия“ их на организм. Необходимо заметить, однако, что механизм, например, лакримогенного или чихательного действия многих О. В. еще совершенно не ясен. Кроме того, при строгом проведении этого принципа — такая классификация полностью сольется с химической, т. к. механизм действия в первую очередь обусловлен химической природой веществ.

Тактическое подразделение О. В. по их стойкости.

При применении О. В. для боевых целей большое значение имеет их стойкость. Под этим термином подразумевается способность О. В. проявлять в течение определенного более или менее длительного срока свое поражающее действие, при чем срок этот исчисляется с момента применения О. В. (т. е. освобождения его от оболочки).

Стойкость зависит от физических свойств О. В., далее — от его химической прочности, от способа применения О. В. и, наконец, от метеорологических и топографических условий. Так как последние из перечисленных факторов не поддаются точному учету — ясно, что реальная стойкость О. В. не является величиной постоянной, а подвержена значительным колебаниям и может учитываться лишь приближенно.

Тем не менее для практических целей можно разделить О. В. на:

А. стойкие — проявляющие свои токсические свойства в течение нескольких часов, а иногда и дней, и

Б. нестойкие — токсичность которых обнаруживается не дольше, чем 20 — 30 минут.

К числу стойких О. В. относятся, например, иприт, люизит и т. д., а к числу нестойких — хлор, фосген, синильная кислота, большинство лакриматоров.

Так как между этими группами существует постепенный переход, то иногда выделяется еще группа „полустойких“ О. В., куда могут быть отнесены такие О. В., как дифосген и др. Такая характеристика О. В. дает указание, какое вещество способно при применении его создать на долгий срок непроходимую для незащищенного противника зону и какое, наоборот, потеряет свою силу достаточно быстро для того, чтобы свои войска, после применения данного О. В., могли безопасно продвигаться вперед.

В тактическом отношении большое значение имеет способность некоторых О. В. проникать через противогазы (не содержащие специальных фильтров).

Будучи весьма удобной для чисто тактических целей, „тактическая“ классификация О. В. имеет существенный недостаток, заключающийся в некоторой неопределённости и произвольности самого понятия стойкости О. В. и, особенно, в отсутствии ясных границ между классами „стойких“ и „нестойких“ О. В.

Физическая классификация О. В.

Стойкость О. В. зависит, в первую очередь, от их физических свойств: агрегатного состояния, летучести, плотности пара и т. д. Поэтому классификация, основанная на физических признаках, является более глубокой и может до известной степени определять собой и указанные выше тактические свойства.

Чаще всего для разделения О. В. на группы, из физических свойств избирается агрегатное состояние О. В. „при обычных температурных условиях“. Таким путем все О. В. делятся на: А) — твердые, Б) — жидкие, В) — газообразные. Зная агрегатное состояние данного О. В., можно иметь суждение о поведении его при применении тем или иным способом, т. е. об образовании газового облака, тумана или дыма, со всеми вытекающими отсюда практическими выводами. Поэтому, такое подразделение О. В. может иметь известное практическое значение в целом ряде случаев.

Добавляя в физическую классификацию более точную (в градусах) характеристику температуры плавления, а особенно кипения О. В., и выводя отсюда его приблизительную упругость пара, летучесть и испаряемость, мы еще расширяем круг применения этой классификации для решения задач хранения, транспорта и применения. Однако, в ней скрыта известная неопределенность, заключающаяся в расплывчатости термина: „обычные температурные условия“. Эта температурная величина, будучи переменной и зависящей как от состояния погоды, так и от климатических условий, — обычно ограничивается принятием условного интервала от $+20^{\circ}$ до -10° Цельсия. Однако, и такое ограничение не уничтожает неопределенности, так как температуры плавления и кипения многих О. В. приходятся как раз на этот интервал, и, например, фосген (темп. кип. $+8^{\circ}$) „при обычных условиях“ может являться и жидкостью, и газом, а „иприт“ (темп. пл. $+13^{\circ}$) — и жидкостью, и твердым телом.

Производственная классификация О. В.

В некоторых случаях, как, например, при рассмотрении вопросов производства О. В. применяется „технологическая“ или производственная классификация О. В. В ней, как характерные признаки,

берутся или отрасли химической промышленности, используемые для производства О. В. или, чаще, — сырье, служащее исходным продуктом для изготовления О. В.: дерево (сухая перегонка его), мышьяковистые руды, сера и серу-содержащие минералы, галоидные соли и т. п.

Подобная классификация, отчасти пригодная лишь в технологических целях, имеет целый ряд недостатков: еще большую неопределенность, чем изложенные выше; затем непостоянство во времени, так как технологические методы совершенствуются и часто глубоко видоизменяются, переходя на совершенно иные исходные материалы. Наконец, для огромного большинства О. В. имеет значение одновременно целый ряд производств и сырьевых продуктов. Поэтому „технологическая“ классификация не может претендовать на какую-либо полноту или широкую применимость.

Таким образом, — при ближайшем рассмотрении, — все перечисленные классификации следует признать неудовлетворительными. Будучи пригодными в отдельных практических случаях, они не могут дать основу для выявления закономерностей в изменении свойств О. В. Для такой цели могла бы служить лишь химическая классификация О. В., построенная на первичных свойствах вещества — его составе и строении.

Принципы такой классификации подробно излагаются далее.

III. Токсичность О. В.

В предыдущей главе было указано, что „токсичностью“ вещества является способность его так или иначе поражать животный (человеческий) организм. Характер вызываемых поражений — „характер токсичности“ — может быть весьма различным.

Многие соединения обладают сходным характером токсичности (напр., способны вызывать слезотечение), но различаются по интенсивности своего действия — по степени токсичности. В этом случае, особенно в ряду родственных по составу веществ — иногда удается проследить, как отражается то или иное изменение в молекуле, например, замена одних групп другими, на степени токсичности вещества. Закономерности, наблюдающиеся здесь, во многих случаях, оказываются имеющими общий характер.

Необходимо иметь в виду, что увеличение количества действующего на организм вещества, например, повышение его концентрации — не только увеличивает степень его токсичности, но часто и изменяет характер последней. Те же лакриматоры, в малых концентрациях лишь раздражающие глаза, при более энергичном воздействии уже действуют обще-ядовитым образом, поражая и дыхательные пути, а иногда и все клетки организма.

По степени своей токсичности отравляющие вещества превосходят большинство различных ядов. Так, для смертельного отравления взрослого человека достаточно ввести в организм: стрихнина — около 0,1 г, курарина — около 0,025 г, а, например, „дифосгена“ — лишь около 0,01 г. Характерной для отравляющих веществ является также их способность проявлять свою токсичность в таких малых концентрациях, в которых обычные яды практически безвредны. Лакриматоры, например, присутствуя в воздухе в количествах порядка десятитысячных долей миллиграмма (на литр воздуха), уже вызывают невыносимое слезотечение. 0,05 г люизита, при нанесении на кожу, убивают кошку в течение нескольких часов. Концентрация паров дифосгена в 0,015 мг на литр воздуха при действии в течение 30 минут уже является смертельной.

Выяснение зависимости токсичности вещества (характера и степени ее) от химического состава и строения — является одной из важнейших проблем химии О. В. Однако, имеющийся по этому вопросу материал едва ли может в настоящее время быть признан удовлетворительным. Прежде всего, объекты опыта — живые существа — всегда имеют столь резкие индивидуальные различия, что эти индивидуальные колебания в восприимчивости к токсичным веществам приходится компенсировать большим числом параллельно проводимых опытов, а затем выводить некоторые средние цифры *). Последнее — необходимость большого числа аналогичных опытов над большим числом объектов — далеко не всегда соблюдается. Многие приводимые в литературе цифры, характеризующие токсичность отдельных веществ, относятся к опытам на различных видах животных, имеющих совершенно различную восприимчивость к О. В. Если степень лакримого или чихательного действия вещества испытывается исключительно на людях, то его обще-ядовитые свойства изучаются одними авторами на кошках, другими — на кроликах, третьими — на морских свинках и т. д. Ясно, что полученные цифры совершенно не сравнимы между собой. Практикующееся отнесение величины токсической дозы к весу животного — например, определение смертельной дозы в миллиграммах на кило веса — также не является удовлетворительным, поскольку животные различных зоологических видов, но одного веса, не могут быть сравниваемы. Наконец, и сама методика испытания токсичности соединений далеко не однородна. Некоторые вещества, будучи введены в кровь, чрезвычайно токсичны, но при других путях воздействия — являются совершенно безвредными.

*) См., напр., работы Treva n. Proceed. Roy. Soc. London. Part. B. 101. 483. (1927)

Большинство данных, относящихся к О. В., касаются или определения токсичности вещества при вдыхании паров его, или же — силы воздействия О. В. на кожу и через кожу. Степень токсичности в этих случаях измеряется то временем, необходимым для появления того или иного физиологического эффекта, то концентрацией вещества, необходимой для вызывания смерти в течение определенного периода воздействия О. В. (или через определенный срок после прекращения воздействия О. В.). При сравнении действия лакриматоров и веществ, вызывающих чихание — устанавливается та минимальная концентрация их в воздухе, при которой их раздражающее действие уже замечается (раздражающая концентрация), или становится непереносимым в течение известного периода времени, например, одной минуты (невыносимая концентрация)*).

Некоторые авторы дают даже формулы для цифрового выражения токсичности О. В. Такова, напр., „формула Габера“: $Ct = \text{const.}$ устанавливающая постоянство произведения концентрации C (в мг на литр) данного вещества в воздухе, на продолжительность t (в минутах) его действия, достаточную для смерти животного, помещенного в атмосферу с этой концентрацией О. В. Это произведение Ct , „произведение смертельности“ — характерно для многих О. В. и, как будто, не зависит от концентрации C и от рода опытного животного. Чем оно меньше, тем более сильным является данное О. В. Однако во многих случаях формула Габера неприменима, и универсальное ее значение, на которое указывают многие авторы, представляется весьма сомнительным.

Стремление выразить математически степень токсичности и влияние концентрации ведет к созданию более сложных эмпирических формул, например, формулы Глазера: $(c - b) \cdot (1 - e^{-a(t-g)}) = \text{const.}$, где c — концентрация (в воздухе или в растворе), e — основание натуральных логарифмов, a — фактор пропорциональности, t — продолжительность действия О. В., а b и g — условные величины, вычисляемые отдельно**). Все подобные формулы, не учитывающие качественных различий при отравлении различными О. В., едва ли могут быть приемлемы.

Таким образом, все встречающиеся в литературе цифры, характеризующие токсичность веществ, имеют лишь ориентировочное значение.

Молекулярные концентрации.

Концентрации О. В. в воздухе, а также в растворах, и вообще количества О. В., действующие на организм, обычно выражаются в весовых единицах — например, в миллиграммах вещества на литр воздуха,

*) См. таблицы в конце книги.

**) R. Glazer. Zeitschr. ges. exp. Medizin, 56. 410. (1927).

на кило веса животного и т. п. В сущности говоря, эти цифры, даже при прочих равных условиях, все же несравнимы между собой. Для чисто практических целей, конечно, весьма удобно сравнивать силу действия различных веществ по их весовым дозам. Однако, при выяснении зависимости токсических свойств от состава и строения необходимо, очевидно, сравнивать не одинаковые весовые количества, а эквимолекулярные количества О. В. Изменение состава и строения вещества скажется с достаточной ясностью на его токсических свойствах лишь в том случае, если можно учесть относительное количество молекул, вызывающее то или иное поражение организма. Легко видеть, что меньшая числовая величина молекулярной концентрации указывает на большую активность молекул по отношению к организму. Перевод весовой концентрации в такую „молекулярную“ концентрацию легко осуществляется простым делением численной величины весовой концентрации на молекулярный вес данного соединения. Полученные цифры и будут характеризовать сравнительную степень токсичности данного вещества по отношению к другому, с аналогичным характером токсичности. Так, обычно бром считается менее токсичным, чем хлор. Смертельные весовые концентрации для Cl_2 и Br_2 относятся приблизительно, как 2 к 3. Однако, при пересчете этих весовых концентраций на молекулярные — отношение смертельных концентраций Cl_2 к Br_2 изменяется и делается около 3 к 2; бром, следовательно, по существу, значительно токсичнее хлора. Это же наблюдается и в галоидопроизводных. Таким образом, применение простых весовых (а не эквимолекулярных) соотношений искажает действительную картину *).

При исследовании газообразных или парообразных веществ часто употребляют еще выражение их концентрации в объемных величинах — объемных ‰ , т. е. в количестве куб. см О. В. (в газообразном состоянии) на литр воздуха. Для большинства трудно летучих твердых и жидких О. В. объемная их концентрация (в ‰ или ‰‰), хотя и может быть вычислена на основании закона Авогадро, но является величиной фиктивной, так как они присутствуют в воздухе в виде частичек тумана или дыма, т. е. полимолекулярных частиц. Объемная концентрация (ее числовое значение) является функцией температуры и давления; это обстоятельство усложняет пользование ею.

*) Автором произведен пересчет ряда цифр, характеризующих токсичность О. В., на эквимолекулярные соотношения. Характер настоящей книги не позволяет останавливаться подробно на этом вопросе. Здесь можно отметить лишь, что при подобном перечислении различие между степенью токсичности отдельных веществ выступает значительно резче, чем при обычных способах выражения токсичности. Кроме того, порядок распределения известных отравляющих веществ (лакриматоров, чихательных и т. п.) в ряд по возрастающей силе действия на организм — часто совершенно меняется.

Соотношения между различными способами обозначения концентраций О. В. выражаются следующими формулами:

Весовая концентрация $= \frac{X}{Y}$; (вес вещества)
(объем воздуха или растворителя)

Молекулярная концентрация $= \frac{X}{Y} \cdot \frac{1}{M}$; (молекулярный вес О. В.)

Объемная концентрация $= \frac{X}{Y} \cdot \frac{22,4}{M}$; (для нормальных условий, т. е. при 0° и 760 мм).
(в ‰)

Из практических соображений удобно выражать X—в миллиграммах, а Y—в литрах. Тогда весовая концентрация будет выражаться в миллиграммах на литр (или, что тоже—в граммах на кубический метр), а объемная—в ‰ („промиллях“) на литр; молекулярная же концентрация выразится в миллимолях на литр.

При сравнении токсичности веществ—при непосредственном введении их в организм—в кровь, под кожу, в пищеварительный канал и т. п.—наиболее удобны для сравнения опять-таки эквимолекулярные, а не просто весовые их количества.

Химия отравляющих веществ нуждается преимущественно в изучении тех токсических свойств, которые могут проявиться при воздействии О. В. (на организм) в условиях его применения. Возможность введения отравляющих веществ непосредственно в кровь или в пищеварительный канал,—практически может считаться исключенной. Будучи применяемыми посредством распыления в воздухе (создания известной концентрации)—О. В. действуют на те части организма, которые непосредственно соприкасаются с атмосферой—именно на глаза, дыхательные пути и поверхность тела. Поверхность тела может поражаться и при соприкосновении ее непосредственно с О. В., находящимися на местности, предметах и т. п. В зависимости от ряда обстоятельств, действие О. В. на организм может локализоваться в месте введения О. В. или проявиться в общем отравлении организма.

Токсичность соединений, рассматриваемая именно под этим углом зрения, определяет классы веществ, которые могут быть причислены к О. В.

IV. Состав и строение О. В.

(В этой и следующих главах приводятся лишь основные положения относительно влияния состава и строения вещества на его токсические свойства. Более детальные сведения по этому вопросу приведены

в соответствующих главах специальной части книги, при рассмотрении свойств тех или иных типов соединений).

Переходя к обзору отдельных классов соединений, необходимо снова отметить, что высокая токсичность вещества является главным, но отнюдь не единственным фактором, дающим право выделять данное вещество в область химии О. В.

Неорганические соединения.

Лишь очень немногие неорганические соединения могут быть причислены к О. В. — и при том относительно к самым малоценным. Те из веществ этого рода, которые легко доступны и применимы (напр., хлор, бром, хлористый мышьяк) — сравнительно весьма мало токсичны. Столь известные яды, как ртутные или мышьяковистые соли — не могут проявить своей токсичности в условиях боевого применения О. В. К числу весьма токсичных веществ относятся многие летучие водородистые соединения — например: фосфористый, мышьяковистый, сурьмянистый водороды, PH_3 , AsH_3 и SbH_3 , далее — сероводород, селенистый и теллуристый водороды, H_2S , H_2Se и H_2Te , и наконец, — высшие водородистые соединения свинца, олова, германия и бора. Все перечисленные соединения, будучи тяжелыми газами, проявляют свою токсичность уже при вдыхании содержащего их воздуха. Однако, некоторые из них весьма трудно доступны, другие же весьма мало стойки в химическом отношении.

Таким образом, неорганическая химия не дает ценных О. В. Наоборот, углеродистые соединения, гораздо более разнообразные, представляют широкое поле для создания и усовершенствования О. В.

Углеводороды.

Предельные углеводороды жирного ряда, — гомологи метана — действуют на центральную нервную систему. Ядовитость их увеличивается с удлинением углеродной цепи (правило Ричардсона); однако, даже у высших членов этого ряда токсичность слишком незначительна для их применения в качестве О. В. Разветвление углеродной цепи ослабляет токсичность; поэтому вещества с нормальной углеродной цепью — токсичнее, чем их изомеры. Это правило имеет общий характер.

Ароматические углеводороды, как бензол и его гомологи, обычно токсичнее жирных и также действуют на центральную нервную систему, при чем сам бензол менее токсичен, чем его гомологи. И здесь, в ароматических углеводородах, токсичность еще слишком слаба для причисления этих веществ к О. В.

Значение непредельности.

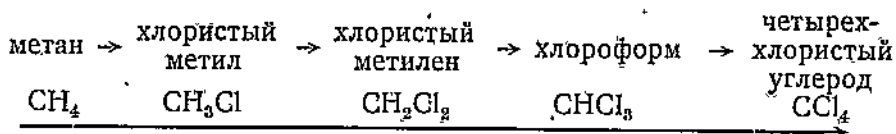
Сравнительно малая токсичность предельных углеводородов резко увеличивается (хотя все еще недостаточно) — при переходе от них к соответствующим ненасыщенным (непредельным) соединениям, т. е. при появлении в молекуле двойной, а в особенности тройной связи. Так, ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$ по силе действия на организм превосходит этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; в свою очередь, этан, CH_3-CH_3 заметно уступает этилену. И в непредельных соединениях, как и в предельных, удлинение углеродной цепи увеличивает токсичность. Накопление двойных или тройных связей в молекуле еще более усиливает токсичность вещества.

В дальнейшем придется неоднократно встретиться с явлением, которое имеет общий характер: увеличение непредельности любой молекулы всегда резко увеличивает токсичность вещества. Это объясняется тем, что менее насыщенная молекула будет более активно проявлять себя в организме, образуя новые, иногда токсичные соединения (например, с белками), либо же связывая отдельные вещества организма (напр., гемоглобин).

Характер действия ненасыщенных углеводородов на организм сходен с таковым для предельных соединений; они также действуют на центральную нервную систему. Хотя с непредельностью токсичность углеводородов и возрастает, но она все же еще не дает возможности считать их О. В.

Галоидопроизводные.

Резкое повышение токсичности наблюдается при замене одного, а еще лучше — нескольких водородов в молекуле углеводорода — на атомы галоида. В ряду:



ядовитость растёт слева направо.

На приведенном примере видно, что накопление атомов галоида все более и более повышает токсичность соединения. Увеличение токсичности с введением галоида в большей или меньшей степени наблюдается не только в углеводородах, но во всех классах веществ. Однако, это правило не имеет общего характера, и некоторые важные исключения из него встретятся далее.

Что же касается значения характера самого галоида, то обычно галоидо-производные являются наиболее, а соответствующие хлор-про-

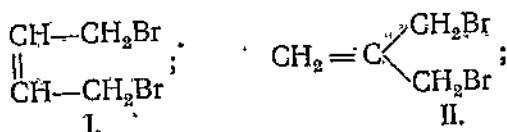
изводные — наименее токсичными. Бромиды занимают промежуточное положение, но ближе к иодидам. Однако, хлор- и бром-производные, более стойки химически и более доступны. Мало доступные фтористые соединения, по некоторым данным, токсичнее соответствующих хлоридов *), но обычно совершенно лишены раздражающих свойств. В большинстве случаев раздражающие (слезоточивые) свойства галоидопроизводных возрастают с увеличением подвижности атомов галоида.

Введение галоида в ароматическое ядро не дает О. В. Наоборот, замена галоидом водорода в боковой цепи ароматического углеводорода дает ряд О. В., обладающих резко выраженными слезоточивыми свойствами и значительно более токсичных, чем соответствующие изомеры с галоидом в ядре.

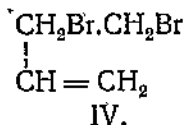
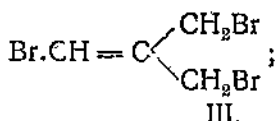
Здесь ярко выделяется значение строения молекулы, этого важнейшего, наряду с составом, фактора, играющего роль первопричинный всех остальных свойств вещества.

В жирном ряду из предельных углеводородов при введении галоида не удается получить О. В. Зато присутствие в молекуле, одновременно с галоидом, еще и непредельной (двойной и особенно тройной) связи — сильно отзывается на токсичности соединения, увеличивая ее. Так, галоидные аллилы типа $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$ (где X — атом галоида) — значительно токсичнее во всех отношениях, чем соответствующие предельные углеводороды или предельные галоидопроизводные. Хлоридэтилен, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ является заметным лакриматором.

Уже на непредельных галоидопроизводных удается ясно наблюдать влияние симметрии молекулы на токсические свойства вещества. Можно установить общее правило, что в соединениях жирного ряда симметрично построенные изомеры всегда являются более токсичными, чем несимметричные. Так, из бромзамещенных бутиленов, — 1,4-дибром-2-бутилен (I) и 2-бромметил-3-бром-1-пропилен (II) — являются сильными лакриматорами. Еще сильнее действует на глаза 2-бромметил-1,3-бром-1-пропилен (III). Наоборот, несимметричный изомер веществ I и II, именно 3,4-дибром-1-бутилен (IV) совершенно лишен раздражающих свойств:



*) Lehmann, Arch. exp. Path. Pharmac. 130, 250 (1928).



Подобное влияние симметрии молекулы будет отмечено далее в целом ряде случаев.

(Хлористые аналоги перечисленных бромидов почти совершенно лишены лакримогенных свойств; иодистые аналоги их еще не получены, но они несомненно должны быть весьма сильными лакриматорами).

Особенный интерес представляет введение галоида в молекулу ацетиленов, замещением в нем водорода. Одногалоидзамещенные ацетилены, а особенно его двугалоидпроизводные, например, диодацетилен C_2J_2 , действующие, главным образом, на дыхательный центр — в высшей степени токсичны, при чем C_2J_2 по ядовитости превосходит синильную кислоту в 5—7 раз. Такая колоссальная ядовитость этих соединений объясняется их „ацетилиденным“ строением: $\text{C} = \text{CJ}_2$, т.е. наличием двухвалентного атома углерода, в высшей степени ненасыщенного. Однако, химическая неустойчивость (тоже следствие состава и строения, именно — ненасыщенности) и трудность получения не дают возможности боевого применения веществ этого типа.

Спирты.

Переход от углеводов к спиртам, то-есть введение гидроксильной группы (ОН) в молекулу, иногда повышает, иногда понижает токсичность, изменяя в то же время ее характер. Спирты жирного ряда, сохраняя токсические свойства соответствующих углеводов, оказывают более сильное обще-ядовитое действие на организм. Хотя правило Ричардсона и здесь отчасти приложимо, однако, токсические свойства жирных спиртов более сложны и запутаны. Весьма вероятно, что это зависит от способности спиртов, как и вообще гидроксилсодержащих соединений (кислот, оснований и самой воды), к ассоциации — соединению нескольких молекул между собою, что, несомненно, должно нарушить общие закономерности.

Введение гидроксила в ароматические радикалы несколько изменяет характер токсичности, придавая веществу способность вызывать судороги. Накопление гидроксильных групп как в жирных, так и в ароматических радикалах обычно понижает токсичность. Наблюдающееся же изредка повышение общей ядовитости с накоплением гидроксильных групп — объясняется исключительно благоприятным взаимным расположением последних.

Введение галоида весьма сильно отражается на токсичности спиртов. Трибром-этиловый спирт, „авертин“, $\text{CBr}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, одно из

современных наркотических средств — довольно токсичен. Непредельные спирты, например, аллиловый спирт, также токсичнее, чем соответствующие предельные. Однако, даже спирты, содержащие галоиды и кратные связи, не дают О. В.

Простые эфиры.

Этерификация спирта — получение из него простого эфира — часто снова повышает токсичность. И в простых эфирах мы встречаем резкое увеличение токсичности с введением в молекулы непредельной связи (напр., этилвиниловый эфир $C_2H_5 \cdot O \cdot CH=CH_2$ — токсичнее этилового эфира $O (CH_2 \cdot CH_3)_2$), или галоида. Так, дихлорметиловый эфир $O (CH_2Cl)_2$ и его бромистый аналог — значительно токсичнее метилового эфира $O (CH_3)_2$ и применялись в качестве О. В.

Альдегиды.

Токсичность альдегидов жирного, а в особенности ароматического ряда, весьма незначительна. Влияние альдегидной группы $—C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ проявляется, главным образом, в появлении раздражающего действия (формальдегид $H \cdot CH:O$), которое, однако, быстро падает с увеличением молекулярного веса альдегида. Введение ненасыщенной связи а также галоидов в альдегиды резко повышает ядовитость и раздражающие свойства последних. Акролеин $CH_2=CH—CHO$ уже является настоящим О. В.

Кетоны.

Кетоны сами по себе также слишком мало токсичны. Они действуют большей частью снотворным, а иногда парализующим образом. Но и их токсичность резко повышается с увеличением непредельности (винил-кетоны $R \cdot CO \cdot CH=CH_2$), в особенности же — с введением галоида. Галоидозамещенные кетоны, например, хлор-, бром- и иод-ацетон или ω -хлор- и бром-ацетофенон — находят боевое применение, как чрезвычайно сильные лакриматоры. Накопление атомов галоида сначала повышает токсические свойства, затем, при дальнейшем накоплении, снова понижает их. Оптимальные условия в смысле высокой токсичности достигаются при помещении галоида в ω -положение, т.е. на конце углеродной цепи, не удаляя его от карбонильной группы. Так, бромацетон, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$, в 5—10 раз более сильный лакриматор, чем метил-бромэтилкетон, $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. Кроме того, необходима, возможно, полная симметрия молекулы.

Кислоты.

Свободные органические кислоты, как правило, почти не токсичны, и введение кислотной группы (карбоксил — COOH , сульфоксил — SO_2OH) всегда понижает токсичность вещества; так, салициловая

кислота $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ значительно менее ядовита, чем фенол $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.

Однако, эфиры жирных кислот, например, уксусной, могут представлять собою О. В. при условии дополнительного введения в них галоида. Таковы эфиры хлор-, бром- и иодуксусной кислоты (общей формулы $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR}$).

Хлорангидриды кислот.

С переходом от кислот к их хлорангидридам (заменой гидроксила на хлор) — токсичность резко повышается. Хлорангидрид угольной кислоты — фосген COCl_2 принадлежит к наиболее токсичным О. В. Близкие ему хлоркарбонаты, эфиры хлоругольной кислоты $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ — также весьма токсичны, так как в них еще имеется хлорангидридная группа. Введением, по общему правилу, галоида в их радикал — можно придать им лакримогенные свойства и еще увеличить общую токсичность. Так, „дифосген“ $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CCl}_3$, имея характер действия фосгена, превосходит последний по токсичности и обладает лакримогенными свойствами. По ядовитости, способности к кумулятивному действию и доступности О. В. этого рода весьма ценны; однако, наличие хлорангидридной группы делает их весьма реакционноспособными (особенно по отношению к воде), т. е. химически нестойкими О. В. Другие типы производных кислот — например, их ангидриды или амиды — мало токсичны.

Окись углерода.

В группе кислородных соединений особняком стоит окись углерода CO . Будучи лишена раздражающих свойств, она, благодаря наличию ненасыщенного двухвалентного углерода — весьма токсична и, соединяясь с гемоглобином крови в „карбоксигемоглобин“, вызывает смерть организма, вследствие кислородного голодания. Однако, будучи газом, и притом чрезвычайно трудно сжижаемым — окись углерода все же пока едва ли применима в качестве О. В.

Наличие в окиси углерода двухвалентного атома C сближает ее с другими соединениями этого типа — с производными ацетилена и с синильной кислотой. Интересно, что способность образовывать соединения с гемоглобином наблюдается и у синильной кислоты и

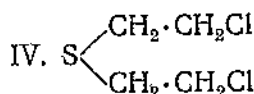
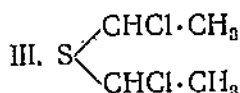
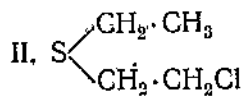
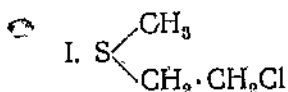
у самого ацетилена *) (может быть за счет его изо-формы — см. спец. часть, гл. 4). Недокись углерода, C_3O_2 , имеющая, по всей вероятности, строение $O=C=C=O$, т.-е., повидимому, не содержащая двухвалентного углерода, но чрезвычайно ненасыщенная — также весьма токсична.

Сернистые соединения.

При рассмотрении сернистых соединений оказывается, что атом серы S сам по себе придает токсичность соединениям. Сероводород, H_2S , — уже весьма токсичное вещество, действующее на центральную нервную систему; возможно также, что сероводород реагирует с железом гемоглобина.

Присоединение к сере различных радикалов и групп заметно изменяет силу и характер токсичности.

Меркаптаны, $R \cdot SH$ и сульфиды $R \cdot S \cdot R$, сами по себе сравнительно мало токсичные, могут сделаться весьма ядовитыми при обычном условии введения галоида. Так β -хлорэтилмеркаптан, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$, дихлордиметилсульфид $S(CH_2Cl)_2$, особенно же β - β^1 -дихлордиэтилсульфид („иприт“) $S(CH_2CH_2Cl)_2$ чрезвычайно токсичны, являются обще-клеточными ядами и, обладая способностью действовать на кожу и через кожу, а также будучи (особенно — иприт) весьма стойкими химически — представляют собою ценные О. В. Сущностью их действия является вероятно соединение с белками клетки. И для этих веществ оптимальными условиями являются: симметрия молекулы и вхождение галоида в ω -положение, особенно же — в β -положение.



Например, из ряда соединений наиболее токсичным во всех отношениях является β - β^1 -дихлордиэтилсульфид (иприт, IV).

По характеру действия иприт является ядом для всякой вообще живой клетки. Поэтому действие его проявляется в любой ткани живого организма. Кроме обще-ядовитого действия, проявляющегося при вдыхании паров иприта или впрыскивании его под кожу, β - β^1 -дихлордиэтилсульфид обладает еще способностью всасываться кожей; при этом наблюдаются местные явления — гиперемия, пузыри, некроз

*) Miller. Berichte der ges. Physiol., 31, 90. (1925).

кожи; а при-больших дозах всосавшегося иприта — и явления общего отравления.

Накопление более, чем двух галоидов, снова понижает токсичность сульфидов.

Насыщение атома серы кислородом, напр., переход к соответствующим сульфоксидам $OS(R)_2$ или сульфонам $O_2S(R)_2$, — обычно почти не отражается на общей токсичности вещества, т. к. образующаяся токсифорная группа содержит кратные связи, т. е. является ненасыщенной (см. стр. 102). Дальнейшее же окисление серы до сульфокислоты дает группу — SO_2OH , которая, как указано выше, резко понижает токсичность. Однако, и здесь с этерификацией токсичность часто снова появляется; напр., диметилсульфат $SO_2(OCH_3)_2$ уже является весьма токсичным веществом, действует через кожу на центральную нервную систему, вызывая судороги; в парообразном же состоянии одновременно поражает и легкие. Он применялся, как О. В.

Хлорангидриды серной кислоты $SO_2(OH)Cl$ и SO_2Cl_2 действуют на организм лишь вследствие быстрого гидролиза с образованием серной и соляной кислот, которые и разрушают близлежащие клетки. Органические селенистые и теллуристые соединения весьма токсичны, но мало доступны.

Азотистые соединения.

Токсические свойства азотистых соединений чрезвычайно различны и зависят от характера вхождения атома азота в органическую молекулу. Напр., как сам аммиак NH_3 , так и все его производные — амины и амиды — не дают настоящих О. В., хотя некоторые соединения этого типа, особенно содержащие непредельные группы — винильную или аллильную, весьма токсичны (напр., группа холина или алкалоиды). Однако, как указывалось ранее, одной токсичности еще недостаточно, и другим требованиям, предъявляемым к О. В., амины различного типа не удовлетворяют.

Наоборот, присутствие азота в виде нитрогруппы — NO_2 или нитрозогруппы — NO не только часто весьма повышает токсичность соединения, но, в случае одновременного наличия других групп, напр., галоидов, может дать настоящие О. В. Сущность действия вещества этого рода заключается в легкой восстанавливаемости NO - и NO_2 -групп в организме, причем освобождающийся кислород *in statu nascendi* окисляет гемоглобин крови до метгемоглобина. Таким образом, все нитро- и нитрозо-соединения являются в большей или меньшей степени кровяными ядами, действуя иногда и на дыхательный центр. Будучи соединены с радикалом через кислород (в эфирах азотной и азотистой кислот) — эти группы придают веществу, кроме действия на кровь, еще и действие через нервную систему на сосуды, вызывая расширение их.

И в этой группе соединений особенно желательное присутствие в молекуле других характерных элементов (напр., галоидов), групп или присутствие неопределенности. Нитроэтилен, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{NO}_2$ — весьма трудно доступный и непрочный — является не только сильно ядовитым веществом, но и чрезвычайно сильным лакриматором. Одновременное присутствие нитрогруппы и галоида дает также сильные и стойкие О. В., как хлорпикрин CCl_3NO_2 , тетрахлординитроэтан $\text{NO}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{NO}_2$ — чрезвычайно токсичные и одновременно сильнейшие лакриматоры. Нитрозо- и нитросоединения ароматического ряда обычно не имеют свойств О. В.

Как указывалось выше, соединения, содержащие карбонил, — альдегиды, кетоны, производные кислот — становятся весьма токсичными при условии введения в их молекулу атомов галоида или кратных связей (ненасыщенных углеродистых радикалов). При замене в подобных токсичных веществах карбонильного кислорода на азотистые группировки, именно: имидную $=\text{N}\cdot\text{H}$, или оксимную $=\text{N}\cdot\text{OH}$, токсичность вещества, как правило, остается весьма высокой, а иногда даже еще повышается и приобретает несколько иной характер. Это обстоятельство несомненно обусловлено тем, что в имидах и оксимах так же, как и в карбонильной группе имеется кратная связь, но уже не между углеродом и кислородом, а между углеродом и азотом.

В частности — оксимная группировка $\text{>C}=\text{N}\cdot\text{OH}$ в замещенных кетонах и галоидоангидридах кислот придает веществу, кроме сильных раздражающих и общеядовитых свойств, еще способность сильно действовать на кожные покровы.

Некоторые гетероциклические азотистые соединения — напр., карбазол, акридин, в особенности же фуроксаны и их производные — обладают заметной токсичностью. Токсические свойства соединений этого типа еще весьма мало изучены.

Цианистые соединения.

Среди азотистых соединений особняком стоит синильная кислота и ее группа. Сама синильная кислота является смесью двух таутомерных форм $\text{H}\cdot\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{H}\cdot\text{N}=\text{C}$, из которых вторая, более ненасыщенная, содержащая двухвалентный углерод, и проявляет себя в действии на организм. Действие синильной кислоты сходно поэтому с действием других соединений, содержащих двухвалентный углерод, и заключается в специфическом влиянии на дыхательный центр (аналогично галоидным ацетиленам) и в образовании циан-гемоглобина (аналогия с окисью углерода). Эти специфические свойства двухатомного углерода резко выражены и в изонитрилах, $\text{R}\cdot\text{NC}$ и в галоидных цианах CN Cl ,

CNBr и CNJ. Последние, вследствие присутствия галоида, одновременно являются лакриматорами. Наоборот, нитрилы, формулы $R \cdot CN$, менее токсичны и действуют на организм по иному, вызывая „кому“ (сно-подобное состояние). К соединениям этого типа неприменимо правило Ричардсона, но увеличение ненасыщенности и здесь увеличивает токсичность.

Из соединений этой группы синильная кислота и галоидные цианы являются настоящими О. В., правда, имеющими ряд недостатков. Изонитрилы же или, напр., цианацетилен $CN \equiv C - CN$, вследствие слишком малой устойчивости, не могут пока быть причислены к О. В., несмотря на высокую токсичность.

Ароматические цианистые соединения не дают О. В.

Рядом работ установлено, что токсические свойства цианистых соединений находятся в зависимости от действия их на сульфгидрильные группы молекул цистина — одной из аминокислот, входящих в состав белка. Легко отщепляющаяся сера, введенная в организм, всегда уничтожает действие цианогруппы вследствие образования значительно менее ядовитых роданистых соединений, а иногда — цианатов. Поэтому хорошими противоядиями при отравлениях цианидами являются, напр., цистеин, цистин, гипосульфит и даже просто коллоидальная сера. Поэтому же, вероятно, присутствие в одной молекуле одновременно серы и цианогруппы почти никогда не дает высоко токсичных веществ.

Мышьяковистые соединения.

К мышьяковистым соединениям применимы все указанные выше закономерности: например, влияние неопределенности или длины углеродной цепи. Однако, в них на первый план выступает специфическое влияние самого мышьяка, как такового. Атом мышьяка еще в большей степени, чем атом серы, является носителем токсических свойств, в особенности, находясь в молекуле в ненасыщенном, трехвалентном состоянии. Соединения с насыщенным, пятивалентным атомом мышьяка сами по себе почти лишены токсических свойств, и ядовитость их зависит исключительно от происходящих в организме восстановительных процессов, при которых мышьяк частично переходит в трехвалентное состояние.

Простейшим примером мышьяксоодержащего О. В. является мышьяковистый водород, AsH_3 . Он характеризуется сильным действием на кровь, заключающимся в образовании с гемоглобином комплексного соединения, обуславливающего затем распад эритроцитов. Наоборот, на протоплазму мышьяковистый водород почти не действует *).

*) Meissner. Zeitschr. f. exper. Pathologie und Therapie 13. 284. (1913).

Присутствие кислорода и органических радикалов изменяет характер действия мышьяка, уничтожает способность соединяться с гемоглобином и делает О. В. специфически токсичным для протоплазмы, т.-е. „клеточным“, или „протоплазматическим“ ядом, а, кроме того, обуславливает сильнейшее раздражающее действие арсинов.

Интересно, что ядовитое действие мышьяковистых соединений, как и действие цианидов, ослабляется при введении в организм легко отщепляющейся серы или веществ с сульфгидрильными группами. Вероятно, действие мышьяка направляется также лишь на цистеин белка протоплазмы *).

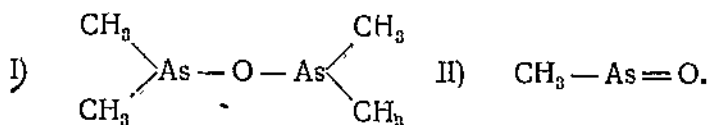
В качестве О. В. употребляются почти исключительно соединения, содержащие галоид у мышьяка, как более летучие. Однако, на их токсическое действие галоид почти не оказывает влияния, так как эти вещества легко гидролизуются водой, освобождая практически индифферентную в небольших количествах галоидо-водородную кислоту и образуя устойчивые окиси арсинов. Эти последние имеют действие, аналогичное действию галоидопроизводных арсинов. Как галоидные арсины, так и окиси весьма токсичны, сильно действуют на кожу, вызывая очень болезненные местные поражения и общую интоксикацию, а в мелко распыленном состоянии чрезвычайно раздражают слизистые оболочки дыхательных путей.

Интересно, что чем сильнее действует данный арсин на кожу, тем легче он *in vitro* осаждает белок из раствора. Это указывает на различие между механизмом кожного действия арсинов и „иприта“, который в этих условиях почти не осаждает белка **).

Фторарсины устойчивы по отношению к воде и значительно более токсичны, чем другие галоидные арсины.

Замена кислорода на серу увеличивает ядовитость, но ослабляет раздражающие свойства мышьяковистых соединений.

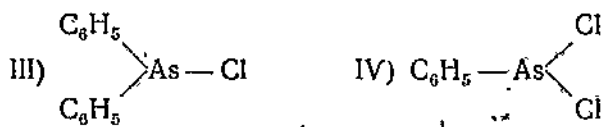
Вторичные соединения, вообще говоря, более ядовиты, чем соответствующие первичные. Так, окись какодила (I) более ядовита, чем окись метил-арсина (II):



Точно так же, дифенил-хлорарсин (III) значительно превосходит по ядовитости фенолди-хлорарсин (IV):

*) Voegtlin, Dyer, Leonard. Ber. ges. Physiol. 31. 150. (1925).

**) Hanzlik, Tarr. Journ. Pharm. and Exper. Ther. 14. 221. (1920). Z. 1920. I. 51.0



При вдыхании — первичный фенилированный хлорарсин оказывается ядовитее вторичного, что, несомненно, обусловлено более легкой всасываемостью первого, в связи с его большей растворимостью, в частности — в воде. Раздражающие свойства вторичных арсинов — сильнее, чем первичных.

Способность действовать на кожу и через оболочки — у вторичных арсинов значительно слабее, чем у первичных. Это зависит, несомненно, от одновременного изменения физико-химических свойств вещества. Поэтому, большая их ядовитость ясно обнаруживается лишь при непосредственном введении их в организм (напр., при впрыскивании) или же при действии водных растворов их на низшие организмы *).

Третичные арсины сравнительно мало токсичны.

Соединения с этильной группой во всех отношениях более токсичны, чем соответствующие вещества с метильной группой. Так, производные этиларсина $\text{C}_2\text{H}_5\text{-As}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ токсичнее соответствующих производных метил-арсина $\text{CH}_3\text{-As}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$. Также и производные диэтил-арсина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}$ — (окись, хлорид и т. п.) токсичнее соответствующих какодиловых соединений, типа $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ — **).

Влияние дальнейшего увеличения алкильного радикала на токсичность — еще не прослежено с достаточной точностью.

Резкое увеличение общей токсичности (а не только ядовитости) вызывает присутствие в жирном радикале двойной связи (см., например, β -хлорвинил-дихлорарсин).

Ароматические арсины вообще — ядовитее жирных. Это правило с несомненностью подтверждается новейшими исследованиями ***).

Введение нитрогруппы, циан-группы, галоида или гидроксила в бензольное ядро обычно значительно увеличивает токсические свойства арсина. Наоборот, введение метильной группы ослабляет поло-

*) Mc. Kifeland, Peters. Journ. of Physiol. 53. Proceed. of the Physiol. Soc. XV (1919).

**) Flury „Local reizende Arsenverbindungen“. Zeitschr. ges. exp. Medizin. 18. 523 (1921).

***) E. Walker. Biochem. Journal. 22. 292 (1928).

жительное влияние бензольного ядра; введение же карбоксила, как уже было указано, почти совершенно уничтожает токсичность.

Циан-группа — CN, или сульфоциан-группа — SCN, при атоме мышьяка — сильно увеличивает общую токсичность соединения и особенно усиливает его раздражающие свойства. Увеличение ядовитости здесь обусловлено, почти несомненно, легкой отщепляемостью циан- и сульфоциан-группы. Цианистый какодил, в отличие от роданистого какодила, $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{SCN}$, почти не действует на кожу, но сильно поражает глаза.

Сильно увеличивает токсичность арсинов присутствие метоксильной группы — $\text{O}\cdot\text{CH}_3$ при атоме мышьяка.

Органические мышьяковистые соединения являются, пожалуй, наиболее разнообразными и сильными О. В. Обладая связанной с наличием атома мышьяка сильной токсичностью, они, благодаря влиянию окружающих групп, могут различным образом изменять другие свои свойства. Так, при введении ароматических радикалов значительно увеличивается молекулярный вес, и, благодаря этому, получаются весьма стойкие твердые О. В., применяемые в виде ядовитых дымов. Наоборот, вводя в жирные арсины непредельные группы, можно увеличить их общую токсичность (цианистый какодил, $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{CN}$), а иногда увеличить способность проникать через кожу (пример: „люизит“ $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{AsCl}_2$). Объединение того и другого свойства мы имеем в дифенилцианарсине. Ненасыщенная циангруппа резко увеличивает токсичность (ядовитость) этого вещества, являющегося наиболее сильным раздражающим О. В. среди всех известных; в то же время высокий молекулярный вес делает это вещество при обычной температуре твердым, что также выгодно во многих отношениях.

К этой группе близко примыкают фосфористые соединения, например, фосфористый водород PH_3 и его органические производные. Эти вещества значительно менее изучены. Все соединения трехвалентного — ненасыщенного — фосфора (кроме кислородных), особенно же сам фосфористый водород, сильно ядовиты. Действие их направляется исключительно на нервную ткань, а не на кровь или протоплазму клеток, как действие элементарного фосфора и соединений мышьяка *).

Несколько особняком стоят органические соединения, содержащие атомы тяжелых металлов, связанные с углеродом. Большинство летучих соединений этого рода, например, диметил-ртуть $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ или тетраэтил-свинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ — весьма токсичны. Однако, эти вещества вызывают обычно медленно протекающее отравление организма,

*) А. Oswald. Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung. Berlin. 1924.

что при сравнительно малой их доступности и обуславливает малую пригодность их, как О. В.

Итак, беглое рассмотрение классов органических соединений позволяет выделить те из них, которые являются наиболее интересными для химии отравляющих веществ. Таковыми будут: галоидопроизводные ароматических углеводородов и простых эфиров, вещества, содержащие двухвалентный углерод, непредельные и галоидозамещенные альдегиды и кетоны, галоидоангидриды и эфиры некоторых кислот, сернистые соединения, производные азотной и азотистой кислот, цианистые соединения и, наконец, разнообразные мышьякостовые соединения.

Описанию их свойств, а также методов получения важнейших представителей этих классов веществ, и посвящена специальная часть книги.

V. Токсофоры и ауксотоксы.

Как легко видеть из вышеприведенного обзора, химия отравляющих веществ весьма напоминает химию органических красителей. И окрашенные и весьма токсичные вещества имеются почти во всех классах соединений; однако, не всякое окрашенное вещество есть краситель, и не всякое ядовитое — О. В. Налагая же ряд условий (для О. В. — перечисленных выше, а для красок — заключающихся, главным образом, в способности фиксироваться волокнами тканей), можно в обоих случаях не только выделить определенные классы веществ, соответствующих этим требованиям, но и наметить определенные группы атомов и отдельные атомы, определяющие своим присутствием и положением основные свойства красящего или отравляющего вещества. В химии красящих веществ наиболее плодотворной явилась хромофорная теория Витта-Нецкого, затем более подробно разработанная Кауфманом. Сущность этой теории заключается в следующем.

Красящая способность вещества зависит от присутствия в нем определенных (обычно — ненасыщенных) атомных групп, так называемых, „хромофоров“. Такова, например, группа — $N=N-$, характерная для азо-красок. Присутствие хромофора обуславливает более или менее интенсивную окраску данного соединения. Однако, чтобы вещество являлось „красителем“, то есть фиксировалось животными или растительными волокнами — недостаточно присутствия в молекуле хромофора. Необходимо еще наличие в молекуле особых групп, влияющих на оттенок и интенсивность окраски, но, главным образом придающих соединению свойство прочно связываться с волокном,

Эти группы носят название „ауксохромов“. Типичными ауксохромами являются: амино-группа— NH_2 и окси-группа— OH . Введение этих групп придает всей молекуле либо кислый характер—в случае введения OH -группы, либо основной—в случае введения NH_2 -группы.

Таким образом—красителем является соединение, содержащее две характерные группы: „хромофорную“ и „ауксохромную“, сообщающую окрашенному веществу способность прочно окрашивать волокно в определенный цвет.

К химии отравляющих веществ можно применить аналогичные теоретические представления. И здесь, при рассмотрении состава и строения О. В., можно подметить группировки атомов, наличие которых определяет общий характер действия данного О. В. Эти группы, по аналогии с теорией красителей, можно назвать „токсофорами“. Типичнейшим токсофором является, например, ненасыщенный (трехвалентный) атом мышьяка, атом серы или двухвалентный углерод.

С другой стороны и здесь, в химии О. В., наблюдается влияние иных групп, усиливающих (или наоборот—ослабляющих) характерное проявление действия токсофора. Эти дополнительные группы можно назвать „ауксотоксами“*). Ауксогруппа может быть положительной или отрицательной, т. е. обуславливать своим присутствием как усиление, так и ослабление токсических свойств вещества. Так, например, введение свободного карбоксила (COOH), сульфоксила (SO_2OH) или, вообще, кислотной группы—обычно почти совершенно уничтожает токсичность соединения.

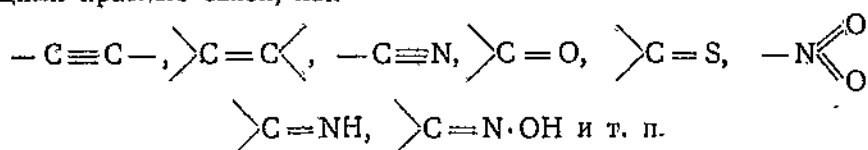
Ауксотоксом могут являться различные группировки атомов или даже отдельные атомы, например: фенильная группа, галоид, сера, кислород, амино-группа, двойная связь и т. п. Следует помнить, однако, что, если в красящих веществах присутствие ауксогруппы является обязательным, то здесь, в О. В., присутствие подобной группы наблюдается не всегда. Некоторые О. В. содержат лишь „токсофор“, без каких бы то ни было ауксотоксов; введение же последних—изменяет токсические свойства О. В. Хороший пример подобного явления мы имеем в синильной кислоте и галоидных цианах (см. спец. часть).

Поэтому, основные токсофоры следует считать „токсофорами 1-го порядка“, а дополнительные ауксотоксные группы точнее являются „токсофорами 2-го порядка“.

*) Подобные обозначения были впервые предложены П. Эрлихом.

Уже ранее отмечалось, что так называемая токсичность — является понятием собирательным. То же самое следует сказать относительно термина „токсофор“. Каков бы ни был характер действия вещества на организм — все равно, если только нормальные жизненные процессы резко нарушаются, мы называем данное вещество токсичным. Несомненно, что различные проявления токсичности обусловлены различными химическими реакциями между отравляющим веществом и тканями организма. Значит, в случае, например, слезоточивого действия хлорпикрина, или при разрушении гемоглобина крови под влиянием того же хлорпикрина — механизм токсического действия в обоих случаях будет совершенно различен. Отсюда и вытекает необходимость строго различать характер токсичности в каждом случае отыскания в молекуле вещества соответствующих токсифорных группировок.

Большинство токсифоров являются или ненасыщенными атомами напр., (As^{III} , C^{II} и т. п.), или ненасыщенными группами атомов, содержащими кратные связи, как

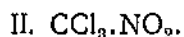
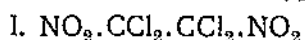


В этих ненасыщенных атомных группировках кратные связи при атомах кислорода, серы, азота — по существу того же характера, что и кратные связи между атомами углерода; они также выражают неопределенность молекулы и по их месту также могут происходить реакции присоединения. Такое существенное значение неопределенности уже отмечалось в предыдущей главе.

Присутствие второго токсифора — ауксотокса, кроме усиления или ослабления действия первого токсифора, может сообщить молекуле О. В. также некоторые новые свойства. Из сказанного ранее ясно, что отнюдь нельзя задаваться целью отыскать в данной молекуле какой-то один токсифор и приписывать его присутствию все, часто весьма разнообразные токсические свойства вещества. Это было бы совершенно неправильно. Так, слезоточивые свойства хлорпикрина, точно так же, как и других лакриматоров, обусловлены присутствием галоидов вблизи от ненасыщенной атомной группировки. В отсутствии галоидов слезоточивых свойств не обнаруживается. Однако, все нитросоединения, в частности — и хлорпикрин, сильно ядовиты, совершенно одинаково действуя, например, на кровь. Значит, в молекуле хлорпикрина нитрогруппу приходится считать основным токсифором, но придающим веществу именно ядо-

витые свойства (в отличие от других лакриматоров). Другой пример: характер ядовитости (сравнительно невысокой) бромистого бензила $C_6H_5 \cdot CH_2Br$ и толуола $C_6H_5 \cdot CH_3$ — одинаков. Введение галоида увеличило степень ядовитости; одновременно появились отсутствовавшие ранее лакримогенные свойства. Следовательно, в отношении лакримогенных свойств — основным токсифором в молекуле бромистого бензила является галоид, а в отношении обще-ядовитых свойств токсифором следует считать фенильную группу.

Так как в одной молекуле может заключаться одновременно несколько токсифоров и ауксотоксов, то этим картина токсических свойств вещества еще более осложняется. Результирующее влияние в этом случае будет, несомненно, не аддитивным, а конститутивным, т. е. зависящим не только от количества и характера влияющих групп, но и от их взаимного расположения в молекуле. Следовательно, увеличение количества токсифоров или ауксотоксов в молекуле не всегда влечет за собой увеличение токсичности. Примером увеличения токсичности с увеличением количества токсифоров и ауксотоксов — является тетрахлор-динитро-этан (I). Он в несколько раз токсичнее, чем хлорпикрин (II) и в 8 раз более сильный лакриматор.



Обратный пример мы имеем в „иприте“ (см. гл. 11 спец. части), где увеличение количества токсифоров и ауксотоксов сильно ослабляет токсичность.

Неудивительно, что соотношения влияний отдельных групп в молекуле О. В. столь сложны. Это объясняется в первую очередь сложностью самого объекта действия — живого организма. Лишь с развитием химии физиологических процессов можно ожидать достаточной ясности в вопросах, касающихся токсичности.

Кроме влияний строения и состава вещества на его химические свойства, весьма важным является и соответствующее изменение физико-химических свойств соединения. Для того, чтобы вещество могло оказать какое-либо влияние на данную живую клетку или ткань, — необходимо, чтобы вещество так или иначе проникло в клетку или ткань и связалось в ней, хотя бы непрочно. В осуществлении этого процесса проникания — главную роль играет растворимость вещества. Следовательно, при введении О. В., например, в кровь, или при соприкосновении его с влажной кожей — решающее значение для действия О. В. на живую ткань имеет „коэффициент распределения“ данного вещества между водой и главной составной частью

данной ткани *). В частности,— для проявления кожного действия вещество должно обладать хорошей растворимостью в жирах и липоидах. Так, иприт и соответствующий ему сульфон, помимо общей токсичности, чрезвычайно сильно действуют на кожу, так как растворимость их в жирах превосходит растворимость в воде в несколько десятков раз. Наоборот, сульфоксид иприта, будучи не менее токсичен, практически не действует на кожу, так как растворимость его в жирах значительно меньше, чем в воде.

Существенное значение имеют также: степень диссоциации вещества в растворе, его адсорбционная способность и т. д. Все эти физико-химические свойства также зависят от изменения состава и структуры О. В. Следовательно, чтобы иметь возможность хотя бы в самых общих чертах предугадать изменение токсических свойств О. В. с изменением его состава или строения— необходимо, кроме учета влияния токсифоров и ауксотоксов на характер действия О. В., учесть также изменение растворимости и др. физико-химических свойств данного О. В.

Их совокупность и обуславливает распределение О. В. в организме и, следовательно, так называемое „избирательное действие“ данного О. В. на те или иные ткани или органы.

Резюмируя вышесказанное, можно вывести следующие положения:

а) состав и строение молекулы О. В. являются основой, определяющей все остальные их свойства;

б) характер и степень действия О. В. на организм зависит от того, с каким веществом или тканью организма взаимодействует данное О. В., какая именно составная часть молекулы О. В. участвует в этом взаимодействии и каков характер происходящей химической реакции.

в) рассматривая состав вещества, мы находим некоторые атомы, определяющие характер и степень токсичности соединения, например, As, S и т. д. В сложных соединениях эту роль могут играть и группы атомов, обычно ненасыщенные, т. е. содержащие кратные связи: CO, CS, CN, SO₂, SO, NO₂, NO и т. п. („токсофоры“). Другие же атомы или группы играют вспомогательную по отношению к токсофорам роль („ауксотоксы“);

г) с повышением общей ненасыщенности („напряженности“) соединения — всегда повышается и его токсичность, иногда в ущерб стойкости (введение групп с двойной или тройной связью, двувалентный углерод и т. п.);

*) Ср., например: Adams, Kideul; Burnett, Jenkins, Dreger. Journ. Amer. Chem. Soc. 48. 1758. (1926).

д) что касается влияния строения молекулы, то и здесь имеются общие закономерности: 1) симметричное соединение — обычно более токсично, чем несимметричное; 2) положение активной группы на конце цепи (в ω -положении) — обычно предпочтительнее.

VI. Химическая классификация О. В.

Имеющийся материал относительно химического состава и структуры О. В., а также относительно влияния этих факторов на токсичность — позволяет установить, хотя бы в первом приближении, общую химическую классификацию О. В.

Химические классификации ядовитых и сильнодействующих веществ (не О. В.) предлагались неоднократно, начиная с Эрлиха и кончая С. Френкелем и А. Освальдом *). Чисто химическая классификация отравляющих веществ была впервые предложена проф. Л. А. Чугаевым **), а затем разработана на основе Эрлиховской теории токсифоров В. М. Янковским ***).

Подобная „токсофорная“ классификация О. В. в настоящее время естественно страдает еще некоторой догматичностью. В предыдущей главе мы видели, что многие соотношения здесь недостаточно ясны; самое выявление токсифорной группы в молекуле О. В. не всегда легко. Результирующее влияние отдельных активных групп соединения часто затемняет роль каждой из них в отдельности. В некоторых случаях вещество, которое, судя по структуре и расположению токсифоров, должно, казалось бы, обладать высокой токсичностью — неожиданно оказывается почти безвредным.

Однако, лишь токсифорная классификация О. В. связана с представлениями о зависимости токсических свойств вещества от состава и строения его молекулы. Кроме того, эта система классификации почти полностью совпадает с обычным распределением веществ на классы в органической химии по их характерным группам.

Возможное построение химической классификации на других признаках (например, исключительно на ненасыщенности соединений) относительно менее удобно, так как страдает неопределенностью и отсутствием резкого разграничения классов О. В.

*) П. Эрлих. „Материалы к учению о химиотерапии“ (собрание статей 1886—1910 гг.) С.-Петербург, 1911.

S. Fränkel. „Die Arzneimittelsynthese“. Berlin, 1921.

A. Oswald. „Chemische Konstitution und Pharmakologische Wirkung“. Berlin, 1924.

**) Л. А. Чугаев. „Химические основы газового и противогазового дела“. Петроград, 1918.

***) В. М. Янковский. Журнал „Война и Техника“. 1925 г. № 9—10. Москва.

Для построения химической классификации О. В. на основе представления о токсифорах и аутоксифорах — необходимо, следовательно, зная состав и строение О. В., выделить в его молекуле характерный токсифор (атом или группу атомов), определяющий свойства данного О. В. — в первую очередь характер его токсичности, — и причислить данное вещество к классу, характеризующемуся этим или близким к нему токсифором *). Внутри этого класса можно уже устанавливать группы и подгруппы, характеризующиеся деталями строения сходных токсифоров и наличием тех или иных аутоксифоров, не забывая общих положений о значении состава и строения (напр., ненасыщенности молекулы, симметрии или положения групп в молекуле вообще).

На основании вышесказанного, наиболее целесообразным представляется следующее подразделение О. В. на группы.

I. Вещества, в которых роль токсифора играет атом галоида.

К О. В. этой группы относятся как свободные галоиды, так и некоторые органические соединения, напр., галоидопроизводные углеводов (ароматических и предельных жирных) и простых эфиров. Сюда входят: бромистый бензил $C_6H_5 \cdot CH_2Br$, его аналоги и гомологи, дихлорметилловый эфир $O(CH_2Cl)_2$, его бромистый аналог и бромбензилцианид $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$ (поскольку его токсические свойства в первую очередь обуславливаются наличием атома брома). За исключением свободных галоидов, токсичность остальных веществ этой группы проявляется, прежде всего, в их лакригенности — слезоточивых свойствах. Детали же токсических и других свойств здесь, как и во всех последующих группах, определяются аутоксифорами; в данном случае, например эфирным кислородом или фенильными остатками.

II. О. В., в которых роль токсифора играет исключительно ненасыщенность молекулы.

Ненасыщенность эта может иметься как в виде кратной связи, (между атомами углерода), так в особенности в виде двувалентного атома углерода и проявляется в сходном механизме действия О. В. на организм. Хорошим примером из описанных О. В. этой группы является окись углерода, $C=O$. Сюда относятся также галоидозамещенные непредельных жирных углеводов и галоидные ацетилены: C_2Br_2 и C_2J_2 ; сюда же, наконец, могут быть отнесены и цианистые соединения (см. ниже).

*) Такой принцип классификации применяется и в других областях химии; не говоря об упоминавшихся уже красящих веществах, где имеются соответственно: „хромофоры“ и „аутохромы“, укажем, напр., что в химии вкусовых, сладких веществ также определяются особые группы атомов — „глюкофоры“, дающие веществу сладкий вкус, а в учении о пахучих веществах аналогичную роль играют „осмофоры“.

III. О. В., токсифором которых является карбонильная группа.

В эту обширную группу включаются: а) альдегиды (акролейн $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$); б) кетоны (хлорацетон $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, хлорацетофенон $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ и их аналоги); в) эфиры кислот (этил-бром-ацетат $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ и т. п.); г) хлорангидриды кислот (фосген COCl_2 , дифосген $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CCl}_3$) и т. п. И здесь, в этой группе, вещества (особенно в пределах одной подгруппы) весьма сходны между собой по токсическим свойствам, механизму действия на организм и т. п. Оттенки в свойствах обусловлены ауксотоксами — галоидами, органическими радикалами, непредельными связями. Токсифорное значение карбонила, >C:O обусловлено наличием в нем двойной связи между углеродом и кислородом. Ее уничтожение влечет за собою исчезновение токсичности.

IV. О. В., содержащие в токсифоре серу.

Содержащий серу токсифор может быть представлен или просто атомом двухвалентной серы $\text{S}<$ (сероводород H_2S , „иприт“ $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ и вообще сульфиды и меркаптаны), или группой $\text{S}=\text{C}<$, аналогичной $\text{O}=\text{C}<$ (тиофосген CSCl_2), или, наконец, группами с окисленным атомом серы (сульфоксиды $\text{O}=\text{S}<\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$, сульфоны $\text{O}_2\text{S}<\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$,

эфиры серной кислоты — диметилсульфат $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$ и его аналоги). В зависимости от характера этого серосодержащего токсифора, а также от влияния ауксогрупп, например, галоидов, и здесь меняются детали свойств О. В., но остается общее сходство действия их.

V. О. В., содержащие в токсифоре азот.

Разнообразие токсифоров этой группы соответствует разнообразию азотистых соединений вообще. Из описанных боевых О. В. сюда следует отнести нитросоединения с токсифором — NO_2 (хлорпикрин CCl_3NO_2), производные циановой HCNO , родановой HCNS или изородановой HNCS кислот (например, фенилкарбиламин-хлорид $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{CCl}_2$), некоторые употреблявшиеся гетероциклические азотистые соединения (N-этилкарбазол) и, наконец, цианистые соединения. Так как в циан-группе $\text{—C}\equiv\text{N}$ и в изо-циан-группе $\text{—N}=\text{C}$ основным фактором является ее непредельность (особенно во втором случае), то вещества, содержащие ее, во многом сходны с соединениями II группы.

Все, сказанное относительно значения строения токсифоров и влияния присутствия ауксотоксов, целиком приложимо и к этой группе О. В.

VI. О. В., содержащие в токсифоре мышьяк.

Для достижения наивысшей токсичности необходимо, чтобы атом мышьяка был в трехвалентном состоянии. К этой обширной группе О. В.

относятся такие вещества, как мышьяковистый водород AsH_3 , хлористый мышьяк AsCl_3 , галоидные арсины: первичные (метилдихлорарсин CH_3AsCl_2 и его аналоги); вторичные (дифенилхлорарсин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ и его аналоги, какодиловые соединения $(\text{CH}_3)_2\text{AsX}$ (где X — хлор-, бром-, циан- или родан-группа); наконец, арсины с неопределенным радикалом (люизиты $(\text{CHCl}=\text{CH})_x\text{AsCl}_{(3-x)}$) и окиси первичных и вторичных арсинов. Сюда же относится дифенилцианарсин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$, который гораздо более характеризуется атомом мышьяка, чем циан-группой, являющейся здесь уже аукоотоксом.

И здесь, в группе мышьяковистых О. В., наблюдается большое сходство относящихся сюда соединений, за исключением стоящего особняком мышьяковистого водорода — как в смысле их физико-химических свойств (напр., окисляемость), так и в отношении характера действия на организм.

В случае появления новых О. В. с иными токсифорами, напр., металлоорганических или фосфористых соединений — для них легко могут быть созданы новые группы без нарушения стройности классификации. Как это обстоятельство, так и предельная „первичность“ — охватывание всех других систем классификации, независимость от дальнейшего развития науки и технологий, и возможность с ее помощью более плодотворно изыскивать новые закономерности в химии О. В. — все эти качества являются неотъемлемыми достоинствами химической классификации О. В. Она, несомненно, является пока лишь схемой, но схемой правильной. Задачей дальнейшей работы является отыскание новых зависимостей свойств О. В. от деталей их состава и строения и дальнейшее развитие и уточнение химической классификации О. В., с конечной целью замены ею всех остальных.

Общеизвестный пример открытия люизита, хотя в этом случае теоретические соображения и аналогии были весьма произвольны, показывает, как важно сопоставление химических и токсических свойств веществ.

Лишь основываясь на химической классификации О. В., можно надеяться на достижение возможности сознательного синтеза новых О. В. совершенно определенного строения и с заранее намеченными токсическими свойствами.

ЧАСТЬ II.

В большинстве глав специальной части приводится также и методика получения различных О. В. При производстве этих работ необходимо руководствоваться рядом правил, подробно изложенных в главе „Работа с О. В.“ (см. III-ю часть).

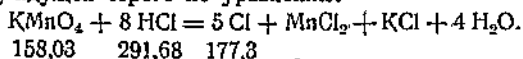
I. Первая группа О. В.

1. Галоиды.

Свободные галоиды обладают известной токсичностью. Однако, их значение для химии О. В. состоит главным образом в том, что галоиды при введении в органические соединения часто придают последним те или иные токсические свойства. Галоиды, следовательно, можно считать характерными „токсофорами“, иногда несомненно придающими токсичность не ядовитым веществам (т. е. токсофорами 1-го порядка); чаще же галоиды лишь увеличивают имеющуюся токсичность вещества и изменяют характер ее (т. е. являются токсофорами 2-го порядка, — ауксотоксами).

Как самостоятельное О. В. — имеет значение лишь хлор. Бром применялся, но был оставлен. Иод и фтор, как более трудно доступные, совершенно не применялись. Сравнительная токсичность отдельных галоидов еще не может считаться совершенно выясненной, как и механизм их токсического действия.

Для лабораторных синтезов в настоящее время чаще всего пользуются сжиженным хлором в стальных баллонах (подробнее — см. в III-й части книги). Можно получать хлор из белильной извести, действием соляной или серной кислоты, а также из соляной кислоты, при помощи перманганата или перекиси марганца. Во многих случаях бывает необходимо ввести в реакцию точно отмеренное количество хлора; для этой цели весьма удобен метод Гребэ*), основанный на реакции между перманганатом и соляной кислотой, идущей строго по уравнению:



*) Graebé. Ber. 34. 43, 2754. (1902).

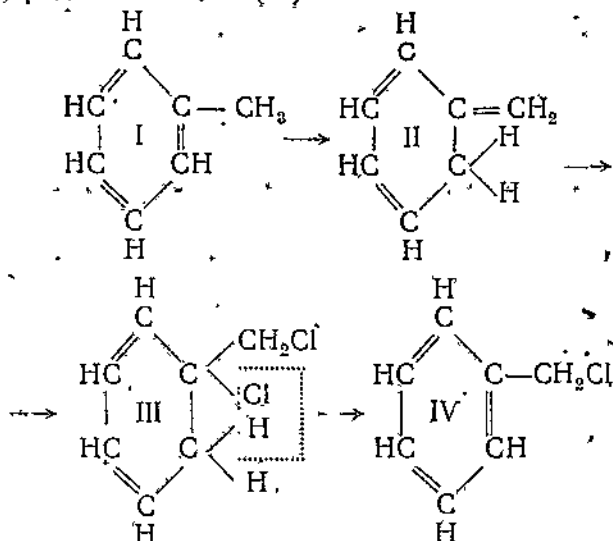
В реакцию вводится избыток соляной кислоты (около 10-ти молекул ее вместо 8-ми, требующихся по теории). Навеска перманганата помещается в колбочку Вюрца, а соляная кислота (около 60—65 куб. см ее на каждые 10 г KMnO_4) вводится из капельной воронки. Реакция под конец требует небольшого нагревания; остатки хлора из колбы могут быть вытеснены каким-либо индифферентным газом. Взяв точную навеску перманганата, можно весьма точно учесть количество полученного хлора.

2. Галоидопроизводные ароматических углеводородов.

Введение галоидов в молекулу углеводорода, как правило, повышает общую токсичность вещества (см. стр. 23). В известных случаях при этом появляются также раздражающие, в частности — лакримогенные свойства. Последние зависят главным образом от подвижности атома галоида в молекуле. Так, из различных типов галоидопроизводных — наименее реакционноспособными являются соединения с галоидом в ароматическом ядре, например, хлорбензол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. В то же время эти вещества совершенно не имеют слезоточивых свойств. Галоидопроизводные жирного ряда, атомы галоида в которых значительно более подвижны, в некоторых случаях обнаруживают раздражающие свойства, однако, последние лишь редко достигают значительной силы. Наименее прочно связаны галоиды, находящиеся в боковой цепи ароматических углеводородов. Исключительная легкость отщепления галоида в подобных веществах, например, в хлористом бензиле $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, обусловлена, несомненно, влиянием соседней фенильной группы, и именно среди галоидопроизводных этого типа мы встречаем многие сильнейшие лакриматоры, получившие широкое применение как боевые О. В. Таким образом наиболее интересные для химии О. В. галоидопроизводные получают галоидированием ароматических углеводородов с боковыми цепями — толуола, ксилола и т. п.

Для введения галоида в боковую цепь, а не в бензольное ядро, необходимо действовать галоидом на углеводород при температуре его кипения и, по возможности, при хорошем освещении, которое, ускоряя галоидирование, одновременно направляет атомы галоида в боковую цепь, даже на холоду. Это явление находит объяснение в работах Шорыгина¹². Он показал, что толуол (I) может в некоторых случаях реагировать в виде своей таутомерной формы (II), с семициклической двойной связью. С повышением температуры содержание в толуоле его таутомерной формы увеличивается, что доказывается и изменением его молекулярной рефракции при повышении температуры. В таком случае — действие на толуол галоида при повышенной t° , а также при освещении, состоит в присоединении

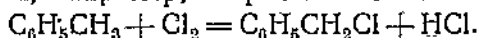
галоида по семициклической связи (III) и в последующем отщеплении галоидоводородной кислоты (IV)



Это объяснение механизма галоидирования приложимо также и для ряда других реакций толуола и родственных веществ и представляется вполне вероятным. Оно делает понятным также преимущественное образование α-галоидпроизводных при галоидировании углеводородов с более длинными боковыми цепями, например, этилбензола.

Влияние света заключается как в облегчении таутомеризаций молекул углеводорода, так и в активировании молекул галоида. Особенно энергично действуют источники света, богатые ультрафиолетовыми лучами — лучше всего солнце, а также кварцевые или увиолевые лампы.

Указанным путем легко получают хлориды и бромиды с галоидом в боковой цепи, например, хлористый бензил:



Иодиды удобнее получать обменным разложением соответствующего хлорида или бромида с иодистыми солями легких металлов^{3, 4}.

Применения при галоидировании химических катализаторов следует избегать, так как такие катализаторы — переносчики галоида (напр., — железо, иод, хлористая сурьма), ускоряя галоидирование, направляют галоид исключительно в ядро, даже при нагревании.

Имеющиеся в литературе указания, что пятихлористый фосфор облегчает введение галоидов в боковую цепь, — повидимому ошибочны¹⁵.

В последнее время для получения хлористого и бромистого бензила предложен новый, оригинальный метод (см. главу 3).

При действии на ароматические углеводороды галоидов — всегда получается смесь продуктов различной степени замещения, разделяемых фракционировкой; так, при хлорировании толуола, кроме хлористого бензила $C_6H_5CH_2Cl$ ($d_{20} = 1,100$; темп. кип. 178°), всегда, особенно же при избытке хлора, — получается значительное количество дихлорида $C_6H_5CHCl_2$ („хлористый бензаль“, темп. кип. 206°) и трихлорида $C_6H_5CCl_3$ („фенил-хлороформ“, темп. кип. 213°). Последний оказался удобным реагентом для получения хлорагидридов кислот¹⁸, так как легко реагирует со свободными кислотами по уравнению:



Вместо кислот можно применять их ангидриды. Эти реакции ускоряются прибавлением хлористого цинка.

При бромировании *m*-ксилола (обычный ксилол содержит главным образом *m*-изомер), кроме бромистого ксирила $C_6H_4(CH_3)CH_2Br$ (темп. кип. 216°), получается и твердый бромистый ксирилен $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (темп. пл. 77°).

Галоидопроизводные ароматических углеводородов с галоидом в боковой цепи представляют собою тяжелые жидкости или кристаллические вещества. Они не растворимы в воде, но легко растворимы в органических растворителях. Атом галоида в них, в отличие от соединений с галоидом в ядре, весьма подвижен. Благодаря этому, такие галоидопроизводные легко вступают в разнообразные реакции обмена и имеют большое значение в препаративной химии.

Легкость отщепления галоида возрастает с увеличением его атомного веса. Большое значение имеет также положение галоида боковой цепи по отношению к ароматическому ядру. Наиболее подвижным оказывается атом галоида, находящийся рядом с фенильной группой, т. е. — в α -положении, например, в галоидных бензилах. Галоид в β -положении к ядру связан гораздо более прочно; γ -положение или еще большее удаление галоида дают снова увеличение его подвижности, на этот раз — весьма незначительное¹⁹.

В тесной связи с подвижностью галоида изменяются и раздражающие свойства соединений этого рода. α -Галоидозамещенные являются наиболее сильными лакриматорами. Как и следовало ожидать, иодиды токсичнее бромидов, а бромиды значительно токсичнее хлоридов. В этой группе соединений (а также и в большинстве других случаев) различие между хлоридами и бромидами — в отношении подвижности галоида и, следовательно, интенсивности лакримогенных свойств — значительно больше, чем между бромидами и иодидами. Недавно полученный¹⁷ фтористый бензил $C_6H_5 \cdot CH_2F$ ($d_{25} = 1,023$;

темпер. кип. 140°) не обнаруживает лакримогенных свойств; атом фтора в нем связан весьма прочно.

Однако, применению наиболее токсичных иодистых бензилов и ксилилов препятствует прежде всего затрудненность их получения, связанная с необходимостью первоначального синтеза хлоридов и с дороговизной иодистых солей, требующихся для замещения хлора на иод. Кроме того, иод-замещенные столь мало прочны, что не выдерживают продолжительного хранения. Даже при хранении в стеклянных сосудах иодистый бензил постепенно разлагается, отщепляя иодистый водород; первоначально образующийся при этом свободный фенил-метилен, $C_6H_5 \cdot CH_2$, конденсируясь, дает сложные нерастворимые смолистые продукты. По той же схеме, но гораздо более медленно разлагается и бромистый бензил. Подобное осмоление с отщеплением галоидо-водорода весьма ускоряется при нагревании и, в особенности, в присутствии металлического железа.

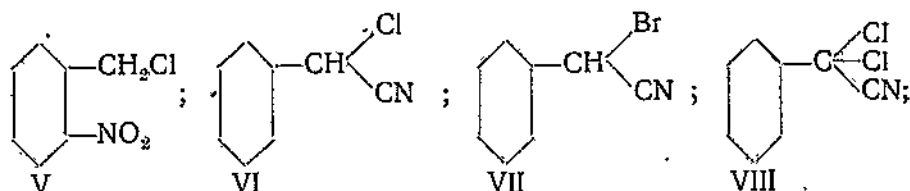
Ауксогруппы.

Введение в боковую цепь второго или третьего атома галоида мало отражается на общей токсичности галоидопроизводного, но заметно ослабляет его лакримогенные свойства.

Значительно большее влияние на токсичность оказывает введение других ауксогрупп, именно нитро-группы (в бензольное ядро) и циан-группы (в боковую цепь). Нитро-группа — NO_2 сильно увеличивает токсичность галоидных бензилов, особенно, будучи введена в орто-положение к боковой цепи. Так, и хлористый орто-нитробензил, (V, темп. пл. 48°) и его бромистый аналог, получающиеся галоидированием нитротолуола ^{6, 9} или нитрованием галоидных бензилов ¹⁰ — по силе лакримогенного действия в несколько раз превосходят соответствующие галоидные бензилы. Кроме того, галоидные орто нитро-бензилы обладают, даже в твердом состоянии, сильным кожным действием, вызывая зуд и волдыри. Благодаря этим качествам, хлористый о-нитробензил (с примесью пара-изомера) применялся в качестве боевого О. В.

Нитро-группа является столь энергичным ауксотоксом, что даже некоторые ароматические галоидо-нитросоединения с галоидом в ядре оказываются весьма токсичными и сильно действующими на кожу. Таковы, например, различные изомерные хлор-динитробензолы *) $C_6H_4Cl(NO_2)_2$.

*) И. И. Остромысленский. „К теории бензольного ядра и этиленовой связи“ стр. 152, Москва 1910.—N. Wedrow. Arch. Dermatol. 154. 143. (1928).



Введение циан-группы в боковую цепь галоидных бензилов также значительно увеличивает их токсичность. Хлорбензилцианид (VI) — в четыре раза, а бромбензилцианид (VII) — в семь раз более сильные лакриматоры, чем бромистый бензил. Дихлорбензилцианид (VIII), образующийся, между прочим, при действии хлористого сульфурла на цианистый бензил⁸ — также является сильным лакриматором.

Эти соединения правильнее рассматривать, как замещенные нитрилы фенил-уксусной кислоты. Одно-галоидозамещенные легко получаются непосредственным галоидированием цианистого бензила. И хлорирование¹¹, и бромирование^{5,7} цианистого бензила идет значительно легче, чем галоидирование ароматических углеводородов. Хлорбензилцианид (VI) — жидкость ($d_4^{18} = 1,737$; темп. кип. $103 - 103,4^\circ$ при 5 мм) и получается при хлорировании цианистого бензила при нагревании.

Бромирование цианистого бензила удобно производить парами брома при освещении⁷. Однако, и при простом действии жидкого брома при нагревании, даже без освещения — выхода обычно очень хороши.

Интересно, что бромированием цианистого бензила на холоду, даже в присутствии катализаторов — иода или железа — не удастся ввести бром в ядро. И в этих условиях получается (хотя и медленно) бромбензилцианид¹⁸.

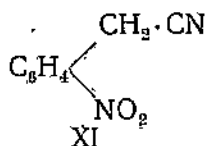
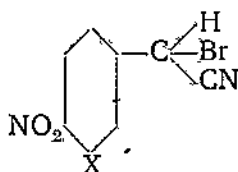
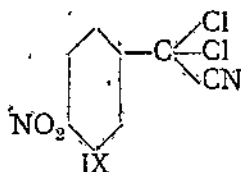
Выделяющийся бромистый водород частично присоединяется к тройной связи циан-группы бром-бензил-цианида $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$, давая соединение состава $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CNHBr$, — кристаллы, не растворимые в большинстве обычных растворителей. Темп. пл. этого соединения около 200° с полным разложением.

Введение неопредельной циангруппы, увеличивая токсичность бромистого бензила, одновременно уменьшает его прочность. Бромбензилцианид разлагается, отщепляя HBr уже при нагревании до 150° .

Галоидные бензилцианиды легко вступают в реакции обмена с неорганическими солями, этим путем²¹ получены, например, димолекулярный α -цианбензилмеркаптан $(C_6H_5CH(CN)SH)_2$, темп. пл. 101° , затем ди- α -цианбензилсульфид $[C_6H_5 - CH(CN)]_2S$, темп. пл. 152° и соответствующий роданид (тем. пл. 65°). Как и следовало ожидать,

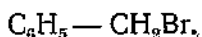
эти соединения совершенно не имеют лакримогенных свойств и сравнительно мало прочны.

Автором¹⁹ было синтезировано соединение, содержащее одновременно оба ауксотокса, именно — нитрил *п*-нитрофенилдихлоруксусной кислоты (IX).



Это вещество, равно как и полученный позднее *р*-нитрофенилбромацетонитрил²⁰ (X), оказалось лишенным слезоточивых свойств. Причина этого лежит, повидимому, в том, что одновременное присутствие NO_2 и CN -групп придает соединению ясный кислотный характер; в кислотах же, как правило, токсичность резко понижена (см. стр. 27). Действительно, соединения IX и X подобно всем трем изомерным нитробензилцианидам (XI) образуют со щелочами интенсивно окрашенные соли, структура которых еще не может считаться выясненной¹⁹. По той же причине — вследствие образования продуктов кислотного характера, например (X) — нитрование бромбензилцианида уничтожает его лакримогенные свойства. Наконец, введение нитрогруппы не в ядро, а в боковую цепь — также не дает токсичных веществ, так как фенилнитрометан и его аналоги являются псевдокислотами, т. е. также образуют соли, в данном случае за счет изомеризации нитрогруппы.

А) Получение бромистого бензила^{1,2}.



Материалы: 50 г толуола,

75 г брома.

Прибор: колба на 250 — 300 куб. см с капельной воронкой и обратным холодильником. Верхний конец холодильника закрыт пробкой, через которую проходит стеклянная трубка, отводящая бромистый водород в коническую колбочку с водой, при чем конец трубки не должен доходить до уровня воды на 0,5 — 1 см.

Толуол помещают в сухую колбу, нагревают на сетке и в кипящий толуол медленно приливают бром из воронки. Раствор, сначала интенсивно красно-бурый от брома, по мере хода реакции постепенно обесцвечивается с выделением бромистого водорода. Когда весь бром прибавлен и вошел в реакцию, жидкость переливают в колбочку Вюрца и фракционируют два-три раза. Выход — до 90% теории, счи

тая на бром. Совершенно чистый продукт получается при перегонке в вакууме.

Бесцветная жидкость, $d_{20} = 1,348$. Темп. кип. 201° , при обычном давлении и $82,5^{\circ}$ при 10 мм. Сильный и устойчивый лакриматор.

Б). Получение иодистого бензила^{3,4}.



Материалы: 20 г бромистого бензила, (или 15 г хлористого бензила),

25 г иодистого калия,

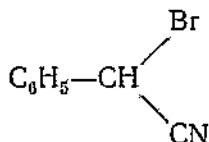
150 куб. см 95% спирта.

Прибор: колба на 250—300 куб. см с предохранительной трубкой. Водяная баня.

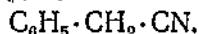
Галоидный бензил и иодистый калий растворяют в спирте и нагревают раствор на водяной бане до 50° — 60° при постоянном взбалтывании. Через полчаса содержимое колбы выливают в 150 куб. см воды, отделяют выделившееся масло, промывают его водой или слабым раствором гипосульфита и ставят в охлаждающую смесь, отжимают, затем полученные кристаллы. Выход — почти теоретический.

Бесцветные кристаллы $d_{25} = 1,735$. Темп. пл. 24° . Темп. кип. 226° с разложением. Сильнейший лакриматор. При хранении разлагается.

В) Получение бромбензилцианида.



1) Цианистый бензил.



Материалы: 60 г бромистого бензила (или лучше — 45 г хлористого бензила),

27 г цианистого калия,

45 г спирта.

Прибор: колба на 250—300 куб. см с обратным холодильником.

Галоидный бензил, цианистый калий и спирт помещают в колбочку, прибавляют 25 г воды и кипятят с обратным холодильником в течение 4 часов. Смесь разбавляют эфиром, эфирный раствор отделяют, сушат хлористым кальцием, эфир отгоняют и остаток фракционируют, собирая сначала фракцию 210° — 240° ; затем — перегоняют еще раз, собирая фракцию 228° — 233° . Выход 80% теории. Темп. кип. чистого продукта 232° . Лакримогенными свойствами не обладает.

2) Бром-бензил-цианид. 5, 7, 14.

Материалы: 36 г цианистого бензила,
60 г брома.

Прибор: колба 100—150 куб. см с обратным холодильником и капельной воронкой. Верхний конец холодильника закрыт пробкой со стеклянной трубкой, изогнутой книзу и отводящей бромистый водород в колбочку с водой, не касаясь при этом поверхности воды (как на рис. 3, стр. 91). Масляная баня.

К цианистому бензилу, нагретому до 120°, осторожно в течение $\frac{1}{2}$ часа приливают бром при легком взбалтывании. Когда прибавление брома окончено, охлаждают смесь, промывают полученное масло 5% раствором соды, отделяют, разбавляют эфиром и сушат хлористым кальцием. После фильтрования и отгонки эфира продукт очищается перегонкой с водяным паром (колбу приходится сильно нагревать) или перегонкой в вакууме при разрежении не менее 25 мм. Выход 50—70% теории.

Белые кристаллы (из водного спирта). Темп. плавления 25,4°. Темп. кип. 137°—139° при 15 мм; $d^{20}_4 = 1,516$. Запах приятный, но пары вызывают сильнейшее слезотечение. Не растворим в воде. Разлагается уже при 150°. Растворим в органических растворителях. При кипячении с кислотами нитрильная группа количественно омыляется.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Beilstein. Lieb. Ann. 148. 569. (1867); 2) Schramm. Ber. 18. 608. (1885); 3) V. Meyer. Ber. 10. 311. (1877); 4) Kumpf. Lieb. Ann. 224. 126. (1884); 5) Reimer. Ber. 14. 1797. (1881); 6) Moureu. Bull. 29. 1006. (1921); 7) Steinkopf. Ber. 58. 1046. (1920); 8) Claisen. Ber. 12. 626. (1879); Durrans. Journ. Chem. Soc. 121. 44. (1922); 9) Reid. Journ. Amer. Chem. Soc. 39. 124. (1917); Haussermann. Ber. 25. 2445. (1892); 10) Kumpf. Lieb. Ann. 224. 100. (1884); Noetting. Ber. 17. 385. (1884); Pictet. Ber. 40. 1068, 1164. (1907); 11) Michael, Jeanprêtre. Ber. 25. 1679. (1892); Chrzaszczewska, Popiel. Roczniki Chemji. 7. 74. (1927); 12) Шорыгин. Ber. 59. 2510. (1926); Ж. Р. Х. О. 58. 767. (1926); 13) Opolski, Weinbaum. Ber. 47. 1560. (1914); 14) Nekrassow. Journ. prakt. Chem. 119. 108. (1928); 15) Book, Eggerth. Ztschr. Elektroch. 29. 521. (1933); Bergel. Ber. 59. 153. (1926); 16) Conant, Kirner. Journ. Amer. Chem. Soc. 46. 232. (1924); 17) C. Ingold, E. Ingold. Journ. Chem. Soc. 1928. 2249; 18) Rabcewicz-Zubkowski. Roczniki Chemji. 9. 523. (1929); 19) W. Nekrassow, Ssokolow. Ber. 62. 463. (1929); Ж. Р. Х. О. 61. 899. (1929); 20) Baker, Ingold. Journ. Chem. Soc. 1929. 423; 21) Кретов, Панченко. Ж. Р. Х. О. 61. 1975. (1929).

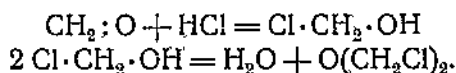
3. Простые эфиры.

Хотя простые эфиры и токсичнее соответствующих спиртов (поскольку свободный гидроксил в эфирах отсутствует), но все же еще в недостаточной степени. Как обычно, введение кратной связи повышает токсичность; однако, непредельные эфиры весьма мало устойчивы и легко уплотняются.

Аналогичное кратной связи влияние на токсичность эфиров оказывает введение галоида. Соединения этого типа легко получаются непосредственным хлорированием или бромированием простых эфиров при нагревании. (На холоду галоиды присоединяются к кислороду эфира, образуя непрочные оксониевые соединения).

При действии хлора на диметиловый эфир $O(CH_3)_2$ сначала образуется монохлор-диметиловый эфир $CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl$ (жидкость, темп. кип. $59^{\circ},5$; $d^{10} = 1,0625$), затем значительно более токсичный симметричный дихлордиметиловый эфир; конечным продуктом хлорирования является гексахлордиметиловый эфир $O(CCl_3)_2$ ($d^{18} = 1,538$; темп. кипения 98° с частичным разложением). Симметричный дихлор-метиловый эфир удобнее получать, исходя из формальдегида или его полимеров. Последние в данном случае реагируют, как мономерный формальдегид.

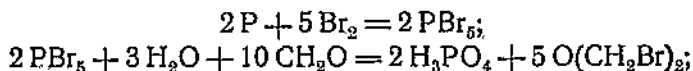
При действии хлористого водорода на формальдегид — первоначально образуется в высшей степени непрочный хлорметиловый спирт, $ClCH_2OH$, который в присутствии водоотнимающих средств (например, серной кислоты) переходит затем в эфир, отщепляя воду:



Так как вода при нагревании разлагает галоидозамещенный эфир, то хлористый водород лучше всего получать для этой реакции разложением водой хлорсульфоновой кислоты, а чтобы реакция не шла слишком энергично, применяют воду в растворе серной кислоты, т.е. разлагают хлорсульфоновую кислоту несколько разбавленной серной кислотой (уд. вес 1,73, т.е. 80% -ной).

Симметричный дихлорметиловый эфир легко получается также¹⁴ при действии на параформальдегид треххлористого фосфора в присутствии хлористого цинка.

Для синтеза бром-замещенного эфира — действуют на параформальдегид готовым бромистым водородом, или получают последний при самой реакции, например, действием серной кислоты на бромистый аммоний, а еще лучше — действием воды на пятибромистый фосфор¹⁵. На этом основан приводимый ниже метод получения дибромметилового эфира; происходящий процесс выражается уравнениями:



Диiodметилловый эфир $O(CH_2I)_2$, темп. кипения 219° , легко получается при действии газообразного иодистого водорода на параформальдегид.

Галоидопроизводные метилового эфира — жидкости тяжелее воды, дымящие на воздухе и обладающие лакримогенными свойствами. Вода особенно при нагревании, а также щелочи — быстро гидролизуют их, образуя формальдегид, его полимеры и галоидоводородную кислоту или ее соль. При действии спиртов или алкоголятов образуются нетоксичные эфиры типа $O(CH_2 \cdot OR)_2$.

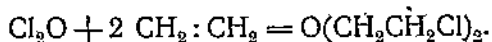
Атомы галоида в этих веществах легко вступают в реакции с Гриньяровскими Mg-комплексами. При действии галоидных солей алюминия образуются двугалоидозамещенные метилены ^{10, 13}. Наконец, эти соединения могут служить для введения группы $-CH_2X$ в ароматическое ядро. Так, при действии на бензол дихлорметилового и дибромметилового эфиров в присутствии хлористого цинка образуются хлористый и бромистый бензилы с хорошими выходами ².

При нитровании ^{6, 7} моно- и дихлорметилового эфира образуются чрезвычайно взрывчатые соединения, содержащие NO_2 — и $O \cdot NO_2$ — группы.

Симметричные двугалоидопроизводные метилового эфира помимо лакримогенных свойств обладают заметной общей ядовитостью, особенно — дибромид, но не действуют на кожу.

Наличия накожного действия можно было бы ожидать у β, β^1 -дихлордиэтилового эфира $O(CH_2CH_2Cl)_2$, кислородного аналога иприта $S(CH_2CH_2Cl)_2$. Хлорированием этилового эфира не удастся получить это соединение. Вместо него при этом получается, главным образом, этил- α, β -дихлорэтиловый эфир, $C_2H_5 \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$.

β, β^1 -дихлордиэтиловый эфир образуется в небольших количествах при производстве этиленхлоргидрина, т. е. при действии хлорноватистой кислоты на этилен, вследствие реакции между этиленом и хлорноватым ангидридом. Эта реакция совершенно аналогична образованию иприта при действии этилена на двуххлористую серу:

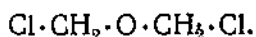


Удобнее получать это соединение обычным методом синтеза простых эфиров, т. е. нагреванием соответствующего спирта — этиленхлоргидрина с серной кислотой ⁸. Дихлордиэтиловый эфир получается при этом с хорошими выходами и представляет собою жидкость (темп. кип. $177^\circ - 178^\circ$; $d_{20}^{20} = 1,213$), нерастворимую в воде и совершенно лишенную действия на кожные покровы. Атомы хлора в нем связаны чрезвычайно прочно и не омыляются даже горячим раствором едкого натра. Лишь при нагревании с твердым NaOH — отщепляется хлористый водород, но также лишь с большим трудом. Наоборот, этот эфир легко вступает в реакцию с различными алкоголями и аминами ⁹, чем весьма напоминает свойства своего сернистого

аналога — иприта. Тем более странно отсутствие у β , β^1 -дихлордиэтилового эфира кожного действия. Это обстоятельство говорит за то, что причиной кожного действия иприта является не только присутствие галоидов в β -положении, но и наличие атома серы (см. главу 11).

Диодэтиловый эфир $O(CH_2CH_2J)_2$ также известен ^{11, 12}, но не получен в чистом виде, так как разлагается при перегонке даже в вакууме. Известны также эфиры с еще более удаленными от кислородного атома галоидами. Для всех соединений этого рода — как симметричных, так и не симметричных, — можно отметить, что слезоточивые свойства проявляются лишь при наличии галоида в α -положении к кислороду. Следовательно, и здесь, как и в случае галоидозамещенных углеводородов (см. предыдущую главу) — способность вызывать слезотечение обуславливается подвижностью галоида.

А) Получение дихлорметилового эфира ^{1, 2, 3, 4, 5}.



Материалы: 30 г параформальдегида,
40 г 80% -ной серной кислоты (уд. в. 1,73),
150 г хлорсульфоновой кислоты.

Прибор: колба на 250—300 куб. см с капельной воронкой и трубкой, отводящей газы в тягу.

Параформальдегид смешивают с серной кислотой и в смесь, при охлаждении снаружи льдом и сильном взбалтывании, по каплям приливают хлорсульфоновую кислоту. Реакция протекает $1\frac{1}{2}$ —2 часа; к концу этого времени весь параформ исчезает. Затем верхний маслянистый слой отделяют в сухой делительной воронке и, после прибавления прокаленной соды до прекращения выделения углекислоты, — перегоняют при обыкновенном давлении. Выход до 80—90% теории.

Бесцветная жидкость, $d_{20}^{20} = 1,315$. Темп. кип. 102° — 105° . Запах напоминает хлороформ; не вполне сухой продукт всегда пахнет формальдегидом и дымит. Пары раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, а при больших концентрациях вызывают отек легких. Эфир легко гидролизуеться, давая формальдегид, параформ и хлористый водород.

Б. Получение дибромметилового эфира ¹⁰.



Материалы: 14 г красного фосфора,
55 г параформальдегида,
180 г (58 куб. см.) брома,

Прибор. Колба на 300—500 куб. см с капельной воронкой и трубкой, отводящей газы в тягу.

Параформальдегид тщательно измельчают и смешивают с фосфором. Около $\frac{1}{3}$ этой смеси помещают в колбу и обливают 12 куб. см воды. Затем, при постоянном охлаждении колбы водой и взбалтывании — через капельную воронку по каплям вводят бром. Через 15—20 минут в колбу всыпают еще около $\frac{1}{3}$ порошкообразной смеси, а еще через 20 минут — всю оставшуюся смесь. Введение брома продолжается около 1 часа, после чего реакционную смесь оставляют стоять на несколько часов, при чем она разделяется на два слоя. Нижний слой отделяют, сушат прокаленным сернокислым натрием и перегоняют, собирая фракцию 150—156°. Для окончательной очистки и удаления следов параформальдегида, продукт насыщают газообразным бромистым водородом и снова перегоняют. Выход около 70—75% теории, считая на бром.

Бесцветная жидкость. Темп. кип. 152°. $d = 2,18$. По свойствам схож с дихлорметиловым эфиром.

ЛИТЕРАТУРА.

1) Тищенко. Ж. Р. Х. О. 19. 472. (1887). 2) Stephen, Short, Gladding. Journ. Chem. Soc. 117. 510. (1920); 3) Sonay. Ber. 27. Ref. 337. (1894); 4) Litterscheid. Lieb. Ann. 316. 157. (1901); 5) Litterscheid. Lieb. Ann. 334. 1. (1904) 6) Moersch. Atti Acad. dei Lincei. Roma. 28. 1. 277. (1922); 7) Houben, Pfankuch. Ber. 59. 86. (1926); 8) Kamm, Valdo. Journ. Amer. Chem. Soc. 43. 2223. (1921). 9) Cretcher, Pittenger. Journ. Amer. Chem. Soc. 47. 163. 1173. (1925); 10) Тищенко, Рабцевич-Зубковский. Ж. Р. Х. О. 46. 705. (1914); 11) Sand. Ber. 34. 1391. 2408. (1901); 12) Clarke. Journ. Chem. Soc. 101. 1788. (1912); 13) Рабцевич. Зубковский. Ж. Р. Х. О. 46. 698. (1914); 14) Descudé. Bull. (3). 35. 953. (1906); Houben, Arnold. Ber. 40. 4309. (1907).

II. Вторая группа О. В.

4. Соединения, содержащие двухвалентный углерод.

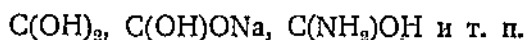
Подобно большинству элементов, углерод в своих соединениях обладает переменной валентностью. В большинстве органических соединений атомы углерода четырехвалентны.

Трифенилметил Гомберга (C_6H_5)₃C^{III} был первым представителем соединений с трехвалентным углеродом, которые в настоящее время известны в большом числе и хорошо изучены. Существование двухвалентного атома углерода, C^{II}, обычно признавалось лишь в окиси углерода CO. Однако, уже работы Нефа сильно увеличили число такого рода соединений, отнеся к ним изонитрилы, гремучую кислоту и некоторые галоидопроизводные ацетилен.

В настоящее время известен целый ряд типов соединений, несомненно содержащих двухвалентный углеродный атом C^{II}. Большинство этих соединений генетически производятся от окиси углерода. Послед-

ною можно рассматривать, как свободную карбонильную группу, >CO , характерную для альдегидов и кетонов. В этом случае от нее могут быть произведены: имид окиси углерода — >C=NH (изо-форма синильной кислоты), ее оксим — >C=N.OH (гремучая кислота), ее ацетали — $\text{>C} \begin{matrix} \text{OR} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{matrix}$.

В последнее время и муравьиная кислота и ее производные иногда рассматриваются, как вещества, могущие существовать в виде таутомерных форм с двухвалентным углеродом ¹¹, например:



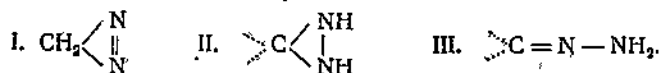
К соединениям с двухвалентным углеродом относятся также некоторые производные ацетилена, общей формулы $\text{>C=C} \begin{matrix} \text{X}_1 \\ \diagup \\ \text{X}_2 \end{matrix}$ (см. ниже).

Все перечисленные типы производных двухвалентного углерода характеризуются рядом общих свойств. Прежде всего — почти все соединения этого рода способны к реакциям непосредственного присоединения, например, галогидов, галогидоводородных кислот, кислот и т. п., при чем во всех этих случаях происходит присоединение второго компонента реакции к двухвалентному атому С, и последний переходит в четырехвалентное состояние. Все производные C^{II} (кроме самой окиси углерода) обладают сильным, неприятным, иногда отвратительным запахом. Наконец, все они без исключения весьма токсичны, хотя механизм действия их на животный организм и не всегда один и тот же.

Несомненно, что все эти свойства обуславливаются крайней неопределенностью — ненасыщенностью двухвалентного углеродного атома.

Цианистые соединения, содержащие C^{II} , будут рассмотрены ниже в разделе азотистых О. В. *).

*) Физиологические свойства диазометана CH_2N_2 заставляют предполагать и в нем наличие двухвалентного углерода. Большинство химических свойств диазометана говорят за формулу I. Однако, возможно, что и здесь, как в целом ряде других случаев, существует высоко-токсичная таутомерная форма II, или III, хотя и в небольшом количестве ¹²:

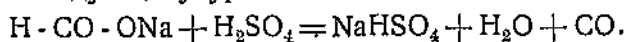


Окись углерода.

Окись углерода, CO, является наиболее известным и наиболее прочным соединением, содержащим C^{II}.

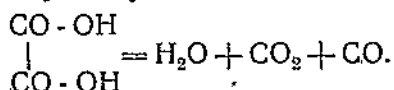
При некоторых реакциях ожидалось получение ее димера O=C=C=O, который, не содержа C^{II}, должен бы, казалось, быть более устойчивым. Димер этот, однако, при своем образовании тотчас распадается, давая окись углерода. Некоторые производные этого гипотетического димера CO — все же удалось синтезировать³⁰.

Удобным лабораторным способом получения окиси углерода является действие концентрированной серной кислоты на муравьиную кислоту или какую-либо ее соль. Реакция заключается в отщеплении воды; в случае применения, например, муравьинокислого натрия — она протекает по следующему уравнению:



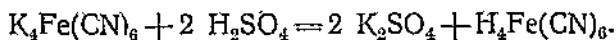
Прибавление к серной кислоте небольшого количества соляной — заметно ускоряет выделение окиси углерода.

Аналогично действует серная кислота на щавелевую кислоту:

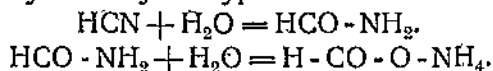


Недостатком этой последней реакции является то, что одновременно с окисью углерода образуется равномолекулярное количество угольного ангидрида.

При действии серной кислоты на желтую кровяную соль, K₄Fe(CN)₆, — конечные продукты реакции меняются в зависимости от концентрации серной кислоты. Разбавленная серная кислота вступает с желтой солью сначала в обычную реакцию обменного разложения с образованием железисто-синеродисто-водородной кислоты, по уравнению:

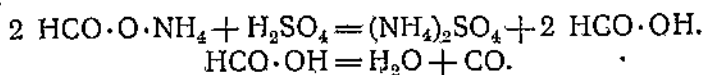


При нагревании эта реакция осложняется распадом железисто-синеродисто-водородной кислоты, при чем главным продуктом этого распада является синильная кислота (см. стр. 153). В случае применения концентрированной серной кислоты, реакция идет сначала по той же схеме. Однако, под влиянием концентрированной серной кислоты образующаяся синильная кислота тотчас же претерпевает изменение: первоначально к молекуле синильной кислоты присоединяется одна молекула воды, с образованием формамида, а затем — вторая молекула воды, при чем получается уже муравьинокислый аммоний:



Это присоединение воды можно представить, исходя как из нитрильной, так и из изонитрильной структуры синильной кислоты.

Муравьинокислый аммоний в кислом растворе тотчас же выделяет свободную муравьиную кислоту, а эта последняя при действии концентрированной серной кислоты отщепляет воду, переходя в окись углерода:



Таким образом, конечными продуктами реакции являются окись углерода и серноокислый аммоний.

Для получения больших количеств окиси углерода, например, для заводского производства фосгена (см. ниже) — вышеуказанные способы, конечно, неприменимы. В технике окись углерода получается сжиганием угля при недостаточном доступе кислорода, так что образующийся вначале угольный ангидрид большим избытком раскаленного угля восстанавливается до окиси углерода:



Обе эти реакции обратимы, при чем последняя в присутствии металлического палладия на угле³² протекает весьма быстро в обратном направлении, т. е. с образованием CO_2 и C , даже при температурах ниже 100° .

Технически важные газовые смеси, применяющиеся, как газообразное топливо, содержат значительные количества CO . Так, в генераторном газе содержится 20—25%; в смешанном (Доусоновом) газе — 28—32% и в чисто-водяном газе — 40—45% окиси углерода по объему. Горение ее происходит по уравнению:



Свойства CO.

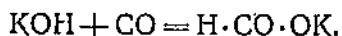
Окись углерода плохо растворима в воде; хорошо поглощается водным аммиаком, а особенно — аммиачными или солянокислыми растворами солей закиси меди, например, Cu_2Cl_2 , образуя соединения еще не вполне выясненного строения. Для ускорения абсорбции CO рекомендуется прибавление к растворам медных солей небольших количеств β -нафтола, а также нагревание абсорбирующего раствора до 50 — 60° .

Растворы солей некоторых других одновалентных металлов — например, золота и серебра, — также способны поглощать окись углерода. Обычно поглощение CO прекращается при достижении в растворе соотношения 1 мол. CO на 1 атом металла.

С химической стороны окись углерода характеризуется присутствием ненасыщенного атома углерода. Благодаря этому, окись углерода способна к многочисленным реакциям прямого присоединения, особенно в присутствии катализаторов. Так — она соединяется с кислородом в угольный ангидрид; с хлором дает фосген и т. п.

На легкой окисляемости окиси углерода основана реакция ее распознавания. Для этого служит раствор хлористого палладия, PdCl_2 , или бумажка, смоченная этим раствором. В присутствии окиси углерода реактив чернеет, вследствие восстановления палладиевой соли до металлического палладия. Реактив этот, однако, не специфичен, так как и другие восстановители, — например, сероводород, а также аммиак — дают ту же реакцию. Аналогично солям палладия, при действии CO восстанавливаются щелочные, например аммиачные растворы солей серебра. Один из наиболее удобных методов количественного определения окиси углерода в смесях газов состоит в поглощении CO раствором AgNO_3 в присутствии едкой щелочи и пиридина, с последующим оттитровыванием избытка серебрянной соли ¹⁸. Часто применяется также окисление CO помощью пятиоксида иода J_2O_5 и последующее определение выделяющегося иода (титрованием) или образующейся углекислоты (весовым путем, после перевода в углекислый и далее в сернокислый барий). Эта реакция CO с J_2O_5 , — „реакция Дитте“ — в последнее время изучалась весьма подробно ^{14, 33, 34}.

Весьма важное техническое значение имеет реакция соединения окиси углерода со щелочами. При этом образуются, обычно при повышенной температуре, соли муравьиной кислоты. Так, при действии окиси углерода на раствор едкого кали при 100° — почти количественно образуется муравьинокислый калий:



Как легко видеть, реакция эта обратна вышеприведенной реакции распада муравьино-натриевой соли под влиянием серной кислоты ^{2, 3}.

Легко соединяясь с кислородом, серой или хлором, а также с магниевыми комплексами ¹⁸, окись углерода не образует устойчивых соединений с галоидоводородными кислотами. Однако, при взаимодействии хлористого водорода с окисью углерода все же происходит обычное для C^{II} присоединение HCl и образование непрочного хлористого формила $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, который в присутствии хлористой меди и хлористого алюминия вступает в реакцию с ароматическими углеводородами, образуя альдегиды (метод Гаттермана — Коха). Эта реакция идет также и при замене окиси углерода пентакарбонилем железа ¹⁷.

Замечательна относительно очень большая устойчивость окиси углерода по сравнению с другими соединениями, содержащими двухвалентный углерод *). Из этих веществ лишь диэтил-ацеталь окиси углерода $C(O \cdot C_2H_5)_2$, полученный Шейблером ¹⁰, сравнительно прочен и представляет собою жидкость, темп. кип. 77° и $d = 0,75$. Все остальные вещества этого типа — изонитрилы, изоацетилены и производные гремучей кислоты — весьма непрочны.

Ядовитость окиси углерода объясняется способностью ее связывать гемоглобин крови, образуя, так наз., „карбоксигемоглобин“, благодаря чему кровь теряет способность доставлять кислород тканям. Однако, она ядовита также и для некоторых насекомых и даже для проростающих семян. Это обстоятельство позволяет, хотя еще не с полной достоверностью ¹², считать окись углерода клеточным ядом, действующим на окислительные ферменты ³¹.

В качестве О. В. окись углерода, несмотря на большую ядовитость, до сих пор не применяется, вследствие чрезвычайно трудной сжимаемости. Однако, в некоторых случаях, напр., при разрыве снарядов или при орудийной и пулеметной стрельбе **), а также во многих производствах — образуются значительные количества окиси углерода. Для защиты от нее обычные противогазы непригодны, и приходится применять особые вещества и смеси, наполняющие коробку противогаза и окисляющие окись углерода до углекислоты. Наиболее удобными для этого являются смеси окислов кобальта, серебра, меди и марганца, окисляющие окись углерода каталитически („гопкалит I“). Впоследствии выяснилось, что вполне удовлетворительной является смесь 60% MnO_2 и 40% CuO с примесью Fe_2O_3 („гопкалит II“).

Карбонилы металлов.

Чрезвычайно интересны соединения окиси углерода с металлами, так называемые, „металл-карбонилы“. Некоторые из них довольно устойчивы и не освобождают вновь окиси углерода, например, твердый „гексаоксидбензолкалий“ $K_6C_6O_6$ или $K_6(CO)_6$, получающийся при нагревании металлического калия в атмосфере окиси углерода. Другие же,

*) Шейблер пытался объяснить малую активность CO тем, что две свободные валентности углеродного атома обладают различной электрополярируемостью и взаимно насыщены ¹¹. Нетрудно видеть, однако, что это, само по себе неправдоподобное допущение делает необъяснимыми характернейшие реакции CO — присоединение хлора или окисление.

**) Среднее процентное содержание окиси углерода в газах, образующихся при разложении различных взрывчатых веществ:

Порох	3,6—9,3% CO	Тротил	57% CO
Динамит	34 % „	Мелинит (пикри-	
Пироксилин	46,8% „	новая к-та) . . .	61% „

особенно — соединения с металлами 8-й группы Менделеевской системы^{1,5,36} — наоборот весьма непрочны, легко разлагаются, выделяя снова окись углерода, и поэтому чрезвычайно ядовиты.

Наиболее доступным из этих соединений является тетракарбонил никкеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$, представляющий собою жидкость (темп. пл. — 25° ; темп. кип. 43° ; $d_4^{20} = 1,356$), с сильным, неприятным запахом. Получение его заключается в действии окиси углерода на мелко раздробленный никкель под давлением и при умеренном нагревании¹⁵. Реакция однако идет очень медленно, и образование 1 куб. см $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в час считается уже хорошим выходом. Карбонил никкеля получается также при действии CO на сульфидрат никкеля. Этот способ предложен для быстрого получения небольших количеств $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в лаборатории³⁵, но технически довольно сложен.

Железо образует целый ряд соединений с окисью углерода: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, и др. Из них наиболее изучен пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — (жидкость с темп. пл. — 21° и темп. кип. 102° ; $d_{18}^{18} = 1,4664$). Из карбониллов других металлов относительно доступны различные карбонилы кобальта.

Карбонилы металлов являются сильными восстановителями; они вступают также в реакции с органическими соединениями⁴³, содержащими подвижный атом галоида *).

Строение карбониллов металлов VIII группы пока с достоверностью не выяснено. Некоторые данные говорят за наличие в них циклов из нескольких карбонильных групп, аналогичных таким же циклам в лейконовой кислоте $(\text{CO})_5$, или трихиноиле, $(\text{CO})_6$, но замкнутых атомом металла^{36, 37}. Чаще всего, однако, они рассматриваются как комплексные соединения атомов металлов и нескольких молекул окиси углерода, соединенных с металлом за счет его добавочных („дополнительных“) валентностей^{16, 30}. В пользу этого взгляда говорит легкость вытеснения части молекул CO из карбониллов и замещения их молекулами аминов, окиси азота или атомами галоидов³⁸.

Работа Рейлена с сотрудниками^{30, 44} позволяют рассматривать карбонилы тяжелых металлов, как солеобразные соединения, в частности — производные кислоты $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_3$, т. е. моногидрата недоокиси углерода C_3O_2 . Этой кислоте приписывается строение $\text{HO} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$

*) Один из современных способов очистки — рафинирования — никкеля основан на образовании летучего $\text{Ni}(\text{CO})_4$, пары которого, разлагаясь при нагревании до 200° , дают химически чистый металлический никкель³⁶. Пентакарбонил железа, дешёвый, но требующий для своего получения сложных установок, изготавливается в значительных количествах в Германии; прибавление его к моторному топливу в качестве антидетонатора повышает техническую ценность топлива. Бензин с 0,2% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ носит техническое название „Motaline“.

или $O=C=CH-COOH$. При попытках выделения в свободном виде — она распадается образуя CO , а при низких температурах — кроме того и полимеры формальдегида. С такой точки зрения, например, нонакарбонил железа $Fe_9(CO)_9$ является солью $Fe_9(C_3O_3)_3$. В других же карбонилах металлов часть молекул CO связана за счет дополнительных валентностей, напр. $Ni(C_3O_3) \cdots CO$ и т. п. Эти то, непрочные связанные молекулы CO и способны легко вытесняться группировка же C_3O_3 связана с металлом гораздо прочнее.

Получение окиси углерода⁴. CO .

- а) Материалы: 20 г кристаллической желтой кровавой соли.
200 г серной кислоты (уд. в. 1,84).

Прибор: литровая круглодонная колба с отводной трубкой. Промывная склянка. Газометр на 8—10 литров.

В колбу помещают желтую кровавую соль (мелкими кусочками) и, прибавив серную кислоту, осторожно подогревают колбу. Равномерно выделяющийся газ пропускают через промывалку с концентр. раствором едкого натра и, после пробы на горючесть, собирают в газометр. В колбу, во избежание сильного вспенивания и перебрасывания смеси, прибавляют кусочек парафина.

- б) Весьма удобен также следующий метод:

- Материалы: 25 г муравьиной кислоты.
200 г конц. серной кислоты.

1 куб. см соляной кислоты.

Прибор: колба Вюрца на 200 куб. см с капельной воронкой. Промывалка со щелочью.

Колбу Вюрца с серной и соляной кислотой нагревают на песчаной бане или на сетке до $120-150^\circ$ и, прекратив нагревание, вводят по каплям муравьиную кислоту. Получается равномерный ток окиси углерода. Через некоторое время, если ток газа ослабеет, можно снова нагревать колбу.

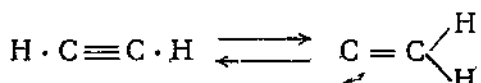
Бесцветный ядовитый газ без запаха. Темп. кип. = -190° . Критическая температура = $-135,9^\circ$. 1 литр воды растворяет при 0° — 32,8 куб. см, а при 20° — 23,1 куб. см CO . В спирте и других органических растворителях окись углерода растворяется значительно лучше.

Галоидные производные изоацетилен.

Уже с момента своего открытия, в конце прошлого столетия, галоидные производные ацетилен возбуждали к себе значительный интерес. Галоидо-производные метана, этана и этилена, даже содержащие двойную связь, представляют собой довольно прочные, слабо

пахнущие и сравнительно мало ядовитые вещества. Наоборот, одно- и дву-галогидзамещенные ацетилены, типов C_2HX и C_2X_2 (где X — хлор, бром или иод) — оказались соединениями чрезвычайно неустойчивыми, взрывчатыми, самовоспламеняющимися на воздухе, отвратительно пахнущими и чрезвычайно токсичными.

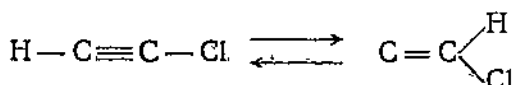
В настоящее время причина столь резкого различия в свойствах между галогидными производными ацетилена и производными других углеводородов может считаться достаточно выясненной. Ингольд-Эшервуд¹⁹ с несомненностью доказала, что сам ацетилен, C_2H_2 , представляет смесь таутомерных форм — нормального и „изо“ — ацетилена с двухвалентным атомом углерода:



Повышение температуры сдвигает равновесие вправо (ср. таутмерию синильной кислоты в главе „цианистые соединения“).

Присутствие в ацетилене изо-формы было установлено физико-химическими методами, а также и непосредственным присоединением кислорода к изоацетилену, с образованием кетена $CH_2:C:O$.

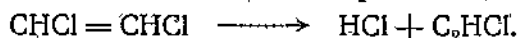
Однoгалогидные ацетилены, например, хлорацетилен C_2HCl или бром-ацетилен C_2HBr , также представляют смеси таутомерных форм



Они при обычной температуре являются газами. Недавно⁴⁰ получен и моноиодацетилен C_2HI (темп. кип. 32°).

Двугалогидные ацетилены, именно „дибромацетилен“ C_2Br_2 и „диод-ацетилен“ C_2I_2 , более прочны, чем однoгалогидные ацетилены и воспламеняются лишь при нагревании. Они уже состоят почти нацело из изо-формы, т.-е. являются „ацетилиденовыми“ соединениями. Вследствие этого двугалогидные ацетилилены особенно токсичны; иодид — токсичнее бромида и превосходит по ядовитости даже синильную кислоту, но гораздо менее летуч, что облегчает работу с ним.

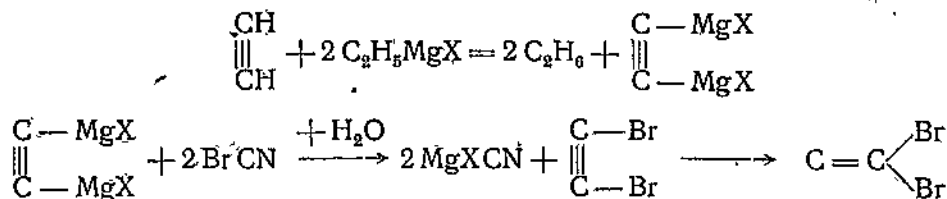
Получение соединений этого типа довольно затруднительно. Моногалогидные ацетилены получают обычно отнятием галогидоводорода от двугалогидных этиленов, действием спиртовой щелочи:



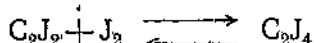
Двугалогидные производные могут быть получены аналогичным путем, исходя из трехгалогидных этиленов. Дихлорацетилиден, C_2Cl_2 — до сих пор неизвестен, и все попытки получить его были безуспешными. Лишь при действии хлора на карбид кальция при высокой

температуре — продукты реакции указывали на образование дихлор-ацетиленда, сейчас же вступающего в конденсацию²⁰.

Дибромацетилен удобно получать, действуя бромистым цианом на магниевый-ацетиленовый комплекс $C_2(MgX)_2$ — „комплекс Ионича“ (А. Некрасов)^{21, 24}. Реакция идет следующим образом:

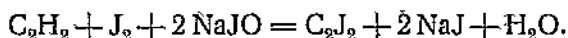


Диiodацетилен C_2J_2 образуется при действии иода на ацетиленостое серебро²⁵ или на карбид кальция в присутствии воды²⁵, а также при электролизе насыщенного ацетиленом раствора иодистого калия²³. Во всех этих случаях выходы малы, вследствие присоединения к C_2J_2 иода и образования тетраiodэтилена C_2J_4 (темп. пл. 192°). Последний, действием алкоголятов, может быть снова переведен в диiodацетилен²⁸. При действии на C_2J_2 иода, наступает известное равновесие, так как реакция:



обратима²⁹.

Наиболее удобным лабораторным методом получения диiodацетиленда является действие на ацетилен иода в щелочном растворе²⁷ (т. е. — гипоиодита *in statu nascendi*) по уравнению:



Двугалоидные ацетилены обладают сильным, отвратительным запахом и чрезвычайно ядовиты. Работа с ними часто вызывает головную боль и общее расслабление организма.

При хранении двугалоидные ацетилены постепенно разлагаются с образованием тетрагалоидных этиленов; в случае доступа кислорода воздуха при этом образуются также значительные количества окиси углерода.

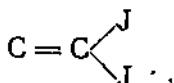
Ацетиленовое строение галоидо-замещенных ацетиленов предполагалось уже первыми исследователями^{7, 8, 9}, на основании изучения их реакций присоединения галоидов и др. Работы Бильца²² по действию на эти вещества алкоголятов вызвали некоторое сомнение в правильности этого взгляда. Однако, исследования Ингольд-Эшервуд (см. выше) рассеяли все сомнения, и галоидные соединения этого рода следует считать смесями таутомерных форм с большим преобладанием изо-формы в случае двугалоидных производных.

Некоторые реакции указывают, что атомы иода в диодацетилене имеют положительный электрический заряд ⁴¹. Возможно, что атомы иода соединены в нем по типу иодониевых соединений, например, $C \equiv C = J^+ \cdot J^-$. Необходимо признать, однако, что химические свойства галоидных производных ацетилена изучены еще далеко недостаточно.

Многие галоидопроизводные ацетиленовых углеводородов по структуре своей молекулы не могут изомеризоваться в соединения с двухвалентным углеродом. Такие вещества, например, диоддиацетилен $J \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot J$ и т. п. не обладают ни отвратительным запахом, ни токсичностью настоящих ацетиленовых соединений.

Несмотря на высокую токсичность, галоидные ацетилены пока не имеют применения в качестве боевых О. В. Причиной этого является их непрочность и затруднительность получения в больших количествах.

Получение диодацетиленидена ²⁷.



Материалы: 9 г едкого кали,
32 г иода.
35 г иодистого калия

и газообразный ацетилен (см. стр. 206).

Прибор: Широкогорлая литровая банка с мешалкой и трубкой, приводящей ацетилен и доходящей почти до дна. Водяная баня со снегом или льдом. Капельная воронка.

Помещают в банку с мешалкой раствор 9 г едкого кали в 300 куб. см воды и охлаждают снаружи льдом. Затем, при действующей мешалке, начинают пропускать в жидкость довольно быстрый ток ацетилена и одновременно вводят по каплям (из капельной воронки) приготовленный заранее раствор 35 г иодистого калия и 32 г иода в 25—30 куб. см воды. Каждая введенная капля иодного раствора должна быстро обесцвечиваться. Введение раствора иода и одновременное непрерывное пропускание ацетилена продолжается 45—50 минут. Выделившийся белый хлопьевидный осадок диодацетиленидена отсасывают, промывают водой и сушат в эксикаторе. Почти совершенно чистый продукт может быть перекристаллизован из лигроина. Выход достигает 90% теории.

Белые кристаллы. Темп. пл. 78°. Очень летуч. Нерастворим в воде; легко растворяется в спирте и эфире. Обладает сильным, отвратительным запахом.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Mond. Ber. 23. Ref. 628 (1890); 2) Berthelot. Lieb. Ann. 97. 125 (1856); 3) Geuther. Lieb. Ann. 202. 317 (1880); 4) Fownes. Jahr. 1856. 438; 5) Dewar, Jones. Proceed. Royal Society, London, Abstr. 76. 558. (1905); 79. 67 (1907); 6) Kinn-

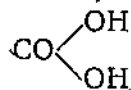
cutt. Journ. Amer. Chem. Soc. 22. 14. (1900); 7) Nef. Lieb. Ann. 298. 340 (1895); 8) Lawrie. Am. Chem. J. 36. 490. (1906); 9) Lemoult. C. R. 136. 1333. (1903); 10) Scheibler. Ber. 59. 1022. (1926); 11) Scheibler. Ber. 60. 554. (1927); Zeitschr. angew. Ch. 40. 1072. (1927); 12) Gutmann. Zeitschr. f. analyt. Ch. 66. 224. (1925); 13) Manchot, Scherer. Ber. 60. 326. (1927); 14) Комарь. Украинск. Хемич. Журн. II. 4. 165. (1926); 15) Laird. Rec. Pays Bas. 46. 177. (1927); Van Duin. ib. 46. 381. (1927); 16) Blanchard, Gilliland. Journ. Amer. Chem. Soc. 48. 872. (1926); 17) Wolf. Ber. 61. 1765. (1928); 18) Gilliland, Blanchard. Journ. Amer. Chem. Soc. 48. 410. (1926); 19) Ingold (Usherwood). Journ. Chem. Soc. 125. 1528. (1924); 20) Davidson. Journ. Amer. Chem. Soc. 40. 397. (1918); 21) A. Nekrassow. Ber. 60. 1756. (1927); Ж. Р. X. О. 59. 915. (1927); 22) Biltz. Ber. 46. 143. (1913); 23) Dussol. Bull. 35. 1618. (1924); 24) Ионич. Ж. Р. X. О. 35. 1274; 25) Biltz. Ber. 30. 1200. (1897); 26) Behrend. Lieb. Ann. 135. 257. (1865); Baeyer. Ber. 18. 2275. (1885); 27) Biltz, Küppers. Ber. 37. 4415. (1904); 28) Nef. Lieb. Ann. 308. 325. (1897); 29) Schenck, Lützendorff. Ber. 37. 3456. (1904); 30) Reihlen, Friedolsheim, Oswald. Lieb. Ann. 465. 72. (1928); 31) Haldane. Biochemical Journ. 21. 1068. (1927); 32) Fester, Brade. Brennstoff-Chemie. 5. 49. (1929); 33) Rodriguez. Pire. Anales Soc. Espanol. Fis. Quim. 27. 192. (1929). 34) Schläpfer, Hoffmann Z. 1929. I. 3013; 35) Manchot, Gall. Ber. 62. 678. (1929); 36) Mond. Chimie et Industrie. 21. 681. (1929); 37) Jones. Chem. News. 90. 144. (1904); 38) Hieber. Ber. 61. 558, 1717, 2426. (1928); 62. 422. (1929); Mond. Journ. Chem. Soc. 97. 798. (1910); 121. 29. (1922); 39) Staudinger, Anthes. Ber. 40. 1426. (1913); Scheibler, Baumann. Ber. 62. 2051. (1929); 40) Grignard, Tscheoufaki. Bull. 43. 718. (1929); C. R. 188. 357. (1929); 41) Dehn. Journ. Amer. Chem. Soc. 33. 1598. (1911); Howell, Noyes. Journ. Amer. Chem. Soc. 42. 991. (1920); 42) Lallemant; Bull. des Sciences pharmacologiques. 36. 65. (1929); 43) Galias, Alonso. Anales Soc. Espan. Fis. Quim. 27. 663. (1929). 44) Reihlen, Druhl, Hessling. Lieb. Ann. 472; 268. (1929).

III. Третья группа О. В.

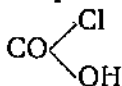
5. Фосген и его аналоги.

При переходе от весьма мало токсичных органических кислот ж их галоидоангидридам, токсичность резко возрастает и, как обычно, проявляется с особой силой при наличии в молекуле других непредельных группировок, помимо карбонила и при симметричном строении молекулы. Таким образом, среди других галоидоангидридов кислот резко выделяются фосген, его аналоги и хлористый оксалил.

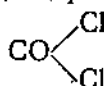
По своему строению фосген является полным хлорангидридом угольной кислоты, в ангидрид которой он и переходит при омылении.



Угольная кислота



Хлор-угольная кислота



Фосген

(О производных неполного хлорангидрида — см. следующую главу).

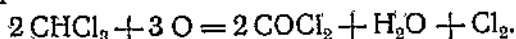
Приведенный ниже способ получения фосгена — прямым соединением хлора и окиси углерода, с применением угля в качестве катализатора, по уравнению:



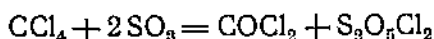
—был впервые предложен П а т е р н о ¹ (в 1878 г.) и в настоящее время применяется повсеместно для заводского ² получения фосгена.

Взаимодействие хлора с окисью углерода в последнее время подвергалось детальному изучению с физико-химической стороны ²³. Как промежуточный продукт здесь, повидимому, образуется соединение COCl .

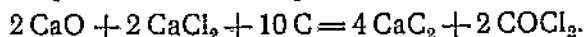
Помимо этого способа, фосген гладко образуется при окислении соединений, содержащих группу $-\text{CCl}_3$, например, четыреххлористого углерода ^{2, 3, 5} CCl_4 , хлорформа ⁴ CHCl_3 , хлорпикрина ^{8, 9} $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$ и т.-п., например:



Удобными окислителями являются хромовая кислота ⁴, а особенно — серный ангидрид (в форме H_2SO_4 , $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ или олеума). В последнем случае другие продукты распада {молекулы галоидо-производного, т. е. хлор, хлористый водород и вода, — связываются, образуя хлорсульфоновую кислоту, хлористый сульфурил или хлористый пиросульфурил $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. Этот последний способ получения фосгена по уравнению:



был подробно разработан ^{3, 17} и осуществлен в заводском масштабе. Однако, получаемый этими „окислительными“ способами фосген содержит значительное количество хлора и углекислоты. Из остальных многочисленных способов получения фосгена — интересным является способ М и х а л ь с к е ⁶, — нагревание в электрической печи смеси извести, угля и хлористого кальция; реакция идет по уравнению:



Кроме фосгена здесь образуется также карбид кальция, применяющийся для получения ацетилена.

Иногда в лаборатории удобно получать ровную струю чистого фосгена, капая дифосгеном (см. след. главу) на нагретые кусочки пористой глины.

Свойства фосгена.

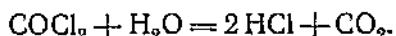
Жидкий фосген является хорошим растворителем для многих органических веществ, а также для ряда неорганических галоидных соединений. В растворах хлористого алюминия в жидком фосгене установлено существование солеобразных соединений ^{10, 14}.

При обычной температуре фосген легко растворяется в ароматических углеводородах, не вступая во взаимодействие с ними. При повышенной температуре и при освещении, по указаниям ряда авторов, фосген реагирует с метаном и бензолом, давая хлористый ацетил и,

соответственно, хлористый бензоил, а также присоединяется к двойной связи этиленовых углеводородов¹². Бертло¹³, повторяя эти опыты, не смог осуществить ни одну из этих реакций ни при каких условиях.

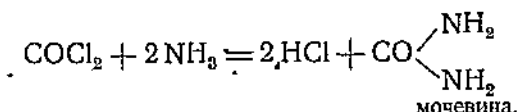
Новейшими работами доказано¹⁴, что фосген подобно другим галоидоангидридам в присутствии хлористого алюминия реагирует не только с ароматическими, но и с этиленовыми углеводородами и в последнем случае действительно образует хлорангидриды β-хлорзамещенных кислот. Эта реакция, повидимому, представляет частный случай реакции Фриделя — Крафта (см. гл. 19).

Фосген, как все хлорангидриды, чрезвычайно реакционноспособен и легко разлагается водой, давая соляную кислоту и угольный ангидрид:

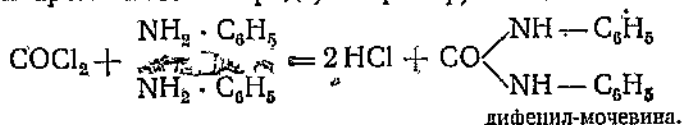


При действии щелочей этот гидролиз идет еще быстрее.

Иначе фосген реагирует с аммиаком или аминами. Он жадно соединяется с аммиаком, образуя смесь продуктов, главнейшим из которых является мочеви́на, получающаяся по уравнению:



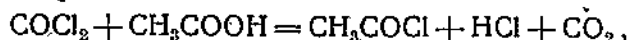
Аналогично идет взаимодействие фосгена с аминами как жирного, так и ароматического ряда, например, с анилином:



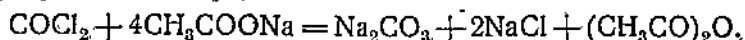
Эта реакция служит для открытия и определения фосгена, так как образующаяся дифенил-мочеви́на не растворима в воде и выделяется в виде белого осадка. С третичными аминами, например, с уротропином, фосген дает двойные соединения.

При взаимодействии фосгена со спиртами — получаются хлоругольные эфиры (см. стр. 74). Совершенно аналогично действует фосген на фенол, образуя жидкий хлоругольно-фениловый эфир, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{COCl}$, и полный угольнофениловый эфир, $\text{CO}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ (темп. пл. 78°). Третичные спирты при действии фосгена обычно не дают хлоругольных эфиров, но замещают гидроксил на хлор. С диметиланилином, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ — фосген вступает в конденсацию, выделяя хлористый водород и образуя, так называемый, „кетон Михлера“, $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. Это вещество имеет большое значение, как исходный продукт для получения целого ряда красок.

При действии на ледяную уксусную кислоту при 110° — 120° фосген дает хлористый ацетил:

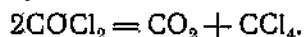


а при действии на сухой уксуснокислый натрий, в тех же условиях — уксусный ангидрид:



Оба эти процесса проводятся в больших масштабах в технике.

При действии высокой температуры, например, при пропускании через раскаленный уголь — фосген распадается, давая углекислоту и четыреххлористый углерод:



Эта реакция также может иметь промышленное значение ⁷.

Довольно подробную монографию по применению фосгена, главным образом для органических синтезов — дает Дайсон ¹⁹.

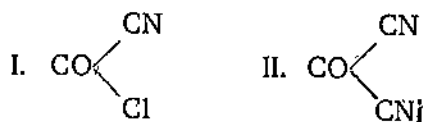
Токсичность фосгена несомненно обусловлена не столько быстрым его гидролизом в организме и действием продуктов гидролиза, сколько взаимодействием самих молекул фосгена с теми или иными составными частями ткани организма.

Аналоги фосгена.

Известен и бромангидрид угольной кислоты — бромфосген COBr_2 . Он образуется ^{20, 23, 24}, при действии серной кислоты на четырехбромистый углерод, или непосредственным соединением CO и Br_2 в присутствии AlCl_3 (и при тихом электрическом разряде), а также при нагревании бромистого оксалила ²¹, $(\text{COBr})_2$. Бромфосген — жидкость, темп. кип. $64,5^{\circ}$ (с разложением); $d^{15} = 2,52$. Сравнительно мало прочен, но весьма токсичен ²⁴.

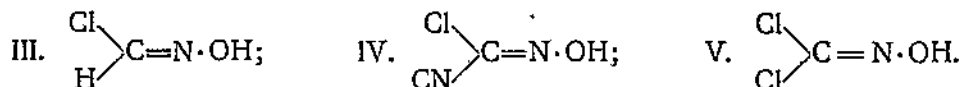
При действии на фосген бромистого алюминия при 140° образуется и смешанный хлорангидрид — хлорбромфосген ^{20, 22} COClBr ; тем. кип. 25° ; $d^{15} = 1,82$. Иодфосген COI_2 — при попытках его синтеза распадается на окись углерода и иод. При действии на фосген фтористого мышьяка ²⁵ образуется газообразный фторфосген COF_2 ; в чистом виде, однако, его получить еще не удалось.

При замещении хлора в фосгене на циан-группы должны были бы получиться: хлорангидрид цианмуравьиной кислоты (I) и нитрил кетоформы мезоксалево́й кислоты (цианистый карбонил II),



Однако, действием цианистых солей на фосген реакцию эту осуществить не удастся. Соединение (I) получено обходным путем¹⁵ (действием о-фталил хлорида $C_6H_4(COCl)_2$ на оксам-этан $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$) и представляет собою жидкость, темп. кип. $126-128^\circ$, разлагающуюся водой. Соединение II получить не удалось¹⁸, описан лишь его полимер $[CO(CN)_2]_x$ — желтое кристаллическое вещество; он образуется при действии электрических искр или ультрафиолетовых лучей на смесь газообразных циана и окиси углерода¹⁸ и гидролизуетс я кислотами с образованием CO_2 и HCN.

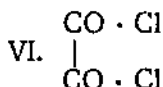
Чрезвычайно интересны соединения этого же типа, содержащие вместо ненасыщенной карбонильной группы $>C=O$ также ненасыщенную оксимную группировку: $>C=N \cdot OH$. Сюда относится прежде всего давно известный формилхлоридоксим (III, легко летучие кристаллы), образующийся при действии хлористого водорода на соли гремучей кислоты, а также²⁶ — хлороксимидацетонитрил (IV, темп пл. 56°)



Наконец, недавно, при восстановлении трихлорнитрозометана, $CCl_3 \cdot NO$, получен²⁷ крайне интересный по свойствам фосген-оксим (V, темп. пл. $39-40^\circ$, темп. кип. 129°). Эти соединения, особенно IV и V, обладают весьма высокой токсичностью и сильными раздражающими свойствами, а также действуют на кожу, вызывая болезненные и медленно заживающие поражения ее.

Галоидоангидриды щавелевой кислоты.

Из других галоидоангидридов органических кислот представляют интерес для химии О. В. производные щавелевой кислоты.



Хлористый оксалил (VI) легко получается при действии пятихлористого фосфора на щавелевую кислоту и представляет²⁹ весьма летучую жидкость с удушливым запахом, темп. пл. — 12° и темп. кип. 64° ; $d_4^{13} = 1,4884$. Хлористый оксалил весьма токсичен как вследствие сходного с фосгеном строения молекулы, так, повидимому, и вследствие легкого распада по уравнению:



Этот распад с образованием фосгена и окиси углерода происходит при 340° , но в присутствии различных катализаторов, например, хло-

ристого алюминия, совершается и при обычной температуре. При гидролизе хлористого оксалила и некоторых реакциях его с органическими соединениями³¹ — также образуются производные фосгена и окись углерода, т. е., по видимому, происходит первоначальный распад $(\text{COCl})_2$ по вышеприведенному уравнению. Однако, во многих случаях он реагирует, как истинный хлорангидрид щавелевой кислоты, давая самую щавелевую кислоту или производные последней. Бромистый оксалил, $(\text{COBr})_2$ (желтая жидкость, темп. пл. — 19° темп. кип. 103°) по свойствам чрезвычайно схож со своим хлористым аналогом, но гораздо менее прочен³⁰.

Получение фосгена¹. COCl_2 .

Материалы: окись углерода (из газометра),
хлор (из баллона).

Прибор (рис. 1): газометр с окисью углерода; баллон с хло-

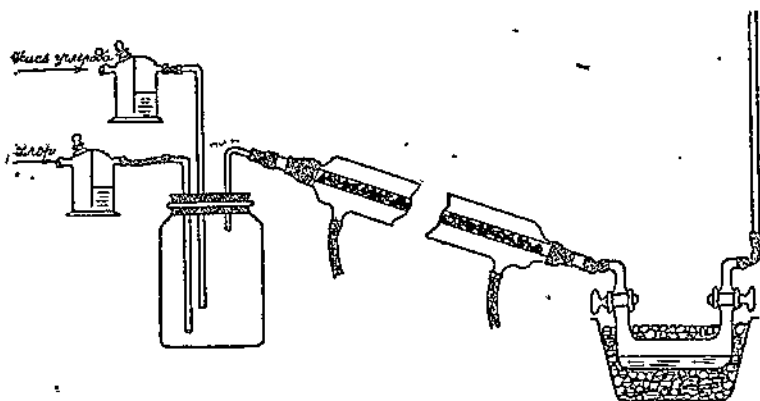


Рис. 1.

ром; 2 склянки Тищенко с концентрированной серной кислотой. Смеситель — банка с широким горлом, закрытая пропарафинированной пробкой с тремя проходящими через нее трубками; две из них служат для введения хлора и окиси углерода, третья — выводит смесь газов в форштосс прямо поставленного холодильника, наполненный мелкими кусочками свежeproкаленного березового угля (лучше — активированного). Приемником служит змеевик, или гусек, присоединенный к холодильнику и помещенный в охлаждающую смесь. Избыток газов выводит в тягу.

Окись углерода из газометра пропускают сначала через склянку Тищенко с концентрированной серной кислотой, а затем — в смеситель

(см. рис. 1), куда по другой трубке проводят хлор, тоже предварительно осушенный серной кислотой. Газы пропускают со скоростью 5—6 пузырьков в секунду (в промывалке) — для хлора и 8—9 пузырьков — для окиси углерода. Если уголь при прохождении газов сильно разогревается, то через муфту холодильника следует пропускать медленный ток воды. Образующийся фосген сгущают в змеевике или гуське, помещенном в охлаждающую смесь. Выходы переменные.

Желтоватая жидкость с характерным запахом, отчасти напоминающим прелые яблоки. Темп. кип. $+8,2^{\circ}$. Температура плавл. -118° $d^{\circ}=1,4275$. При 200° начинает распадаться на CO и Cl_2 . Диссоциация достигает при 400° — 20% , при 503° — 67% , при 553° — 80% , при 603° — 91% а при 800° происходит нацело. В присутствии солей меди и некоторых других катализаторов t° распада понижается.

Легко растворяется в органических растворителях, особенно в толуоле и ксилоле: до 200% по весу при 12° , до 100% при 17° и до 45% при 25° . Таким образом подобные растворы даже при очень слабом нагревании выделяют большие количества газообразного фосгена.

Чрезвычайно реакционноспособное вещество. Очень ядовит.

Как О. В. — применялся в громадных количествах; служит также исходным продуктом для получения других О. В., например, хлоругольных эфиров. Является исходным продуктом для синтеза многих красок. Употребляется для борьбы с вредителями.

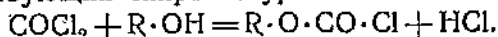
ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Paternò. Ber. 11. 1838. (1878); 2) Armstrong. Ber. 3. 730. (1870)
- 3) Grignard. Bull. 27. 110. (1920). C. R. 169. 17. (1919); 4) Emmerling. Lieb. Ann. suppl. 7. 101. (1870); 5) Erdmann. Ber. 26. 1990. (1893); 6) Michalske. Zeitschr. für angew. Chemie. 1906. 1775; 7) Michalske. Chem. Zeitung. 27. 901. (1903);
- 8) Gardner, Fox. Journ. Chem. Soc. 115. 1188. (1919); 9) Secareano. Bull. (4). 41. 630. (1927); 10) Germann, Timpany. Journ. Amer. Chem. Soc. 47. 2275. (1925);
- 11) Harnitz-Harnitzky. Lieb. Ann. 132. 72. (1864); 136. 121. (1865); 12) Lippmann. Lieb. Ann. 129. 81. (1864); 18) Berthelot. Lieb. Ann. 156. 216. (1870)
- 14) Band. C. R. 140. 1688. (1904); 15) Ott. Chemiker-Zeitung. 50. 448. (1926)
- 16) Berthelot. C. R. 156. 1766. 1930. (1913); 17) Лепин. Ж. Р. X. O. 52. 1. (1920)
- 18) Diels, Gärner, Koack. Ber. 55. 3439. (1925); 19) Dyson. Chem. Reviews. 4. 109—65. (1927); 20) Besson. C. R. 120. 190. (1894); Bartal. Lieb. Ann. 345. 334. (1906); 21) Staudinger. Ber. 46. 1426. (1913); 22) Bartal. Zeitschr. f. anorg. Ch. 55. 157. (1907); 23) Rosenmund, Döring. Arch. der Pharmazie. 266. 277. (1928).
- 24) Schumacher, Lenher. Zeitschr. physikal. Chemie 135. 85. (1928). Ber. 61. 1671. (1928); Roerink. Rec. Pays. Bas. 47. 989. (1928); 25) Steinkopf, Herold. Journ. prakt. Chemie. 101. 79. (1920); 26) Houben, Kaufmann. Ber. 46. 2821. (1913); Steinkopf, Jürgens. Journ. prakt. Chemie. 83. 465. (1911); 27) Prandtl. Sennewald. Ber. 62. 1754. (1929); 28) Schumacher. Zeitschr. physikal. Chemie. 129. 241. (1927); Bodenstein. Zeitschr. physikal. Chemie. 131. 153. (1928); Jb. Abt. B. 3. 459. (1929);

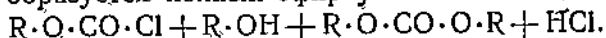
29) Staudinger. Ber. 41. 3558. (1908); 42. 3485, 3966. (1909); 46. 1431. (1913); Gina. Atti Congr. nazion. chim. Ind. 1924. 266. 30) Staudinger. Ber. 45. 1595. (1912). 46. 1426. (1913); 31) Adams. Journ. Amer. Chem. Soc. 38. 2517. (1916); 40. 424. (1918); 42. 599. (1920); Постовский. Журн. Хим. промыш. 4. 552. (1927); 32) Pacc. Gazz. chim. italiana. 59. 578. (1929).

6. Сложные эфиры группы угольной кислоты.

Хлоругольная кислота, $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, неизвестна в свободном состоянии. Однако, эфиры ее легко получаются и сравнительно устойчивы. Общий способ их получения заключается в действии фосгена на соответствующий спирт по уравнению:



В данном случае фосген реагирует только одним из своих атомов хлора. Но при повышенной температуре, а также в присутствии избытка спирта, второй атом хлора тоже вступает в реакцию со спиртом, так что образуется полный эфир угольной кислоты:



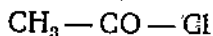
Чтобы по возможности избежать этой второй реакции — необходимо сильное охлаждение и избыток фосгена по сравнению со спиртом. Лучше всего это достигается действием спирта на жидкий фосген при сильном охлаждении ⁷. Спирт должен быть по возможности безводным, чтобы избежать гидролиза фосгена и омыления образовавшегося эфира. Выход хлор-угольного эфира увеличивается, если капать спиртом на кусочки угля, насыщенные фосгеном. В этом случае даже примесь к спирту воды в количестве до 25% не вредит выходу ⁶.

Выделяющийся при реакции хлористый водород растворяется в жидкости и, сдвигая равновесие, уменьшает выход хлоругольного эфира. Во избежание этого применяется продувание раствора сухим воздухом (для удаления HCl), а также прибавление измельченного мрамора (для связывания HCl). В последнем случае приходится вводить еще воду для растворения образующегося хлористого кальция. Для той же цели — связывания HCl и увеличения выхода хлоругольных эфиров, особенно при работе со сложными спиртами — применяется прибавление растворов органических оснований, например, диметиланилина, пиридина, антипирина ⁸ и т. п. Как хлоругольные, так и угольные эфиры могут быть получены ¹⁹ также действием на фосген или дифосген алкилнитритов $\text{R} \cdot \text{ONO}$, при чем выделяется хлористый нитрозил NOCl .

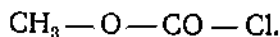
Свойства хлоругольных эфиров.

Хлоругольные эфиры представляют собой бесцветные летучие жидкости, тяжелее воды. Они обладают резким запахом и лакримогенными свойствами. Легко растворимы в спирте и эфире. Атом

хлора в них весьма подвижен, что, вне всякого сомнения, связано с близостью карбонильной группы CO , т. е. с наличием в хлоругольных эфирах той самой группировки, которая характерна для хлорангидридов органических кислот:



Хлорангидрид
уксусной кислоты.

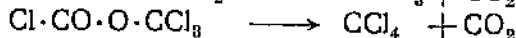
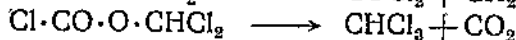
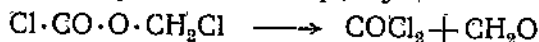


Метилвый эфир
хлоругольной кислоты.

Однако, водой хлоругольные эфиры разлагаются довольно медленно.

Действием хлора на хлоругольные эфиры можно последовательно замещать в них на хлор водородные атомы радикалов. Хлорирование обычно производится пропусканием сухого хлора при кипячении. УльтраСиниевые лучи (солнечный свет, увиолевая или ртутная лампа) сильно ускоряют хлорирование.

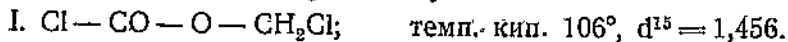
Катализаторы, например, хлорное железо, а также AlCl_3 или ZnCl_2 , ускоряя хлорирование, одновременно ускоряют распад *) получающихся соединений, происходящий преимущественно по уравнениям:



и поэтому в данном случае не применяются ^{4,9}.

Отщепление CO_2 при действии катализаторов наблюдалось и для хлоругольных эфиров, не содержащих хлора в радикале. Так, $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ в этих условиях ²² образует $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и, что наиболее интересно, — этилен.

При хлорировании обычно получается смесь продуктов различной степени охлорения, которые затем могут быть разделены многократной фракционировкой. Так, из метилового эфира хлоругольной кислоты, $\text{ClCO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, этим путем получают:



Из хлорзамещенных хлоругольных эфиров — в качестве О. В. получили наибольшее применение метилвые эфиры, а именно: моно- и трихлорметилвые эфиры хлоругольной кислоты (I и III). Это последнее соединение, $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CCl}_3$, называют также дифосгеном,

*) Так как соединения этого рода всегда содержат небольшие количества свободного хлористого водорода, то при хранении их в металлических сосудах, например, снарядах — образуются хлористые соли металлов, в частности — хлорное железо, могущее вызвать распад О. В. Для предотвращения этого к О. В. данного типа прибавляется фенол, связывающий хлорное железо по мере его образования.

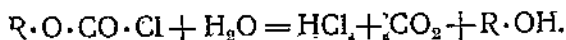
так как оно имеет тот же процентный состав, что и фосген. Кроме того, оно распадается с образованием фосгена, особенно при перегревании его паров ⁵:



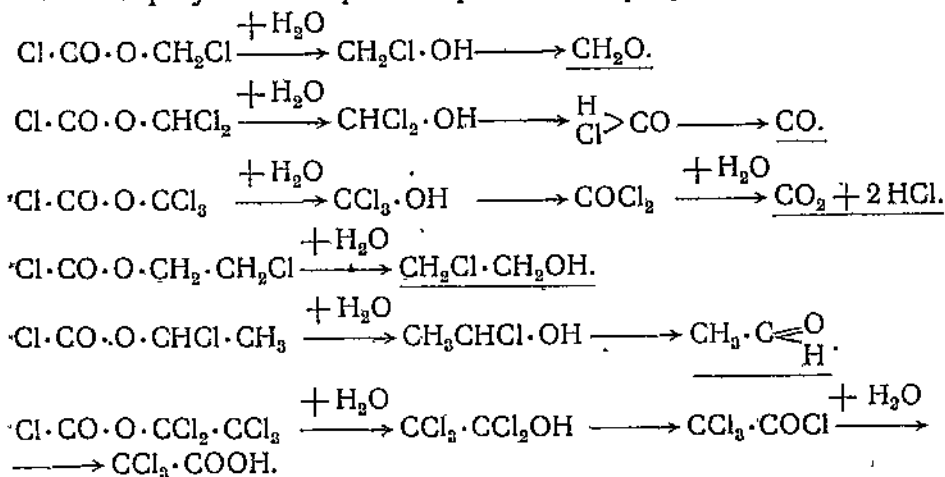
В присутствии катализаторов, напр., активированного угля, этот распад идет и при более низких t° .

Хлорзамещенные хлоругольные эфиры можно получать также хлорированием эфиров муравьиной кислоты ². Так, в муравьином метиловом эфире, $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, получающемся этерификацией муравьиной кислоты, при хлорировании сначала замещается на хлор водород у карбонила, а затем уже — в метильной группе, при чем получается смесь трех перечисленных выше хлорзамещенных хлоругольных эфиров. Этот способ получения хлоругольных эфиров отчасти оправдывает другое название этих соединений: хлоругольные эфиры называют также хлормуравьиными.

Все хлоругольные эфиры количественно разлагаются водой, особенно легко при нагревании и в присутствии щелочей. При гидролизе обычно образуются HCl , CO_2 и соответствующий алкильному радикалу спирт.



При исследовании свойств трихлорметоксильных ¹⁷ соединений (см. ниже), автором ²⁰ выяснено, что в случае присутствия в радикале атомов хлора в α —положении к гидроксиду образующегося спирта — последний по общему правилу в момент образования отщепляет хлористый водород. Именно поэтому при реакциях хлоркарбонатов с различным количеством и положением атомов хлора в радикале — образуются совершенно различные продукты:



Образование CH_2O и CO при гидролизе промежуточных продуктов синтеза дифосгена было использовано для технического анализа последнего ¹².

Хлорированные хлоругольные эфиры легко вступают в реакции со спиртами, аминами и т. п., при чем первоначально реагирует хлорангидридный атом хлора. Так, дифосген образует со спиртами алкилтрихлорметилкарбонаты $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CCl}_3$. Получен также целый ряд хлоругольных эфиров с хлорированными этиловыми и пропиловыми радикалами ^{19,21}.

Накопление атомов хлора в радикале хлоругольного эфира обычно мало отражается на силе его лакримогенного действия и иногда даже слегка понижает ее. Наоборот, общая ядовитость молекулы при этом сильно возрастает и достигает максимума при замене на хлор всех атомов водорода в алкильном радикале.

Эфиры бром-угольной кислоты, $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{Br}$, — также известны ¹⁶. Они получают действием спиртов на бромфосген, обладают слезоточивыми свойствами, но весьма непрочны.

Угольные эфиры.

В отличие от хлоругольных эфиров, полные угольные эфиры, $\text{CO}(\text{OR})_2$, имеют приятный запах, и лишены как лакримогенных, так и заметных общейядовитых свойств. Однако, и здесь введение галоидов в радикалы постепенно повышает токсичность.

При хлорировании полного угольнометилового эфира, $\text{CO}(\text{OCH}_3)_2$, как обычно — получается смесь продуктов различной степени оклорения. Конечный продукт, весьма токсичный кристаллический гексахлор-метилкарбонат $\text{CO}(\text{O}\cdot\text{CCl}_3)_2$, — называется также „трифосгеном“ (по аналогии с дифосгеном).

При сильном нагревании трифосген частично распадается ¹⁴, образуя фосген и дифосген:

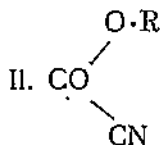
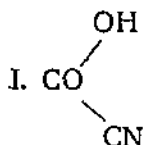


Угольные эфиры, содержащие галондированные этиловые и пропиловые радикалы — также известны ^{19,21}.

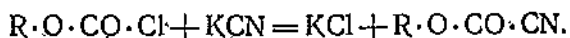
Гидролиз хлорированных угольных эфиров идет по тем же схемам, что и гидролиз хлоругольных эфиров. Вещества, содержащие трихлорметоксильную группу — $\text{O}\cdot\text{CCl}_3$, например, трифосген, или упоминавшиеся выше алкилтрихлорметилкарбонаты — при действии спиртов, анилина, фенолятов и т. п. образуют трихлорметиловый спирт, далее переходящий в фосген с отщеплением хлористого водорода. Поэтому подобные вещества, особенно дифосген и трифосген, по наблюдениям автора ^{19,20}, весьма удобно применять для многих синтезов вместо фосгена.

Цианугольные эфиры.

При замене гидроксила в молекуле угольной кислоты на³ циангруппу—должна образоваться цианугольная кислота (I). В свободном состоянии она неустойчива и распадается на CO_2 и HCN .

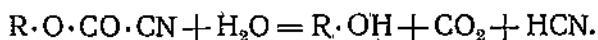


Хлорангидрид цианугольной кислоты был описан выше. Эфиры ее, общей формулы (II), легко получают при действии цианистых щелочей на эфиры хлоругольной кислоты (см. выше), по уравнению:



Кроме того, удобным способом получения^{15,18} цианугольных эфиров—является отщепление воды от эфиров оксаминовой кислоты,— $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

Эфиры цианугольной кислоты обладают слабым запахом и умеренными раздражающими свойствами, но весьма ядовиты. Они сравнительно мало прочны и при действии воды¹⁵, а особенно щелочей, постепенно разлагаются (омыляются), образуя в первую очередь соответствующий спирт и свободную цианугольную кислоту. Эта последняя сейчас же разлагается, так что распад цианугольных эфиров может быть выражен уравнением:



Столь легкое образование синильной кислоты и является, вероятно, причиной сильной ядовитости этих веществ.

А) Получение метилового эфира хлоругольной кислоты



Материалы: 100 г метилового спирта,
100 г мрамора,
фосген из баллона.

Прибор: колба на 500 куб. см с трубкой, приводящей фосген, и другой трубкой, отводящей газы в поглотитель с углем. Чашка с охлаждающей смесью.

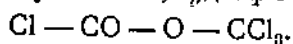
Поместив в колбу мрамор (кусочками), метиловый спирт и 100 куб. см воды, пропускают в смесь сильную струю фосгена, часто и сильно взбалтывая колбу и охлаждая ее. Мрамор постепенно растворяется и содержимое колбы разделяется на 2 слоя. Через 2—

3 часа, когда почти весь мрамор исчезнет, выливают смесь в большой объем ледяной воды; выделившийся нижний слой отделяют, сушат CaCl_2 и перегоняют, собирая фракцию $69^\circ\text{—}71^\circ$. Выхода очень хорошие.

Бесцветная жидкость с резким запахом. Темп. кип. 71° ; $d^{15} = 1,236$. Водой медленно гидролизуются.

Промежуточный продукт для получения дифосгена.

В) Получение трихлорметилового эфира хлоругольной кислоты ²³, „дифосгена“.



Материалы: 100 г метилового эфира хлоругольной кислоты, хлор из баллона.

Прибор: колба на 250—300 куб. см с трубкой, приводящей хлор, и обратным холодильником.

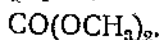
Помещают метиловый эфир хлоругольной кислоты в колбу и взвешивают ее вместе с содержимым. Затем присоединяют к колбе обратный холодильник, доводят жидкость в колбе до равномерного кипения и пропускают в нее ток хлора. Нагревание постепенно усиливается так, чтобы жидкость все время кипела. Время от времени прибор разнимают и взвешивают колбу с содержимым. Реакцию ведут по возможности на солнечном свете или при сильном освещении, заканчивая ее, когда привес достигнет 75—80 г. Полученную жидкость подвергают фракционировке. Фракция $125^\circ\text{—}128^\circ$ представляет собой почти чистый трихлор-замещенный метиловый эфир хлоругольной кислоты. Выход переменный.

Бесцветная жидкость. Темп. кип. 128° при атм. давлении и 41° при 18 мм; $d^{15} 1,654$. Сильно пахнет фосгеном. Разлагается горячей водой и щелочами. С анилином дает дифенил-мочевину, подобно фосгену.

Широко применялся в минувшую войну, под наименованием дифосгена или сюрпалита.

В) Получение „трифосгена“.

1. Угольно-метиловый эфир ^{10, 13}.



Материалы: 100 г метилового эфира хлоругольной кислоты, 50 г метилового спирта.

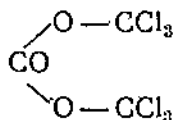
Прибор: Колба на 400—500 куб. см с обратным холодильником и трубкой, отводящей хлористый водород; водяная баня.

Осторожно смешав в колбе реагирующие вещества, нагревают смесь на водяной бане с обратным холодильником до прекращения выделения хлористого водорода. Полученный продукт промывают

в делительной воронке холодным 20% раствором соли, масло отделяют, сушат хлористым кальцием и перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию 85—91°. Выход около 70% теории.

Бесцветная, приятно-пахнущая жидкость. Темп. пл. — 0,5°; темп. кип. 91°, $d = 1,069$. Заметно растворим в воде.

2. „Трифосген“^{10, 11}



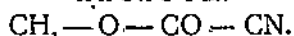
Материалы: 20 г угольно-метилового эфира,
хлор из баллона.

Прибор: Колбочка на 100—150 куб. см с обратным холодильником и трубкой, приводящей хлор.

Колба с угольно-метиловым эфиром тарируется, и через жидкость пропускается довольно быстрая струя хлора. Избыток хлора и хлористый водород отводятся, как обычно. Через несколько часов бесцветная жидкость желтеет. Реакцию лучше вести на прямом солнечном свете или при сильном освещении (например, полуваттными лампами). Хлорирование ведется до привеса в 30—35 г, на что требуется обычно около 20 часов (на солнце — значительно меньше). По охлаждении жидкость закристалливывается; кристаллы отсасывают и отжимают, жидкость же при дальнейшем хлорировании дает новое количество кристаллов. Можно также не вести хлорирование до кристаллизации, а выделять трифосген фракционировкой. Выхода переменные — обычно около 70% теории. Очистка легко достигается кристаллизацией из эфира.

Белые кристаллы. Темп. пл. 78—79°; темп. кип. 205—206° с небольшим разложением. Удельный вес около 2,0. Обладает запахом фосгена. Не растворим в воде; растворим в спирте и эфире. Весьма ядовит.

Г) Получение метилового эфира цианугольной кислоты.



Материалы: 100 г метилового эфира хлоругольной кислоты,
80 г цианистого калия,
70 куб. см метилового спирта.

Прибор: Колба на 400—500 куб. см с обратным холодильником. Водяная баня.

Измельченный в порошок цианистый калий и метиловый спирт помещают в колбу с обратным холодильником. При охлаждении снегом и перемешивании — медленно приливают через холодильник метиловый эфир хлоругольной кислоты. Когда прибавление эфира закон-

чено, кипятят смесь на водяной бане 1—2 часа, затем фильтруют и фракционируют с дефлегматором, собирая фракцию 97—102°. Выход около 70% теории.

Бесцветная, слабо пахнущая жидкость. Темп. кип. 100°; $p=1,08$. Разлагается водой, особенно при нагревании, отщепляя синильную кислоту. Весьма ядовит. Часто применяется для борьбы с вредителями.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Dumas. Lieb. Ann. 15. 33. (1835). 2) Hentschel. Journ. prakt. Chem. [2] 36: 213, 305. (1887); 3) Florentin. Bull. 27. 97. (1920); 4) Grignard, Riva, Urbain. C. R. 169. 1074, 1143. (1920); Ann. chim. (9). 13. 44, 229. (1919); 5) Cahours. Ann. chim. phys. 352. (1847); 6) Capelli. Gaz. chim. ital. 50. II 8. (1920). Z. 1921. I. 2, 75. 7) Hentschel. Ber. 18. 1177. (1885); 8) Oesper, Broker, Cook. Journ. Amer. Ch. Soc. 47. 2609. (1925); 9) Kling, Florentin, Lassieur, Schmutz. Ann. chim. 13. 44. (1920); C. R. 169. 1046; 1166. (1920); 10) Counselier. Ber. 13. 1697. (1880); 11) Kling. Florentin, Jacob. C. R. 170. 111, 234. (1920). Ann. chim. 14. 189. (1920); 12) Delepine. Bull. 27. 39. (1920); 13) Rose. Lieb. Ann. 205. 227. (1880); 14) Hood, Mundock. Journ. Physic. chem. 23. 498. (1919); 15) Weddige. Journ. prakt. Chem. (2). 10. 197. (1874). Nef. Lieb. Ann. 287. 274, 308. (1895); Bouveault, Wahl. Bull. (3). 31. 678. (1904); 16) Rosenmund, Döring. Arch. d. Pharmazie, 266. 277. (1928); 17) Kling Florentin. C. R. 172. 63. (1921); 18) Wallach. Lieb. Ann. 184. 12. (1877); 19) W. Nekrassow. Komissarow. Journ. prakt. Chemie. 123. 160. (1929); Ж. Р. X. O. 61. 1933. (1929); 20) W. Nekrassow, Melnikow. Journ. prakt. Chemie. 126. 81. (1930). 21) Johnson. Langley. Amer. Chem. Journ. 44. 352. (1910); Dox, Yoder. Journ. Amer. Chem. Soc. 45. 723. (1923); Hamilton, Etzelmliller. Journ. Amer. Chem. Soc. 50. 3360. (1928). Müller. Lieb. Ann. 258. 51. (1890); Anschütz. Lieb. Ann. 273. 61. (1893); Pierce, Adams. Journ. Amer. Chem. Soc. 45. 790. (1923); 22) Hopkins. Journ. Chem. Soc. 117. 278. (1920); Thiele, Dent. Lieb. Ann. 302. 256. (1893).

7. Галоидозамещенные жирные кислоты и их эфиры.

Свободные кислоты, как правило, весьма мало токсичны. Даже введение в радикал кислоты ауксотоксов — галоидов и т. п. — не дает высоко токсичных веществ. Стоит, однако, уничтожить свободный гидроксил группы — COOH , например, перейти от кислоты к ее эфиру, как влияние ненасыщенной токсифорной группы CO , общей для альдегидов, кетонов и производных кислот, начинает сказываться; присутствие в молекуле сложного эфира ауксогрупп — галоидов или кратных связей — уже дает ряд соединений, обладающих значительной ядовитостью и сильными раздражающими свойствами.

Для получения эфиров галоидозамещенных кислот весьма удобно непосредственно этерифицировать соответствующую кислоту, уже содержащую галоид в радикале.

Свободные галоиды, — например, хлор — лишь слабо реагируют с предельными жирными кислотами. Однако, реакция замещения водорода в радикале кислоты на галоид значительно ускоряется приба-

влением некоторых веществ, например: иода, серы, фосфора и др., являющихся как бы переносчиками галоида².

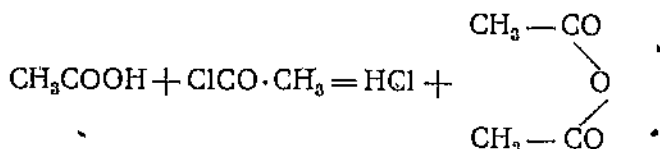
В случае иода это объясняется первоначальным образованием хлористого иода, JCl , гораздо легче распадающегося и, следовательно, гораздо более энергичного, чем сам молекулярный хлор.

Четыреххлористая сера, SCl_4 , получающаяся при действии хлора на серу, как и хлористый иод, чрезвычайно легко отдает свой хлор, превращаясь в однохлористую серу, S_2Cl_2 , и является, таким образом, сильным хлорирующим веществом. Однохлористая же сера при избытке хлора снова дает четыреххлористую.

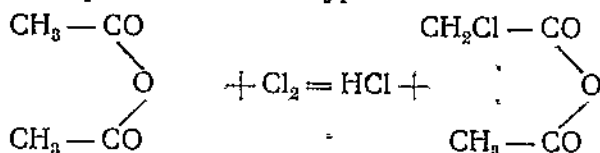
Действие фосфора значительно сложнее и заключается первоначально также в образовании соединения с хлором — пятихлористого фосфора, PCl_5 . Далее пятихлористый фосфор, реагируя с кислотой, дает ее хлорангидрид: в случае, например, уксусной кислоты — хлористый ацетил:



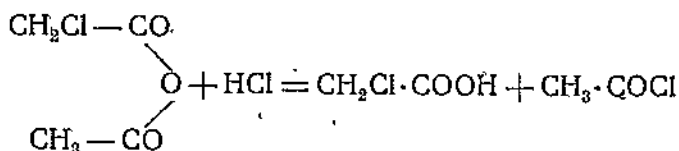
который сам с избытком кислоты дает ангидрид кислоты:



Известно, что свободные галоиды, с трудом действуя на кислоты, наоборот — весьма легко вступают в радикалы кислотных ангидридов. В данном случае — реакция идет по уравнению:



Образующийся продукт под влиянием хлористого водорода распадается на монохлоруксусную кислоту и хлористый ацетил, снова вступающий в реакцию:

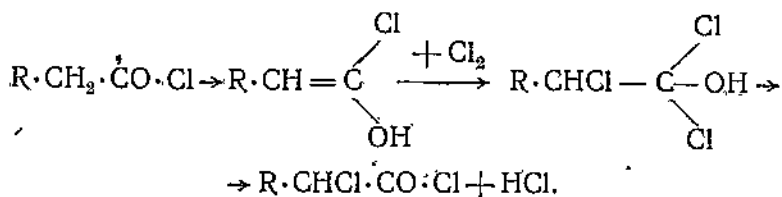


Таким образом, небольшое количество фосфора способствует хлорированию значительного количества кислоты. При этом, конечно, дело не ограничивается вступлением в радикал лишь одного атома хлора. Одновременно образуются продукты дальнейшего хлори-

рования — ди- и даже трихлоруксусная кислота. Особенно ускоряет хлорирование смесь катализаторов, например — иода и фосфора. Хлорирование в присутствии такой смеси идет весьма быстро, даже в темноте ⁷.

Бромирование кислот происходит по той же схеме, что и хлорирование ^{10 11}.

Различие в скорости галоидирования свободных кислот, с одной стороны, и их галоидоангидридов и ангидридов, с другой — зависит, повидимому, от того, что последние частично изомеризуются в вещества, содержащие двойную связь, по которой и присоединяется галоид ¹². Например, хлорирование хлорангидрида кислоты идет по схеме:

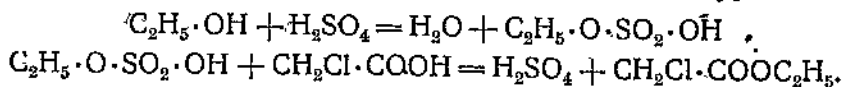


По этой же причине галоид в большинстве случаев вступает в α-положение к карбоксильной группе. (См. — галоидирование кетонов — гл. 9).

Иодирование прямым путем — не удается. Для введения иода применяют реакцию обменного разложения между иодистым калием и соответствующей хлорзамещенной кислотой или ее эфиром ⁶.

Кислотные свойства жирных кислот заметно усиливаются при введении галоида в радикал. Галоид в галоидозамещенных кислотах весьма непрочен, связан, отщепляется горячей водой и щелочами и очень легко вступает в разнообразнейшие реакции. Благодаря этому — такие галоидозамещенные кислоты имеют большое значение как в препаративной химии, так и в промышленности. Так, монохлоруксусная кислота является одним из основных продуктов для синтеза синей краски индиго. Для химии О. В. хлоруксусная кислота важна, как исходное вещество для изготовления некоторых лакриматоров — эфиров хлор- и иодуксусной кислот и хлорацетофенона (см. стр. 97).

При этерификации галоидозамещенных кислот ⁵, в качестве водоотнимающего агента служит концентрированная серная кислота, первоначально соединяющаяся со спиртом. Так, в случае получения этилового эфира хлоруксусной кислоты, реакция идет по уравнениям:

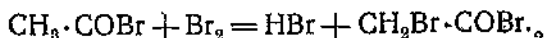


При синтезе эфира бромуксусной кислоты — бромирование уксусной кислоты ведется по так называемому способу Гелля — Фоль-

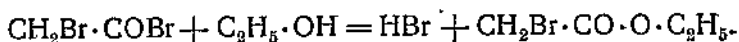
гарда — Зелинского¹, в присутствии красного фосфора. Образующийся первоначально пятибромистый фосфор, PBr_5 , с уксусной кислотой образует ее бромангидрид по уравнению:



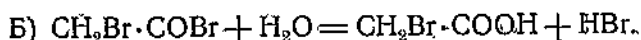
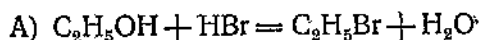
Образовавшийся бромангидрид уксусной кислоты при дальнейшем действии брома — бромится, давая уже бромангидрид бромуксусной кислоты:



Этот бромангидрид реагирует с вводимым в реакцию спиртом, давая конечный продукт, т. е. эфир бромуксусной кислоты:

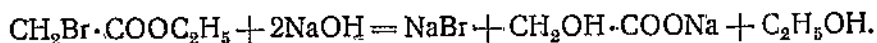


При этом, однако, часть спирта с бромистым водородом дает бромистый этил, с темп. кип. 38° (реакция А), а образующаяся при этом вода переводит бромангидрид бромуксусной кислоты в самую бромуксусную кислоту, с темп. пл. 50° и темп. кип. 208° (реакция Б):



Для облегчения этерификации этой бромуксусной кислоты — в реакцию вводится еще концентр. серная кислота.

Эфиры галоидозамещенных кислот легко разлагаются щелочами и горячей водой. При этом происходит одновременно и омыление эфира, и отщепление галоида с заменой его на гидроксил, так что окончательным продуктом реакции являются спирт и окси-кислота. Например, едкий натр действует на хлоруксусный эфир по уравнению:



При действии аммиака в тех же условиях галоид замещается на [аминогруппу и образуется эфир аминокислоты (в случае галоидуксусных эфиров — эфир гликоколя $CH_2NH_2 \cdot COOR$).

Сравнительно малая устойчивость веществ этого класса весьма понижает их ценность, как сильных лакриматоров.

Интересно отметить, что галоид, обуславливающий своим присутствием лакримогенные свойства этих соединений, может быть введен с тем же результатом не в радикал кислоты, а в остаток спирта. Например, иодометилловый эфир уксусной кислоты $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2I$, получающийся действием иодистого ацетила на параформальдегид⁸ (темп. кип. 65° при 14 мм), является весьма сильным лакриматором, но довольно непрочен.

Как неоднократно отмечалось при рассмотрении других классов соединений, роль галоида — носителя лакримогенных свойств — могут играть кратные связи. Действительно, эфиры акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{R}$, а в особенности эфиры и некоторые другие производные пропиоловой кислоты $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{R}$, являются ясно выраженными лакриматорами; последние же, кроме того, и сильно ядовиты⁹.

Наконец, и в этом классе соединений, как отмечалось и ранее, при замене кислородного атома в карбониле на другие атомы или группы — токсичность вещества сохраняется при неизменном условии наличия кратной связи. Так, иминоэфиры монохлоруксусной кислоты $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}(=\text{NH})\cdot\text{OR}$, обладают сильными раздражающими свойствами¹³.

Накопление атомов галоида в кислотных радикалах сложных эфиров и иминоэфиров обычно понижает их раздражающие свойства как и во многих других классах соединений.

А) Получение этилового эфира хлоруксусной кислоты.

1. Монохлоруксусная кислота².



Материалы: 150 г ледяной уксусной кислоты,

15 г красного фосфора,

2 г иода,

хлор из баллона.

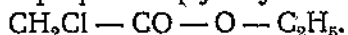
Прибор: колба с обратным холодильником и трубкой, приводящей хлор и доходящей почти до дна колбы. Водяная баня.

В колбу помещают уксусную кислоту, иод и фосфор и пропускают в смесь быстрый ток сухого хлора, подогревая колбу на кипящей водяной бане. Выделяющийся хлористый водород выводят в тягу или в склянку с водой (как на рис. 2). Реакцию лучше вести на солнечном свете.

Через 5 — 6 часов хлорирование прекращают и подвергают содержимое колбы фракционировке, собирая фракцию с темп. кип. от 150° до 200°. При ее охлаждении выделяются бесцветные кристаллы хлоруксусной кислоты; их быстро отсасывают через полотно и отжимают. Выходы — переменные.

Бесцветные кристаллы, уд. вес. 1,5. Темп. пл. 63°. Темп. кип. 186°. Легко притягивает влагу и расплывается. Действует на кожу.

2. Этиловый эфир хлоруксусной кислоты⁵.



Материалы: 75 г монохлоруксусной кислоты,

45 г этилового спирта (96%),

10 г серной кислоты (уд. в. 1,84).

Прибор: колба на 150—200 куб. см с обратным холодильником. Водяная баня.

Монохлоруксусную кислоту, спирт и серную кислоту смешивают в колбе и нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в продолжение 5—6 часов. По охлаждении смесь вливают в делительную воронку с холодной водой. Выделившийся тяжелый слой эфира промывают водой, сушат хлористым кальцием и перегоняют при обыкновенном давлении.

Бесцветная жидкость, уд. вес. 1,17. Темп. кип. 143°—144°. Сильный лакриматор. Щелочи легко отщепляют галоид.

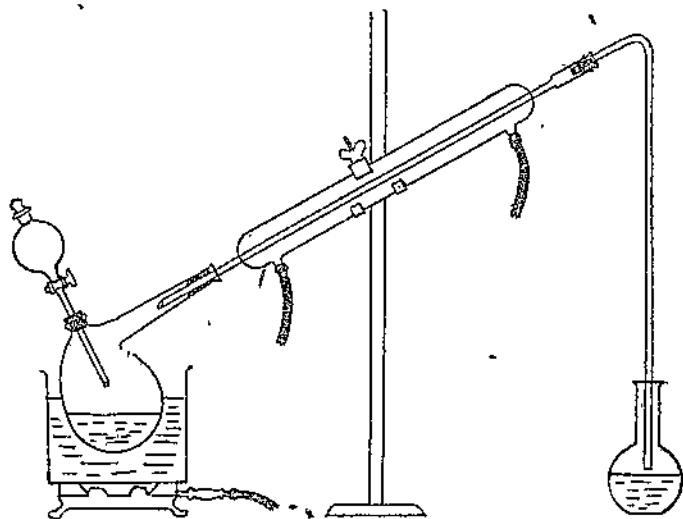
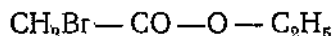


Рис. 2.

Б) Получение этилового эфира бромуксусной кислоты^{1, 3}.



Материалы: 30 г ледяной уксусной кислоты,

3,9 г красного фосфора,

135 г брома,

35 г абсолютного этилового спирта,

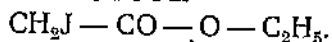
6 г концентр. серной кислоты.

Прибор (рис. 2): реторта на 200 куб. см, соединенная с обратным холодильником и капельной воронкой, вставленной в тубус реторты. Верхний конец холодильника соединен с изогнутой вниз стеклянной трубкой, нижний конец которой вставляют в колбу с 200—250 куб. см воды, отнюдь не погружая его в воду. Все соединения — с помощью каучуковых пробок или асбестового шнура.

К уксусной кислоте и сухому красному фосфору, помещенным в реторту, медленно приливают из капельной воронки 50 г сухого брома, при сильном взбалтывании реторты и охлаждении снаружи водой. После прибавления всего брома нагревают реторту до 60°—65° на водяной бане и постепенно приливают еще 85 г брома, а затем нагревают реторту на кипящей бане, пока не прекратится выделение бромистого водорода. Тогда снова охлаждают реторту (лучше до 0°) и медленно, через ту же воронку, при сильном взбалтывании вводят в нее абсолютный спирт. Затем приливают 6 г серной кислоты, взбалтывают и нагревают реторту на кипящей водяной бане в течение 2 часов. Закончив нагревание, охлаждают реторту, выливают содержимое в ледяную воду; промыв выделившееся масло водой, сушат его хлористым кальцием и фракционируют с дефлегматором, собирая фракцию 155°—160°. Выход достигает 80% теории.

Бесцветная жидкость. Уд. вес 1,5. Темп. кип. 159°. Не растворим в воде. Щелочами и водой при кипячении — разлагается. Сильный лакриматор.

В) Получение этилового эфира иод уксусной кислоты^{3, 4, 6.}



Материалы: 25 г этилового эфира хлоруксусной кислоты,
33 г иодистого калия,
150 куб. см спирта.

Прибор: колба на 250—300 куб. см с предохранительной трубкой. Водяная баня.

Растворяют этиловый эфир хлоруксусной кислоты в спирту, прибавляют растертый в порошок иодистый калий и 25 куб. см воды и нагревают смесь на водяной бане при 40°—50° с предохранительной трубкой, при частом взбалтывании. Реакцию и дальнейшие операции проводят, по возможности, в темном месте. Через 1—2 часа выливают смесь в делительную воронку с 200 куб. см холодной воды; отделяют тяжелое масло, промывают его водой, сушат хлористым кальцием и перегоняют при обыкновенном давлении.

Тяжелое желтоватое масло. Уд. вес 1,8. Темп. кип. 179° при обычном давлении и 76—78° при 16 мм. На свету легко разлагается. Щелочи отщепляют иод. Очень сильный лакриматор.

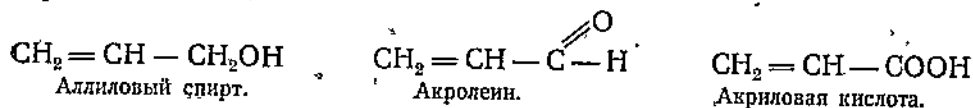
ЛИТЕРАТУРА.

1) Зелинский. Ber. 20. 2026. (1887); 24. 2216. (1891); 2) Русанов. Ж. Р. Х. О. 28. 222. (1891); 3) Perkin. Lieb. Ann. 108. 110 (1858); 4) Perkin. Lieb. Ann. 112. 125. (1859); 5) Conrad. Lieb. Ann. 188. 218. (1877); 6) Бутлеров. Ber. 5. 479. (1872); 7) Brückner. Zeitschr. f. angew. Ch. 40. 973. (1927); 41. 226. (1928); Магидсон, Зильберг, Преображенский. Журн. химич. промышл. 5. 528. (1928); Шилов. ib. 6. 538. (1929); 8) Renshaw. Ware. Journ. Amer. Chem. Soc. 47. 2989. (1925); 9) Straus, Voss. Ber. 59. 1681. (1926); 10) Shaw. Journ. Chem. Soc. 123. 2233. (1923); 11) Watson. Journ. Chem. Soc. 127. 2067. (1925), (1927), 2458, 3065; 1928. 2779; 1929. 1373. 12) Aschan. Ber. 46. 2162. (1913); Fourneau, Nicolitsch. Bull. (4). 43. 1232. (1928); 13). Finger. Journ. prakt. Chemie 76. 93. (1907).

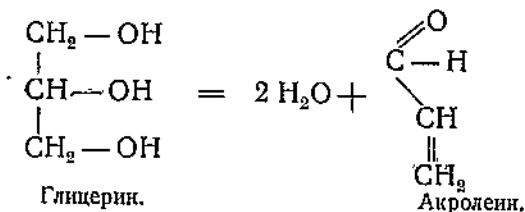
8. Акролеин.

Низшие жирные альдегиды обладают раздражающими свойствами и некоторой ядовитостью (напр., формальдегид, CH_2O). С повышением молекулярного веса альдегидов—эти свойства быстро исчезают. Однако, по общему правилу, введение галоида или наличие кратной связи снова резко усиливает токсичность альдегидов и сообщает им лакримогенные свойства; в то же время и галоидозамещенные и непредельные альдегиды мало устойчивы.

Акролеин представляет собой простейший непредельный альдегид, соответствующий с одной стороны—аллиловому спирту, с другой — акриловой кислоте.



Исходным продуктом для получения акролеина является глицерин. Реакция состоит в отнятии от молекулы глицерина двух молекул воды по уравнению:

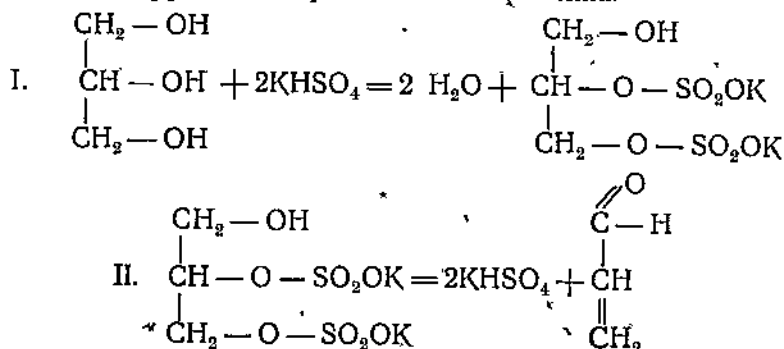


В качестве водоотнимающего средства могут служить самые разнообразные вещества: фосфорная кислота, борная кислота, бисульфат калия, сульфат натрия, сульфат магния и т. п. Однако, выходы акролеина обычно весьма неудовлетворительны и не превышают 30—40% теории².

Только во время мировой войны Муре^{1,4} предпринял систематическое изучение реакции получения акролеина. Он выяснил, что наилучшим водоотнимающим средством в данном случае является

смесь 5 частей бисульфата калия KHSO_4 и 1 части безводного сульфата натрия, Na_2SO_4 . При употреблении этой смеси реакция идет при значительно более низкой температуре, чем обычно, и выходы акролеина повышаются до 60—70% теории.

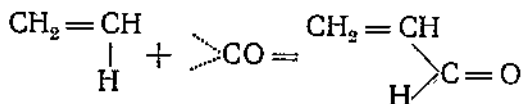
Сущность действия сернокислых солей на глицерин еще не вполне ясна. Вероятнее всего, в качестве промежуточных соединений здесь образуются соли глицерино-серных кислот, при нагревании которых сульфат регенерируется с образованием акролеина:



При таком представлении реакция эта аналогична получению этилена из этилового спирта и серной кислоты.

Акролеин может быть получен также альдольной конденсацией формальдегида с ацетальдегидом, при последующем отщеплении воды от образующегося β -оксипропионового альдегида, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$. Однако, выходы при этом синтезе не превышают 24% теории⁹.

Чрезвычайно интересно образование акролеина, наблюдавшееся¹⁰, правда, с минимальными выходами, при взрыве смеси кислорода с избытком этилена. В этих условиях, повидимому, происходило присоединение этилена к образовавшейся окиси углерода:



Акролеин имеет все свойства альдегидов; при восстановлении он дает аллиловый спирт (темп. кип. 97° ; $d_{20}^{20} = 0,854$), при окислении — акриловую кислоту (темп. пл. $+10^\circ$; темп. кип. 140°), и т. п.

При температуре выше 100° акролеин способен присоединять частицу воды, образуя β -оксипропионовый альдегид $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, (темп. кип. 78° при 12 мм).

Бисульфитное соединение, получающееся при действии кислого сернистокислого натрия, содержит 2 молекулы NaHSO_3 на молекулу акролеина. Вторая молекула NaHSO_3 , вероятно, присоединяется по двойной связи. Это предположение находит косвенное подтверждение

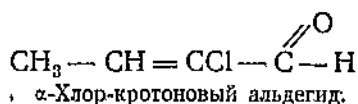
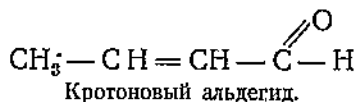
в работах Колькера и Лаворта⁸, показавших, что бисульфит в соответствующих условиях легко присоединяется по двойным связям этиленовых и непредельных циклических углеводородов.

Галоиды быстро присоединяются по двойной связи акролеина давая α, β -дигалоидопроизводные пропионового альдегида; эти последние легко отщепляют галоидоводородную кислоту⁵, образуя α -галоидоакролеины, $\text{CH}_2:\text{CX}\cdot\text{CHO}$. Все эти вещества весьма токсичны и обладают резкими лакримогенными свойствами.

Но присутствие двойной связи в акролеине не только обуславливает характерные для непредельных соединений реакции (напр., присоединение галоидов), но и сообщает молекуле альдегида высокую ядовитость и лакримогенные свойства, а вместе с тем и чрезвычайную неустойчивость. Даже совершенно чистый, несколько раз перегнаный акролеин при хранении очень быстро окисляется и одновременно улетучивается, образуя различные нерастворимые смолообразные продукты, еще невыясненного состава и строения—в частности, т. н., „диз-акрил“. Прибавлением бикарбоната натрия или сернисто-кислых солей удавалось сделать акролеин устойчивым лишь на несколько дней.

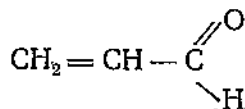
Однако, тот же Мур при работе с акролеином случайно обнаружил, что небольшое количество фенола очень сильно стабилизирует акролеин. Дальнейшие исследования показали, что прибавлением к чистому акролеину в качестве „стабилизатора“—0,05—0,2% многоатомного фенола (например—резорцина или пирогаллола) задерживает изменение акролеина на месяцы и даже годы. После этого открытия оказалось возможным применить акролеин в качестве весьма ценного О. В. Сущность действия стабилизаторов, несмотря на ведущиеся школой Мур работы, еще непонятна.

Из гомологов акролеина изучались кротоновый альдегид и его галоидозамещенные^{6,7}.



Их ядовитые и лакримогенные свойства оказались слабее, чем у акролеина.

Получение акролеина^{1,3}.



Материалы: 200 г глицерина,
80 г кислого сернисто-кислого калия,

20 г безводного сернокислого натрия,
1—2 г гидрохинона.

Прибор (рис. 3): литровая шарообразная колба А, с капельной воронкой и отводной трубкой, проходящей во вторую литровую колбу Б. К этой последней присоединен прямо поставленный холодильник. Масляная баня.

В шарообразную колбу помещают смесь из 100 г глицерина, 80 г кислого сернокислого калия в порошке и 20 г безводного сернокислого натрия, предварительно прокаленного. Колбу эту (А) помещают в масляную баню, нагреваемую до 160° — 180° . Продукты реакции (вода, акролеин и примеси) по трубке проходят в колбу Б, где конденсируется большая часть воды и примесей и далее — в приемник. В колбу Б перед началом реакции помещается 0,5—1 г гидрохинона. Когда перегонка акролеина начнется, в колбу А из капельной воронки медленно приливают еще 100 г глицерина. Вся реакция занимает 4—5 часов. К концу

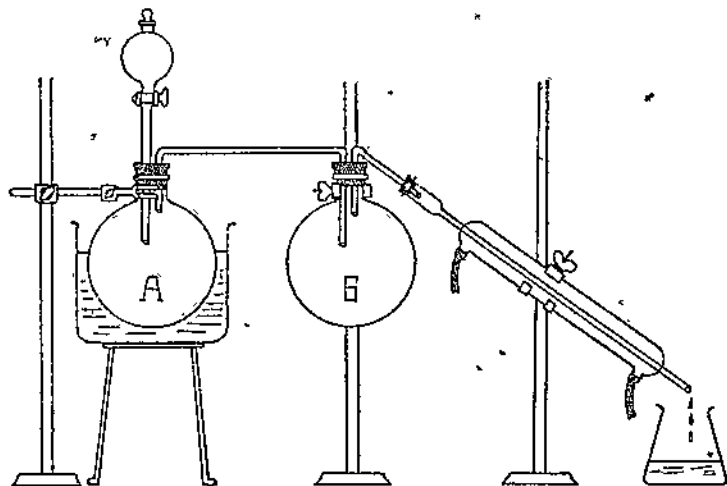


Рис. 3.

реакции температуру масляной бани постепенно доводят до 250° и слегка подогревают также колбу Б. В приемнике жидкость разделяется на 2 слоя: нижний—раствор акролеина в воде, и верхний—желто-зеленый раствор воды в акролеине. Верхний слой отделяют, промывают раствором соды, сушат плавленым хлористым кальцием и перегоняют. Выход переменный. В чистый продукт необходимо прибавить около 0,1—0,2 г гидрохинона для замедления полимеризации.

Светло-желтая жидкость, $d_{20}^{20}=0,841$. Темп. кип. 52° . Хорошо-растворим в воде (1:2). Сильный лакриматор. Очень быстро полиме-

ризуется в твердую смолу. В присутствии следов гидрохинона или другого многоатомного фенола может сохраняться месяцами.

ЛИТЕРАТУРА.

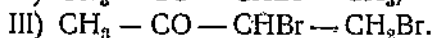
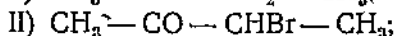
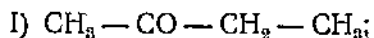
1) Moureu. Bull. 27. 253, 450 (1920); 2) Вагнер. Ж. Р. Х. О. 16. 317. (1884). 3) Fischer, Tafel. Ber. 20. 3388 (1887); 4) Moureu. C. R. 169. 621, 705, 885, 1086. (1920); 170. 26. (1920), Bull. 27. 297. (1920); Ann. Chim. (9). 15. 158. (1921). 5) Berlande. Bull. (4). 37. 1385. (1925); 6) Delepine. Ann. Chim. phys. (8). 16. 136. (1909); 7) Moureu. Bull. (4) 29. 29. (1921); 8) Kolker, Lapworth, Journ. Chem. Soc. 127. 307. (1925). 9). Степанов. Ж. Р. Х. О. 58. 840. (1926); 10). Meyer. Journ. prakt. Chemie. (2). 10. 113. (1874).

9. Замещенные кетоны.

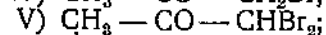
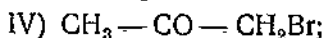
Кетоны, как таковые, содержащие лишь токсифор — карбонильную группировку, сравнительно мало токсичны и, в частности, совершенно лишены лакримогенных свойств. Непредельные кетоны, содержащие двойные или тройные связи, обладают известной токсичностью и являются лакриматорами, но весьма легко уплотняются, давая нетоксичные продукты конденсации и поэтому не находят применения в качестве О. В. Наоборот, галоидозамещенные кетоны значительно устойчивее, будучи в то же время весьма токсичными.

Галоидозамещенные кетоны.

Галоидозамещенные кетоны легче всего получают прямым действием галоидов на соответствующие кетоны. При этом первый атом галоида всегда замещает водород у атома углерода, наименее гидрогенизированного, т.-е. третичного и вторичного и притом — находящегося рядом с карбонильной группой; второй-же атом галоида преимущественно становится (если позволяет строение молекулы) к соседнему углероду. Так, например, из метил-этилкетона (I) при бромировании получается сначала метил- α -бромэтилкетон (II), а затем — метил- α - β -дибромэтилкетон (III) вместе с другими двубромозамещенными изомерами.

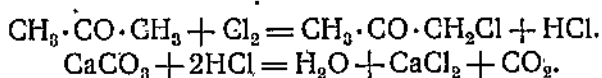


При действии галоидов (напр., брома) на ацетон, при дальнейшем бромировании первоначального продукта — монобромацетона (IV) получается смесь несимметричного (V) и симметричного (VI) дибромидов, причем несимметричный дибромид образуется всегда в значительно большем количестве, чем симметричный,



Исчерпывающим галоидированием возможно заменить на галоид все водородные атомы кетона. Ультрафиолетовые лучи (солнечный свет, кварцевая лампа) — весьма ускоряют введение галоидов.

При хлорировании (напр., ацетона) — выделяющийся хлористый водород может вызвать разнообразные побочные реакции (напр., конденсацию ацетона). Чтобы предотвратить это, хлорирование обычно ведут в присутствии мрамора⁹, связывающего образующуюся соляную кислоту. Таким образом, реакция выражается следующими уравнениями:



Действие хлора значительно ускоряется в присутствии воды, возможно, вследствие образования свободной хлорноватистой кислоты, являющейся чрезвычайно сильным хлорирующим агентом. Но при введении в реакцию воды, необходимо поддерживать температуру не ниже 50°–60°, иначе образующаяся хлорноватистая кислота может накопиться в жидкости в относительно большом количестве и вызвать даже взрыв¹.

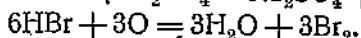
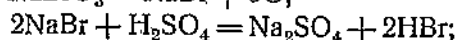
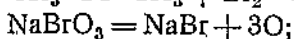
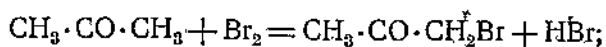
Более вероятно, однако, что ускорение хлорирования в присутствии воды объясняется тем, что в водных растворах часть молекул ацетона присутствует в виде изо-формы:



В присутствии щелочей это равновесие сильно сдвигается вправо²⁴. Несомненно, что и свободные кетоны содержат изо-форму, хотя и в меньшем количестве, чем их водные растворы, поскольку этот переход ускоряется ОН-ионами. Если это так, то действие хлора прежде всего должно направиться на молекулы изо-ацетона и будет заключаться в присоединении хлора по двойной связи с последующим отщеплением хлористого водорода от группы —C(Cl)(OH)— и образованием монохлорацетона. Доказано, что бромирование соединений, содержащих карбонил, протекает по этой же схеме и в отсутствии воды²².

При действии галоидов на кетоны — только половина всего количества галоида вступает в молекулу кетона. Другая же половина образует галоидоводородную кислоту и, следовательно, теряется. Однако, в случае применения сравнительно ценного галоида (брома или иода) — в производственных условиях необходимо регенерировать галоид из образующейся кислоты. Это достигается введением в реакцию окислителя (напр., хлоратов или броматов в кислой среде). Тогда получающаяся галоидоводородная кислота окисляется с выделением свободного галоида, вновь вступающего в реакцию с кетоном²⁰. Реакция, таким

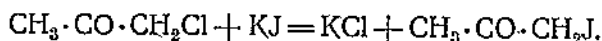
образом, идет в несколько фаз. Например, в случае получения бромацетона, имеем:



Легко видеть, что галоид бромноватокислой соли также вступает в реакцию с ацетоном, еще увеличивая выход бромацетона. При применении в данном случае хлорноватокислой соли (напр., бертолетовой соли KClO_3) — в результате реакции получится смесь, приблизительно, 80% бромацетона и 20% хлорацетона. Эта смесь — „марто-нит“ — применялась в мировую войну вместо отдельных галоидозамещенных кетонов. Выделить из этой смеси чистый хлорацетон или бромацетон посредством перегонки чрезвычайно трудно.

Хлорацетон и бромацетон могут быть также получены электролизом смеси ацетона с $\frac{1}{2}$ по объему соляной (соответственно — бромистоводородной) кислоты. При этом выделяющийся на аноде галоид *in statu nascenti* быстро реагирует с кетоном.

Замена в галоидозамещенных кетонах одного галоида другим легко достигается посредством обменного разложения с соответствующей солью. Для замены более легкого галоида на более тяжелый пользуются K- или Na-солями. Например:



Наоборот, для замены тяжелого галоида более легким — применяют серебряные соли. Так:



Направления этих реакций обуславливаются меньшей растворимостью иодистого серебра по сравнению с хлористым и хлористого калия — по сравнению с иодистым. Бромистые соли занимают промежуточное положение. Реакции с галоидными солями калия или натрия обычно проводят в спиртовом (еще лучше — в ацетоновом) растворе; реакции же с солями серебра — без растворителя, но при более высокой температуре.

Свойства галоидозамещенных кетонов.

Одно-галоидозамещенные кетоны представляют собой бесцветные или желтоватые жидкости довольно приятного запаха, плохо растворимые в воде. Они сравнительно мало устойчивы и легко разлагаются щелочами, а бром- и иод-производные медленно разлагаются даже водой, в присутствии небольших количеств кислот. Поэтому для

лучшего сохранения полезно прибавлять к галоидозамещенным кетонам около 0,1% окиси магния.

Многие из полигалоидозамещенных кетонов образуют с водою кристаллические гидраты, например: $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (темп. пл. 46°). Одногалоидозамещенные кетоны легко перегоняются с водяным паром.

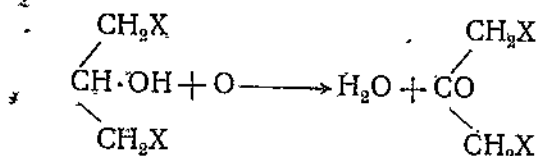
Наличие карбонильной группы проявляется в способности галоидозамещенных кетонов соединяться с кислым сернисто-кислым натрием, давая кристаллические соединения. При посредстве этих „бисульфитных“ соединений производные кетонов легко удается выделять из смесей и очищать.

Пары галоидозамещенных кетонов сильно лакримогенны. Бром- и иод-замещенные в этом отношении значительно сильнее хлор-замещенных кетонов. Фтор-замещенные кетоны, повидимому, не обладают слезоточивыми свойствами.

Введение второго атома галоида различным образом отражается на свойствах вещества в зависимости от места вхождения галоида в молекулу кетона. Симметричные галоидозамещенные кетоны имеют больший удельный вес, более высокую температуру кипения и заметно большую токсичность, чем несимметричные. Это особенно заметно на дихлорацетонах — несимметричном (А, темп. кип. 120° ; $d = 1,236$) и симметричном (Б — темп. пл. 45° ; темп. кип. — 171° ; $d_4^{48} = 1,383$).



Из этих двух соединений, симметричное — значительно токсичнее и обладает сильным действием на кожу, что неоднократно отмечалось и ранее, как для этого вещества, так и для его [бромистого и иодистого аналогов^{2-3 4}. Однако, при обычном непосредственном галоидировании ацетона, симметричные продукты образуются в слишком незначительных количествах; более удобно получать симметр. дихлор-ацетон и симметр. дибромацетон (темп. пл. 24°) — окислением 1,3-двугалоидгидринов глицерина хромовой смесью^{2, 10, 17, 18}.



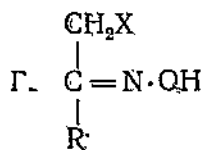
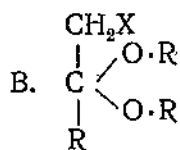
Симметричный диодацетон $\text{CO}(\text{CH}_2\text{J})_2$ (темп. пл. 61°) получается также при действии треххлористого иода, JCl_3 , на ацетон¹⁹.

При дальнейшем обогащении галоидами — эти вещества постепенно теряют свои токсические свойства.

При галоидировании метилэтилкетона, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ галоид, по общему правилу, замещает водород в группе CH_2 . Получающиеся соединения, — как содержащие галоид не на конце цепи — естественно уступают по токсичности соответствующим галоидопроизводным ацетона; однако, и более сложные α -монобромзамещенные кетоны (напр., $\text{C}_2\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$) еще обладают лакримогенными свойствами²⁸.

Удаление галоидного атома в β - или γ -положения по отношению к карбонилу, повидимому, ослабляет лакримогенные свойства.

Двойная связь карбонила, обуславливая подвижность галоида и общую реакционную способность соединения, необходима для создания лакриматоров этого типа. Так, ацетали галоидозамещенных кетонов, общей формулы (В), где $\text{X} = \text{Cl}$, Br или J , — совершенно не обладают лакримогенными свойствами. Галоид в этих соединениях связан чрезвычайно прочно и не отщепляется даже при нагревании со щелочами или уксуснокислым серебром²⁹.



Наоборот, оксимы галоидозамещенных кетонов, общей формулы (Г), содержащие двойную связь, — весьма реакционноспособны и обладают слезоточивым действием.

Галоидозамещенные дикетоны также известны. Например, монобромдиацетил $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ в особенности же — его монооксим $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(=\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ — являются сильными лакриматорами, и обладают также ясным кожным действием.

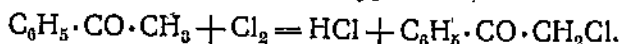
Ароматические кетоны.

Подобно кетонам жирного ряда, ацетофенон $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$ при действии галоидов дает галоидозамещенные. И здесь, как и в ароматических углеводородах (см. стр. 44) — токсичны только соединения, содержащие галоид в метильной группе, а не в ядре, т. е. ϕ -галоидо-ацетофеноны. Для введения галоида не в ядро, а именно в боковую цепь (в метильную группу) необходимо вести реакцию при температуре возможно более высокой — при кипении ацетофенона^{5, 6}.

Здесь можно, однако, направить галоид исключительно в метильную группу и не применяя нагревания, а ведя реакцию при низкой температуре, но зато в присутствии растворителей, оказывающих

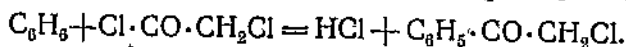
„направляющее“ влияние на реакцию введения галоида. Примером таких растворителей является в данном случае сероуглерод^{7, 8}.

В этом случае, как и при действии галоида (напр., хлора) на чистый ацетофенон, реакция идет по уравнению:



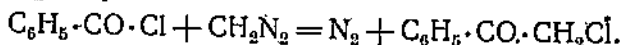
Необходимо избегать избытка галоида, так как могут образоваться галоидозамещенные с двумя и даже тремя атомами галоида в метильной группе.

Так как ацетофенон является производным бензола, то для получения его и его галоидо-замещенных применима также реакция Фриделя и Крафтса. В последнем случае исходным материалом служит уже не готовый ацетофенон, а непосредственно бензол, соединяющийся в присутствии хлористого алюминия с хлорангидридом хлор-уксусной кислоты, причем, как обычно, отщепляется хлористый водород¹⁰:



Подобным же образом при введении в реакцию хлорангидрида бром-уксусной кислоты получается бром-ацетофенон. Роль хлористого алюминия в реакции Фриделя и Крафтса заключается в образовании нестойких промежуточных продуктов (в данном случае — соединений хлористого алюминия с хлорангидридом), весьма реакционно-способных. Хлористый алюминий может быть заменен бромистым алюминием, а в некоторых случаях — также и хлорным железом.

ω -хлор- и бром-ацетофеноны образуются также при действии диазометана в эфирном растворе на галоидоангидриды бензойной кислоты²¹, например:



Выхода галоидозамещенных здесь довольно малы; образуются преимущественно диазо-кетоны^{27, 28}.

Галоидопроизводные ацетофенона весьма устойчивы, в противоположность производным кетонов жирного ряда. Вода и разбавленные кислоты не действуют на них, но щелочи, особенно при нагревании, отщепляют галоид. Другое их отличие от галоидозамещенных жирных кетонов заключается в том, что производные ацетофенона, несмотря на присутствие карбонильной группы, не дают соединений с кислым сернистокислым натрием.

Как и обычно, лакримогенные свойства ω -замещенных ацетофенонов возрастают с увеличением атомного веса галоида. Иодацетофенон — $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{I}$ — получен обменным разложением из хлорацетофенона и KI в спиртовом растворе³⁰. Описаны также высшие гомологи соединений этого типа, например, фенил α -бромэтилкетон:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$, фенил-β-хлорэтилкетон $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (темп. пл. 50°) и фенил γ-хлорпропилкетон $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (темп. пл. 20°). Первые два соединения являются лакриматорами наоборот, γ-хлоркетон лишен слезоточивых свойств²¹. Наконец, не давно получен ряд замещенных в ядре ω-галогидоацетофенонов, а также аналоги последних с нафталиновыми ядрами вместо бензольного²⁵. Токсические свойства этих соединений еще не описаны.

Циан- и родан-кетоны.

Атомы галоида в галоидозамещенных кетонах легко подвижны и вступают во многие реакции обмена. Интересно отметить, что при действии цианистых щелочей на галоидозамещенные ацетоны образуется не цианацетон, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2CN$ (полученный другим, более сложным путем и мало токсичный), а смесь сложных продуктов полимеризаций и уплотнения. Наоборот, при действии роданистых солей легко образуются соответствующие родан-кетоны. Сами родан-кетоны, напр., родан-ацетон $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SCN$ или родан-ацетофенон $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SCN$ — не обладают заметной токсичностью, в то время как их оксимы, содержащие группу $C=NOH$, весьма сильно действуют на кожу²³.

Одногалогидозамещенные кетоны легко реагируют также с сернистыми щелочами, образуя нетоксичные кетон-сульфиды, типа $S(CH_2 \cdot CO \cdot R)_2$.

А) Получение хлор-ацетона^{1,9}



Материалы: 80 г ацетона,
20 г мрамора в кусочках,
хлор из баллона.

Прибор: широкогорлая колба или банка, емкостью 300 — 400 куб. см, с обратным холодильником, капельной воронкой и доходящей до дна трубкой, приводящей хлор. Водяная баня.

Ацетон и мрамор помещают в колбу (или банку). В смесь пропускают ток хлора и постепенно приливают из воронки 30 — 40 куб. см воды. Мрамор при этом постепенно растворяется. Температуру смеси поддерживают около 50° — 60°. Когда в колбе остается еще немного мрамора, реакцию заканчивают и оставляют смесь на ночь. Затем отделяют верхний слой в делительной воронке и фракционируют полученную смесь хлорацетона с избытком ацетона, применяя хороший дефлегматор. Выход переменный.

Бесцветная жидкость. Температура кипения 119° : при 760 мм, 23° , при 12 мм; $d_{17}^{20}=1,164$. Щелочами и водой (при кипячении) разлагается. Заметно растворим в воде. С поташом дает характерное карминовое окрашивание. Довольно сильный лакриматор.

Б) Получение бром-ацетона ^{11, 12, 13, 14, 20}



1. Материалы: 30 г ацетона,
30 г ледяной уксусной кислоты,
91 г брома,
сода.

Прибор: (рис. 4) колба на 250 — 300 куб. см с обратным холодильником и капельной воронкой. Водяная баня.

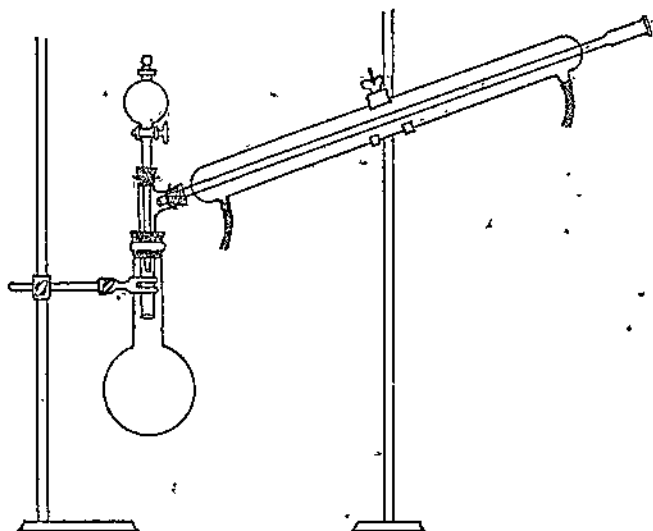


Рис. 4.

Смесь из 30 г ацетона, 30 г уксусной кислоты и 120 куб. см воды нагревают в колбе на водяной бане до 70° . К жидкости быстрой струей прибавляют 91 г брома. После обесцвечивания — приливают еще 60 куб. см воды, охлаждают и постепенно прибавляют насыщенного раствора соды до слабо-кислой реакции. Масло отделяют, сушат безводным сернокислым натрием и фракционируют в вакууме, собирая фракцию $38^{\circ}-46^{\circ}$ при 13 мм. Высшие фракции — смесь изомерных дибромидов. Выход переменный.

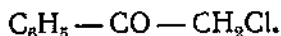
Или 2. Материалы: 25 г бромноватокислого натрия
(или 28 г бромноватокислого калия),
48 г ацетона,
8 г (4,3 куб. см) серной кислоты ($d=1,84$),
52 г (17 куб. см) брома.

Прибор: тот же (рис. 4).

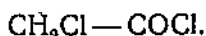
Помещают в колбу 75 куб. см воды и бромноватокислую соль. После растворения последней — осторожно приливают в колбу серную кислоту и ацетон. Затем при охлаждении и сильном взбалтывании вводят из воронки бром с такой скоростью, чтобы цвет жидкости все время оставался слабо желтым. Реакцию проводят по возможности на солнечном свете. Когда около половины всего брома введено и саморазогревание прекратилось — подогревают колбу на водяной бане до 50° — 60° и постепенно, при взбалтывании, вводят оставшийся бром. Дав смеси отстояться в течение нескольких часов, отделяют тяжелое масло, промывают его водой и слабым раствором соды и перегоняют с водяным паром, прекращая перегонку, когда в приемнике соберется около 40 куб. см масла. (В дальнейших порциях отгона содержатся дибромиды). Масло отделяют, сушат сернистым натрием и фракционируют в вакууме. По этому методу получается весьма чистый продукт. Выходы переменные.

Безцветная жидкость. $d^{16}_4 = 1,6223$. Темп. пл. = -54° . Темп. кип. 138° с небольшим разложением. Темп. кип. 24° при 3,5 мм, 35° — 38° при 10 мм, 48° — 53° при 25 мм и 72° — 77° при 40 мм. Более сильный лакриматор, чем хлорацетон.

В) Получение хлор-ацетофенона.



1. Хлорангидрид монохлор-уксусной кислоты ¹⁵.



Материалы: 100 г монохлор-уксусной кислоты,
50 г треххлористого фосфора.

Прибор: колба Вюрца на 250—300 куб. см с капельной воронкой и присоединенным холодильником. Приемником служит вторая колба Вюрца (или колба для отсасывания), плотно надетая на нижний конец холодильника; боковая трубка приемника закрыта хлор-кальциевой трубкой. Весь прибор должен быть сухим.

Нагревают монохлоруксусную кислоту, помещенную в колбу Вюрца, на кипящей водяной бане и постепенно прибавляют к ней из воронки треххлористый фосфор. Когда весь хлористый фосфор при взбалтывании прибавлен, — нагревают колбу еще 20—30 минут на

водяной бане. Затем заменяют капельную воронку термометром и перегоняют образовавшийся хлорангидрид, нагревая колбу на сетке и собирая фракцию до 110° . Полученный дестиллат снова фракционируют, собирая фракцию $100^{\circ}—107^{\circ}$. Выход 70—80% теории.

Бесцветная жидкость с резким запахом. Темп. кип. 105° . Водой разлагается.

2. Хлор-ацетофенон ¹⁰.

Материалы: 50 г бензола—

50 г хлорангидрида монохлоруксусной кислоты,

200 г сероуглерода,

60 г безводного хлористого алюминия в порошке
соляная кислота.

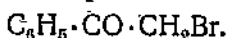
Прибор: колба на 500—600 куб. см с обратным холодильником, закрытым сверху хлоркальциевой трубкой. Водяная баня.

Посуда и вещества для получения хлор-ацетофенона должны быть совершенно сухими. Бензол для очистки следует кипятить с 3-4 г хлористого алюминия в течение 1-2 часов, а затем отогнать.

Хлористый алюминий и сероуглерод помещают в колбу. Туда же, при взбалтывании и охлаждении—небольшими порциями, в течение 2-3 часов вводят 50 г очищенного бензола и одновременно—50 г хлорангидрида хлоруксусной кислоты. Когда прибавление закончено, колбу нагревают на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода, затем охлаждают и оставляют на ночь. На следующий день осторожно выливают содержимое колбы в 200 куб. см ледяной воды, взбалтывают и прибавляют 40—50 куб. см конц. соляной кислоты для растворения выпавших основных солей алюминия. Сероуглеродный раствор отделяют от воды в делительной воронке, а водный слой извлекают эфиром. Эфир и сероуглерод отгоняют на водяной бане, остаток же фракционируют, собирая фракцию $230^{\circ}—250^{\circ}$, которая при охлаждении закристаллизовывается. Для очистки хлор-ацетофенон кристаллизуют из спирта. Выход переменный и зависит от качества хлористого алюминия.

Бесцветные кристаллы с приятным, но раздражающим запахом. Темп. пл. 58° . Темп. кип. 247° ; $d^{20}_D = 1,321$. Почти не растворим в воде (0,1% по весу). Водой не разлагается. Щелочи отщепляют галоид. В расплавленном состоянии—чрезвычайно сильный и устойчивый лакриматор.

Г) Получение брома-цетофенона ²³.



Материалы: 20 г ацетофенона,

28 г брома,

100 куб. см четыреххлористого углерода.

Прибор: колба на 250 — 300 куб. см с капельной воронкой, обратным холодильником и трубкой, отводящей бромистый водород. Водяная баня.

К раствору ацетофенона в хлористом углероде довольно быстро приливают из воронки бром. Во время реакции колба нагревается на водяной бане до 45° — 50° . Через полученный однородный, бесцветный раствор продувается струя воздуха для удаления бромистого водорода. Растворитель отгоняют и продукт перекристаллизовывают из водного спирта. Выход около 90% теории.

Бесцветные кристаллы. Темп. пл. 51° . Темп. кип. 133° — 135° , при 12 мм с частичным разложением.

Нерастворим в воде; легко растворим в органических растворителях. Водой не разлагается. Еще более сильный лакриматор, чем хлор-ацетофенон.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Kling. Bull. (3), 33. 322. (1905); 2) Марковников. Ж. Р. Х. О. 5. 303. (1873); 3) Kioéz. Ann. chim. phys. (6) 9. 168. (1886); 4) Posner, Rohde. Ber. 42. 3236. (1909); 5) Graebe. Ber. 4. 35. (1871); 6) Stædel. Ber. 10. 1830. (1877); 7) Gautier. Ann. chim. phys. (6), 14. 377. (1888); 8) Hunnius. Ber. 10. 2006. (1877); 9) Fritsch. Ber. 26. 597. (1893); 10) Friedel, Crafts. Ann. chim. phys. (6), 1. 507. (1884); 11) Соколовский. Ж. Р. Х. О. 8. 330. (1876); 12) Scholl. Ber. 29. 1555. (1896); 13) Neff. Lieb. Ann. 335. 259. (1904); 14) Emmerling. Lieb. Ann. 204. 29. (1880); 15) De Wilde. Lieb. Ann. 180. 372. (1864); 16) Hoermann. Ber. 13. 1706. (1880); 17) Erlenbach. Lieb. Ann. 269. 46. (1892); 18) Hjelt, Siven. Ber. 21. 3288. (1888); 19) Völker. Lieb. Ann. 192. 89. (1877); 20) Chrzasczczewska, Sobieranski. Roczniki. Chemji. 7. 79. (1927); 21) Clibbens, Nierenstein. Journ. Chem. Soc. 107. 1491. (1915). Lewis, Nierenstein, Kich. Journ. Amer. Chem. Soc. 47. 1728. (1925); 22) Ward. Journ. Chem. Soc. 123. 2207. (1923); 23) Tscherniac. Ber. 16. 349. (1883); 24. 2623. (1892). Arapides. Lieb. Ann. 249. 7. (1888); 24) Evans, Nicoll. Journ. Amer. Chem. Soc. 47. 2789. (1925); 25) Rabczewicz-Zubkowski. Roczniki Chemji. 9. 532, 538. (1929); 26) Фаворский. Ж. Р. Х. О. 60. 363 (1928); 27) Arndt, Amendt. Ber. 61. 1122. (1928); 28) Bradley, Robinson. Journ. Chem. Soc. 1928. 1310; 29) Ewlamplew. Ber. 62. 2386. (1929); Ж. Р. Х. О. 61. 2017. (1929); 30) Paal, Stern. Ber. 32. 532. (1899); 31) Conant, Kirner. Journ. Amer. Chem. Soc. 46. 232. 1882 (1924.).

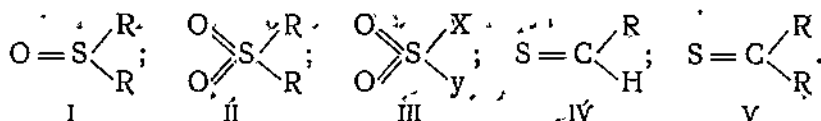
IV. Четвертая группа О. В.

Сернистые соединения.

Как правило, в неорганических и органических сернистых соединениях атомы серы могут быть двух-, четырех- или шестивалентными. Двухвалентный атом серы является ясно выраженным токсифором, например, в сероводороде, замещенных меркаптанах, замещенных сульфидах и т. п. По общему правилу, повышение валентности элемента в каком-либо соединении, уменьшая его ненасыщенность, вызывает ослабление токсичности. Так, сульфониевые соединения

R_3SCl (Br, J), содержащие четырёхвалентную серу, весьма мало токсичны.

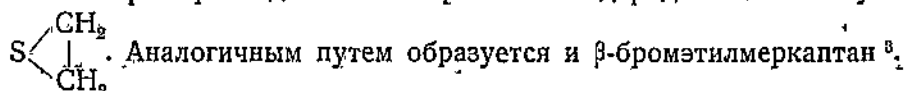
Некоторые весьма токсичные сернистые соединения содержат четырех- и даже шестивалентный атом серы и на первый взгляд являются исключением из вышеуказанного правила. Однако, в подобных веществах сера всегда входит в токсифорную группу, содержащую кратные связи, т. е. все же имеющую ненасыщенный характер (см. гл. V общей части). К числу подобных соединений относятся сульфоксиды (I), сульфоны (II), производные серной кислоты (III), далее — тиоальдегиды (IV), тиокетоны (V) и т. п.



Во всех этих соединениях на токсичность их одновременно влияет не только наличие атома серы, но и сам характер ненасыщенного токсифора. Поэтому многие из подобных веществ, — особенно содержащих аукусотоксы, — весьма токсичны; по той же причине, однако, зависимость токсичности их от строения представляется иногда весьма сложной и запутанной.

10. Меркаптаны и их производные.

Сернистые аналоги спиртов — меркаптаны, характеризующиеся присутствием атомной группировки — SH („сульфгидрил“), обладая исключительно неприятным запахом, заметным уже в ничтожных концентрациях, в то же время сравнительно мало токсичны. По всей вероятности, это объясняется теми же причинами, что и малая токсичность самих спиртов (см. главу IV общей части). Введение в молекулу меркаптанов галоида, как обычно, повышает токсичность, сильно уменьшая химическую стойкость этих соединений. Наиболее токсичным из веществ этого рода является β-хлорэтилмеркаптан, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$, полученный¹ действием хлористого водорода на монотиоэтиленгликоль $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$ (последний образуется при взаимодействии этиленхлоргидрина с сульфгидратом натрия²). Этот же хлор-меркаптан получается при присоединении хлористого водорода к этилен-сульфиду

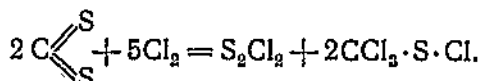


β-Хлорэтилмеркаптан (жидкость, темп. кипения $125^\circ - 126^\circ$; $d = 1,225$) интересен тем, что довольно сильно действует на кожу, вызывая пузыри; он весьма непрочен и заметно разлагается даже холодной водой.

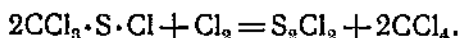
Перхлорметилмеркаптан.

Соединение $\text{CCl}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl}$, одно из первых О. В., примененных в мировую войну, можно рассматривать как производное метилмеркаптана. Отсюда его общеупотребительное название „перхлорметилмеркаптан“. Однако, последние работы Гутманна⁴, изучавшего продукты разложения перхлорметилмеркаптана щелочами, говорят за то, что это вещество совершенно не имеет характера меркаптана и должно рассматриваться скорее, как перхлорид тиоугольной кислоты.

Перхлорметилмеркаптан образуется при хлорировании сероуглерода^{6, 7, 8, 9}, при температуре не выше 50° , по уравнению:



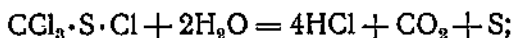
Однако, при температуре выше 50° , на свету или при избытке хлора — хлорирование идет дальше, и конечным продуктом реакции является четыреххлористый углерод:



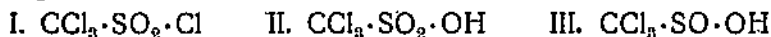
Эта реакция применяется для получения четыреххлористого углерода в больших количествах.

Перхлорметилмеркаптан образуется также¹⁸ при осторожном хлорировании недавно полученного, весьма токсичного серо-селеноуглерода, CSSe . Бромированием этого последнего соединения удалось получить и пербромметилмеркаптан $\text{CBr}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{Br}$ (красное масло, $d_4^{20} = 3,024$, не перегоняющееся без разложения).

Перхлорметилмеркаптан сравнительно мало устойчив. При длительном нагревании с водой он разлагается, главным образом, по уравнению:



Действие окислителей, как обычно, направляется здесь на атом серы, причем получается хлорангидрид трихлорметан-сульфо-кислоты (I, темп. пл. 135° , темп. кип. 170°). Реакции этого соединения протекают совершенно не так, как реакции обычных хлорангидридов. Вследствие влияния радикала — CCl_3 атом хлора в группе SO_2Cl связан весьма прочно (это отмечено и для $\text{CCl}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CCl}$). При действии воды получается не трихлорметансульфо-кислота II, а соответствующая сульфоновая кислота III:



с одновременным образованием хлорноватистой кислоты. Действие спирта, аминов и т. п. также протекает аномально, при чем всегда

происходит восстановление хлорангидрида сульфокислоты в производные сульфеновой кислоты¹¹. Некоторые авторы объясняют эти аномальные реакции трихлорметансульфохлорида тем, что атом хлора в группе —SO₂Cl этого вещества имеет не отрицательный, как обычно, а положительный электрический заряд¹². Однако, это объяснение, как и большинство попыток применения электронной теории к органической химии, страдает целым рядом недостатков, почему едва ли может быть принято.

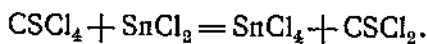
Удобность перхлорметилмеркаптана сравнительно невелика, но легкость получения обусловила применение этого вещества в начале минувшей войны.

Восстановители действуют на перхлорметилмеркаптан различно. Так, цинк и соляная кислота восстанавливают его в метан; железо и соляная кислота — в четыреххлористый углерод.

Металлическое железо разлагает перхлорметилмеркаптан даже при обычной температуре⁹.

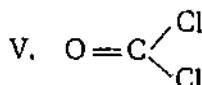
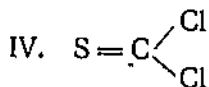
Тиофосген.

Хлористым оловом перхлорметилмеркаптан переводится в тиофосген:

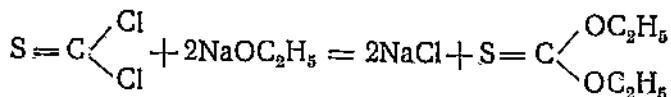


Метод, описанный ниже, наиболее удобен для получения тиофосгена. Можно также нагревать в закрытой склянке до 30° — 35° в течение часа смесь 20 част. перхлорметилмеркаптана, 27 част. кристаллического двухлористого олова, 10 частей соляной кислоты (уд. вес 1,19) и 7 част. воды. Получившееся масло очищается перегонкой⁷.

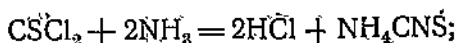
Тиофосген (IV) является по своему строению полным аналогом фосгена (V)



Если фосген можно рассматривать, как хлорангидрид угольной кислоты, то тиофосген представляет собой, очевидно, хлорангидрид тионугольной кислоты, CS(OH)₂. Сама тионугольная кислота и ее соли — неустойчивы, но эфиры ее более прочны и получают при действии на тиофосген алкоголятов. Так, напр., при действии этилата натрия на тиофосген получается этиловый эфир тионугольной кислоты (темп. кип. 161°):



Щелочи разрушают тиофосген с образованием сероводорода и углекислоты. При действии аммиака тиофосген образует роданистый аммоний:

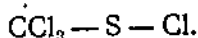


промежуточным продуктом, по видимому, является тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

Тиофосген легко присоединяет хлор, давая перхлорметилмеркаптан и, подобно фосгену, реагирует со спиртами и фенолами, образуя эфиры тионугольной кислоты⁸, а также — с аммиаком и аминами, давая производные тиомочевины и горчичные масла¹⁰. Интересно, что при действии ультрафиолетовых лучей тиофосген уплотняется, образуя трихлорметилловый эфир хлор-тион-тиол-угольной кислоты $\text{Cl} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CCl}_3$ — сернистый аналог дифосгена (темп. пл. 116°). В этих же условиях и дифосген, и фосген, наоборот, распадаются, образуя хлор и окись углерода.

Тиофосген значительно менее токсичен, чем фосген.

А) Получение перхлорметилмеркаптана^{5, 8}.



Материалы: 75 г сероуглерода,

0,3 г иода,

хлор из баллона.

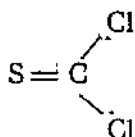
Прибор: колба на 100—150 куб. см с обратным холодильником и трубкой, приводящей хлор. Водяная баня.

Сероуглерод помещают в колбочку, прибавляют для ускорения реакции 0,3 г иода и пропускают в течение нескольких часов ток хлора, охлаждая колбу снаружи водой. Реакция должна вестись на рассеянном свете и заканчивается, когда объем смеси увеличивается вдвое. Привес должен составлять около 150—160 г.

Смесь оставляют на ночь, а затем отгоняют на водяной бане избыток сероуглерода (темп. кип. 46°) и конечный продукт хлорирования сероуглерода — четыреххлористый углерод (темп. кип. 77°). Оставшуюся жидкость осторожно, по частям выливают в четверной объем холодной воды и взбалтывают. Происходит энергичное, но довольно спокойное разложение образовавшейся при реакции хлористой серы. Воду сливают, а маслянистую жидкость подвергают перегонке с водяным паром. Перегнавшееся тяжелое красное масло отделяют, сушат хлористым кальцием и фракционируют при обычном давлении или в вакууме. Выход около 60% теории, считая на сероуглерод.

Желтое масло; $d_4^{20} = 1,722$. Темп. кип. 148° с небольшим разложением. Темп. кип. при 50 мм = 73° . Обладает неприятным удушливым запахом.

Б) Получение тиофосгена^{6,8}



Материалы: 60 г зерненого металлического олова,
200 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1,19),
60—70 г перхлорметилмеркаптана.

Прибор: литровая круглодонная колба с капельной воронкой и прямо поставленным холодильником.

Помещают олово и соляную кислоту в колбу и слегка нагревают ее для частичного растворения олова. Затем понемногу прибавляют из воронки перхлорметилмеркаптан. Смесь разогревается и образующийся тиофосген переходит в приемник, увлекая с собой часть невошедшего в реакцию перхлорметилмеркаптана. Под конец колбу необходимо нагревать. Перегоняющееся масло отделяют от водяного слоя фракционируют и фракцию, кипящую выше 100°, снова вводят в реакцию. Выходы переменные, обычно около 50—70% теории.

Красная жидкость, дымящая на воздухе. Уд. вес 1,5. Темп. кип. 73,5°. Не изменяется даже при температуре 200°. На свету, при долгом стоянии—полимеризуется. Сильно раздражает оболочки дыхательных путей. Почти не разлагается водой, даже при кипячении; легко разлагается щелочами. На воздухе дымит и медленно окисляется, образуя фосген и сернистый ангидрид.

ЛИТЕРАТУРА.

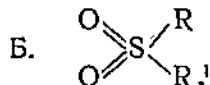
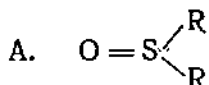
- 1) Bennett, Journ. Chem. Soc. 121. 2139. (1922); 2) Bennett, Journ. Chem. Soc. 119. 418. (1921); Fromm, Jörg. Ber. 58. 304. (1925); Posen, Reid. Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 634. (1922); Rojahn, Lemme. Archiv der Pharmazie. 263. 612 (1925); 3) Delepine, Eschenbrenner. Bull. (4) 33. 703. (1923); 4) Gutmann. Zeitschr. f. analyt. Ch. 71. 43. (1927); 5) Heffrich, Reid. Journ. Amer. Chem. Soc. 43. 591. (1921) 6) Klason. Ber. 20. 2377 (1887); 7) Kepp, Sandoz. Jahr. (1887). 2545; 8) Autenrieth, Heffner. Ber. 58. 2151. (1925); 9) Frankland, Challenger, Webster. Journ. Soc. Chem. Ind. 39. 256. (1920); 10) Dyson, George, Hunter. Journ. Chem. Soc. 125. 1702. (1924); ib. 1927. 436; Journ. Soc. Chem. Ind. 45: 81. (1926); Rec. Pays-Bas 45. 421. (1926); 11) Battagay, Kern. Bull. 41. 34. (1927); 12) Durand, Naves. Bull 41. 632. (1927); 13) Briscoe, Peel, Robinson. Journ. Chem. Soc. 1929. 56; 1048.

11. Сульфиды (тиоэфиры) и их производные.

Сернистые аналоги простых эфиров—сульфиды, общей формулы R-S-R'—весьма мало токсичны. Даже введение неопределенных радикалов слабо отражается на их ядовитости. Дивинил-сульфид S(CH=CH₂)₂

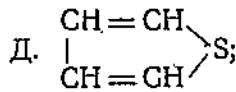
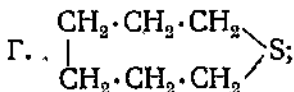
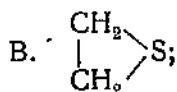
и диаллилсульфид $S(CH_2 \cdot CH=CH_2)_2$, обладающие сильным и неприятным запахом лука или чеснока, практически совершенно безвредны (второй из них одно время применялся в виде подкожных инъекций, как средство против холеры).

При окислении диалкилсульфидов первоначально образуются диалкилсульфоксиды (А) с четырехвалентной серой. Сульфоксиды, будучи подобно сульфидам веществами нейтральными способны, однако, давать с кислотами непрочные соединения. В этих соединениях на 1 молекулу сульфоксида приходится 1 эквивалент кислоты. По видимому, здесь имеет место присоединение кислоты по двойной связи группы $O=S<$ (ср., напр., свойства окисей третичных арсинов: $O=AsR_3$ см. гл. 16), и образование продуктов сульфонионного типа.



Действием водорода *in statu nascendi* или галоидных соединений фосфора сульфоксиды восстанавливаются в соответствующие сульфиды. Наоборот, энергичным окислением можно от сульфоксидов или непосредственно от сульфидов перейти к сульфонам (Б), содержащим уже шестивалентный атом серы. Сульфоны значительно прочнее, чем сульфоксиды, и не восстанавливаются вышеуказанными реактивами. И сульфоксиды и сульфоны, не содержащие заместителей в радикалах, весьма мало токсичны.

Известен также целый ряд циклических сульфидов. Наиболее простой из них — этиленсульфид (В) с трехчленным кольцом и его гомологи⁴⁹; далее, описаны сульфиды с четырех-, пяти- и шестичленными циклами и их гомологи⁵⁰; получен даже гексаметиленсульфид (Г) с семичленным кольцом⁵¹.



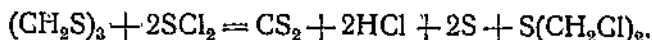
Эти соединения представляют собою жидкости, имеют неприятный запах и дают все характерные реакции сульфидов. Все они очень мало токсичны. Даже наличие двойных связей (напр., в тиофене, Д) не придает циклическим сульфидам заметной токсичности.

Галоидозамещенные сульфиды.

Введение в органические радикалы сульфидов, сульфоксидов или сульфонов различных атомов или групп иногда почти не отражается

на токсичности (например, введение фенильных групп), иногда же совершенно неожиданно повышает токсичность вещества настолько сильно, что многие соединения этого типа являются ценнейшими О. В. (иприт и его группа). Особенно повышает токсические свойства этих соединений введение галоида—хлора, брома или иода, лучше всего— в β -положение к атому серы. Попытки получить фтор-замещенные сульфиды до сих пор не увенчались успехом.

Из галоидопроизводных метилсульфида, $S(CH_3)_2$, наиболее изучен симметричный дихлордиметилсульфид $S(CH_2Cl)_2$, — жидкость, $d^{14} = 1,414$, темп. кип. $155—156^\circ$ при атм. давлении и $57—58^\circ$ при 18 мм. Он образуется из тритиоформальдегида $(CH_2S)_3$ при действии на него однохлористой серы $^{18}S_2Cl_2$ или, лучше, двухлористой серы $^{17}S_2Cl_2$ по уравнению:



При действии на тот же тиоформ хлора образуется жидкость с темп. кип. $85—86^\circ$ при 29 мм, имеющая состав дихлордиметилсульфида, но отличные от него свойства²⁰.

Дихлордиметилсульфид при действии окислителей (напр. — азотной кислоты), дает соответствующий сульфоксид $SO(CH_2Cl)_2$ — бесцветные кристаллы с темп. пл. 40° . Окислением гидроперекисью бензоила получен и соответствующий сульфен $SO_2(CH_2Cl)_2$, (темп. пл. 70°).

Дихлордиметилсульфид довольно токсичен, но почти не действует на кожу, так же, как и продукты дальнейшего охлорения диметилсульфида, вплоть до твердого гексахлор-диметилсульфида $S(CCl_3)_2$.

Дибромдиметилсульфид $S(CH_2Br)_2$ (темп. кип. 82° при 11 мм) значительно токсичнее и сильнее действует на кожу, чем его хлористый аналог.

Галоидопроизводные этилсульфида $S \begin{matrix} \alpha & \beta \\ & CH_2-CH_3 \\ & \alpha' & \beta' \\ & CH_2-CH_3 \end{matrix}$ изучены осо-

бенно подробно, так как к числу их относится одно из наиболее важных современных боевых О. В. — „иприт“. Атомы галоида могут находиться здесь в α - или β -положении; изомерные галоидопроизводные сильно отличаются по своим свойствам.

Этил β -хлорэтилсульфид (темп. кип. 157°) и его бромистый аналог синтезируются исходя из этилмеркаптида $C_2H_5 \cdot S \cdot Na$. Это маслянистые жидкости, мало токсичные^{21 24}; α - α' -дихлордиэтилсульфид $S(CHCl \cdot CH_3)_2$ (темп. кип. $56—57^\circ$ при 16 мм; $d^{14} = 1,1992$) легко получается присоединением хлористого водорода к дивинилсульфиду

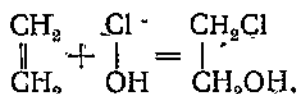
$S(CH=CH_2)_2$, согласно правила Марковникова¹², а также действием хлористой серы или хлористого тионила на тритиоацетальдегид $(CH_3 \cdot CHS)_3$, аналогично получению дихлордиметилсульфида^{17,25,32}. При окислении α - α' -дихлордиэтилсульфид разрушается; лишь при осторожном действии гидроперекиси бензоила удалось получить соответствующий маслообразный сульфоксид, а также сульфон (темп. пл. 79°). На кожу α - α' -дихлордиэтилсульфид не действует и вообще мало токсичен.

„Иприт“.

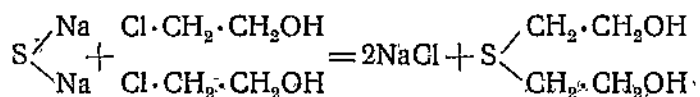
Наоборот, его изомер — β - β' -дихлордиэтилсульфид — „иприт“ — является одним из сильнейших боевых О. В. как по общей токсичности, так и по силе действия на кожу.

Наиболее простым способом получения β - β' -дихлордиэтилсульфида является действие этилена на хлористую серу. Изучение этой реакции в связи с исследованием других случаев проявления неопределенности этилена впервые было предпринято еще в 1822 году Дебре³ и было продолжено Гутри¹ и Ниманном² (в 1860—1861 гг.). Уже эти исследователи отмечают действие получаемого при этом вещества на кожу.

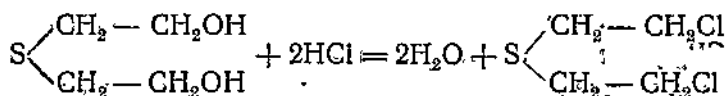
Совершенно иным методом β - β' -дихлордиэтилсульфид был получен в 1886 году в лаборатории В. Мейера⁴. Исходным продуктом здесь служит этилен-хлоргидрин, легко получаемый действием хлорноватистой кислоты на этилен при 0°, т. е. обычным способом синтеза α - β -хлоргидринов:



Полученный хлоргидрин при действии раствора сернистой щелочи превращается с отщеплением галоида, в β - β' -диоксидиэтилсульфид (тиодигликоль):

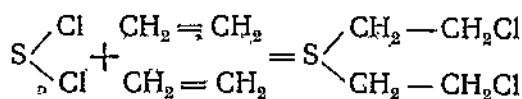


Наконец, в тиодигликоле, действием пятихлористого фосфора или хлористого водорода¹⁹, гидроксильные группы могут быть замещены галоидом, при чем образуется β - β' -дихлордиэтилсульфид:

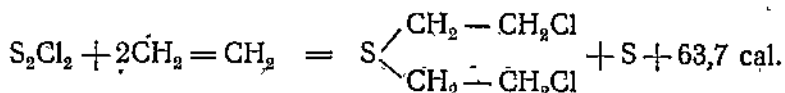


Эта последовательность реакций⁷⁷ применялась во время мировой войны в Германии для получения больших количеств дихлордиэтилсульфида.

В государствах Антанты, наоборот, был разработан старый метод действия этилена на хлористую серу^{7,76}. В случае применения двухлористой серы S_2Cl_2 реакция идет по следующему уравнению:



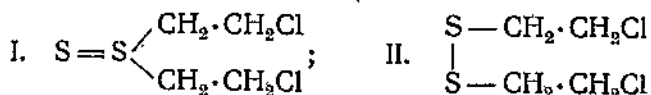
Если применить однохлористую серу S_2Cl_2 , то реакция усложняется тем, что половина серы оказывается в избытке:



Механизм синтеза иприта по указанной реакции еще не установлен с достаточной точностью. Повидимому, первоначально с хлористой серой реагирует лишь одна молекула этилена и образуется β -хлорэтилтиохлорид $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{Cl}$. Последний при действии избытка этилена образует иприт. Эта точка зрения встречает ряд возражений⁷⁷.

При взаимодействиях этилена с однохлористой серой помимо вышеприведенной реакции идут также побочные процессы и в качестве примесей к иприту образуется целый ряд полисульфидов и полихлоридов. Свободная сера, которая должна выделяться согласно приведенному уравнению не выделяется из раствора, если реакцию вести при температуре 35° (технический способ Левинштейна). При стоянии полученного продукта или разбавлении его индифферентными растворителями около половины серы, находившейся в виде коллоидного раствора*), выпадает в осадок, другая же половина ее весьма прочно удерживается в жидкости и выделяется лишь при нагревании продукта до 100° . Повидимому, эта прочнее связанная сера входит в молекулу присутствующего в техническом иприте β - β' -дихлордиэтилдисульфида (1), который при нагревании отщепляет серу и превращается в иприт.

*) При опытах растворения серы в иприте получены истинные (а не коллоидные) растворы; содержащие не более 1% серы при 15° и 6% серы при 100° . Интересно, что растворяясь в иприте способна лишь кристаллическая сера (безразлично—ромбическая или моноклиническая), но не аморфная⁶³.



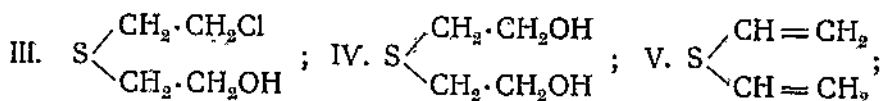
Изомерный предыдущему — синтетический β - β' -дихлордиэтилсульфид II (темп. кип. 155° при 30 мм $d_{20}^{20} = 1,3375$) образуется при окислении β -хлорэтилмеркаптана (см. предыдущую главу) или при действии двусернистого натрия на этиленхлоргидрин, и не отщепляет серу при нагревании^{56,25}. По действию на кожу он, приблизительно, в 3 раза менее токсичен, чем иприт. Известны также некоторые высшие полисульфиды, например, β - β' -дихлордиэтил-трисульфид, $\text{S}_2 : \text{S}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$, (белые кристаллы), и β - β' -дихлордиэтил-пентасульфид^{22,23}. Эти сульфиды содержатся в остатке после перегонки „иприта“. Они легко окисляются с распадом до β -хлорэтан-сульфокислоты, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$.

Интересно, что при действии сернистого натрия на 1-хлор-2-иодэтан — $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{I}$, — не удалось получить даже следов иприта. В этих условиях образуется исключительно галоидный натрий, сера и этилен⁶³.

Свойства „иприта“.

β - β' -дихлордиэтилсульфид (константы его см. стр. 125) хорошо растворим в обычных органических растворителях: эфире, галоидопроизводных углеводородов, низших парафинах, а также в жирах. Растворимость его в спирте ограничена²⁷. В воде иприт растворяется весьма медленно и плохо; свежесыщенный водный раствор иприта содержит при 20° не более 0,7—0,8 г его на литр воды^{28,29,64}.

Растворенный в воде иприт весьма быстро подвергается гидролизу, который чрезвычайно ускоряется при повышении температуры. Первой стадией гидролиза^{28,29,30} является образование β -хлор- β' -оксиэтилсульфида (III). Он получен синтетически, действием хлористого этилена $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ на β -оксиэтилмеркаптид, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{Na}$, и представляет собою густое, легко летучее масло с запахом иприта, легко разлагающееся водой. Дальнейший гидролиз ведет к образованию тиодигликоля (IV; о свойствах его см. ниже).



Накопление в воде смешивающегося с ней во всех отношениях тиодигликоля ускоряет растворение и увеличивает растворимость иприта, но уменьшает скорость его гидролиза, так как последний представляет обратимую реакцию. Едкие и углекислые щелочи гидро-

лизуют растворенный иприт гораздо быстрее, чем вода; однако, растворимость иприта в растворах щелочей еще меньше, чем в воде; поэтому водные щелочи медленнее разрушают жидкий иприт, чем вода при той же температуре ⁵⁹. Гидролиз иприта весьма ускоряется в присутствии эмульгирующих веществ — сульфированных масел, а также раствора силиката натрия ⁶⁰. Иприт быстро гидролизуетс^я также при кипячении с окисью цинка и небольшим количеством воды.

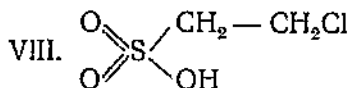
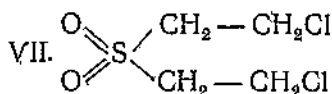
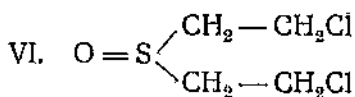
Спиртовые щелочи, вследствие хорошей растворимости иприта в спирте, действуют, особенно при нагревании, значительно энергичнее ¹². В результате частично образуется β-хлор-β'-оксиэтилсульфид (III) и неизученные ближе этоксипроизводные; главным же продуктом реакции является дивинилсульфид (V, жидкость с резким запахом, темп. кип. 86°; d = 0,917, легко полимеризующаяся) и его полимеры.

Дивинилсульфид при присоединении галоидоводородных кислот дает, в зависимости от условий опыта, различные α-галоидопроизводные ¹².

Действие на иприт цинковой пыли в спиртовом растворе ⁷⁸ протекает весьма энергично; образуется целый ряд продуктов, главным образом — эфир тиодигликоля с тем спиртом, который был взят в качестве растворителя. Реакция состоит, повидимому, в первоначальном образовании дивинилсульфида, который затем присоединяет спирт по двойным связям.

Окисление иприта.

При окислении иприта действие окислителей направляется на атом серы. Так, азотная кислота (уд. вес 1,4) окисляет сульфид в β-β'-дихлор-диэтилсульфоксид (VI, см. стр. 126), — кристаллическое вещество, весьма ядовитое, но не действующее на кожу. При более сильном окислении, например, перекисью водорода или дымящей азотной кислотой — атом серы присоединяет еще один атом кислорода, при чем получается уже β-β'-дихлор-диэтилсульфон (VII, см. стр. 127); этот сульфон очень ядовит, сильно действует на кожу и на слизистые оболочки дыхательных путей ¹³. Наконец, при нагревании сульфида, сульфоксида или сульфона с дымящей азотной кислотой в запаянной трубке — молекула разрушается, и образуется β-хлор-этансульфоновая кислота (VIII) ⁷⁶.



Сульфиды, в частности иприт, количественно окисляются гидроперекисью бензоила в хлороформном растворе. Изменяя условия реакции, удается получать пожеланию соответствующие сульфоксиды или сульфоны⁵² и, титруя избыток гидроперекиси иодометрически, следить за ходом окисления.

Весьма интересно каталитическое окисление замещенных сульфидов кислородом воздуха, протекающее под влиянием непредельных углеводородов, например, скипидара. При этом окисление сульфида идет лишь до образования сульфоксида⁵³. Таким путем, например, из иприта образуется β - β' -дихлордиэтилсульфоксид, а из тиодигликоля— β - β' -диоксидиэтилсульфоксид, $\text{SO}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH})_2$ (темп. пл. 112°). По всей вероятности, действующим агентом здесь является активный кислород перекисей, образующихся в результате аутоокислации непредельных углеводородов кислородом воздуха.

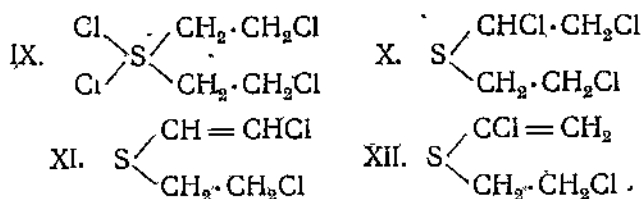
При гидролизе сульфоксида и сульфона иприта — не получается гидроксил-содержащих соединений, а происходит замыкание шестичленного кольца⁵ (см. ниже). Лишь в одном случае⁵³, при действии KOH на сульфоксид удалось выделить β - β' -диоксидиэтилсульфоксид.

При отщеплении хлористого водорода от сульфоксида и сульфона иприта (действием Zn-пыли или окиси цинка) удалось получить дивинилсульфоксид $\text{SO}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (темп. кип. 97° при 20 мм) и дивинилсульфон $\text{SO}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (темп. кип. 120° при 20 мм). Особенно легко идет образование дивинилсульфона; последний обладает кожным действием. Эти весьма интересные соединения способны к целому ряду реакций присоединения разнообразнейших веществ по двойным связям винильных радикалов⁵¹. Следует отметить, что при присоединении галоидоводородных кислот к дивинилсульфону не соблюдается правило Марковникова: атомы галоида становятся в β -положение к атому серы.

Сульфоксид и сульфон иприта способны конденсироваться с веществами, содержащими аминогруппы — напр., свободными аминами и эфирами аминокислот^{44,67}.

Хлорирование иприта.

При действии на иприт сухого хлора на холоду, последний сначала присоединяется к атому серы^{7,51,53}, образуя весьма непрочный кристаллический продукт (IX). Последний при действии воды или спирта переходит в сульфоксид иприта, а при слабом нагревании — превращается в α - β - β' -трихлордиэтилсульфид (X), который распадается при перегонке, отщепляя хлористый водород и давая смесь изомерных хлорвинил- β -хлорэтилсульфидов (XI и XII).



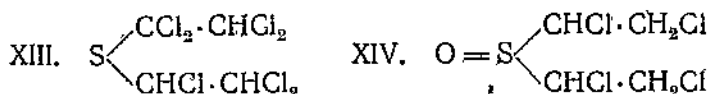
Дальнейшее действие хлора на эти продукты (или на самый иприт) состоит в ряде последовательных отщеплений HCl и присоединений хлора по двойной связи винильной группы. Получается ряд предельных и непредельных продуктов различной степени охлорения. Все они представляют собою масла, уд. весом больше 1, перегоняющиеся лишь в вакууме. Некоторые из них не выдерживают перегонки даже при 3 мм давления. В конечном счете получаются сульфиды с шестью и даже с семью атомами хлора в этильных группах, например, $\alpha\alpha'\beta\beta'\beta'$ -гептахлордиэтилсульфид (XIII, темп. кип. $170^\circ - 172^\circ$ при 15 мм; $d_4^{20} = 1,7473$). Таким образом, прежние данные о вхождении хлора при хлорировании иприта лишь в одну из хлорэтильных групп, теперь опровергнуты⁶⁸.

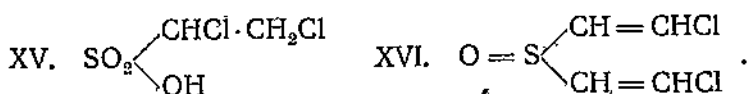
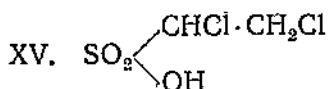
Все вышеуказанные полихлориды. обладают слабым запахом, не действуют на кожу, не образуют сульфоксидов и сульфонов, а при энергичном окислении образуют хлорэтансульфокислоты.

При хлорировании иприта при высокой температуре молекула сульфида распадается, образуя хлористую серу, гексахлорэтан C_2Cl_6 и дихлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, способный затем хлорироваться далее. Хлористая сера (как S_2Cl_2 , так и SCl_2) — действует на $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид аналогично хлору, особенно в присутствии следов железа. При этом, кроме вышеописанных полихлоридов, получают и некоторые другие побочные продукты.

Хлорная известь, CaOCl_2 , будучи одновременно окислителем и хлорирующим агентом, чрезвычайно энергично реагирует с ипритом, иногда даже со вспышкой. При этом происходит полное разрушение молекулы сульфида, с выделением углекислоты и образованием хлорформа, хлорала и ряда других продуктов³². Указанные свойства хлорной извести позволяют с успехом применять ее для „дегазации“, т. е. уничтожения иприта.

При реакции иприта с водным раствором гипохлорита натрия³⁵ удалось выделить $\alpha\alpha'\beta\beta'$ -тетрахлордиэтилсульфоксид (XIV, темп. пл. 121°), дающий при энергичном окислении $\alpha\beta$ -дихлорэтансульфокислоту (XV).





Этот же сульфоксид образуется при пропускании через хлорную воду газообразного ацетилен, содержащего сероводород. Промежуточным продуктом здесь является, вероятно, дивинилсульфид или тритиоацетальдегид $(\text{CH}_3\text{CHS})_3$. Тетрахлордиэтилсульфоксид (XIV) легко отщепляет хлористый водород, переходя в $\beta\beta'$ -дихлордивинилсульфоксид (XVI, масло, темп. кип. $99-100^\circ$ при 14 мм и 62° при 0,2 мм). Это последнее вещество при осторожном восстановлении дает соответствующий сульфид $\text{S}(\text{CH}=\text{CHCl})_2$ (масло, темп. кип. $65-75^\circ$ при 14 мм). $\beta\beta'$ -Дихлордивинилсульфон $\text{SO}_2(\text{CH}=\text{CHCl})_2$ (темп. кип. 63° при 0,3 мм) образуется при окислении тетрахлордиэтилсульфоксида (XIV) и обладает лакримогенными свойствами³⁵. Токсичность этих в высшей степени интересных соединений — сернистых аналогов „люизита“ (гл. 19) — еще совершенно не изучена.

Молекулярные соединения иприта.

Подобно всем сульфидам, иприт образует целый ряд „молекулярных“ соединений с солями тяжелых металлов: меди, ртути, серебра, платины и др. Так, спиртовой раствор иприта образует с сулемой белый осадок состава $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2 \cdot \text{HgCl}_2$. Обычно при этом к молекуле сульфида присоединяется одна, реже — две молекулы соли⁷⁵. Повидимому в подобных соединениях металл и кислотный остаток соли присоединяются к атому серы сульфида, подобно тому, как присоединяются галоиды (см. выше) или трифенилметил⁵⁴. Весьма вероятно, что механизм токсического действия иприта заключается не только в взаимодействии атомов хлора с аминогруппами протоплазмы, но в одновременном присоединении тех или иных частей последней к атому серы иприта.

Аналоги иприта.

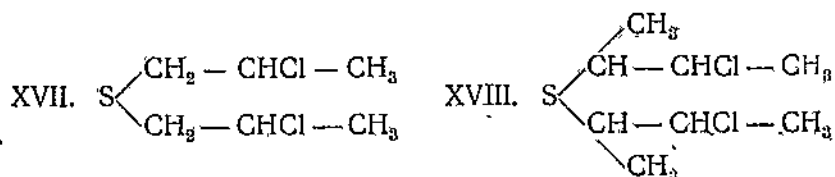
Синтезирован также ряд производных этилсульфида, содержащих бром или йод^{13, 15}. Они легко получают из соответствующих хлоридов при действии бромистых (иодистых) солей в растворах, или же самих галоидоводородных кислот. Особенно легко образуются иодпроизводные. $\beta\beta'$ -Дибромдиэтилсульфид (темп. пл. $31-34^\circ$; темп. кипения 115° при 1 мм и $139-142^\circ$ при 17 мм) — образуется также при действии бромистого фосфора на хлороформенный раствор тиодигликоля²¹. Он значительно сильнее действует на кожу, чем иприт; при окислении дает кристаллические сульфоксид и сульфон (темп. пл.

последнего 112°). Известен также ⁷⁸ β -хлор- β' -бромдиэтилсульфид, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$, темп. пл. 24° , темп. кип. $125-132^{\circ}$ при 18 мм.

$\beta\beta'$ -Диоддиэтилсульфид (темп. пл. $68-70^{\circ}$) мало устойчив и при хранении быстро осмоляется, выделяя иод. Его сульфоксид (темп. пл. $104,5^{\circ}$) и сульфон (темп. пл. 203°), наоборот, очень прочны. Все эти соединения весьма токсичны ¹³.

Высшие гомологи „иприта“.

Галоидопроизводные высших гомологов этилсульфида также известны. Подобно этилену, и другие непредельные углеводороды реагируют с хлористой серой, образуя галоидозамещенные сульфиды ^{10, 17, 36}. Таким способом из пропилена получен β - β' -дихлордипропилсульфид (XVII) с темп. кип. $105^{\circ}-110^{\circ}$ при давлении в 11 мм; 2-бутилен дает в тех же условиях β - β' -дихлор-ди-2-бутилсульфид (XVIII) с темп. кип. $121^{\circ}-122^{\circ}$ при 11 мм.



Эти вещества запахом напоминают дихлордиэтилсульфид. Совершенно аналогично ему, они окисляются в соответствующие сульфоксиды, сульфоны и сульфокислоты. Первый из них довольно сильно действует на кожу; второй — почти совершенно не действует.

Легко видеть, что действием хлористой серы на непредельные углеводороды — гомологи этилена — возможно синтезировать лишь β -замещенные сульфиды (ацетилен, $\text{CH}\equiv\text{CH}$, в этих условиях хлорируется, не образуя сульфидов). Однако, эти соединения, имеющие галоид при вторичном или третичном атоме углерода, естественно уступают иприту по своей токсичности.

$\gamma\gamma'$ -Дихлордипропилсульфид $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$, следующий гомолог иприта, получен Беннетом ³⁷. Необходимый для этого $\gamma\gamma'$ -диоксидипропилсульфид $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ образуется при действии сернистых щелочей на триметиленхлоргидрин, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, и не поддается ни перегонке, ни кристаллизации. Замена в нем гидроксильных на хлор происходит с большим трудом и осуществлена действием хлористого тионила SOCl_2 в присутствии диметиланилина (для связывания образующихся кислот). $\gamma\gamma'$ -Дихлордипропилсульфид — масло с резким запахом; не кристаллизуется даже в жидком воздухе; уд. вес 1,175, темп.

кип. 162° при 43 мм. Спиртовые щелочи действуют на него медленнее, чем на иприт. При действии NaI образуется непрочный маслянистый иодсульфид, легко распадающийся с отщеплением иодистого триметилена. При окислении γ -хлорсульфида образуется соответствующий сульфен $\text{SO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (темп. пл. 66°); сульфоксида выделить не удалось. В противоположность иприту, γ -хлорсульфид не образует также соединений с хлорной ртутью. Токсические свойства этих веществ в литературе не описаны. Вероятно, γ - γ' -дихлорид не будет высоко токсичным. По крайней мере, из синтезированных недавно метил- β -хлорэтил-сульфида ($\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, темп. кип. 44° при 20 мм; $d^{20} = 1,1245$) и метил- γ -хлорпропил-сульфида ($\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, темп. кип. $71,2^{\circ}$ при 29 мм; $d^{20} = 1,0863$), — токсичностью и кожным действием обладал лишь первый⁵⁵. Попытки синтезировать $\delta\delta'$ -дихлордибутилсульфид $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ не увенчались успехом. Из несимметричных гомологов иприта интересен аллил- β -хлорэтил-сульфид $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ (темп. кип. 68° при 12 мм) не обладающий кожным действием⁶⁰. Описаны также некоторые смешанные жирно-ароматические хлорсульфиды: некоторые из них содержат заместители в бензольном ядре⁴¹. Из числа этих соединений — фенил- β -хлорэтилсульфид $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ и *p*-толил- β -хлорэтилсульфид $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ — весьма сильно действуют на кожу⁷⁰.

Наконец, недавно⁷⁰ получены некоторые несимметричные сульфиды, содержащие галоид в δ - и даже в ϵ -положении к атому серы, например, $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ и $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, где R — фенильная, метильная или этильная группа. Эти вещества не обладают кожным действием; интересно, что они легко изомеризуются в циклические соединения сульфонинового типа.

Следует отметить, что, повидимому, токсичность и, в первую очередь, кожное действие галоидозамещенных сульфидов не является прямой функцией подвижности галоида в этих соединениях. Сравнительная подвижность атомов хлора, стоящих на конце цепи, на различном расстоянии от атома серы может быть выражена⁶⁵ следующим символическим неравенством: $\alpha > \gamma > \beta$, т. е. галоид, будучи в β -положении, связан наиболее прочно. В то же время, именно β -галоидозамещенные сульфиды обладают высокой токсичностью и сильным нарвным действием.

Механизм токсического действия „иприта“ заключается, вероятно, в значительной степени, в присоединении его к аминогруппам протоплазмы (см. ниже). Эта реакция, однако, идет весьма медленно, что является из продолжительности „скрытого периода“ при ипритных поражениях. Возможно, что гомологи иприта с более подвижными атомами галоида слишком быстро отщепляют галоид в клетках и тканях организма и не успевают прореагировать с аминогруппами плазмы.

Окисульфиды.

Кроме галоидозамещенных, описано значительное число производных жирных сульфидов с другими замещающими группами. Окси-

замещенные сульфиды, содержащие группу OH, известны лишь для этил- и пропилсульфидов и неоднократно упоминались выше. Для тиодигликоля известны и сульфоксид $\text{SO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (темп. пл. 112°) и сульфон $\text{SO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (темп. пл. 58°). Токсичность всех этих веществ, вследствие присутствия свободных гидроксильных групп, чрезвычайно незначительна; наоборот, некоторые эфиры тиодигликоля, его сульфоксида, в особенности же — его сульфона, — общей формулы $\text{SO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{R})_2$, весьма токсичны⁸. Они легко получают при действии алкоголятов (а также — свободных спиртов в присутствии щелочи или Zn-пыли) на соответствующие хлор- или окисипроизводные⁷⁸, а также присоединением спиртов по двойным связям дивинилсульфида или дивинилсульфона⁸¹.

Известны также сложные эфиры тиодигликоля с органическими кислотами — муравьиной, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{H})_2$ (темп. кип. $130-137^\circ$ при 7 мм), и уксусной. Последнее соединение — диацетил-тиодигликоль $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$ образуется при действии уксуснокислого натрия на иприт, имеет темп. кип. 156° при 20 мм и обладает заметными токсическими свойствами¹⁸.

Для диоксидиметилсульфида^{39, 16}, в свободном состоянии не полученного, описан соответствующий метиловый эфир $\text{S}(\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$. Наконец, описаны эфиры сернистого аналога тиодигликоля, именно — тритиодигликоля $\text{S}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{SH})_3$; сам этот димеркаптан в чистом виде еще не выделен⁷².

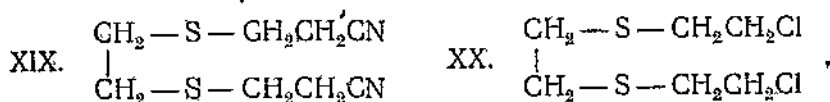
Из других сульфидов, содержащих в цепях атомы кислорода, следует отметить кетонсульфиды общей формулы $\text{S}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{R})_2$, легко образующиеся при конденсации сернистого натрия с галоидозамещенными кетонами (см. гл. 9). Кетонсульфиды не обладают заметной токсичностью.

Тиодигликолевая кислота $\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (темп. пл. 129°) совершенно не ядовита. Ее хлорангидрид $\text{S}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl})_2$ также получен; он должен обладать известной токсичностью, но еще недостаточно изучен.

Циан-сульфиды.

Циан-замещенные сульфиды, содержащие одновременно два характерных токсифора — атом серы и циан-группу, — также известны. Наиболее простой способ их получения — действие цианистых солей на галоидозамещенные сульфиды — пригоден лишь для синтеза γγ'-дициандипропилсульфида. Дихлордиметилсульфид $\text{S}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ — разрушается при действии цианистого калия; ββ'-дихлордиэтилсульфид также распадается, образуя, с довольно плохими выходами, дивитрил этилен-бис-этилсульфид-ωω'-дикарбоновой кислоты (XIX, темп. пл.

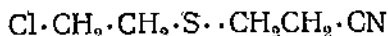
91°)¹¹. Соответствующий хлорид (XX) с темп. пл. 64° синтезирован обходным путем¹⁴; он действует на кожу, но менее токсичен, чем иприт. Известны также его бромистый и иодистый аналоги и эфиры соответствующего диоксипроизводного⁷⁸.



Для получения метил- и этил-циансульфидов применяется действие сернистых щелочей на соответствующие хлор-нитрилы, общей формулы $\text{Cl}(\text{CH}_2)_x\text{CN}$, в эфирной или эфирно-спиртовой среде^{24, 46}. Так синтезированы: симм. дициандиметилсульфид $\text{S}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ (темп. пл. 47,5°; темп. кип. 177—178° при 22 мм), и $\beta\beta'$ -дициандиэтилсульфид $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ (темп. плавл. 24—25°). $\gamma\gamma'$ -Дициандипропилсульфид $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ легко получается при действии цианистого калия на соответствующий хлорид³⁷ и представляет собою масло, не поддающееся очистке.

Все циан-сульфиды легко омыляются в соответствующие дикарбоновые кислоты $\text{S}[(\text{CH}_2)_x\text{COOH}]_2$ и практически не токсичны (ср. общую часть и главу „Цианистые соединения“).

Известен также β -хлор- β' -циан-диэтилсульфид,

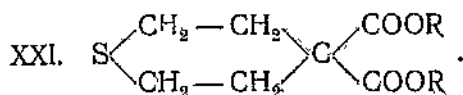


(темп. кип. 155° при 15 мм), обладающий слабым кожным действием.

Не вступая в реакцию обмена с цианистыми солями, иприт, наоборот, при действии роданистого калия гладко переходит в $\beta\beta'$ -дициандиэтилсульфид $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCN})_2$ (темп. пл. 35°)²¹.

Гетероциклические сульфиды.

Попытки перейти от $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида (отнятием галоида) к тетрагидротиофену, т. е. замкнуть пятичленный цикл, не удалось. Наоборот, шестичленные циклы, содержащие серу, образуются из β -замещенных этилсульфидов в очень многих случаях. В частности, при действии на иприт динатрмалонового эфира замыкается кольцо¹¹ и образуется эфир тетрагидро-лентифен-дикарбоновой кислоты (XXI) — соединение, получение которого было целью работы В. Мейера, приведшей, как было указано выше, к получению иприта.



Ряд других циклических сульфидов был рассмотрен ранее.

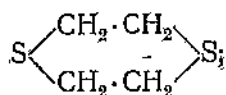
Элементом, замыкающим в данном случае шестичленный цикл, кроме углерода, может быть: сера, кислород, азот или мышьяк.

Диэтилендисульфид, или 1,4-дитиан (XXII, белые кристаллы, темп. пл. 111°; темп. кип. 205°), образуется как при действии на иприт сернистого натрия³⁸, так и при многих других реакциях сульфидов⁵⁶, часто в виде побочного продукта. При простом хранении иприта⁶⁵ (быстрее — при нагревании до 180°), последний претерпевает частичное разложение, образуя дитиан (XXII) и хлористый этилен $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Эта реакция обратима⁴². Дитиан чрезвычайно устойчив и даже при действии дымящей HNO_3 в запаянной трубке лишь окисляется до своего дисульфона, но не разрушается¹⁵. Описан также изомерный с диэтилендисульфидом 1,3-дитиан и ряд его производных^{57, 80}.

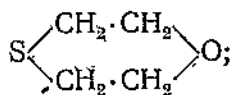
При действии двусернистого натрия на иприт образуется диэтилентрисульфид $\text{S}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S})_2$ (темп. пл. 74°), содержащий семичленный цикл⁷².

Гидролизом β - β' -дихлордиэтилсульфоксида и β - β' -дихлор-диэтилсульфона щелочью в водном растворе удается получить соответственно сульфоксид (темп. пл. 25°) и сульфон (темп. пл. 129°) 1,4-тиоксана (XXIII)^{8, 15}. Дихлор- и диоксидиэтилсульфид в подобных же условиях не дают циклических соединений; сам тиоксан (XXIII) получается дегидратацией тиодигликоля или конденсацией Na_2S с $\beta\beta'$ -диоддиэтиловым эфиром. Это — жидкость с темп. кип. 147° и запахом хрена; при окислении образует свои сульфоксид и сульфон^{15, 19, 43}.

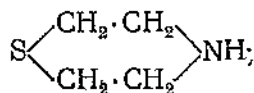
Действие на иприт спиртового раствора аммиака ведет к образованию 1,4-тиазана (XXIV). Тиазан — жидкость, темп. кип. 169°, с неприятным запахом и сильными щелочными свойствами¹¹.



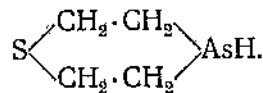
XXII



XXIII



XXIV



XXV

Замещенные радикалами при азоте производные тиазана, его сульфоксида или сульфона — очень легко образуются с отщеплением хлористого водорода при действии $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида (или соответственно — его сульфоксида или сульфона) на первичные амины⁴⁴. Вторичные и третичные амины в этих условиях также всту-

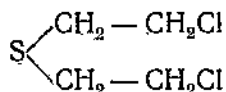
пают в реакцию, отщепляя хлористый водород, но не образуют циклических соединений. Одна из новейших токсикологических теорий объясняет механизм действия иприта и его аналогов на животный организм именно подобными реакциями хлорсульфидов с аминогруппами протоплазмы. Действительно, многие хлорсульфиды, не действующие на кожу, или уступающие иприту по токсичности (напр., $\alpha\alpha'$ -дихлордиэтилсульфид) — не реагируют с аминами.

Свободный 1,4-тиарсан (XXV) еще неизвестен. Единственное описанное его производное — фенилтиарсан — содержит фенильную группу при атоме мышьяка; получено при действии иприта на магнийпроизводное фениларсина ⁴⁵. Темп. пл. 38°; темп. кип. 134° при 4 мм. Как все сульфиды, фенилтиарсан присоединяет иодистый метил, а также дает двойное соединение с хлорной ртутью.

Все циклические сернистые соединения не обладают кожным действием и весьма мало токсичны.

Аналоги хлорсульфидов, содержащие, вместо серы, селен или теллур — также известны ⁷¹. Некоторые из них, например, $\beta\beta'$ -дихлордиэтилселенид $\text{Se}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (темп. пл. 25°), весьма токсичны и обладают сильным кожным действием. Токсические свойства этих веществ еще недостаточно изучены.

А. Получение $\beta\beta_1$ -дихлор-диэтилсульфида („иприта“).



Способ Гутри-Ниманна.

I. Хлористая сера (см. стр. 126).



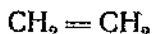
Материалы: 40 г серы,

хлор из баллона.

Прибор: колба Вюрца на 100—150 куб. см с приводящей хлор трубкой и присоединенным холодильником или длинной охлаждающей трубкой. Промывная склянка Тищенко с серной кислотой.

Нагревают серу в колбе Вюрца до начала плавления и пропускают довольно быстрый ток хлора, осушенного серной кислотой. Тубка, приводящая хлор, не должна доходить до уровня серы на 0,5—1 см. Образующееся бурое масло перегоняется и без дальнейшей очистки может служить для получения „иприта“.

II. Этилен (см. стр. 128).



а) по методу В. Н. Ипатьева.

Материалы: 100 г этилового спирта.

Прибор: Реторта с тубусом, на 200—300 куб. см, нагреваемая на песчаной бане. На дне реторты — слой песка. В тубус входит капельная воронка с длинной, дважды изогнутой трубкой (чтобы давление столба спирта могло преодолеть сопротивление слоя катализатора). Горло реторты входит в стеклянную трубку, 60—70 см длины и 1 см ширины, проходящую в асбестовой прокладке через железную трубу, которая лежит на печи для сжигания. В середине железной трубы сделано отверстие, в которое вставлен термометр, не касающийся стенок. В стеклянную трубку помещают слой в 30—40 см длины сухой окиси алюминия или каолина. К концу стеклянной трубки присоединен холодильник, пустая двугорлая склянка Вульфа, для конденсации остающегося спирта, а затем — промывалка с серной кислотой.

Нагревают железную трубу с вставленной в нее стеклянной трубкой до 380°—385° и держат температуру на этом уровне. Нагревают реторту с песком на бане до 230°—250° и медленно вводят спирт из капельной воронки. Введение спирта регулируют так, чтобы через последнюю промывалку равномерно шли пузырьки газа. Для получения „иприта“ этилен пропускают непосредственно в хлористую серу.

б) Если почему-либо установку для получения этилена по Ипатьеву сделать нельзя, то получают этилен следующим способом:

Материалы: 175 г этилового спирта,

450 г конц. серной кислоты (уд. вес 1,84),

10 г сернокислой меди (предварительно обезвоженной).

Прибор (рис. 5): литровая круглодонная колба с отводной трубкой и капельной воронкой. К отводной трубке последовательно присоединены: I — промывная склянка с концентр. серной кислотой; II — промывная склянка с 10%-ным раствором едкого натра; III — промывная склянка снова с конц. серной кислотой; наконец, IV — склянка Тищенко для хлористой серы.

Помещают в литровую круглодонную колбу 10 г CuSO_4 и смесь 24 г спирта с 150 г конц. серной кислоты. Колбу осторожно нагревают и, когда установится равномерный, не очень быстрый ток этилена (с такой скоростью, чтобы можно было считать отдельные пузырьки), — по каплям прибавляют из воронки смесь 150 г спирта

и 300 г конц. серной кислоты. Из III промывной склянки этилен пропускают прямо в хлористую серу (см. ниже).

III. $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид („иприт“).

Материалы: 50 г хлористой серы,
этилен (см. выше).

Прибор (рис. 5): склянка Тищенко на 100—200 куб. см с вставленной в тубус небольшой капельной воронкой. С одной стороны в склянку идет струя этилена; с другой стороны присоединена трубка, отводящая газы в тягу.

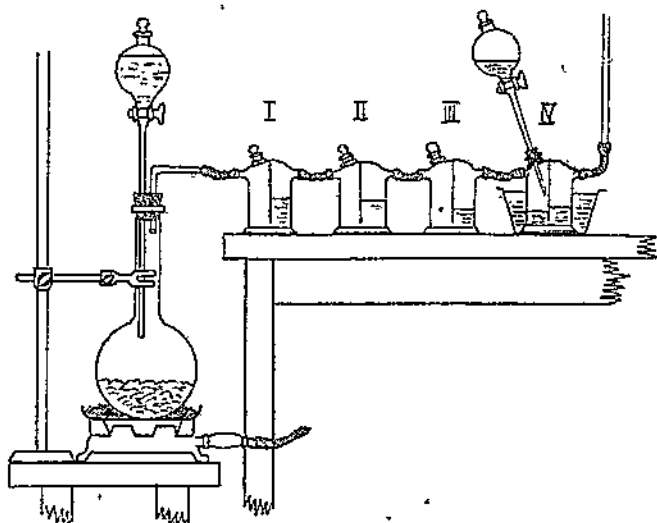


Рис. 5.

В склянку Тищенко наливают 20 г хлористой серы и во время пропускания этилена прибавляют из капельной воронки еще 30 г её. Склянку помещают в воду, температуру которой поддерживают около 35° — 40° . Пропускание этилена должно продолжаться 4—5 часов и сопровождаться частым взбалтыванием склянки. Затем понемногу выливают содержимое склянки IV в 200—250 куб. см теплой воды, при взбалтывании. Когда вспенивание от разложения избытка хлористой серы прекратится, декантируют водный слой с суспендированной серой и промывают оставшееся масло еще 2—3 раза теплой водой, пока сливаемая вода не будет оставаться прозрачной. Полученное масло отделяют от воды и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1—2 часов; затем медленно охлаждают (лучше всего — оставить на ночь). Отсасывают масло через стеклянную вату от коагулировавшей серы и для окончательной очистки перегоняют в вакууме (схема при-

бора см. рис. 6), собирая фракцию 108°—118° при давлении в 15—16 мм. Выше этой температуры гонится смесь полисульфидов.

Способ В. Мейера.

Другой способ синтеза иприта, значительно более удобный для лабораторной практики, нуждается в наличии этиленхлоргидрина $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$. Этот последний может быть синтезирован или из бромистого этилена (через этилен-гликоль, действием на него хлористой серы) или из этилена и водной суспензии хлорной извести. Однако, лабораторное получение этилен-хлоргидрина последним способом, имеющим техническое значение, довольно затруднительно*).

Для получения тиодигликоля, а следовательно и иприта, можно применять и не чистый хлоргидрин, а технический продукт (50—80%-ный).

I. Тиодигликоль ⁷⁷.



Материалы: 50 г этиленхлоргидрина,
26 г безводного сернистого натрия,
80 г метилового спирта.

Прибор: Колба, емкостью 250—300 куб. см, с обратным холодильником и капельной воронкой. Водяная баня.

К этиленхлоргидрину постепенно приливают раствор сернистого натрия в спирту. Безводный сернистый натрий легко получается при нагревании расплавленного кристаллического сернистого натрия $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в реторте, в токе водорода, до постоянного веса. Сернистый натрий может быть заменен эквивалентным количеством сернистого калия. Во время реакции колбы нагревают на водяной бане до 30—40°. Реакция идет весьма гладко; выделяется хлористый натрий. Когда реакция закончена, отгоняют растворитель на водяной бане. Остаток в колбе извлекают дважды спиртом при нагревании (брать по 50—60 куб. см спирта). Отфильтрованные спиртовые вытяжки соединяют, растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию 160—170° при 11—14 мм. Выхода около 60—70% теории.

Очень густая бледножелтая жидкость, с слабым неприятным запахом. Темп. кип. 161—165° при 12 мм; $d = 1,213$. Растворяется в воде, спирте и многих органических растворителях. Превращается в „иприт“ даже при нагревании с концентр. соляной кислотой.

*) О получении чистого этиленхлоргидрина из его разбавленных водных растворов — см: Монген, Brown, *Вил.* 27, 901. (1920). Методика колориметрического определения содержания этиленхлоргидрина в водных растворах разработана Западным. Ж. Р. Х. О. 60, 695. (1928); *Zeitschr. f. analyt. Ch.* 74, 273. (1928).

II. β - β' -дихлордиэтилсульфид.



Материалы: 25 г тиодигликоля (можно — не перегнанного),
100 куб. см соляной кислоты ($d = 1,19$),
200 куб. см серной кислоты ($d = 1,84$).

Прибор: колба Вюрца на 250 куб. см с капельной воронкой (для получения газообразного хлористого водорода). Выделяющийся газ по трубке идет в колбочку на 100 куб. см (трубка почти до дна) и далее отводится в воду. Водяная баня.

Помещают серную кислоту в колбу Вюрца; из капельной воронки приливают соляную кислоту. Выделяющийся хлористый водород непосредственно пропускается в тиодигликоль, находящийся в колбочке и нагреваемый на водяной бане до 40° — 50° . Пропускание HCl продолжается 1—1½ часа; продукт реакции выливают в холодную воду, выделившийся иприг отделяют, промывают водой, сушат (если можно) и перегоняют в вакууме (рис. 6). Продукт весьма чист и без перегонки. Выход почти теоретический.

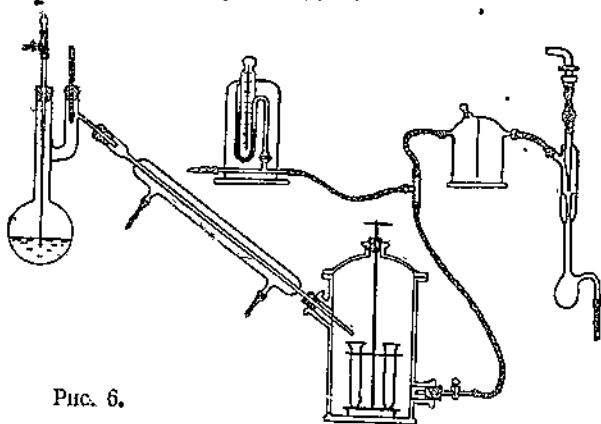
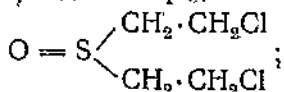


Рис. 6.

Прозрачные кристаллы или бесцветная маслянистая жидкость. Темп. пл. $13^\circ,9$. Темп. кип. $219^\circ,5$ с разложением. Темп. кип. 97° при 10 мм и $108^\circ,5$ при 16 мм. $d^{20} = 1,2746$. d^{10} (тврд.) = 1,320. Не вполне чистый продукт легко переохлаждается. Запах очень слабый (неочищенное вещество имеет сильный запах, слегка напоминающий хрен или редьку), при нагревании до 180° начинает разлагаться; при 500° разложение протекает нацело. Плохо растворим в воде (около 0,7 г на литр воды). Хорошо растворим в крепком спирте. При t° выше 35° , смешивается с 92%-ным винным спиртом во всех отношениях. Смешивается с эфиром и маслами. Очень устойчив. Капельно-жидкий иприг водой почти не гидролизуются. Ядовит. Действует на кожу, вызывая пузыри.

Б. Получение β - β' -дихлордиэтилсульфоксида.



Материалы: 10 г иприга.

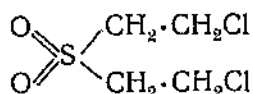
20 куб. см 30% перекиси водорода („пергидроль“).

Прибор: колба на 100 куб. см.

Помещают иприт в колбу и по каплям приливают перекись водорода, при сильном взбалтывании (в случае разогревания — охлаждать). Смесь оставляют стоять 3—4 дня; выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством эфира, для удаления остатков иприта и перекристаллизовывают из спирта или воды. Выход — около 80—85% теории.

Красивые белые кристаллы. Темп. пл. 110°. При перегонке, даже в вакууме — разлагается, образуя иприт. Растворим в воде (особенно — горячей), в кислотах и органических растворителях. При 20°—100 г насыщенного водного раствора содержат 1,2 г сульфоксида. При подщелачивании водных растворов — выпадает в осадок. Не действует на кожу, но весьма ядовит.

В) Получение β - β' -дихлордиэтилсульфона.



Материалы: 10 г иприта,

40 г ледяной уксусной кислоты,

35 куб. см 30% перекиси водорода („пергидроль“).

Прибор: колба на 150—200 куб. см.

К раствору иприта в уксусной кислоте приливают небольшими порциями перекись водорода; происходит разогревание. Смесь нагревают до начала кипения, затем переливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане. Выделившиеся по охлаждению кристаллы отсасывают, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из спирта. Выходы переменные — обычно около 80% теории.

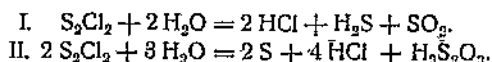
Белые кристаллы, темп. пл. 56°. Разлагается при 230°. Темп. кип. 183° при 20 мм. Мало растворим в воде, даже при нагревании (при 20° — 0,6%; при 100° — 2,4%). Хорошо растворяется в спирте, особенно — горячем, и других органических растворителях. Весьма ядовит; сильно действует на кожу и на слизистые оболочки.

Хлористая сера.

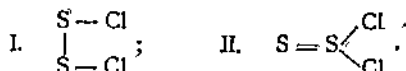
Известен целый ряд соединений серы с хлором. Наиболее изученными являются: 1) одноклористая сера S_2Cl_2 ; 2) двухлористая сера SCl_2 и 3) четыреххлористая сера SCl_4 . Некоторые авторы считают доказанным существование и других соединений серы с хлором, например, S_3Cl_4 , S_4Cl_2 и т. п.

Наиболее устойчива одноклористая сера. Она получается при действии хлора на расплавленную серу и представляет собою красновато-желтую, дымящую на воз-

духе жидкость с неприятным запахом. Темп. кип. 138°. Уд. вес 1,71. Хлористая сера легко растворима в органических растворителях; вследствие своей реакционно-способности — хлорирует многие вещества; нерастворима в воде и легко разлагается ею, особенно при нагревании. Гидролиз однохлористой серы ведет к образованию целого ряда продуктов и происходит, гл. обр., по двум уравнениям:



Как побочные продукты — образуются серная и полисульфоновые кислоты. Для строения однохлористой серы возможны две формулы: —



Ряд соображений ⁴⁶ говорит за большую вероятность формулы II (см. также стр. 111 — получение иприта). Возможно также, что и здесь имеется возможность существования обеих таутомерных форм ⁵⁹.

Двухлористая сера SCl_2 получается при пропускании теоретического количества хлора в однохлористую серу. Это — темнокрасная жидкость с запахом хлора и S_2Cl_2 , менее прочная, чем однохлористая сера; при нагревании распадается на компоненты — хлор и однохлористую серу, смесь которых перегоняется при 64°. Это обстоятельство и некоторые физико-химические измерения рассматривались как доказательства того, что двухлористая сера не является настоящим соединением, а представляет лишь раствор хлора в однохлористой сере. Однако, новейшие физико-химические ⁴⁷ и чисто химические ⁴⁸ работы с несомненностью доказали, что SCl_2 — настоящее химическое соединение (хотя и мало прочное), имеющее указанную формулу и реагирующее, как таковое. Образование двухлористой серы из Cl_2 и S_2Cl_2 сильно ускоряется ⁶⁰ действием света, а особенно — прибавлением пятихлористой сурьмы, SbCl_5 .

Четыреххлористая сера, SCl_4 , получаемая при действии избытка хлора на S_2Cl_2 или SCl_2 при низких температурах — оранжевая жидкость, разлагающаяся уже при — 10°.

В последнее время взаимодействие хлора с серой чрезвычайно тщательно изучалось с физико-химической стороны ⁷⁴.

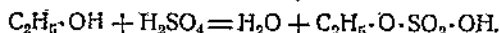
Однохлористая сера, помимо производства иприта, находит применение в химической промышленности для вулканизации каучука и для хлорирования многих органических соединений.

Для анализа самой хлористой серы и определения содержания ее, например, в техническом иприте — разработан ряд методов ^{51, 73}.

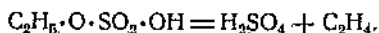
Известна также однобромистая сера, S_2Br_2 — красное масло, $d=2,6$, разлагающееся уже при 60°.

Получение этилена.

При смешении этилового спирта с серной кислотой происходит разогревание и образование этилсерной кислоты, т. е. неполного эфира серной кислоты:

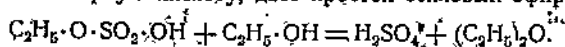


При нагревании он, как большинство трудно летучих сложных эфиров, расщепляется на серную кислоту и этилен:



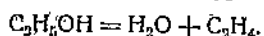
Это расщепление особенно легко идет в присутствии катализаторов — солей меди, алюминия или никеля. Для получения этилена по этому способу необходимо брать

набыток серной кислоты, иначе этерификация не проходит до конца, и остающийся спирт, действуя на этилосерную кислоту, даст простой этиловый эфир:



При нагревании небольшая часть спирта окисляется серной кислотой, которая сама воспламеняется до сернистого газа, примешивающегося к этилену. Дегидратация C_2H_5OH происходит также под влиянием фосфорной кислоты.

В больших количествах этилен легко получается при пропускании паров спирта через катализатор — каолин или глинозем при темп. $380^\circ - 400^\circ$. Спирт при этом почти количественно расщепляется на воду и этилен, по уравнению:



Этот каталитический способ, открытый В. Н. Ипатьевым², усовершенствован Моэером³, применившим в качестве катализатора пемзу, пропитанную пиррофосфорной кислотой.

ЛИТЕРАТУРА.

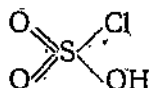
- 1) Gutrie. Lieb. Ann. 113. 277 (1860); 121. 110 (1862); 2) Niemann. Lieb. Ann. 113. 288 (1860); 3) Despreiz. Ann. chim. phys. (2) 21. 428 (1822); 4) V. Meyer. Ber. 19. 3259 (1886); 5) Bennett. Journ. Chem. Soc. 119. 418. 1860 (1921). 6) Bennett. Journ. Chem. Soc. 121. 2139 (1922); 7) Mann, Pope. Journ. Chem. Soc. 121. 594, (1922); 8) Cashmore. Journ. Chem. Soc. 123. 1738 (1923); 9) Ipatjew. Ber. 36. 1917 (1903); Ж. Р. X. О. 35. 581 (1903); 10) Pope. Journ. Chem. Soc. 119. 396 (1921); 11) Davies. Journ. Chem. Soc. 117. 297 (1920); 12) Bales, Nicholson, Journ. Chem. Soc. 121. 2137 (1922). 123. 2486 (1923); 13) Helfrich, Reid. Journ. Amer. Chem. Soc. 42. 1208 (1920); 14) Posen, Reid. Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 634 (1922); 15) Fromm, Ungar. Ber. 56. 2286 (1923); 16) Bloch, Höhn. Ber. 55. 53 (1922); 17) Mann, Pope. Journ. Chem. Soc. 123. 1772 (1923); 18) Grignard, Rivat, Scatchard. Ann. de chimie (9). 15. 5 (1921); 19) Clarke. Journ. Chem. Soc. 101. 1585, 1788 (1912); 20) Giron. Bull. Soc. Pharmacol. 31. 25 (1924); Bull. 36. 788 (1924); 21) Steinkopf. Ber. 53. 1007 (1920); 22) Mann, Pope, Wernon. Journ. Chem. Soc. 119. 634 (1921); 23) Conant, Harishorn, Richards. Journ. Amer. Chem. Soc. 42. 585 (1920); 24) Demuth, Meyer. Lieb. Ann. 240. 310 (1887); 25) Fromm, Engler. Ber. 58. 1916 (1925); 26) Delepine, Eschenbrenner. Bull. 33. 703 (1923); 27) Thompson. Journ. Amer. Chem. Soc. 43. 877 (1921); 28) Wilson, Fuller, Shur, Joutz. Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 2867 (1922); 29) Boulin, Simon. C. R. 170. 845, (1920); 30) Peters, Walker. Biochemical Journal. 17. 274 (1923); 31) Lawson, Dawson. Journ. Amer. Chem. Soc. 49. 3119. 3125 (1927); 32) Desgrez, Guillemaud, Labat. Chimie et Industrie. 6. 842 (1923); 33) Bougault, Robin. C. R. 171. 353 (1920). 34) Müller. Journ. prakt. Ch. 116. 175 (1927); 35) Müller, Metzger. Journ. prakt. Ch. 114. 123 (1926); 36) Coffey. Journ. Chem. Soc. 119. 94 (1921); 37) Bennett, Hock. Journ. Chem. Soc. 127. 477, 2671 (1925); 38) Spica. Gazz. chim. ital. 49. 293 (1919); 39) de Laffre. Bull. Soc. Chim. Belg. 26. 323 (1912); 40) W. Nekrasow. Journ. prakt. Ch. 117. 211 (1927); Ж. Р. X. О. 59. 921 (1927); 41) Bennett, Berry. Journ. Chem. Soc. 1927. 477. 1666. 1676; 42) Bell, Bennett, Hock. Journ. Chem. Soc. 1927. 1803; 43) Fromm. Ber. 56. 2281 (1923); 44) Lawson, Reid. Journ. Amer. Chem. Soc. 47. 2821 (1925). 45) Job. Reich, Vergnaud. Bull. 35. 1404 (1924); 46) Olin. Journ. Amer. Chem. Soc. 48. 167 (1926); Gutmann. Zeitschr. f. analyt. Ch. 65. 246 (1924); 47) Lowry, Mc. Haffon, Jones. Journ. Chem. Soc. 1927. 746; 48) Bergmann, Bloch. Ber. 53. 977 (1920); Naik, Jadhav. Journ. Indian Chem. Soc. 3. 260 (1926); 49) Delepine. Bull. 27. 740 (1920); Delepine, Jaffeux.

См. К. 172, 158 (1921); Joutz, Perkins, Journ. Amer. Chem. Soc. 51: 3508 (1929); 50) Гришкевич-Трохимовский, Ж. Р. Х. О. 48, 880, 901, 928, 951, 959 (1916); Clarke, Journ. Chem. Soc. 101, 1788 (1912); 51) Benesch, Chem. Zeitung. 50. 565 (1926); 52) Lewin, Journ. prakt. Ch. 118. 282; 119. 211 (1928); 53) Mumford, Phillips, Journ. Chem. Soc. 1928. 155; 54) Rogers, Drougherty, Journ. Amer. Chem. Soc. 50. 149 (1928); 55) Kirner, Journ. Amer. Chem. Soc. 50. 2446 (1928); 56) Bell, Bennett, Journ. Chem. Soc. 1928. 85; 57) Chivers, Smiles, Journ. Chem. Soc. 1928. 697; 58) Moser, Lindinger, Monatsh. f. Ch. 44. 141 (1923); 59) Kaufmann, Kögler, Archiv d. Pharmazie. 263. 765 (1925); 60) Bothamley, Trans. Faraday Soc. 24. 47 (1928); 61) Гришкевич-Трохимовский, Ж. Р. Х. О. 48. 944 (1916); 62) Delapine, Ville, Bull. 27. 678 (1920); 63) Wilkinson, Nelson, Wyld, Journ. Amer. Chem. Soc. 42. 1377 (1920); 64) Hopkins, Journal Pharmac. Experim. Therapeutics. 12. 8 (1919); 65) Feising, Odeen, Peterson, Ind. Engin. chem. 12. 1063 (1920); 66) Wilson, Fuller, Schur, Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 2762 (1922); Kramer, Kolloid-Zeitschr. 31. 150 (1922); 67) Cashmore, Mc. Combie, Journ. Chem. Soc. 123. 2884 (1923); 68) Phillips, Davies, Mumford, Journ. Chem. Soc. 1929. 535; 69) Шерлин, Василевский, Ж. Р. Х. О. 60. 1629 (1928); 70) Fromm, Kohn, Ber. 54. 320 (1921); Kirner, Richter, Journ. Amer. Chem. Soc. 51. 3409 (1929); 71) Heath, Simon, Ind. Engin. Chem. 12. 1101 (1920); Bauser, Gibson, Pope, Journ. Chem. Soc. 117. 1453 (1920); Boord, Cope, Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 395 (1922); Bell, Gibson, Journ. Chem. Soc. 127. 1877 (1925); 72) Fromm, Jörg, Ber. 58. 304 (1925); 73) Feising, Aronson, Kopp, Ind. Engin. Chem. 12. 1055 (1920); Кретов, Журн. Химич. Промышл. 5. 1268 (1928); 74) Trautz, Zeitschr. Elektrochem. 35. 110 (1929); 75) Faragher, Morrel, Comay, Journ. Amer. Chem. Soc. 51. 2774 (1929); 76) Pope, Journ. Chem. Soc. 115. 402 (1919); Pope, Gibson, ib. 117. 271 (1920); 77) Gomberg, Journ. Amer. Chem. Soc. 41. 1414 (1919); 78) Кретов, Ж. Р. Х. О. 61. 2345. (1929); 79) Bennett, Heathcoat, Mosses, Journ. Chem. Soc. 1929. 2567; 80) Gibson, Journ. Chem. Soc. 1930. 12; 81) Кретов, Ж. Р. Х. О. 62. 1. (1930).

12. Хлорангидриды и эфиры серной кислоты.

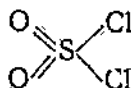
Серная кислота, как и свободные органические сульфокислоты, лишена токсических свойств; лишь в концентрированном состоянии она способна вызывать местные поражения ткани организма. Это свойство присуще почти всем кислотам и проявляется у серной кислоты наиболее энергично, вследствие исключительно сильных водоотнимающих свойств. Уничтожение свободных гидроксильных групп серной кислоты — переход к ее хлорангидридам и сложным эфирам — в ряде случаев дает соединения, обладающие токсическими свойствами.

Серная кислота, как кислота двусосновная, может образовать следующие два хлорангидрида:



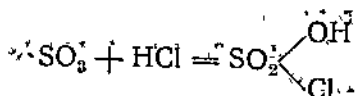
Хлорсульфоновая кислота

и



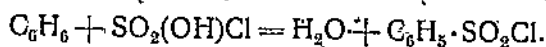
Хлористый сульфурил

Механизм получения хлорсульфоновой кислоты заключается в простом присоединении хлористого водорода к серному ангидриду, растворенному в дымящей серной кислоте:



Для синтеза ее можно применить обычный способ получения хлорангидридов — действие пятихлористого фосфора на серную кислоту. Этим способом она и была впервые получена¹.

Хлорсульфоновая кислота является неполным хлорангидридом серной кислоты. Как все хлорангидриды, она чрезвычайно легко реагирует с водой и спиртами. Вместе с тем хлорсульфоновая кислота легко вступает во взаимодействие с ароматическими углеводородами, давая сульфокислоты типа $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ или их хлорангидриды, напр.:

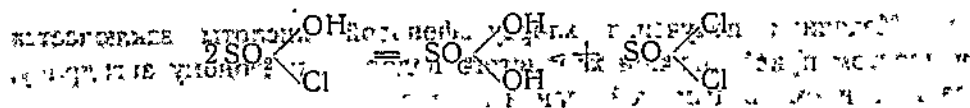


Благодаря этому, хлорсульфоновая кислота находит большое применение в промышленности.

Гидролиз хлорсульфоновой кислоты происходит чрезвычайно энергично и сопровождается большим выделением тепла.

Интересно, что ее фтористый аналог — фторсульфоновая кислота $\text{SO}_2(\text{OH})\text{F}$, темп. кип. $162^\circ,6$, — почти не гидролизуется водой¹³. Она была применена¹⁴ для синтеза многих фторангидридов органических сульфокислот, общего типа $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{F}$. Эти последние также оказались чрезвычайно прочными соединениями, неразлагающимися водой даже при кипячении. Известен также ангидрид хлорсульфоновой кислоты — хлористый пиросульфурил $\text{O}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, т. е. $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. Он образуется при действии на хлорсульфоновую кислоту фосфорного ангидрида, а также вместе с самой хлорсульфоновой кислотой — при одной из методов получения фосгена (см. гл. 5). Хлористый пиросульфурил представляет собою густую жидкость ($d = 1,834$, темп. пл. -39° , темп. кип. 145° при 760 мм и 52° при 15 мм) и применяется для сульфирования ароматических соединений и для синтеза алкилхлорсульфатов.

Если хлорсульфоновая кислота — неполный хлорангидрид, то хлористый сульфурил SO_2Cl_2 представляет собою полный хлорангидрид серной кислоты. Он образуется из хлорсульфоновой кислоты при нагревании ее до 180° (т. е. выше ее температуры кипения и, следовательно, под давлением)². Одновременно образуется серная кислота, по уравнению:



В присутствии катализаторов — солей Hg, Sn или Sb—эта реакция гладко проходит уже при 70° и без повышения давления.

Гораздо более удобный способ получения хлористого сульфурила заключается в прямом соединении хлора и сернистого ангидрида, по уравнению:



Эта реакция идет лишь на свету, или в присутствии катализаторов, напр., при пропускании смеси газов через уголь^{8, 30, 31} (сравни — получение фосгена), особенно же хорошо — в присутствии камфоры. Вероятно, камфора играет здесь роль растворителя обоих газов и облегчает тем самым их соединение друг с другом в молекулы хлористого сульфурила⁶; некоторые авторы, однако, считают, что камфора первоначально дает непрочные химические соединения с хлором и с сернистым ангидридом^{9, 10}. При изучении влияния на образование хлористого сульфурила целого ряда других органических соединений (кроме камфоры) — оказалось, что в качестве катализаторов этой реакции особенно пригодны эфиры, кетоны и ненасыщенные углеводороды¹⁰.

Имеются указания на первоначальное образование при этом лабильной модификации SO_2Cl_2 , легко распадающейся на компоненты³⁵.

Атомы хлора в хлористом сульфуриле, как и вообще в хлорангидридах, связаны сравнительно непрочно. Поэтому хлористый сульфурил применяется, например, для хлорирования боковой цепи многих ароматических соединений: толуола, бензальдегида, цианистого бензила¹³ и др. В присутствии катализаторов, наоборот, хлорируется бензольное ядро¹¹. (Ср. главу „Галоидозамещенные ароматические углеводороды“).

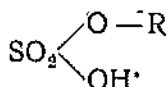
Разложение хлористого сульфурила водой протекает гораздо медленнее и спокойнее, чем разложение водой хлорсульфоновой кислоты.

Хлорсульфоновая кислота, вследствие крайней легкости гидролиза, действует на ткани как смесь серной и соляной кислоты, т. е. имеет очень сильное местное прижигающее действие; общетоксические свойства ее весьма слабы. Хлористый сульфурил, не имеющий свободных гидроксильных групп, заметно более токсичен. Токсические свойства значительно более прочного газообразного фтористого сульфурила SO_2F_2 (темп. пл. — 120°, темп. кип. — 52°) не изучены.

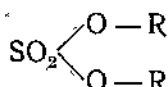
Интересно, что галоидангидриды сернистой кислоты, содержащие не шести-, а четырехвалентную серу — заметно более токсичны, в особенности — более трудно гидролизующийся фтористый тионил SOF_2 . Это соединение легко получается ⁸⁴ действием фтористого мышьяка на хлористый тионил и представляет собою газ (темп. пл. — 110° , темп. кип. — 30°) с запахом, напоминающим фосген. Фтористый тионил химически весьма прочен; он обладает сильными газдражающими и удушающими свойствами.

Алкил-сульфаты.

Аналогично двум типам хлорангидридов, серная кислота образует два типа сложных эфиров — кислые эфиры (алкилосерные кислоты) и средние или полные эфиры:

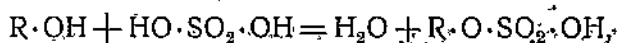


Алкилосерная кислота.



Полный эфир серной кислоты.

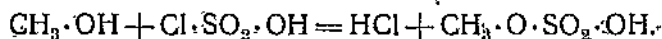
Алкилосерные кислоты, общей формулы $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$, легко получают прямым действием спирта на избыток серной кислоты:



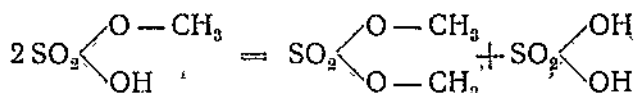
а также при омылении полных эфиров серной кислоты и при действии спирта на хлорсульфоновую кислоту. Они представляют собой, обычно, густые жидкости, не перегоняющиеся без разложения. Эти вещества легко растворимы в воде и спирте, с основаниями образуют соли и не обладают токсическими свойствами.

Полные эфиры серной кислоты весьма удобно получать разложением алкилосерных кислот при высокой температуре в вакууме. Таким способом, напр., получается полный метиловый эфир серной кислоты — диметилсульфат, $\text{SO}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$.

Хлорсульфоновая кислота энергично реагирует со спиртами, отщепляя хлористый водород и образуя алкилосерные кислоты. Если взять метиловый спирт, то реакция идет по уравнению:

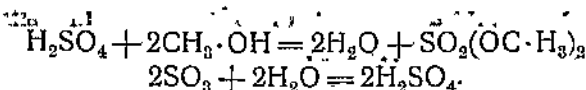


Полученная метилосерная кислота при нагревании до $130^\circ - 140^\circ$ разлагается, давая, аналогично хлорсульфоновой кислоте (см. выше), две симметричные молекулы ⁵: серную кислоту и диметил-сульфат:

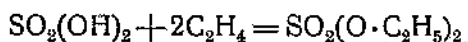


Образующийся диметилсульфат при этом отгоняется, если в приборе создано достаточное разрежение.

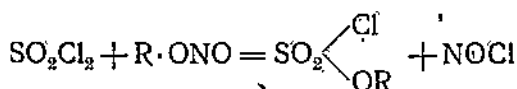
Диметилсульфат может быть получен и из хлористого сульфуррила действием двух молекул метилового спирта (см. ниже), а также прямой этерификацией, именно — действием метилового спирта на дымящую серную кислоту², по уравнениям:



Следующий гомолог этого ряда — диэтилсульфат $\text{SO}_2(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ может быть получен всеми перечисленными способами, исходя из этилового спирта³⁸. В промышленности он часто изготавливается действием газообразного этилена на серную кислоту, под давлением и в присутствии катализаторов, напр., солей закиси меди:

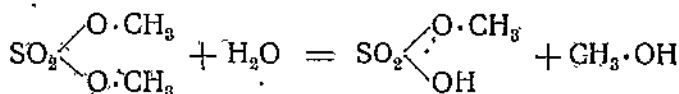


а также действием этилового эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ на хлорсульфоновую кислоту. Вследствие низких выходов и больших потерь при очистке диэтил-сульфат значительно менее доступен, чем его метиловый аналог. Диалкилсульфаты образуются также при окислении соответствующих эфиров сернистой кислоты $\text{SO}(\text{O}\cdot\text{R})_2$ при действии на последние алкилхлорсульфатов³⁷, а также — при реакции алкилнитритов $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$ с алкилхлорсульфатами или непосредственно с хлористым сульфурилом²⁶. В последнем случае реакция первоначально идет по уравнению:

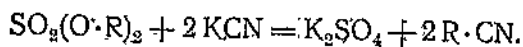


При дальнейшем течении реакции второй атом хлора реагирует со второй молекулой алкилнитрита. Указанными методами получен целый ряд алкилсульфатов с разнообразными жирными радикалами. Синтезированы также смешанные алкилсульфаты, с двумя различными радикалами^{28, 29}, например, метил-этил-сульфат $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, (темп. кип. 85° при 15 мм; $d^{15} = 1,228$).

Полные эфиры серной кислоты являются, обычно, тяжелыми жидкостями, растворимыми в эфире и хлороформе и медленно разлагающимися водой, при чем отщепляется только одна спиртовая группа и образуются спирт и алкилосерная кислота. Так, например:



(как побочные продукты образуются также серная кислота и простой эфир $R \cdot O \cdot R$)¹⁵. Другие гидроксидсодержащие вещества действуют аналогичным образом. Ввиду этого, диалкилсульфаты находят большое применение, как прекрасные алкилирующие средства. Диалкилсульфаты реагируют также с водными растворами неорганических солей: иодидов, цианидов, роданидов и нитритов; происходит гладкое образование соответственно иодистых алкилов, нитридов, алкил-роданидов или нитросоединений^{16, 17}. Реакции идут с хорошими выходами, при чем в случае получения нитридов, в реакцию входит не одна алкильная группа диалкилсульфата, как обычно, а обе; например:



В зависимости от концентрации раствора могут образоваться и азотистые эфиры, и изонитрилы (ср. главу „Цианистые соединения“). Аналогично, при действии на диалкилсульфаты не только бромистых и хлористых солей, но и свободных HCl и HBr и даже многих галоид-ангидридов, например, хлорного олова, легко образуются галоидные алкилы¹⁸.

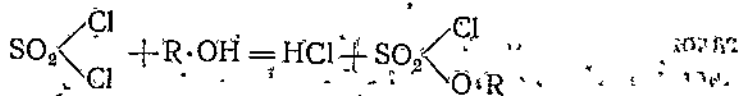
Щелочи, даже аммиак, быстро омыляют диалкил-сульфаты; последние легко разлагаются также при нагревании, в присутствии следов кислот. Поэтому, перед перегонкой диалкилсульфатов, особенно содержащих тяжелые радикалы — они должны быть освобождены от примесей кислот, например, посредством прибавления сухого поташа.

Диметилсульфат весьма ядовит и действует как на дыхательные пути, так и на кожу, вызывая местное раздражение и судороги. Поэтому он употреблялся, как О. В., в больших количествах, обычно в смесях с другими веществами (так наз., „рационит“). Диэтилсульфат, наоборот, почти не токсичен.

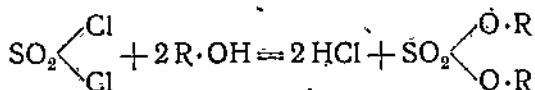
Алкил-хлорсульфаты.

Кроме указанных выше галоидангидридов и эфиров, серная кислота может образовать соединения смешанного типа, примером которых может служить хлорангидрид метилсерной кислоты — метил-хлорсульфат, $SO_2(O \cdot CH_3)Cl$, или этилхлорсульфат $C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2Cl$ ($d^{20} = 1,379$, темп. кип. $151 - 154^\circ$).

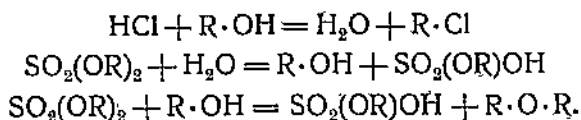
При медленном действии спирта на избыток хлористого сульфур-рила реакция идет, главным образом, по уравнению:



Если на молекулу хлористого сульфурила взять две молекулы спирта, то образуется полный эфир серной кислоты:

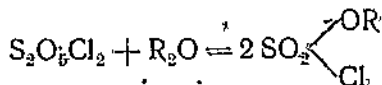


Наконец, если действовать хлористым сульфурилом на избыток спирта, то кроме полного эфира серной кислоты — образуется также значительное количество алкилсерной кислоты, галоидного алкила и простого эфира:



Таким образом, при получении алкил-хлорсульфатов, а также и алкил-сульфатов, необходимо избегать избытка спирта ¹⁸.

Алкилхлорсульфаты легко образуются также при действии соответствующих простых эфиров на хлористый пиросульфурин по уравнению:



Хлорангидриды алкилсерных кислот, типа $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$, довольно медленно разлагаются холодной водой, но легко разлагаются горячей водой или щелочами, с отщеплением галоида и образованием алкилсерных кислот (при действии воды и здесь, как в случае диалкилсульфатов, получается одновременно ряд побочных продуктов: H_2SO_4 , $\text{R} \cdot \text{OH}$, $\text{R} \cdot \text{Cl}$, $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{R}$) ¹⁹. Наоборот, алкильная группа связана здесь более прочно.

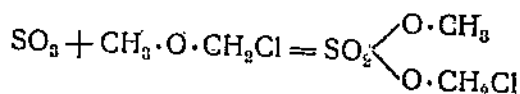
Алкилхлорсульфаты могут также применяться для алкилирования аминов ²⁰, для введения группы — $\text{SO}_2 \cdot \text{OR}$ в углеводороды ²¹ и для получения галоидных алкилов ²⁰. Присутствие галоида обуславливает их лакримогенные свойства. Однако, ядовитость веществ этого класса значительно ниже ядовитости диметилсульфата.

Галоидзамещенные алкилсульфаты.

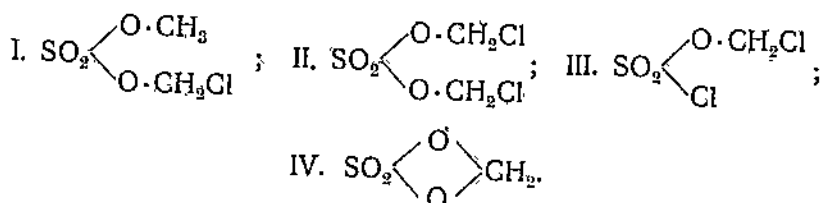
Чрезвычайно интересные результаты дали попытки введения галоида в углеводородный радикал эфиров серной и хлорсульфоновой кислоты. По аналогии с целым рядом других случаев, и здесь можно

было бы ожидать значительного увеличения токсичности при введении галоида.

Непосредственное хлорирование диметилсульфата при освещении²², а также действие серного ангидрида на монохлорметиловый эфир²³ по уравнению:



ведут к образованию метил-хлорметилсульфата, $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (I). Он представляет собою жидкость, $d = 1,47$; темп. кип. 92° при 18 мм. и $130-135^\circ$ при 35 мм. Он весьма реакционноспособен и легко разлагается водой, особенно — горячей, образуя метилсерную кислоту, HCl и формальдегид. По токсичности он, как и следовало ожидать, превосходит диметилсульфат. Ни при дальнейшем хлорировании диметилсульфата, ни при действии серного ангидрида на дихлорметиловый эфир первоначально не удавалось получить симметричного дихлор-диметилсульфата. Новейшие исследования показали, однако, что в этих условиях все же образуется немного дихлор-диметилсульфата (II) и хлорангидрида хлорметилсерной кислоты (III):

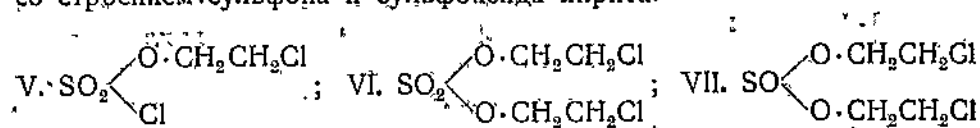


Оба эти соединения особенно удобно получать действием на избыток хлорсульфоновой кислоты параформальдегида, или первоначального продукта этой реакции — дихлорметилового эфира (см. главу „Галоидозамещенные простые эфиры“). Изменяя температурные условия и методику обработки продуктов реакции, удается направлять последнюю, по желанию, в сторону образования: дихлорметилового эфира или дихлордиметилсульфата (II), или хлорметилхлорсульфата (III), или, наконец, метиленсульфата (IV). Все эти вещества можно получать с хорошим выходом.

Метиленсульфат (IV) — кристаллы (из ацетона), темп. пл. 153° . Хлорангидрид хлорметилсерной кислоты — хлорметил-хлорсульфат (III) жидкость, $d = 1,63$, темп. кип. $49-50^\circ$ при 14 мм. Обладает сильным удушливым запахом и лакримогенными свойствами. Холодной водой гидролизруется весьма медленно. Ди(хлорметил)сульфат (II) — бесцветная жидкость ($d^{12} = 1,634$; темп. кип. $96-97^\circ$ при 14 мм); он не растворим

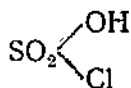
в воде, лишен запаха, имеет интенсивно сладкий вкус и, вопреки всем предположениям, совершенно не токсичен. Все эти соединения весьма реакционноспособны.

Галойдозамещенные этилсульфаты также известны. При действии этиленхлоргидрина или β -хлорэтилнитрита на хлористый сульфурил первоначально образуется β -хлорэтилхлорсульфат (V, темп. кип. 92° при $14,5 \text{ мм}$ $d^{20} = 1,552$), имеющий, как и следовало ожидать, сильные лакримогенные свойства^{26, 27}. При дальнейшем действии на хлорсульфат указанных реагентов, а также прямо при взаимодействии избытка их с хлористым сульфурилом²⁷ — получен и ди(β -хлорэтил)сульфат VI, темп. пл. 11° , темп. кип. 154° при 8 мм ; $d^{20} = 1,480$. Получен также и ди(β -хлорэтил)сульфит VII (темп. кип. 133° при 12 мм , $d^{20} = 1,422$). Соединения VI и VII весьма мало токсичны, лишены запаха и не действуют на кожу, хотя структура их имеет много общего со строением сульфона и сульфоксида иприта:



Малая токсичность галойдозамещенных эфиров серной кислоты пока еще трудно объяснима. Возможно, что причиной этого является быстрый гидролиз их в организме, с образованием мало ядовитых полимеров формальдегида (в случае замещенных метилсульфатов) и этиленгликоля, или β - β' -дихлордиэтилового эфира (в случае замещенных этилсульфатов).

А. Получение хлор-сульфоновой кислоты⁴.



Материалы: 200 г дымящей серной кислоты (с содержанием $38 - 42\% \text{ SO}_3$),

хлористый водород (см. стр. 126).

Прибор: реторта с тубусом на $300 - 400 \text{ куб. см}$, соединенная с прямо поставленным холодильником. Через пробку, закрывающую тубус реторты, проходит газопроводная трубка, доходящая почти до дна реторты. Масляная баня.

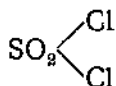
В дымящую серную кислоту, помещенную в реторту, пропускают довольно быстрый ток сухого хлористого водорода. Содержимое реторты сильно разогревается. Когда поглощение хлористого водорода закончится, нагревают реторту на масляной бане до $160^\circ - 180^\circ$.

Окрашенный дестиллат фракционируют, собирая фракцию 148°—153°. Выход почти теоретический.

Бесцветная, довольно густая жидкость. На воздухе дымит. $d_{20}^{20} = 1,753$. Темп. кип. 153°. Водой моментально разлагается с выделением большого количества тепла. Пары хлорсульфоновой кислоты сильно разъедают органические вещества и металлы. Поэтому при работе с ней необходимо, чтобы вся посуда была совершенно сухой, а корковые пробки — обернуты тонкими листочками асбеста.

Находит большое применение для сульфирования, главным образом, ароматических углеводородов. Является хорошим материалом для образования дыма (притягивает влагу из воздуха), а также в качестве исходного продукта для изготовления некоторых О. В., напр., диметилсульфата.

Б. Получение хлористого сульфурила⁸.



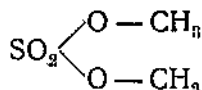
Материалы: 10 г камфоры,
хлор из баллона,
сернистый газ из баллона.

Прибор: круглодонная колба на 500—600 куб. см с обратным холодильником и газопроводной трубкой, доходящей почти до дна колбы. К газопроводной трубке присоединяют тройник с 2-мя зажимами, а к верхнему концу холодильника — отводную трубку для выведения в тягу избытка газов.

В колбу помещают измельченную камфору и, при охлаждении ледяной водой, через одно колено тройника начинают пропускать довольно быстрый ток сернистого газа (предварительно осушенного серной кислотой). Газ быстро поглощается камфорой. Когда камфора перейдет в жидкое состояние, прекращают ток сернистого газа и при постоянном охлаждении колбы через другое колено тройника пропускают ток хлора (также предварительно осушенного). Когда поглощение и обесцвечивание хлора прекратится, снова пропускают сернистый газ, затем снова хлор и т. д. После того, как в колбе соберется 30—40 куб. см жидкости, начинают пропускать оба газа одновременно, при охлаждении и в приблизительно равных количествах (следить по количеству пузырьков в промывных склянках). Поглощение жидкостью смеси газов идет быстро и равномерно. Когда образовалось желаемое количество жидкости (по привесу), пропускание газов прекращают и хлористый сульфурил отгоняют на водяной бане, собирая фракцию 68.—70°.

3. Бесцветная жидкость, с едким запахом, слабо дымящая на воздухе. Удельный вес 1,66. Темп. кип. 70°. Сравнительно медленно разлагается холодной водой; быстро и энергично разлагается горячей водой и щелочами, давая серную кислоту или ее соли.

В. Получение диметилсульфата ⁵.



Материалы: 27 г безводного метилового спирта,
100 г хлорсульфоновой кислоты.

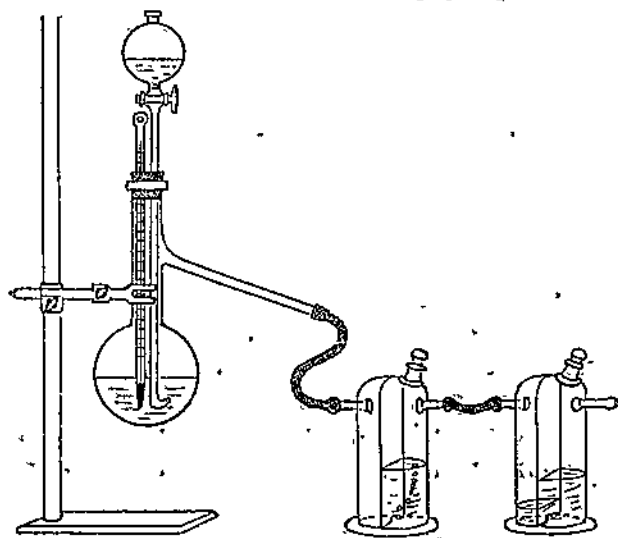


Рис. 7.

Прибор (рис. 7) — колба Вюрца, емкостью 200 куб. см. Колбу закрывают пробкой с термометром и капельной воронкой, нижний конец которой оттянут и загнут кверху. Конец воронки и шарик термометра должны быть погружены в хлорсульфоновую кислоту. Боковую трубку колбы присоединяют к склянке Тищенко, содержащей конц. серную кислоту, за которой сле-

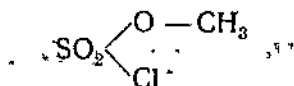
дует вторая склянка с водой, для поглощения хлористого водорода.

Колбу Вюрца с хлорсульфоновой кислотой помещают в охлаждающую смесь и, доведя температуру до $-10^{\circ} - 15^{\circ}$, понемногу вводят из воронки метиловый спирт, сильно взбалтывая колбу и следя, чтобы температура не поднималась выше -5° . Чтобы введение спирта протекало спокойно, необходимо, чтобы трубка капельной воронки была предварительно нацело заполнена спиртом. Когда весь метиловый спирт введен в реакцию (через 1—1½ часа) — оставляют колбу на ночь в покое. На следующий день заменяют пробку (с воронкой и термометром) капилляром для перегонки в вакууме, присоединяют, в качестве приемника, вторую колбу Вюрца и медленно отгоняют диметилсульфат при 15—20 мм давления, нагревая колбу на масляной бане до $140^{\circ} - 145^{\circ}$. Перегонка продолжается 3—4 часа; приемник следует охлаждать водой. Выход около 80% теории.

Бесцветная жидкость. Темп. кип. 188° (с слабым разложением) и 96° при 15 мм. Удельный вес 1,32. Слабо растворяется в воде (литр насыщенного водного раствора диметилсульфата содержит 28 г его). С накоплением продуктов гидролиза растворимость возрастает. Легко омыляется щелочами, аммиаком и горячей водой. Весьма ядовит, но лишен запаха. Чрезвычайно легко всасывается наружными покровами.

Применялся в минувшую войну в качестве О. В. В технике широко применяется, как метилирующее средство.

Г. Получение хлорангидрида метилсерной кислоты²



Материалы: 200 г хлористого сульфурила,
30 г метилового спирта.

Прибор: круглодонная колба на 150—200 куб. см с капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Верхний конец последней закрыт пробкой с трубкой, отводящей хлористый водород в колбу с водой.

К хлористому сульфурилу, помещенному в колбу, медленно, по каплям приливают из капельной воронки метиловый спирт (лучше — безводный). Смесь необходимо часто взбалтывать и охлаждать снаружи снегом или льдом. Когда прибавление метилового спирта закончено, колбу оставляют в покое на 2—3 часа, затем заменяют обратный холодильник прямо-поставленным и отгоняют избыток хлористого сульфурила на водяной бане, нагретой до $80-90^{\circ}$. Остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию $38-45^{\circ}$ при давлении 16 мм.

Бесцветная жидкость, $d_4^{20} = 1,484$. Темп. кип. $134-135^{\circ}$, с разложением. Темп. кип. при 16 мм 42° . Легко омыляется горячей водой. Разлагается при обезвоживании посредством хлористого кальция. Сильный лакриматор. Сравнительно мало ядовит.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Williamson. Lieb. Ann. 92. 242 (1854); 2) Behrend. Journ. prakt. Chemie (2) 15. 23 (1877); 3) Simon. Bull. 27. 242, 295 (1920); 4) Beckurts, Otto. Ber. 11. 2058 (1878); 5) Ullmann. Lieb. Ann. 327. 106 (1903); 6) Schulze. Journ. prakt. Chemie (2) 24. 168 (1881); 7) Wohl, Ruff. Z. 1902 I. 837; 8) Daneel. Zeitschr. angew. Ch. 30. 1553 (1926); 9) Cusmano. Atti R. Acad. dei Lincei (5). 27. II. 201. (1919); 10) Durrans. Journ. Soc. Chem. Ind. 45. 347 (1926); 11) Silberrad, Parke. Journ. Chem. Soc. 127. 1724, 2677 (1925); 12) Durrans. Journ. Chem. Soc. 121. 44 (1922); 13) Traube. Ber. 54. 1618 (1921); 14) Steinkopf. Journ. prakt. Chem. 117. 1 (1927); 15) Boulin, Simon. C. R. 170. 392 (1920); 16) Weinland. Ber. 88. 2327 (1905). 17) Walden. Ber. 40. 3214 (1907); 18) Levailant, Simon. C. R. 169. 854 (1919);

19) Guyot, Simon. C. R. 170. 326 (1920); 20) Traubner. Zeitschr. angew. Ch. 38. 441 (1925); 21) Fréjejacque. C. R. 188. 607 (1927); 22) Volman. Bull. 27. 681 (1920); 23) Houben, Arnold. Ber. 40. 4306 (1907); 24) Fuchs, Katscher. Ber. 60. 2288 (1927); 25) Beilstein, Wiegand. Ber. 15. 1369 (1882); 26) Steinkopf. Ber. 53. 1144 (1920); 27) W. Nekrassow, Komissarow. Journ. prakt. Chem. 123. 160 (1929); Ж. Р. Х. О. 61. 1933 (1929); 28) L. Berth. C. R. 178. 1182 (1924); 29) Thayer. Journ. Amer. Chem. Soc. 46. 1044 (1924); 30) Mc. Rôe, Salis. Ind. Engin. Chem. 16. 279; 351 (1924); 31) Pope. Rec. Pays-Bas. 42. 939 (1923); 32) Grignard, Toussaint, Cazin. Bull. 43. 537 (1928); 33) Lynn, Shoemaker. Journ. Amer. Chem. Soc. 46. 999 (1924); 34) Steinkopf, Herold. Journ. prakt. Chem. 101. 79 (1920); 35) Terlinck. Chem. Zeitung. 52. 901, 944 (1929); 36) Boulin, Simon. C. R. 170. 595 (1920); 37) Levailant. C. R. 187. 234, 720 (1928); 188. 261 (1929); 189. 465 (1929); 190. 54 (1930).

V. Пятая группа О. В.

Азотистые соединения.

Огромное разнообразие типов органических азотистых соединений делает весьма затруднительным установление общих закономерностей во влиянии состава и строения этих веществ на их токсические свойства. Например, среди различных аминов имеются и соединения, практически совершенно безвредные, как простейшие жирные амины, и такие высоко токсичные вещества, как мускарий или некоторые алкалоиды и другие производные азотистых гетероциклов. Значение веществ этого типа для медицины обусловило накопление огромного экспериментального материала, что во многих случаях позволило заранее предугадывать изменения токсических свойств вещества при том или ином изменении его строения. Поскольку значение подобных соединений для химии О. В. в настоящее время крайне мало — здесь не представляется необходимым подробно рассматривать эту область фармацевтической химии.

Переходя от аминов к другим типам азотистых соединений, следует отметить, что большинство их способны восстанавливаться с образованием аминов, т. е. — являются ясно выраженными окислителями. Вследствие этого, подобные вещества весьма схожи по характеру токсичности и, попадая в организм, в частности — в кровь, вызывают окислительное разрушение гемоглобина и превращают его в метгемоглобин. Таково, например, действие диазосоединений $R \cdot N_2 \cdot X$, азосоединений $R \cdot N = N \cdot R$, производных азотистоводородной кислоты и т. п.

Присутствие в молекуле вещества атома кислорода при азоте — еще повышает эту окислительную способность азотистых соединений и, как следствие — усиливает их токсические свойства. Кроме действия на кровь, токсические свойства подобных веществ: оксимов $R_2C = N \cdot OH$, замещенных гидроксиламинов $R \cdot NH \cdot OH$, эфиров азотистой кислоты —

нитритов $R \cdot O \cdot N = O$, эфиров азотной кислоты — нитратов $R \cdot O \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$

нитрозосоединений $R \cdot N = O$, наконец, нитросоединений $R \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$

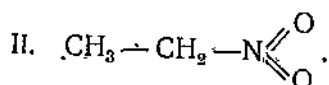
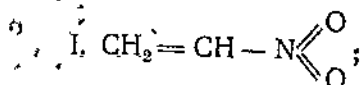
проявляются во всех клетках и тканях организма.

В подавляющем большинстве подобных соединений — в токсифорах, кроме атома азота, по общему правилу присутствует и кратная связь (одна или две) между азотом и кислородом или углеродом). Различия в характере токсифора и соединенных с ним атомов или групп — дают и здесь большое разнообразие в деталях токсических свойств соединений.

Особое место среди азотсодержащих веществ занимают цианистые соединения; многие из них содержат в молекуле двухвалентный углеродный атом, что сближает их по характеру и степени токсичности с О. В. II-й группы.

13. Нитросоединения жирного ряда.

Наибольший интерес и практическое значение имеют нитросоединения жирного ряда, содержащие в радикале, кроме токсифора NO_2 , еще и дополнительные „ауксо“-группы. По общему правилу, неоднократно проводившемуся нами выше, наличие в молекуле соединения кратной связи или галоида — обычно повышает токсичность вещества и особенно влияет на лакримогенные его свойства. Это правило, столь резко выраженное в классах альдегидов и кетонов, целиком приложимо и к нитросоединениям. Например, нитроэтилен, (I) — весьма токсичен и чрезвычайно сильный лакриматор, в то время, как нитроэтан (II) — сравнительно мало ядовит и совершенно не обладает раздражающими свойствами:



Нитроэтилен (жидкость, темп. кип. $98,5^\circ$) — образуется⁵ при действии водоотнимающих средств на нетоксичный β -нитроэтиловый спирт, $CH_2NO_2-CH_2OH$ (темп. кип. 103° при 11 мм; $d=1,3$), или на уже довольно токсичный β -нитроэтилнитрат, $CH_2NO_2-CH_2ONO_2$ (темп. кип. $120-122^\circ$ при 17 мм; $d=1,47$). В свою очередь оба эти вещества получают при нитровании этилена помощью дымящей азотной кислоты или нитрующей смеси^{5, 6}.

Описан также ряд гомологов нитроэтилена, общей формулы $R \cdot CH=CH \cdot NO_2$. Низшие члены этого рода являются сильными лак-

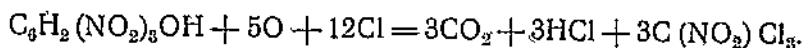
риматорами, но мало устойчивы, как и сам нитроэтилен¹⁶. Токсичность их падает с увеличением молекулярного веса; устойчивость, наоборот, — возрастает. Следует отметить, что, повидимому, для создания лакриматоров этого типа нитрогруппа должна стоять при углероде, связанном кратной связью. Так, нитропропилен, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{NO}_2$ — является сильным лакриматором¹⁶, в то время, как его изомер, — нитроаллил, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$, совершенно лишен слезоточивых свойств¹⁸. Наконец, нитроацетиленовые углеводороды, содержащие нитрогруппу при углероде, связанном тройной связью, например, этилнитроацетилен $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{NO}_2$, — также обладают весьма сильными раздражающими и удушающими свойствами, но настолько непрочны, что разлагаются даже при перегонке в вакууме и, чрезвычайно, склонны к полимеризации²⁵. Строение нитрогруппы (кислород, связанный двойной связью) весьма схоже со строением карбонильной группировки. Неудивительно, поэтому, что помимо одинакового влияния ауксо-групп, целый ряд других химических и токсикологических особенностей являются общими для нитросоединений с одной стороны, и для карбонильных соединений, именно, альдегидов или кетонов — с другой. Так, нитробензол, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ чрезвычайно напоминает бензальдегид, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ уже по запаху. Нитрометан, CH_3NO_2 и уксусный альдегид, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ или ацетон, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ — входят в целый ряд аналогичных реакций конденсации^{5, 20}. Способность нитросоединений переходить под влиянием щелочей в изомерную aci-форму, ($\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2 \rightarrow \text{R} \cdot \text{CH} = \text{NO} \cdot \text{OH}$) полностью совпадает с кето-энольной таутомерией. Упомянутый выше нитроэтилен чрезвычайно схож с соответствующим ему карбонильным соединением — акролеином и по лакримогенным свойствам и по химическому характеру. Для обоих веществ, например, общим является чрезвычайная склонность к полимеризации; методы их получения также весьма схожи. Наконец, галоидонитросоединения, аналогичные галоидозамещенным кетонам или альдегидам, будучи также сильными лакриматорами и, кроме того, обладая общей для нитросоединений токсичностью, являются настоящими О. В.

Галоидо-нитросоединения.

Увеличение токсичности нитрометана достигает максимума при введении 3-х галоидов, т.е. в трихлорнитрометане, $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$, и трибромнитрометане, $\text{CBr}_3 \cdot \text{NO}_2$. Наиболее удобным методом их получения является действие соответствующих галоидов на пикриновую кислоту. По этой причине $\text{CCl}_3 \cdot \text{NO}_2$ называется также „хлорпикрин“; а $\text{CBr}_3 \cdot \text{NO}_2$ — „бромпикрин“. Кроме пикриновой кислоты, исходными продуктами для получения галоидных нитрометанов могут служить и другие нитрофенолы. Те же галоидные нитрометаны образуются при

действию смеси азотной и соответствующей галоидоводородной кислоты на ацетон ⁷, при действии галоидов на нитросоединения жирного ряда и, наконец, при нитровании галоидопроизводных (напр., хлорала). При всех этих реакциях, однако, выходы хлорпикрина (и бромпикрина) мало удовлетворительны.

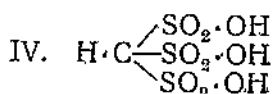
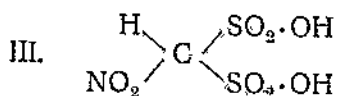
При действии на пикриновую кислоту (а также на другие нитрофенолы) свободного хлора в щелочном растворе или хлорной извести главную роль играет образующаяся хлорноватистая кислота, действующая одновременно и хлорирующим, и окисляющим образом. Бензольное ядро при этом совершенно разрушается: углеродные атомы, не связанные с нитрогруппой, окисляются до углекислоты; атомы же, связанные с нитрогруппой, удерживают ее, хлорируются и дают хлорпикрин ^{1,3}. Суммарно реакцию эту можно выразить следующим уравнением:



Как видно из уравнения, весовое количество образующегося хлорпикрина примерно вдвое больше веса взятой пикриновой кислоты.

Совершенно аналогично, при действии на пикриновую кислоту брома, образуется бромпикрин ^{8,9}. При этом, как побочный продукт, получается четырехбромистый углерод, CBr_4 (темп. пл. 93 — 94°).

Хлорпикрин — весьма прочное соединение; пары его разлагаются лишь при темп. красного каления. При перегревании паров, а также при нагревании CCl_3NO_2 в присутствии металлического калия или натрия происходит взрыв. Вода и кислоты даже при кипячении не разлагают хлорпикрин; водные щелочи также почти не реагируют с ним; спиртовые щелочи при нагревании разлагают хлорпикрин, давая смесь хлористой, азотнокислой и азотистокислой соли. Весьма быстро реагирует с CCl_2NO_2 водно-спиртовый раствор сернистокислого натрия ² — образуется хлористый натрий и соль нитрометандисульфокислоты ³ (III), переходящая при более энергичном воздействии Na_2SO_3 в соль метантрисульфокислоты (IV).



Алкоголяты переводят хлорпикрин в эфир ортоугольной кислоты, $\text{C}(\text{O} \cdot \text{R})_2$, также нацело отщепляя хлор и NO_2 -группу. Аммиак при высокой температуре переводит хлорпикрин в гуанидин $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$. Цианистый калий в водно-спиртовом растворе бурно реагирует с хлор-

пикрином, давая сложную смесь продуктов¹³; образуются: KCl , KNO_2 , K_2CO_3 , $(\text{COOK})_2$, $\text{Cl}\cdot\text{CN}$ и др. Водородом *in statu nascendi* хлорпикрин восстанавливается в метиламин CH_3NH_2 . Будучи окислителем, CCl_3NO_2 выделяет иод из спиртового раствора KI .

При долгом нагревании жидкого хлорпикрина, он частично распадается, образуя фосген и хлористый нитрозил¹⁰, по уравнению:



Этот распад протекает очень быстро при действии дымящей серной кислоты (сравн. главу 5). Выход фосгена достигает 73%. Выделяющийся хлористый нитрозил образует нитрозил-серную кислоту¹¹. Тяжелые металлы ускоряют распад CCl_3NO_2 при нагревании, но весьма незначительно²⁴.

Весьма интересно взаимодействие хлорпикрина с меркаптанами и меркаптидами. При этом первоначально отщепляется HCl и образуются соединения типа $(\text{R}\cdot\text{S}\cdot)_3\text{C}\cdot\text{NO}_2$, которые далее, как показано автором²¹, распадаются вследствие окисления центрального углеродного атома находящейся при нем нитрогруппой. В результате образуются дисульфиды $\text{R}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{R}$, затем CO , NO , CO_2 и свободный азот.

„Потенциальные“ меркаптаны (т. е. соединения, могущие при изомеризации образовать группу $-\text{SH}$), например, тиамиды $\text{R}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ — также реагируют с хлорпикрином, но по более сложной схеме¹².

Конденсация CCl_3NO_2 с ароматическими аминами (напр., — с диметил-анилином) ведет к образованию красок трифенилметанового ряда.

Бромпикрин, CBr_3NO_2 — весьма схожий по свойствам с хлорпикрином, отличается от него некоторыми своими реакциями^{8,9}. Так, едкий калий и цианистый калий переводят бромпикрин не вполне выясненным путем в тетранитроэтан $(\text{NO}_2)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot(\text{NO}_2)_2$, выделяющийся в виде калиевой соли своей асi-формы. Иодистый калий при действии на бромпикрин дает также тетранитроэтан и трибром-иодметан CJBBr_3 . При хранении бромпикрин постепенно разлагается, выделяя свободный бром. Иодпикрин, CI_3NO_2 , еще неизвестен.

Из галоидо-нитропроизводных этана интересен тетрахлординитроэтан $\text{NO}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{NO}_2$ (кристаллы: темп. пл. 142° — 145° с разлож.). Получение его¹⁵ весьма затруднительно и состоит в присоединении к тетрахлорэтилену $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ абсолютно сухого (в присутствии даже следов воды происходит взрыв) азотноватого ангидрида N_2O_4 под давлением, при температуре 80° . Тетрахлординитроэтан в несколько раз более токсичен, чем хлорпикрин, и в 8 раз превосходит его по силе лакримогенного действия. Ряд других описанных соединений этой группы¹⁴ не представляет интереса для химии О. В.

И упоминавшиеся выше β -нитроэтиловый спирт и его азотный или уксусный эфиры становятся весьма токсичными при введении галоидов к β -углеродному атому. При этом токсичность особенно повышается при введении двух атомов галоида.

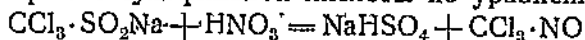
$\beta\beta$ -Дихлор- β -нитроэтиловый спирт $\text{NO}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, в особенности же его бромистый аналог (темп. кип. 134° при 29 мм) обладают сильными удушающими и слезоточивыми свойствами и действуют на кожу, давая болезненные поражения. При действии щелочей эти соединения разлагаются, выделяя окись углерода²⁸. Кожное действие сохраняется и у высших бром-нитроалкоголей, если только бром и нитрогруппа находятся у одного и того же атома углерода, а гидроксил — у соседнего.

Наконец, одновременное присутствие в молекуле галоида, нитрогруппы и этиленовой связи также дает весьма токсичные соединения. Например, хлорнитроэтилен $\text{NO}_2 \cdot \text{CCl} = \text{CH}_2$, (темп. кип. $54 - 55^\circ$ при 14 мм), является чрезвычайно сильным лакриматором¹⁷. Токсичность его гомологов заметно ниже¹⁶. Эти ненасыщенные соединения весьма склонны к полимеризации.

Затруднительность получения делает пока невозможным боевое применение описанных веществ.

Нитрозосоединения.

Недавно синтезирован ближайший аналог хлорпикрина — трихлор-нитрозометан CCl_3NO . Он образуется²² при действии азотной кислоты на соль трихлорметилсульфиновой кислоты по уравнению:



и представляет нерастворимую в воде темно-синюю жидкость, $d_4^{20} = 1,50$, кипящую при $57 - 58^\circ$ с разложением; при подобном термическом разложении, а также при действии окислителей из CCl_3NO образуется ряд продуктов, в частности — хлорпикрин. Трихлорнитрозометан обладает чрезвычайно неприятным запахом, а также сильными удушающими и слезоточивыми свойствами. Детальное токсикологическое исследование этого весьма интересного соединения еще не производилось; следует думать, что по степени токсичности оно превосходит хлорпикрин, не отличаясь от последнего существенно по характеру токсичности.

Из других нитрозосоединений — интересны нитрозопроизводные алкилуретанов, общей формулы $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{NO})\text{R}'$. Эти вещества, например, N-нитрозо-N-метил-этилуретан $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_3$ (желтая жидкость, $d_4^{19} = 1,140$, темп. кип. 67° при 14 мм) весьма токсичны и обладают одновременно удушающим, лакригогенным и даже кожным действием, но сравнительно непрочны.

А) Получение хлорпикрина.



1. Пикриновая кислота (см. стр. 150).



Материалы: 20 г фенола,

25 куб. см серной кислоты (уд. в. 1,84),

150—200 куб. см азотной кислоты (уд. в. 1,4—1,5).

Прибор: фарфоровая чашка, нагреваемая затем на сетке или на песчаной бане.

Фенол растворяют в концентрированной серной кислоте при слабом подогревании и, охладив раствор, прибавляют его по каплям в фарфоровую чашку к 75 куб. см крепкой азотной кислоты при перемешивании стеклянной палочкой. Когда весь раствор фенола прибавлен, смесь осторожно выпаривают до половины объема. Затем понемногу прибавляют еще 75 куб. см азотной кислоты и продолжают выпаривание, пока не исчезнет выпадающее в начале буро-желтое масло. Когда жидкость станет вполне прозрачной и однородной, ее выливают в литр холодной воды и выделившуюся пикриновую кислоту отсасывают на Бюхнеровской воронке. Выход почти теоретический.

Желтые игольчатые кристаллы. Темп. пл. 122°. Плохо растворима в холодной воде, лучше — в горячей. Хорошо растворяется в спирте, бензоле и щелочах.

2. Хлорпикрин (трихлорнитрометан)⁴.

а. Материалы: 30 г пикриновой кислоты,

200 г безводной соды,

хлор из баллона.

Прибор: колба на 1½ — 2 литра с трубкой, приводящей хлор.

Растворяют соду в литре воды и прибавляют к раствору пикриновую кислоту, подогревая смесь до полного растворения. Горячий раствор фильтруют, охлаждают до 0° и при частом взбалтывании и охлаждении пропускают в него ток хлора. Выделившиеся при охлаждении кристаллы пикрата натрия постепенно растворяются, и на дне колбы оседает тяжелый слой хлорпикрина. Его отделяют и перегоняют при обыкновенном давлении. Выход до 90—95% теории. Или же 1,3;

б. Материалы: 220 г хлорной извести,

20 г пикриновой кислоты,

4 г едкого натра.

Прибор: (рис. 8) колба, емкостью 1—1½ литра, закрытая пробкой с двумя изогнутыми трубками. Одна трубка доходит почти до дна и служит для впуска пара; другая кончается под самой проб-

кой и отводит пары в холодильник. Паровик с предохранительной трубкой. Холодильник.

Помещают в колбу хлорную известь, 450 куб. см воды и едкий натр (растворенный в небольшом количестве воды). Взболтав смесь, всыпают сухую пикриновую кислоту; снова взболтав, сейчас же закрывают колбу приготовленной пробкой с трубками, присоединяют холодильник и начинают пропускать сильную струю водяного пара. Перегонку прекращают, когда в приемнике перестанут собираться капли масла. Перегнавшийся хлорпикрин отделяют от водного слоя, сушат и перегоняют. Выхода переменные и зависят от качества хлорной извести.

Бесцветная жидкость с неприятным удушливым запахом. Темп. пл. — 69° . Темп. кип. 113° ; $d_{4}^{20} = 1,6539$. Сильный лакриматор. Растворимость хлорпикрина в воде уменьшается с повышением температуры. При 0° в литре воды растворяется 2,27 г, при

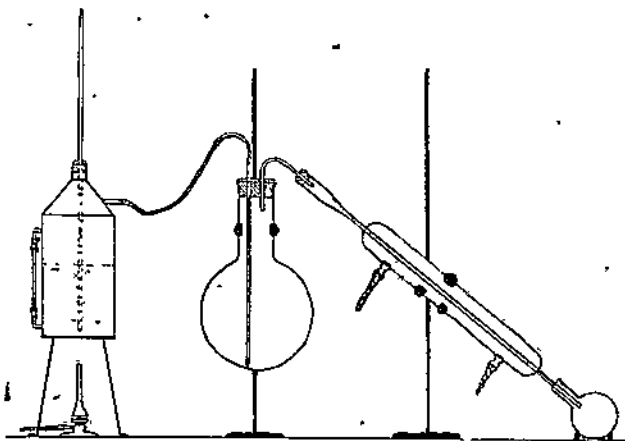


Рис. 8.

18° —1,65 г, а при 26° лишь 1,4 г CCl_3NO_2 . Растворимость воды в хлорпикрине—около 1% по объему при 26° и при нагревании увеличивается¹⁹. Хлорпикрин хорошо растворим в органических растворителях.

Применялся в больших количествах в минувшую войну. В мирное время рекомендуется для уничтожения насекомых и грызунов.

Б) Получение бромпикрина⁹.



Материалы: 10 г пикриновой кислоты,
60 г безводной (кальцинированной) соды,
80 г брома.

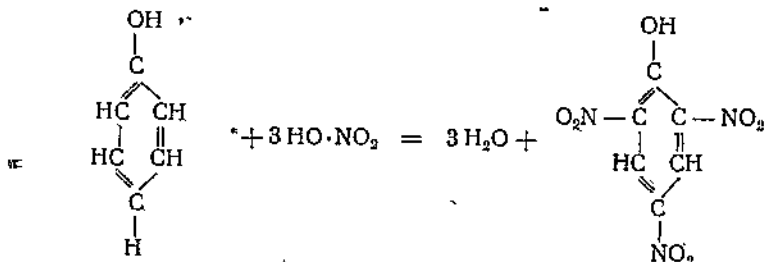
Прибор: колба, емкостью в $1\frac{1}{2}$ литра, или склянка с притертой пробкой.

Растворяют пикриновую кислоту и соду в литре воды и при взбалтывании прибавляют бром. Смесь оставляют стоять несколько дней, лучше — на солнце. Постепенно выделяется темное масло. Избыток водного слоя сливают и масло отгоняют с водяным паром. Для очистки — фракционируют в вакууме. Выход около 70% теории.

Кристаллы. Темп. пл. 10° , 3. Темп. кип. 127° при 18 мм; $d^{18} = 2,799$. Неприятный, раздражающий запах.

Пикриновая кислота.

Фенол C_6H_5OH , особенно в присутствии концентр. серной кислоты — очень энергично реагирует с азотной кислотой. При этом, в зависимости от количества азотной кислоты — в молекулу фенола вступают одна, две и даже три нитрогруппы (но не больше) по уравнению:



Последний продукт — тринитрофенол („пикриновая кислота“) — применяется для получения хлорпикрина, а также как взрывчатое вещество (мелнит). Раньше пикриновая кислота применялась, как желтая краска.

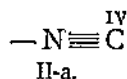
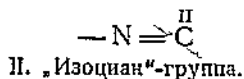
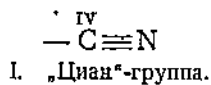
Резко-кислые свойства тринитрофенола обусловлены влиянием нитрогрупп. Пикриновая кислота дает двойные соединения со многими непредельными и ароматическими углеводородами. Соли пикриновой кислоты („пикраты“) легко взрывают от трения и потому очень опасны.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Stenhouse. Lieb. Ann. 66. 241 (1846). 2) Rathke. Lieb. Ann. 161. 153 (1872); 167. 220 (1873). 3) Hofmann. Lieb. Ann. 139. 111. (1836). 4) Orton. Journ. Chem. Soc. 119. 29 (1921). 5) Wieland, Sakellarios. Ber. 52. 899 (1919); 53. 201 (1920). 6) McKie. Journ. Chem. Soc. 117. 283 (1920); ib. 1927. 962. 7) Boyd. Journ. Soc. Chem. Ind. 44. 222 (1925). 8) Scholl, Brenneisen. Ber. 31. 642. (1898). 9) Hunter. Journ. Chem. Soc. 123. 543 (1923). 10) Gardner, Fox. Journ. Chem. Soc. 115. 1188. (1919). 11) Secareano. Bull. 41. 630 (1927). 12) Rây, Guha, Das. Journ. Chem. Soc. 115. 1308. (1919); Rây, Das. ib. 121. 323 (1922). 13) Bassett. Jahr. 1866. 495. 14) Hunter. Journ. Chem. Soc. 125. 1480 (1924); Ailsop, Kenner. ib. 123. 2313 (1923). 15) Biltz. Ber. 33. 2190. (1900). 35. 1529 (1902); Argo, James, Donnelly. Journ. Physical. Chem. 23. 578 (1919). 16) Schmidt, Rutz. Ber. 61. 2142. (1923). 17) Wilkendorff, Trénel. Ber. 57. 396 (1924). 18) Askenasy, Meyer. Ber. 25. 1701 (1892); Henry. Bull. Acad. roy. Belg. 34. 555. (1897); 19) Thompson, Black. Ind. Engin. Chem. 12. 1066. (1920). 20) Bigiavi. Atti R. Acad. dei Lincei, Roma. (6). 8. 167. (1929). 21) W. Nekrassow, Melnikow. Ber. 61. 2031. (1929). Ж. Р. X. O. 61 2049 (1929). 22) Prandtl, Sennewald. Ber. 62. 1754 (1920). 23) Wilkendorff Trénel, Ber. 56. 611. (1923); 57. 306, 2126. (1924). 24) Петров, Савельев. Журн. прикладн. химии. 2. 629. (1929). 25) Loevenich. Koch, Rucknat. Ber. 63. 635. (1930).

14. Цианистые соединения.

Для всех соединений этого класса характерным является наличие в молекуле вещества циан-группы — CN. Структурная теория предвидит три возможных формулы строения для циан-группы, а именно:



Формула строения с пятивалентным атомом азота и четверной связью (II-a) чрезвычайно мало вероятна. Наоборот, наличие изоциан-группировки с двухвалентным атомом углерода (II) с несомненностью доказано для целого ряда цианистых соединений.

Уже а priori можно ожидать, что изоцианистые соединения, содержащие двухвалентный углерод, должны быть значительно менее прочны, но в то же время более токсичны, чем соответствующие вещества с нормальным строением циан-группы¹. Все известные факты целиком подтверждают это предположение.

Циан.

В свободном состоянии циан-группа, повидимому, существовать не может*); подобно галоидам, при выделении в свободном виде она соединяется с другой такой же группой и образует двойную молекулу $(\text{CN})_2$ — дициан, или просто „циан“. Это бесцветный, довольно токсичный газ с своеобразным запахом; темп. пл. -34° ; темп. кипения -21° ; $d_{\text{жидк.}} = 0,866$. Циан легко получается при нагревании цианистой ртути $\text{Hg}(\text{CN})_2$, при действии хлорного железа на цианистую медь $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, или при нагревании смеси растворов медного купороса и цианистого калия. В последнем случае образующаяся вначале цианистая окисная медь, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, распадается, образуя цианистую закисную медь и циан:

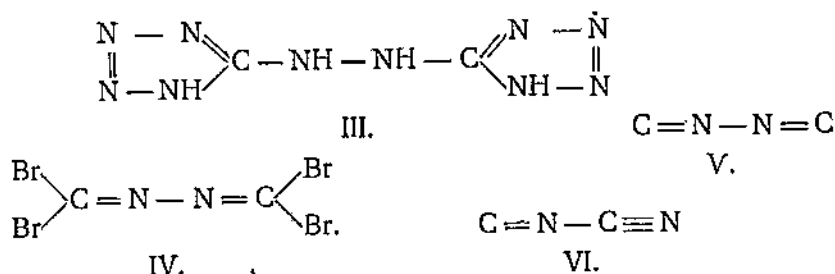


Однако, полученный этим путем циан содержит значительную примесь (до 20%) угольной кислоты; наоборот, первые два из перечисленных методов получения дают совершенно чистый продукт³⁸. Циан хорошо растворим в воде, а особенно в спирте. В растворах циан постепенно разлагается, образуя целый ряд веществ, особенно быстро — в присутствии щелочей. Первая стадия действия щелочей состоит в образовании цианистой соли MeCN и циановокислой соли MeCNO . В этом случае также наблюдается аналогия между цианом и свободными галоидами, образующими в этих условиях соль галоидоводородной кислоты и одновременно соль кислород-содержащей кислоты, напр., KCl и KClO .

*) Данные некоторых работ А. П. Лидова позволяют допустить существование газообразного моноциана, формулы CN , быть может, даже в виде двух изомеров. Однако, со смертью А. П. Лидова эти работы остались незаконченными.

Водород in statu nascendi переводит циан в этилендиамин $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Присоединение воды в присутствии следов альдегидов или минеральных кислот дает оксамид $(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ и щавелевую кислоту $(\text{COOH})_2$. Наоборот, отнятием воды от оксамида или щавелевокислого аммония легко удастся снова перейти к циану. Все эти реакции с несомненностью устанавливают „нормальную“ структуру дициана, т. е. $\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$, что подтверждается и сравнительно малой его токсичностью.

Однако, имеются указания на существование изомера циана с изо-структурой. При действии брома на гидразотетразол (III) в числе прочих продуктов получается изоциан-тетрабромид (IV), структура которого доказана с несомненностью. Последний, при обработке щелочью в присутствии восстановителей, отщепляет атомы галоида и дает изоциан (V) — газообразное, очень ядовитое вещество с сильным запахом изонитрилов, т. е. соединений с заведомой изо-структурой циан-группы (см. ниже). Выделить изоциан в чистом виде пока не удалось²⁵; поэтому его существование еще не может считаться несомненным.



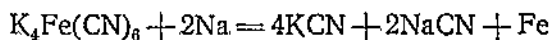
Теоретически возможно существование еще третьего изомера циана со смешанной нитрило-изонитрильной структурой, формулы VI. Вещество этого строения должно было бы образоваться, например, при действии хлороформа и спиртовой щелочи на цианамид $\text{NH}_2 \cdot \text{CN}$. Действительно, при этой реакции, по опытам Нефа⁵⁰, образуется газ, пахнущий аналогично изонитрилам, но ближе не изученный. Некоторые авторы приписывают структуру VI обычному циану, на основании его отношения к калий-амиду в жидком аммиаке⁵¹. Этот вывод однако, является еще крайне спорным.

Синильная кислота.

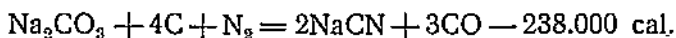
Наиболее давно известным и, пожалуй, наиболее изученным из цианистых соединений является цианистоводородная (синильная) кислота, HCN . Ее ядовитые свойства были известны и использовались

уже в глубокой древности. Синильная кислота добывалась в виде водного раствора из семян различных растений (известно, что, напр., вишневые, яблочные, абрикосовые, горько-миндальные и т. п. косточки содержат HCN). Сок некоторых растений содержит свободную HCN, в плодах же она находится, главным образом, в виде глюкозида амигдалина, $C_{20}H_{27}O_{11}N$. Амигдалин под влиянием фермента эмульсина гидролизуеться, образуя глюкозу, синильную кислоту и бензойный альдегид. Последний и обладает тем характерным горько-миндальным запахом, который до сих пор упорно приписывается многими синильной кислоте. В действительности, однако, запах HCN — слабый, совершенно своеобразный и имеет весьма мало общего с запахом горьких миндалей.

Получение цианистых соединений в больших количествах производится путем переработки животных отбросов, скопляющихся на бойнях, или же отработанной массы из очистителей каменноугольного (светильного) газа. Эта переработка даёт в качестве первого продукта железистосинеродистый калий, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, называемый также, по одному из употребляемых исходных материалов (крови животных) — желтой кровяной соли. Часто вместо соли калия изготовляют железисто-синеродистый натрий, $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$. Из этих последних соединений, предварительно обезвоженных, при действии на них расплавленного металлического натрия можно получить цианистые щелочи:

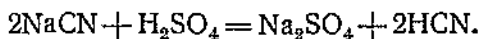


В последнее время цианистый натрий получают и иными путями, а именно, переработкой отбросов сахарного производства, или же нагреванием смеси соды и угля в атмосфере азота до $900^\circ - 1000^\circ$. Реакция идет по уравнению:

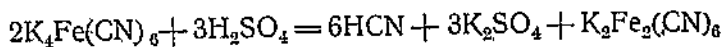


Катализатором при этой реакции служит металлическое железо²⁸. Применяют также способ перевода кальций-цианамида, $CaCN_2$ (одного из продуктов азотной промышленности) в цианистый кальций, $Ca(CN)_2$, путем нагревания с углем.

Все перечисленные методы ведут к получению цианистых щелочей. Последние при действии различных кислот (даже угольной) выделяют синильную кислоту, например:



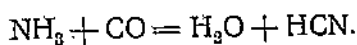
Кроме цианистых щелочей⁵⁸, исходным материалом для получения синильной кислоты может служить желтая кровяная соль^{40, 57}, выделяющая половину своих CN-групп, в виде HCN, при действии разбавленной серной кислоты. Реакция идет по уравнению:



При этом половина CN-групп не отщепляется, а остается в виде нерастворимого осадка $K_2Fe_2(CN)_6$ — т. н. „Эверитовой соли“. В присутствии солей закиси меди образование Эверитовой соли не происходит и все CN-группы желтой кровавой соли отщепляются в виде синильной кислоты.

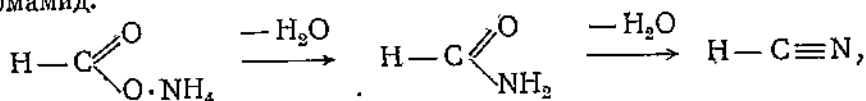
При применении для этой реакции концентрированной серной кислоты образующаяся синильная кислота присоединяет воду, а затем, отщепляя аммиак, превращается в окись углерода (см. главу 4).

Помимо вышеуказанных и некоторых других методов производства цианистых солей, в последнее время разработан изящный способ непосредственного получения синильной кислоты⁵². Она образуется с хорошими выходами при пропускании смеси аммиака и окиси углерода или водяного газа при 500° — 600° над катализаторами: окисями тория, циркония, церия или карборундом:

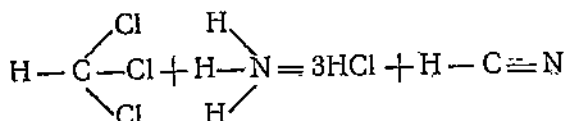


Строение и свойства HCN.

Исследование строения синильной кислоты и ее солей является одной из интереснейших проблем органической химии. Согласно структурной теории, синильная кислота может иметь или нормальное ($H-C\equiv N$), или изо- ($H-N=C$) строение, в соответствии с изомерией самой циангруппы (см. выше). Синтезы синильной кислоты — как из муравьинокислого аммония, с отщеплением воды и переходом через формамид:



так и из хлороформа и аммиака под давлением:



говорят за нормальное ее строение. Способность водорода в HCN замещаться металлами является характерной для всякого атома водорода, находящегося у связанного тройной связью углеродного атома, напр., в ацетилене, и тоже указывает на нормальную структуру HCN. Наконец, исследование молекулярной рефракции¹¹ также показало, что обычная синильная кислота имеет нормальное строение и если и содержит изоформу (рефракция которой должна быть иной), то лишь в ничтожном количестве.

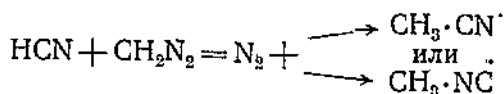
С другой стороны, однако, целый ряд реакций прямого присоединения (напр., HCl , H_2S , O , S и т. п.) к углеродному атому синильной кислоты — типичны именно для соединений с двухвалентным углеродом. Синильная кислота в известных условиях сильно взрывчата, как и некоторые изонитрилы^{17, 21}. Токсические свойства синильной кислоты — чрезвычайная ее ядовитость, действие на дыхательный центр и образование соединения с гемоглобином крови — легко объясняются при принятии для HCN изо-структуры. Термохимические измерения¹⁷ теплоты горения — также лучше согласуются с изо-формулой.

Наконец, в случае нормального строения HCN , последняя при действии Гриньяровских Mg -комплексов должна бы, по аналогии со всеми нитрилами, образовывать альдегиды; в действительности, однако, синильная кислота подобно изонитрилам не реагирует с Mg -комплексами⁴⁴.

Соли синильной кислоты при взаимодействии с галоидными алкилами или с алкил-сульфатами дают одновременно два рода цианистых соединений, именно: нитрилы $\text{R}\cdot\text{CN}$ и изонитрилы, $\text{R}\cdot\text{NC}$ (см. ниже). Некоторые из этих солей, напр. AgCN , образуют преимущественно изонитрилы, другие же, напр., KCN — главным образом нитрилы, что заставляло предполагать различие структуры самих солей². Позднейшие работы показали, что одна и та же цианистая соль может при реакции с галоидопроизводными и алкил-сульфатами образовывать меняющиеся относительные количества нитрила и изонитрила, прежде всего, в зависимости от температуры реакции. Кроме того, важную роль играет среда; цианистые соли в растворах с уменьшением концентрации, т. е. с увеличением ионизации дают все большие выходы нитрилов¹⁶. Таким образом, в свободном состоянии цианистые соли должны обладать, по видимому, изо-структурой, и при ведении реакции в отсутствие ионизирующего растворителя первым продуктом будет изонитрил, который затем, при повышении температуры, переходит нацело или частично в нитрил²⁷.

Исследование теплостойкости паровозобразной HCN (метод, впоследствии с успехом примененный к изучению структуры ацетилена — см. главу 4) показало¹⁸, что синильная кислота является смесью двух таутомерных форм — нормальной и изо-формы. При обычных температурах содержание изо-формы в смеси весьма незначительно (десятые доли процента), но быстро увеличивается с повышением температуры. Принятие наличия в обычной синильной кислоте двух таутомерных, т. е. превращающихся одна в другую, форм хорошо объясняет все приведенные выше факты. На таутомерию синильной кислоты указывают и чисто-химические данные. При присоединении ее к кратным

связям непредельных углеводородов под влиянием тихого электрического разряда ¹⁹ образуются одновременно и нитрилы и изонитрилы. И при действии на синильную кислоту диазометана CH_2N_2 образуется одновременно и ацетонитрил и метилкарбиламин-²⁰:



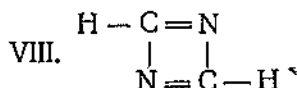
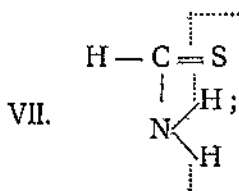
Таким образом, казалось бы, строение синильной кислоты с несомненностью установлено.

В некотором противоречии с этими общепринятыми воззрениями стоят результаты исследований Энкалаара ^{20, 21}. Последний первоначально обнаружил, что некоторые цианистые соли, при осторожном разложении их слабыми кислотами, образуют не обычную синильную кислоту, а какую-то другую ее форму, характеризующуюся образованием метил-ртутного соединения, $\text{CH}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{CN}$ с темп. пл. 58° , в то время, как такое же метил-ртутное соединение из обычной HCN имеет темп. пл. 93° . Обратив далее внимание на температуру кипения синильной кислоты ($25^\circ, 6$) и сравнивая ее с температурой кипения хлороформа, CHCl_3 , ($61^\circ, 5$) — автор заключает, что обычная HCN не может иметь нормальной структуры, так как замена (в органических соединениях) атома азота с тройной связью тремя атомами хлора — обычно мало отражается на температуре кипения вещества (напр., для $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ темп. кип. $81^\circ, 5$, а для CH_3CCl_3 темп. кип. 74°). Исследовав затем температуры плавления и кипения различных хлористых, бромистых, иодистых и цианистых соединений (поскольку циан-группа по многим свойствам является псевдогалогеном), а также сравнив другие константы, Энкалаар пришел к следующим выводам. Изо-цианистоводородная кислота, $\text{H} \cdot \text{N} : \text{C}$ должна иметь температуру кипения $31^\circ, 7$; нормальная кислота $\text{H} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ температуру кипения $66^\circ, 7$. Наша обычная синильная кислота (темп. кип. $25^\circ, 6$) представляет смесь $54,3\%$ изо-формы и $45,7\%$ нормальной формы. Большинство цианистых солей являются производными нормальной синильной кислоты; лишь цианистый калий, вероятно, имеет изо-строение. Наконец, некоторые цианиды, именно $\text{Hg}(\text{CN})_2$, AgCN и комплексные цианиды палладия — являются производными третьей „лабильной“ синильной кислоты, характеризующейся одним из метил-ртутных соединений ($\text{CH}_3 \cdot \text{HgCN}$ с темп. пл. 58°). Лабильная синильная кислота имеет темп. кип. около 128° и может быть выделена при осторожном действии сероводорода или очень разбавленных кислот на указанные цианистые соли.

Следует отметить, что некоторым исследователям ²² не удалось, повторяя работу Энкалаара, выделить два различных метил-ртут-

ных цианида. Другие авторы ²¹, однако, подтверждают данные Энкалаара.

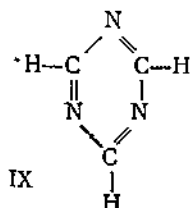
Если выводы Энкалаара относительно обычной синильной кислоты находятся в противоречии с большинством других работ, то, наоборот, его данные о лабильной форме HCN, производными которой являются некоторые металл-цианиды, по нашему мнению, представляются весьма правдоподобными. Эти же самые цианиды и ранее выделялись в особую группу, так как они, в отличие от других цианистых солей, не дают, так наз., „изопурпуровой реакции“ (красное окрашивание при нагревании с раствором пикриновой кислоты). Далее, температура кипения, вычисленная Энкалааром для лабильной HCN (128°), — совпадает с температурой кипения давно полученной дицианистоводородной кислоты H₂C₂N₂, имеющей, по всей вероятности, циклическое строение ²⁴. Последняя образуется при отнятии хлористого водорода от продуктов присоединения HCl к синильной кислоте, или при отщеплении элементов сероводорода от тиоформамида H·CS·NH₂ (VII):



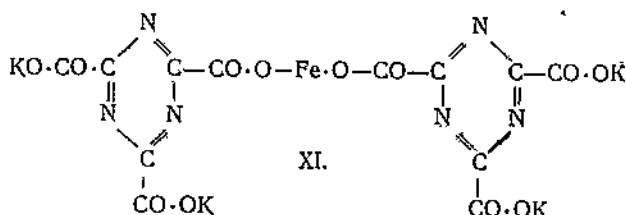
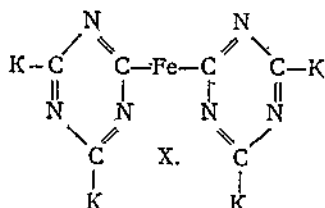
В обоих случаях два остатка HCN с свободными *in statu nascendi* валентностями соединяются, образуя четырехчленное кольцо — дицианистоводородную кислоту (VIII). Последняя (темп. пл. 87°; темп. кип. 120°—125°) — двухосновна. Это обстоятельство опять-таки хорошо согласуется с давно известной способностью именно цианидов тяжелых металлов [Hg(CN)₂, AgCN] образовывать двойные соединения типа KAg(CN)₂, которые иногда рассматривались, как производные „комплексных“ кислот, напр., в данном случае — кислоты H·Ag(CN)₂. Легко видеть, что принятие циклического строения и двухосновности лабильной дицианистоводородной кислоты хорошо объясняет как образование этих комплексных солей, так и легкость их разложения с выделением обычной синильной кислоты *). Неустойчивость лабильной HCN — прямое следствие наличия четырехчленного кольца, обычно мало прочного.

*) По новейшим данным ²³ и молекулы обычной синильной кислоты в жидкой фазе ассоциированы по две. Для суждения о характере этой ассоциации в настоящее время еще нет опытного материала.

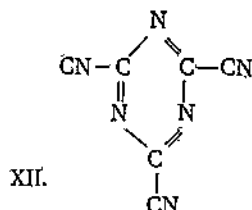
Наоборот, построенное по тому же типу (с чередованием атомов С и N) — ш е с т и ч л е н н о е триазиновое кольцо (IX) должно быть более прочным. Триазиновая группировка присутствует в молекулах прочных тримеров галогидных цианов (см. ниже), циануровой кислоты $(\text{HOCN})_3$, некоторых производных цианамиды и др. Весьма воз-



можно, что то же триазиновое кольцо лежит в основе структуры желтой и красной кровавой соли $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, которые столь резко отличаются по своим свойствам от других цианидов. Не рассматривая здесь этого вопроса подробно, укажем что работы П а с к а л я ²² и ряд других соображений подтверждают правильность отнесения железисто- и железосинеродистоводородных соединений именно к производным триазина. В этом случае, формула желтой кровавой соли будет (X):



Паскаль синтезировал соответствующую двойную соль (XI) не самого триазина а триазин-трикарбоновой кислоты $(\text{CN})_3(\text{COOH})_3$ с заделом известной циклической структурой. Это соединение и ряд других его производных повторяют почти все

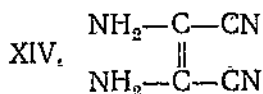
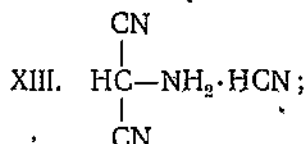


свойства кровавых солей. Таким образом, так называемые „комплексные“ цианистые соли железа можно считать производными еще одной, „триазиноводородной“ кислоты — триазина (IX).

Из других соединений этого рода ⁴⁷ интересен нитрил упомянутой выше триазинтрикарбоновой кислоты, или цианур-цианид, C_3N_6 (XII, темп. пл. 119°). Как видно из формулы этого вещества, оно является гексамером циана. Действительно, при сильном нагревании оно распадается, образуя газообразный циан, а при гидролизе дает синильную и циануровую кислоты.

В результате всех приведенных данных обычную синильную кислоту следует считать смесью нормальной и изо-формы, легко переходящих одна в другую; в некоторых реакциях участвует преимущественно одна форма, в других — другая. Относительное количество обеих форм в HCN при обычных условиях не может еще считаться выясненным с достоверностью.

Синильная кислота при хранении, особенно в присутствии щелочей, аммиака или цианистого калия — полимеризуется, давая целый ряд неизученных ближе аморфных продуктов и кристаллический тетрамер (HCN)₄, с темп. пл. 179°. Этот тетрамер не имеет циклического строения, а представляет собой либо циангидрат аминомалонитрила ^{3, 40} (XIII), либо полный нитрид диамино-малеиновой кислоты ⁴¹ (XIV):

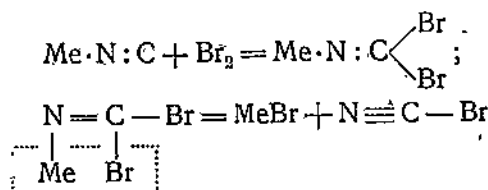


При восстановлении синильная кислота дает метиламин CH_3NH_2 , а при окислении — циан $(\text{CN})_2$, или продукты его гидролиза и, в частности, циановую кислоту. Синильная кислота легко присоединяет хлористый водород, образуя ряд соединений, например, формимидхлорид $\text{H} \cdot \text{C}(=\text{NH}) \cdot \text{Cl}$, а главным образом ³⁶ — солянокислый дихлорметил-формаимидин $\text{H} \cdot \text{C}(=\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CHCl}_2 \cdot \text{HCl}$, темп. пл. 180°.

Галоидные цианы.

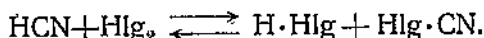
Соединения радикала циана с галоидами — галоидные цианы общей формулы $\text{X} \cdot \text{CN}$ получаются обычно действием свободных галоидов на раствор синильной кислоты или ее солей ^{4, 7, 8, 9, 10}. Вместо применения свободного брома или иода можно применять бромистые или иодистые соли в кислой среде и, пропуская газообразный хлор, или применяя окислители, вводить в реакции бром или иод в момент выделения ^{29, 42}.

Поскольку первой фазой всякой реакции, по всей вероятности, является соединение реагирующих веществ, в этом случае наиболее вероятной представляется следующая схема реакции:

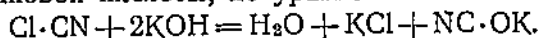


Галоид, следовательно, должен с большей легкостью реагировать с изоформой синильной кислоты; образующиеся же галоидные цианы, таким образом, должны иметь нормальную структуру цианогруппы.

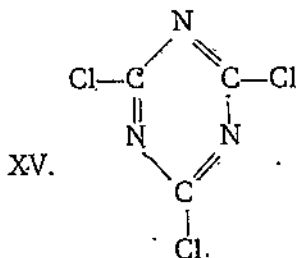
Взаимодействие галоидов со свободной синильной кислотой выражается уравнением обратимой реакции:



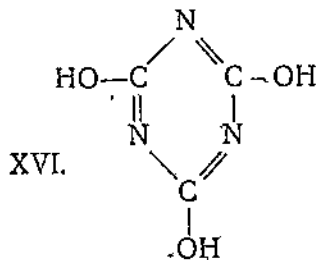
Сходство в свойствах циан-группы с галоидами, во многих случаях, уже отмечалось (циан-группу часто причисляют к так наз. „псевдогалоидам“). И здесь это сходство проявляется как в легкости образования галоидных цианов (аналогично образованию галоидных соединений, напр., хлористого иода, $\text{I} \cdot \text{Cl}$), так и в действии на галоидные цианы щелочей. Щелочи легко отщепляют галоид, образуя соли нормальной циановой кислоты, по уравнению:



При хранении, особенно в присутствии свободных галоидов, галоидоводородных кислот или AlCl_3 , — галоидные цианы легко полимеризуются, давая кристаллические тримеры, так наз., „галоидные циануры“, строение которых можно выразить формулой (XV):



Хлористый цианур.



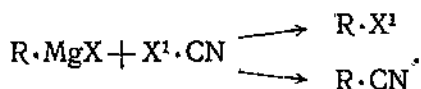
Циануровая кислота.

Они, таким образом, являются галоидо-ангидридами циануровой кислоты (XVI), в которую легко переходят при действии щелочей.

Тот факт, что галоидные цианы являются галоидоангидридами нормальной циановой кислоты (а не изоциановой) — также указывает на нитрильную структуру этих соединений. Соответственно, тримеры галоидных цианов представляют собою галоидо-ангидриды циануровой (а не изциануровой) кислоты; это явствует также из их отношения к алкоголям.

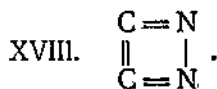
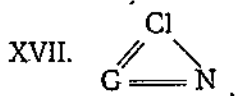
Действие галоидных цианов на натр-малоновый эфир⁵³ ведет к образованию этан- и этилен-тетракарбоновых кислот. И эти данные говорят за нормальную структуру галоидных цианов.

Действие галоидных цианов на Гриньяровские Mg-комплексы усложняет решение этого вопроса. В зависимости от условий реакции и взятого галоидного циана, группа —MgX замещается или галоидом или группой—CN:



В связи с этим Гриньяр¹² считает, что лишь жидкий хлористый циан имеет нормальную структуру; бромистый же и иодистый цианы, а также газообразный ClCN имеют изо-строение. Однако, едва ли реакция с Mg-комплексами, механизм которой еще не вполне ясен, может иметь решающее значение для установления структуры галоидных цианов.

Наконец, некоторые авторы^{13, 14} приписывают галоидным цианам циклическую формулу с трехвалентным галоидом (XVII), а самому циану — аналогичную формулу (XVIII).



Такие формулы наглядно объясняют возможность получения как циан-, так и изоциан-производных, в зависимости от места разрыва кольца, но весьма мало вероятны.

Большинство фактов заставляет все же приписать галоидным цианам нормальное строение; не исключена возможность их таутомерии, но в этом случае изо-форма, вероятно, присутствует в еще меньшем количестве, чем в синильной кислоте.

Галоидные цианы заметно растворимы в воде и весьма реакционноспособны. Легко восстанавливаясь в синильную кислоту, они являются довольно сильными окислителями. Большинство реакций галоидных цианов заключается в замещении галоида при группе CN на другие атомы или группировки. В некоторых случаях, однако, первоначально происходит присоединение реагента по кратной связи цианогруппы.

Попытки установить различными методами, обладает ли атом галоида в галоидных цианах положительным или отрицательным электрическим зарядом — дали противоречивые результаты⁵⁴.

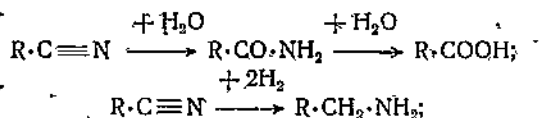
Фтор-циан F·CN еще неизвестен.

Галоидные цианы весьма токсичны. Ядовитость их несколько меньше, чем ядовитость синильной кислоты, но совершенно такого же характера; это говорит за наличие и в галоидных цианах равновесия двух таутомерных форм. Присутствие галоида придает этим соединениям сильные слезоточивые и раздражающие свойства, проявляющиеся задолго до образования опасной для жизни концентрации. Это обстоятельство делает работу с галоидными цианами гораздо менее опасной, чем с синильной кислотой.

Нитрилы.

Соединения, содержащие циан-группу нормального строения, связанную с углеродом, — нитрилы, $R \cdot CN$, — сравнительно мало токсичны. Это объясняется тем, что циан-группа при углероде обычно связана с ним весьма прочно и при воздействии реагентов (и в животном организме) лишь с большим трудом может быть отщеплена с образованием синильной кислоты. Токсичность нитрилов обусловлена исключительно наличием тройной связи между углеродом и азотом; поэтому она уступает по силе токсичности соединений с C^{II} (синильная кислота) и имеет совершенно иной характер. Нитрилы, в отличие от соединений с C^{II} , не действуют на дыхательный центр. Лишь в некоторых случаях, когда циан-группа может легко отщепиться — соответствующие нитрилы оказываются весьма токсичными. Например, некоторые оксинитрилы — хлоральциангидрин и нитрил миндальной кислоты — по степени и характеру токсичности приближаются к синильной кислоте.

Тройная связь в молекуле нитрилов проявляется прежде всего во всех их характерных реакциях — она насыщается при действии воды (гидролиз нитрилов в карбоновые кислоты), при восстановлении (получение первичных аминов) и т. п.



Эта же тройная связь обуславливает способность нитрилов к полимеризации и различного рода конденсациям.

Увеличение неопределенности молекулы нитрила или введение галоида в углеводородный радикал ведет, как обычно, к повышению токсичности. Нитрил акриловой кислоты $CH_2 = CH \cdot CN$ и нитрилы α - и β -бромпропионовой кислоты, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CN$ и $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CN$ заметно токсичнее пропионитрила, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$ и имеют резкие лакримогенные свойства¹⁵. Они легко получают отнятием воды от этиленциангидрина $CH_2OH \cdot CH_2CN$ и последующим присоединением бромид-

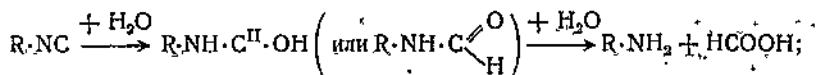
стого водорода. Весьма токсичны также нитрид, пропиоловой кислоты — цианацетилен $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CN}$ и нитрил, ацетилендикарбоновой кислоты — дициан-ацетилен $\text{CN}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CN}$. Последнее, весьма интересное вещество ³⁰ получается отнятием воды от соответствующего диамида $\text{C}_2(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$ и представляет собой белые кристаллы с темп. пл. $20^\circ\text{--}21^\circ$ и темп. кип. 76° . Наконец, заметной общей токсичностью, а в некоторых случаях и кожным действием обладают производные нитрила малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, содержащие в молекуле галогиды или двойную связь ^{48, 49}.

Из веществ этого типа следует отметить диброммалонитрил $\text{Br}_2\text{C}(\text{CN})_2$ и его хлористый аналог, близкие по структуре к хлорпикрину и галогидным цианам и поэтому обладающие помимо общей токсичности еще и лакримогенными свойствами.

Изонитрилы.

Соединения, содержащие изо-циангруппу — изонитрилы $\text{R}\cdot\text{NC}$, в противоположность нитрилам, в высшей степени токсичны. Характер их токсичности тот же, что и других соединений с C^{II} — синильной кислоты, галогидных ацетиленов и т. п. С повышением молекулярного веса токсичность изонитрилов, как обычно, падает, но наиболее токсичный низший член гомологического ряда — метилкарбиламин $\text{CH}_3\cdot\text{NC}$ — превосходит по токсичности даже синильную кислоту. Это вполне понятно, так как, в противоположность синильной кислоте, метилкарбиламин содержит лишь изоцианистую группировку.

Легко происходящий под влиянием кислот гидролиз изонитрилов, ведущий к образованию первичных аминов и муравьиной кислоты, по видимому, подобно гидролизу нитрилов, также протекает в две фазы ⁴³:



Чрезвычайная реакционность изонитрилов (также следствие наличия двухвалентного атома углерода), их склонность к уплотнению и трудность получения не позволяют использовать их в качестве О. В.

Другие цианистые соединения.

Производные циановой $\text{H}\cdot\text{O}\cdot\text{CN}$ или изоциановой $\text{H}\cdot\text{N}:\text{C}:\text{O}$ кислот сравнительно мало токсичны и уступают по ядовитости даже нитрилам. Это, несомненно, обусловлено наличием гидроксильной группы, в случае изоциановых соединений, исчезновением тройной связи. По тем же причинам весьма мало токсичны соответствующие сернистые соединения — роданиды $\text{X}\cdot\text{SCN}$ и изороданиды $\text{X}\cdot\text{NCS}$. Наличие

в молекуле соединения одновременно атома серы и циан-группы никогда не дает токсичных веществ (ср. главу „сульфиды и их производные“); даже цианистая сера $S(CN)_2$ почти не токсична ⁸¹. Поэтому при отравлении цианистыми соединениями часто рекомендуется введение в кровь, в качестве противоядий, растворов гипосульфита и других веществ, легко отщепляющих серу ⁸², особенно же — коллоидных растворов серы ⁴⁵.

Интересно отметить, что самый механизм токсического действия синильной кислоты и изонитрилов заключается, повидимому, во взаимодействии их с так называемым „глутатионом“, содержащим серу пептидным комплексом, входящим в состав протоплазмы живых клеток.

Не придавая соединению высокой ядовитости, родан- и изородан-группы, как кажется, имеют специфическое влияние на кожное действие веществ. Этилендиороданид ⁸³, $C_2H_4(SCN)_2$, и пропилендиороданид ⁸⁴, $S(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot S(CN)$, очень сильно раздражают кожу — первый из них по силе кожного действия превосходит большинство других веществ. Цианизороданид ⁸⁵ $N:C \cdot N = C = S$, изомер упомянувшейся выше дицианистой серы и алкил-изороданиды — горчичные масла $R \cdot NCS$ также действуют на кожу, вызывая пузыри, но общая токсичность их также весьма мала. Наоборот, гремучая кислота, $HONC$, изомер циановой кислоты с двухвалентным атомом углерода, очень ядовита и напоминает синильную кислоту даже по запаху.

В последнее время подробно изучались аналоги циана, именно: оксидиан $(OCN)_2$, родан $(SCN)_2$, селеноциан $(SeCN)_2$, и теллурициан $(TeCN)_2$. Подобно самому циану, эти „псевдогалогениды“ в обычных условиях являются димерами. Правда, работы покойного А. П. Лидова позволяют допустить существование мономерного „оксана“, OCN , весьма инертного газа, по свойствам близкого к углекислоте ⁸⁶. Он образуется, между прочим, при нагревании окиси серебра с иодистым цианом до 80—100°. Присутствием „оксана“ в выдыхаемой животным организмом углекислоте можно было бы объяснить большую ее токсичность по сравнению с чистой CO_2 .

Недавно ⁸¹ получен интересный аналог галогенных цианов — бром-оксидиан $Br \cdot NCO$ — кристаллическое вещество (темп. пл. 72°), весьма реакционно-способное. Токсические свойства всех этих веществ еще не изучены, отчасти потому, что подобные соединения обычно весьма нестойки.

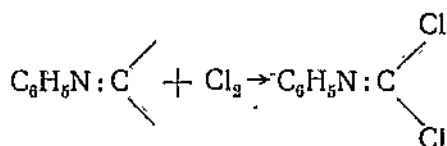
Продукты присоединения к изонитрилам.

Как было указано выше, характерной особенностью изонитрилов является их склонность к реакциям присоединения. Они соединяются, например, с серой, давая горчичные масла, общей формулы

RNCS . При действии даже слабых окислителей, например, окиси ртути, они присоединяют кислород с образованием изоциановых эфиров, RNCO . Неожиданна лишь сравнительная пассивность изонитрилов по отношению к Mg -комплексам ⁴⁴.

Изонитрилы образуют довольно прочные соединения с цианистыми металлами, особенно — с цианистым серебром типа $\text{RNC} \cdot \text{AgCN}$. Эти соединения, легко отщепляющие изонитрил при действии цианистого калия, можно рассматривать как производные дицианистоводородной кислоты.

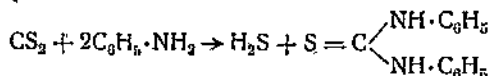
Галоиды легко присоединяются к изонитрилам. Присоединение напр., к фенил-карбиламину хлора может быть выражено следующим уравнением:



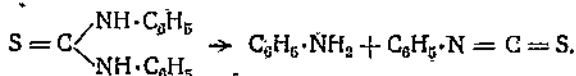
Галоидопроизводные этого типа, конечно, значительно уступают изонитрилам по токсичности, поскольку атом углерода становится четырехвалентным; зато они более прочны. Получение их из свободных изонитрилов весьма неудобно, ввиду трудной доступности и малой прочности последних. Одно из подобных соединений — фенил-карбиламин-хлорид, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCCl}_2$ — было применено в мировую войну в качестве О. В.

Обычный способ получения фенил-карбиламин-хлорида заключается в действии хлора на фенил-горчичное масло.

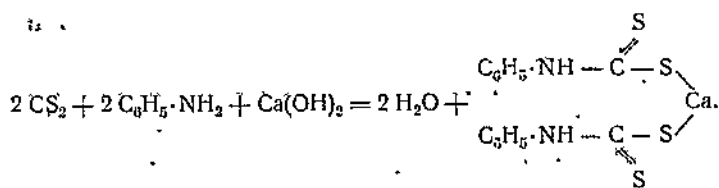
Это последнее может быть приготовлено различными способами. Так, первоначально получают дифенил-тиомочевину (тиокарбанилид), нагревая анилин с сероуглеродом, при чем реакция идет по уравнению:



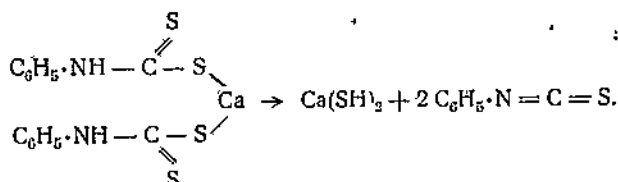
Прибавление едкого кали способствует отщеплению сероводорода, связывая его и тем ускоряя реакцию. Тот же результат достигается прибавлением небольшого количества серы. Полученная дифенил-тиомочевина, при нагревании с кислотами (серной, соляной, фосфорной) распадается с образованием фенил-горчичного масла (эфира изородановой кислоты, HNCS) и анилина:



Фенил-горчичное масло может быть получено и другим путем, а именно действием анилина на сероуглерод в присутствии едкой извести. Сначала получают соль фенил-дитиокарбаминовой кислоты, по уравнению:

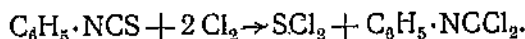


При разложении полученного продукта щелочью в присутствии хлористого цинка образуется фенил-горчичное масло и сульфидат кальция:

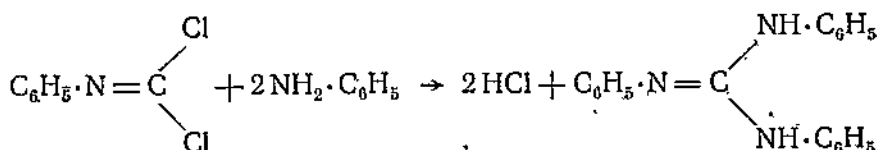


Этот способ применяется при заводском получении фенил-горчичного масла.

Полученное тем или иным способом фенил-горчичное масло при действии хлора в отсутствии воды дает фенил-карбиламин-хлорид и двуххлористую серу:



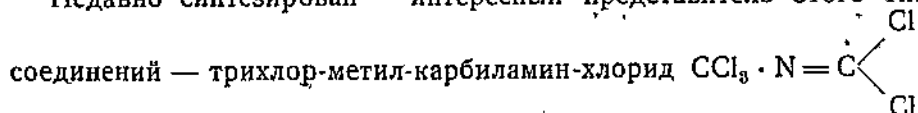
Фенил-карбиламин-хлорид лишь с трудом разлагается водой, но энергично вступает в реакции со спиртом, уксусной кислотой и особенно с анилином, при чем образуется трифенил-гуанидин, по уравнению:



Реакция, при первоначальном легком подогревании смеси анилина и фенил-карбиламин-хлорида — далее идет очень бурно, с сильным разогреванием ¹.

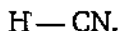
Фенил-карбиламин-хлорид не очень токсичен, но действует на кожу, почему и применялся в минувшую войну. Физиологическое действие его еще недостаточно изучено.

Недавно синтезирован ⁵⁶ интересный представитель этого типа



($d_4^{20} = 1,698$, темп. кип. 170°). Это вещество, как и фенил-карбиламин-хлорид, обладает известной токсичностью и раздражающими свойствами.

А) Получение цианистоводородной (синильной) кислоты ^{5, 6, 58}.



Материалы: 25 г цианистого калия,
20 г серной кислоты (уд. вес 1,84).

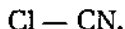
Прибор (рис. 9): колба Вюрца на 100—150 куб. см с капельной воронкой. Водяная баня. К колбе присоединена U-образная трубочка и далее холодильник с возможно большой поверхностью охлаждения. Приемником служит колба Вюрца, плотно надетая на нижний конец холодильника и погруженная в охлаждающую смесь. Отводная трубка приемника соединена со склянкой Тищенко, содержащей раствор щелочи.

К цианистому калию, помещенному в колбочку Вюрца, осторожно по каплям приливают из капельной воронки холодную смесь из 20 г серной кислоты и 20 г воды. Колбочка помещена в водяную баню, нагретую до 35°. Выделяющаяся синильная кислота пропускается сначала в U-образную трубочку, наполненную сухим зернистым хлористым кальцием и нагреваемую в той же бане до 35°, и далее в длинный холодильник с возможно большей поверхностью охлаждения и приемник, охлаждаемый до темп. не ниже —12°. К полученной почти безводной синильной кислоте для стабилизации прибавляется 1—2 капли концентрированной соляной кислоты или кусочек хлористого кальция. Выход 85—90% теории.

Бесцветная жидкость с характерным запахом. $d_{18}^{18} = 0,697$. Темп. пл. —14°. Темп. кип. —25,6°. Легко горюча. Смешивается с водой, спиртом и эфиром. При хранении частью полимеризуется, частью разлагается. Чрезвычайно ядовита *).

Применялась в начале мировой войны, но была оставлена вследствие малой плотности пара (легче воздуха) и малой стойкости при хранении. Часто применяется для уничтожения вредных насекомых.

Б) Получение хлористого циана ^{4, 7}.



Материалы: 30 г цианистого калия,
40 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1,19),
Хлор из баллона.

Прибор: колба на 200—300 куб. см с присоединяемым затем холодильником с возможно большей поверхностью охлаждения. Прием-

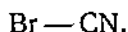
*) О различных физических константах HCN—см. Perry, Porter, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 299, (1926); а также Brédig, Teichmann, Zeitschr. f. Elektroch. 31, 449, (1925).

ником служит колба Вюрца, герметически надетая на конец холодильника и помещенная в охлаждающую смесь. Отводная трубка колбы Вюрца соединена со склянкой Тищенко, содержащей раствор едкого натра для поглощения паров хлористого циана. Водяная баня.

Растворяют цианистый калий в 100 куб. см воды и осторожно, при сильном охлаждении, прибавляют раствор 40 куб. см соляной кислоты в 60 куб. см воды. В полученную смесь при постоянном охлаждении до 0° и взбалтывании пропускают ток хлора до прекращения поглощения (20—30 минут). Затем к колбе присоединяют прямо поставленный холодильник. Колбу с раствором слегка нагревают на водяной бане и перегоняют хлористый циан. Выход 80—90% теории.

Бесцветная жидкость. Темп. кип. $+13^{\circ}$. Темп. пл. -5° . $d^{\circ} = 1,222$. Плохо растворим в воде; хорошо — в спирте и эфире. Вызывает слезотечение. Очень ядовит.

В) Получение бромистого циана ^{8,9}.



1) Материалы: 36 г брома,

15 г цианистого калия,

25 куб. см соляной кислоты ($d = 1,19$).

Прибор: колба на 100—200 куб. см. Капельная воронка.

К бром, помещенному в колбочку и покрытому слоем соляной кислоты, из капельной воронки медленно приливают холодный раствор цианистого калия в 30—35 куб. см воды. Колбу сильно взбалтывают и охлаждают снаружи льдом. Выделившийся кристаллический осадок отсасывают и промывают небольшим количеством воды или прямо отгоняют (под тягой) от реакционной смеси на водяной бане. Для очистки — перегонка. Выход около 80% теории. Или,

2) материалы: 23 г бертолетовой соли (KClO_3),

84 „ бромистого натрия ($\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),

40 „ цианистого калия (KCN),

120 „ (65 куб. см) серной кислоты.

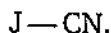
Прибор: колба на 1 литр и другая колба на 400—500 куб. см.

В литровую колбу помещают 280 куб. см воды, приливают серную кислоту и охлаждают до $+5^{\circ}$ — $+10^{\circ}$. В меньшую колбу помещают хлорноватокислую, бромистую и цианистую соли и растворяют их в 300—350 куб. см воды. Затем постепенно маленькими порциями вливают раствор смеси солей в колбу с кислотой, все время взбалтывая последнюю и охлаждая снаружи снегом или холодной водой. Температура реакционной смеси не должна подниматься выше 25° . Когда реакция окончена, присоединяют к колбе форштосс холодильника

без муфты (его можно заменить просто широкой стеклянной трубкой) и отгоняют из смеси бромистый циан, нагревая колбу на водяной бане и собирая продукт в хорошо охлаждаемый приемник. При отгонке — следить, чтобы холодильная трубка не забивалась кристаллами, и охлаждать ее по мере надобности мокрой бумагой или полотенцем. Выход около 70—80% теорин.

Бесцветные прозрачные кристаллы с резким запахом; уд. вес 1,92. Темп. пл. 52°. Темп. кип. 61°. Очень ядовит. Сильный лакриматор. Плохо растворим в воде; хорошо — в эфире.

Г) Получение иодистого циана^{9,10}.



Материалы: 12 г иода,

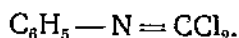
5 цианистого натрия,
хлор из баллона.

Прибор: колба на 200—300 куб. см с трубкой, приводящей хлор. Капельная воронка.

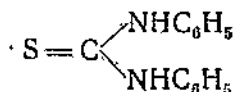
К мелко истертому иоду, смешанному с 20 куб. см воды, прибавляют по каплям 50 куб. см раствора 5 г цианистого натрия в 100 куб. см воды. В смесь в течение 5—10 минут пропускают ток хлора, затем понемногу прибавляют остальные 50 куб. см раствора цианистого натрия и извлекают жидкость эфиром. Эфирный раствор (флуоресцирующий от образовавшихся побочных продуктов, в частности — азульминовой кислоты) — сушат хлористым кальцием и отгоняют эфир. Кристаллический остаток, слегка окрашенный иодом, при стоянии в течение некоторого времени в эксикаторе над серной кислотой делается бесцветным. Для окончательной очистки — возгонка. Выход 80—85% теорин.

Белые кристаллы. Темп. пл. 146° (в запаянном капилляре). При хранении постепенно разлагается, с выделением иода. Очень ядовит. Сильный лакриматор. Интенсивный запах циана и иода.

Д) Получение фенил-карбиламин-хлорида.



1) Дифенил-тиомочевина.



Материалы: 40 г анилина,

50 „ сероуглерода,

50 „ спирта,

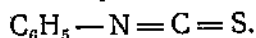
10 „ едкого кали.

Прибор: колба на 300—400 куб. см с обратным холодильником. Водяная баня.

Смесь всех четырех веществ нагревают 2—3 часа до кипения с обратным холодильником. Затем ставят прямой холодильник и отгоняют избыток сероуглерода и спирта; разбавляют остаток водой и отфильтровывают выделившиеся кристаллы дифенил-тиомочевины. Для получения тиомочевины в чистом виде — сырой продукт промывают сначала водой, затем серной кислотой и, наконец, снова водой; сушат тиомочевину на водяной бане. Выход 60—70% теории, считая на анилин.

Бесцветные кристаллы с темп. пл. 154°. Нерастворимы в воде; растворимы в спирте и эфире.

2) Фенил-горчичное масло.



Материалы: 30 г дифенил-тиомочевины (можно неочищенной), 120 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1,19).

Прибор: круглодонная колба на 350—400 куб. см с прямо поставленным холодильником.

Дифенил-тиомочевину и соляную кислоту помещают в колбу и быстро перегоняют смесь, почти нацело. Перегнавшуюся жидкость разбавляют равным объемом воды; выделившееся масло отделяют, сушат хлористым кальцием и перегоняют при обыкновенном давлении. Выход почти теоретический.

Бесцветная, быстро желтеющая жидкость, с неприятным запахом. Темп. кип. 222°. Нерастворима в воде.

3) Фенил-карбиламин-хлорид^{3,4}.

Материалы: 15 г фенил-горчичного масла, 20 „ хлороформа или четыреххлористого углерода, хлор из баллона.

Прибор: колба на 50—100 куб. см с трубкой, приводящей хлор.

Растворяют фенил-горчичное масло в хлороформе и, при охлаждении водой, насыщают раствор хлором в течение 1½—2 часов. Пропускание хлора прекращают, когда выделяющееся вначале желтое вещество снова растворится, и пространство над жидкостью окрасится хлором. Полученную темно-бурюю жидкость, после отгонки хлороформа и двуххлористой серы фракционируют, нагревая колбу на голом огне. Фракцию 200°—215° собирают отдельно и для окончательной очистки перегоняют еще раз в вакууме. Выход 80—95% теории.

Желтоватое масло. Темп. пл. — 19°,5. Темп. кип. при обыкн. давл. 208°, при 30 мм 108°. $d_4^{20}=1,29$. В воде не растворяется. Очень реакционно способен. Обладает раздражающим запахом. Действует на кожу.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Nef. Lieb. Ann. 270. 268. (1892); 280. 291; 287. 265. (1895). 2) Wade. Proceed. Royal Soc. 16. 156. (1900). 3) Wippermann. Ber. 7. 767. (1874). 4) Maugin, Simon. C. R. 169. 383. (1919); Ann. de chimie. (9) 15. 18. (1921). 5) Wade, Panting. Journ. Chem. Soc. 73. 256. (1898). 6) Vanino. „Präparative Chemie“. B. II. S. 252. (1923). 7) Jennings, Scott. Journ. Amer. Chem. Soc. 41. 1241. (1919). 8) Mulder. Rec. Pays-Bas. 4. 151. (1885); 5. 65. (1886). 9) Grignard. Bull. 29. 215. (1921). 10) Schubert, Pollard. Ber. 23. 1063. (1890). 11) K. H. Meyer, K. Hopff. Ber. 54. 1709. (1921). 12) Grignard. C. R. 158. 457. (1913); Ann. de chimie. (9) 12. 364. (1920). 13) Dixon. Journ. Chem. Soc. 103. 974. (1913). 14) Gutmann. Ber. 42. 3628. (1909). 15) Moureu. Bull. 27. 901. (1920). 16) Kaufler, Pomeranz. Monatshefte für Chemie; 23. 492. (1901). 17) Lemoult. C. R. 143. 902. (1906). 18) Usherwood (Ingold). Journ. Chem. Soc. 121. 1604. (1922). 19) Francesconi, Ciurio. Gazz. Chim. Ital. 53. 327, 521. (1923). 20) Enklaar. Rec. Pays-Bas. 42. 1000. (1923); 44. 889. (1925); 45. 414. (1926); 46. 709. (1927). 21) Wöhler, Roth. Chem. Zeitung. № 97. (1926). 22) Pascal. C. R. 180. 1850. (1925); 189. 49. (1929). 23) Bredig, Teichmann. Zeitschr. f. Elektroch. 31. 449. (1925). 24) Nef. Lieb. Ann. 287. 337. (1897); Pinner. Ber. 28. 2454. (1895); Michael, Hibbert. Lieb. Ann. 364. 64. (1909); Willstätter, Wirth. Ber. 42. 1915. (1909). 25) Thiele. Ber. 26. 2645. (1893); Lieb. Ann. 303. 71. 26) Pechmann. Ber. 28. 857. (1895); Peratoner, Palazzo. Gazz. chim. ital. 38. 102 (1908). 27) Guillemard. C. R. 144. 141. (1907). 28) Ingold, Wilson. Journ. Chem. Soc. 121. 2278. (1922); Berl, Braune. Fortschr. d. Chemie. 18. 1. (1925). 29) Zmazynski. Ber. 59. 710. (1926). 30) Moureu. C. R. 150. 225. (1910); 170. 1025. (1920); Bull. 27. 458. (1920). 31) Linnemann. Lieb. Ann. 120. 36. (1861); Schneider. Journ. prakt. Ch. 32. 187. (1885); Söderbäck. Lieb. Ann. 419. 217. (1919). 32) Desgrez. C. R. 152. 1707. (1911). 33) Buff. Lieb. Ann. 100. 229. (1856); Jahr. 1855. 609. 34) Hägelberg. Ber. 23. 1083. (1890). 35) Nef. Lieb. Ann. 270. 274. (1892). 36) Freund, König. Ber. 26. 2870. (1893). 37) Bly, Perkins, Lewis. Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 2896. (1922). 38) Noin, Tchéngh-Daichang. C. R. 187. 126. (1928). 39) Coates, Hinkel, Angel. Journ. Chem. Soc. 1928. 540; Slotia, Jacobi. Journ. prakt. Chem. 120. 249. (1929). 40) Bedel. Bull. 35. 339. (1924). 41) Gryszkiewicz-Tróchimowski. Roczniki Chemji. 8. 165. (1928). 42) Dodoñow. Ber. 59. 2208. (1926). 43) Hölzl. Monatsh. f. Ch. 48. 689. (1927); 51. 1. (1929). 44) Gilman, Heckert. Bull. 43. 224. (1928). 45) Forst. Arch. exp. Path. Pharmac. 128. 1. (1928). 46) Фришман, Ж. Р. X. О. 52. 227. (1920). 47) Ott. Ber. 52. 656. (1919); Ott, Ohse. Ber. 54. 179. (1921). 48) Ott, Löpman. Ber. 55. 1255. (1922); Diels, Gärtner, Kaack. Ber. 55. 3439. (1922); Ott, Finken. Ber. 58. 1703. (1925). 49) Corson, Stoughton. Journ. Amer. Chem. Soc. 50. 2825. (1928). 50) Nef. Lieb. Ann. 287. 265. (1895). 51) Cornwell. Journ. Amer. Chem. Soc. 50. 3311. (1928). 52) Maible, Godon. Bull. (4) 27. 737. (1920); Зимаков. Ж. Р. X. О. 61. 997. (1929). 53) Mignone, Rambeck. C. R. 188. 1298. (1929). 54) Clark, Streight. Transactions Royal. Soc. Canada. (3). 22. 323. (1928). Chargaiff. Journ. Amer. Chem. Soc. 51. 1999 (1929). 55) Hantzsch, Wolvckamp. Lieb. Ann. 331. 269, 289. (1904). 56) Prandtl, Sennewald. Ber. 62. 1754. (1929). 57) Gatterman. Lieb. Ann. 357. 318. (1907). 58) Ziegler. Ber. 54. 110. (1921). 59) Claisen, Matthews. Ber. 16. 308. (1883). Nef. Lieb. Ann. 287. 331. (1895); Gattermann, Schützspahn. Ber. 31. 1770 (1898). Houben. Journ. prakt. Ch. 105. 7. (1922). 60) Лидов. Ж. Р. X. О. 44. 527. (1912). Birekenbach, Linhard. Ber. 62. 2261. (1929).

VI. Шестая группа О. В.

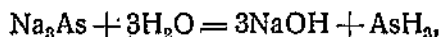
Мышьяковистые соединения.

Все без исключения мышьяковистые соединения, как неорганические, так и органические — токсичны. Соединенные с мышьяком другие атомы и группы оказывают сильное влияние на характер и степень токсичности содержащих мышьяк веществ, то усиливая, то значительно ослабляя ее. Помимо того, чрезвычайно большое влияние на токсичность имеет валентность атома мышьяка. Соединения, содержащие трехвалентный атом мышьяка, как более ненасыщенные, всегда значительно токсичнее соответствующих производных с пятивалентным атомом мышьяка. Разница в токсичности As^{III} и As^V может достигать очень большой величины. Ядовитость некоторых органических соединений, содержащих As^V , при восстановлении их в производные трехвалентного As увеличивается иногда в несколько десятков тысяч раз. Поэтому все мышьяковистые О. В. являются производными трехвалентного мышьяка.

Трехвалентный атом мышьяка, следовательно, хороший пример характернейшего токсифора.

15. Неорганические мышьяковистые соединения.

Простейшим соединением этого типа является мышьяковистый водород AsH_3 . Он получается при действии водорода в момент выделения на самые разнообразные мышьяковистые соединения, что используется при определении мышьяка по Маршу. Наиболее удобно, однако, получать высокопроцентный мышьяковистый водород исходя из соединений мышьяка с металлами — арсенидов, напр. Na_3As , Ca_3As_2 , Zn_3As_2 , $FeAs$, $SnAs_2$ и т. п. Арсениды легко образуются при сплавлении свободного мышьяка или мышьяковистого ангидрида с соответствующими металлами¹; реакция обычно идет чрезвычайно бурно, с большим выделением тепла. Арсениды — твердые вещества темно-серого или черного цвета; чем благороднее соединенный с мышьяком металл, тем более прочен соответствующий арсенид. Производные цинка, железа и олова разлагаются разбавленными кислотами, а арсениды калия, натрия, кальция и магния — даже водой, с выделением мышьяковистого водорода. В случае, например, натрий-арсенида, основная реакция идет по уравнению:



но усложняется различными побочными процессами.

Мышьяковистый водород² — бесцветный горючий газ; темп. пл. — $113^{\circ},5$; темп. кип. — 55° . Мало растворим в воде (лишь 50 куб. см AsH_3 в литре воды при 0°), спирте и эфире; лучше — в жирах и тер-

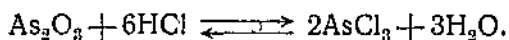
пенах. Запах чистого вещества очень слабый, своеобразный; неочищенный продукт пахнет чесноком. Мышьяковистый водород — соединение эндотермическое и легко распадается с образованием водорода и мышьяка. Это разложение обычно идет довольно медленно, но иногда протекает со скоростью взрыва; оно происходит и при повышении температуры, и при действии электрических разрядов, и даже при обычной температуре — при простом соприкосновении AsH_3 с пористым или имеющими большую поверхность телами, напр., ватой. Вследствие такой непрочности, мышьяковистый водород является сильным восстановителем и выделяет золото и серебро из их солей; он энергично реагирует также с галоидами, серой и фосфором. При действии на соли некоторых металлов он может снова образовать арсениды этих металлов ³.

Мышьяковистый водород весьма токсичен и послужил причиной смерти ряда химиков-исследователей. При работе с ним весьма полезно присоединять к прибору склянку Тищенко с раствором медного купороса, который нацело поглощает AsH_3 . Непосредственное применение мышьяковистого водорода для боевых целей едва ли осуществимо, вследствие его малой прочности.

Кроме газообразного мышьяковистого водорода, известны еще твердый водородистый мышьяк H_2As_2 , вероятно, полимеризованный, и, также твердый, As_4H_2 .

Кислородные соединения мышьяка также весьма токсичны. Производные пятивалентного мышьяка — ангидрид мышьяковой кислоты As_2O_5 и сама мышьяковая кислота H_3AsO_4 — сильно уступают по токсичности мышьяковистому ангидриду As_2O_3 , содержащему трехвалентный атом мышьяка. Мышьяковистая кислота H_3AsO_3 в свободном состоянии неизвестна, существует лишь в водных растворах в ничтожных концентрациях и при выделении ее из солей сейчас же теряет воду, образуя почти нерастворимый в воде ангидрид, As_2O_3 . Ее соли, наоборот, весьма прочны и также весьма ядовиты. Строение мышьяковистой кислоты и ее солей еще не вполне ясно (см. следующую главу). Токсичность этих соединений проявляется лишь при введении их в кровь или пищеварительный канал.

Хлорангидрид мышьяковой кислоты AsCl_5 — чрезвычайно мало устойчив. Единственное устойчивое при обычных условиях соединение мышьяка с хлором — хлористый мышьяк, AsCl_3 , можно рассматривать, как полный хлорангидрид неустойчивой мышьяковистой кислоты, $\text{As}(\text{OH})_3$, в ангидрид которой он и переходит при гидролизе, с отщеплением воды. Наиболее удобный способ получения хлористого мышьяка основан на следующей обратимой реакции:



Прибавлением большого избытка серной кислоты, связывающей воду, удаётся почти полностью исключить гидролиз продукта реакции и превратить мышьяковистый ангидрид в хлористый мышьяк почти количественно. Другие способы получения хлористого мышьяка заключаются в действии на мышьяковистый ангидрид хлористой серы или фосгена ^{4, 5, 6} или в непосредственном соединении металлического мышьяка с хлором; можно также получать хлористый мышьяк, перегоняя мышьяковистый ангидрид с серной кислотой и хлористым натрием ⁸. Все эти способы гораздо менее удобны в лабораторных условиях.

При прибавлении к хлористому мышьяку небольшого количества воды происходит частичное взаимное растворение и образование двух несмешивающихся слоев. Большой избыток воды быстро гидролизует AsCl_3 . Приведенное выше уравнение выражает лишь конечный результат гидролиза AsCl_3 ; в действительности атомы хлора отщепляются последовательно и первоначально образуются твердые оксихлориды, например, $\text{AsCl}(\text{OH})_2$ или AsClO , которые лишь при дальнейшем действии воды переходят в мышьяковистый ангидрид.

Хлористый мышьяк сильно действует на кожу, вызывая как местный некротический процесс, так и общее отравление организма. Вдыхание паров AsCl_3 также может вызвать отравление. Однако, легкость гидролиза и малая растворимость образующегося As_2O_3 делают хлористый мышьяк непригодным для применения в качестве О. В. Он применялся в качестве примеси к другим О. В.; является исходным материалом для получения люизита; пригоден также для получения ароматических и гетероциклических галоидных арсинов.

Подобно AsCl_3 , и трехфтористый мышьяк AsF_3 ($d = 2,73$, темп. пл. $-38,5$, темп. кип. 63°) — сильно действует на кожу, но еще более легко гидролизуется. Из других соединений мышьяка с галоидами следует отметить трехбромистый мышьяк AsBr_3 (темп. пл. 35° , темп. кип. 220°) и треоидистый мышьяк AsI_3 (темп. пл. 146°). Их токсические средства мало изучены.

При действии сухого газообразного аммиака хлористый мышьяк образует твердые продукты — амид $\text{As}(\text{NH}_2)_3$ и имид $\text{As}_2(\text{NH})_3$ мышьяковистой кислоты ⁷.

Получение треххлористого мышьяка.



Материалы: 25 г мышьяковистого ангидрида,
80 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1,19),
110 " " серной " (" " 1,84),

Прибор: колба на 250—300 куб. см.

Растворяют мышьяковистый ангидрид в соляной кислоте при нагревании, раствор охлаждают и, при взбалтывании и охлаждении, прибавляют к нему 110 куб. см серной кислоты. Смесь разогревается и на дне колбы выделяется тяжелое масло. После охлаждения смеси и получасового стояния — масло отделяют и перегоняют при обыкновенном давлении. Выход ок. 90% теории.

Бесцветная жидкость. Темп. кип. 130° , 5. Темп. пл. -18° . $d_{4}^{15} = 2,177$. На воздухе дымит. Растворим в органических растворителях; водой разлагается.

ЛИТЕРАТУРА:

1) Saunders. Chemical News. 79. 56 (1899); Reckleben, Scheiber. Zeitschr. anorgan. Ch. 70. 255 (1911); Janowsky. Ber. 6. 216 (1873); Thoms, Hess. Ber. Deutsch. Pharmaz. Ges. 30. 483 (1921). 2) Oddo. Z. 1916. II. 372. 3) Bruckl. Z. 1924. I. 473. Zeitschr. f. anorg. Ch. 181. 236 (1924); 4) Milligan, Haude, Boyd. Ind. Engin. Chemistry. 12. 221 (1920). 5) Wöhler. Lieb. Ann. 78. 374 (1848). 6) Smith. Ind. Engin. Chem. 11. 109 (1919). 7) Hugot. C. R. 139. 54. (1904). 8) Dafert. Monatsh. f. Chem. 40. 313. (1919); Oddo, Giachery. Gazz. chim. italiana. 53. 56. (1923)

16. Органические мышьяковистые соединения жирного ряда.

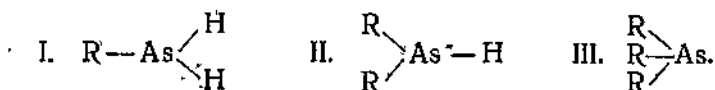
Органические соединения мышьяка резко различаются по своим свойствам в зависимости от того, какое число углеводородных радикалов непосредственно связано с атомом As. Если атом мышьяка (безразлично — трех- или пятивалентный) связан с радикалами лишь одной своей валентностью — соединения называют первичным; если двумя, — вторичным и т. п. Наибольшее значение имеют первичные, вторичные и, отчасти, третичные мышьяковистые соединения. Четвертичные соединения, общей формулы R_4AsX , и по способам получения, и по свойствам аналогичны солям четырехзамещенного аммония R_4NX и по аналогии с ними называются производными арсония; они легко получаются, но не представляют интереса для химии О. В. Наконец, из теоретически возможных веществ с пятью радикалами при атоме мышьяка — известен лишь один весьма непрочный пентаметиларсин $^1 (CH_3)_5As$. Попытки получить его гомологи пока не увенчались успехом 21 .

В качестве О. В. применяются исключительно первичные и вторичные производные трехвалентного мышьяка.

Арсины.

Органические производные мышьяковистого водорода, содержащие лишь As, C и H, носят общее название арсинов. В соответствии

с изложенным выше — различают первичные (I), вторичные (II) и третичные (III) арсины:



Из вторичных As-соединений вещества, содержащие группу $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ — называются какодиловыми производными; сама же эта атомная группировка получила название „какодил“ (по-гречески — плохопахнущий. Подробнее о какодиловых соединениях см. соответствующую главу).

Первичные и вторичные арсины жирного ряда получают обычно при энергичном восстановлении соответствующих кислородных или галоидных соединений посредством водорода *in statu nascendi*. Для синтеза третичных арсинов применяются другие методы¹⁹, например, действие соответствующих магниевых или цинкорганических соединений на AsCl_3 или As_2O_3 .

Арсины представляют собой жидкости (метиларсин, CH_3AsH_2 , — газ, темп. кип. $+2^\circ$) с неприятным запахом. В отличие от своих азотистых аналогов — аминов, арсины имеют лишь весьма слабые основные свойства. Они чрезвычайно легко окисляются (многие — даже кислородом воздуха, нередко воспламеняясь при этом) и образуют соответствующие окиси и кислоты.

Подобно аминам, арсины легко вступают в различные реакции конденсации, например, с альдегидами и т. п.

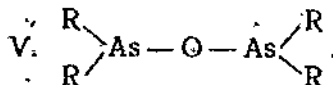
Арсины образуют соли с кислотами, а также т. н. „двойные соединения“ с солями серебра, золота, ртути, меди, платины и палладия.

Первичные арсины весьма токсичны и напоминают по ядовитости мышьяковистый водород; вторичные, а, в особенности, третичные — значительно менее ядовиты. Вследствие чрезвычайно легкой изменяемости и перехода при окислении в производные пятивалентного мышьяка, арсины не применяются в качестве О. В.

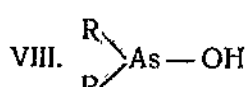
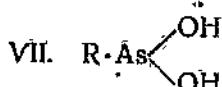
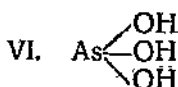
К арсинам примыкают вещества, содержащие в молекуле несколько атомов мышьяка — ди-, три- и поли-арсины. В подобных соединениях атомы мышьяка расположены или в виде открытой цепи^{3, 17}, или образуют циклы. Из циклических полиарсинов описаны: пентаметил-пентарсин^{2, 4, 12}, пентапропил-пентарсин¹¹, и трифенил-триарсин¹³. Два первые из перечисленных циклических полиарсинов содержат пятичленные циклы, а последний — трехчленный цикл из атомов мышьяка. Эти соединения сравнительно мало прочны.

Окиси арсинов.

Наиболее устойчивыми производными трехвалентного мышьяка являются окиси первичных арсинов (IV) и окиси вторичных арсинов (V).



Окиси арсинов являются полными органическими аналогами мышьяковистого ангидрида As_2O_3 , т. е. ангидридами соответствующих алкил-мышьяковистых кислот (VII) и (VIII):



Эти последние („гидраты окисей“) — подобно самой мышьяковистой кислоте (VI) — существуют лишь в виде слабых растворов и при выделении в свободном состоянии тотчас же отщепляют воду, образуя свои ангидриды.

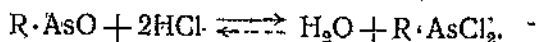
Большинство других производных трехвалентного мышьяка легко переходит в окиси арсинов. Последние образуются, например, при окислении арсинов, а также при гидролизе галоидных арсинов или циан-арсинов. Окиси легко получать также восстановлением соответствующих алкил-мышьяковых кислот.

Окиси арсинов представляют собою маслянистые жидкости или кристаллические вещества с слабым неприятным запахом, малорастворимые в воде, но легко растворимые в спирте и эфире. Они легко окисляются, образуя алкил-мышьяковые кислоты. Окиси арсинов весьма токсичны, обладают раздражающими свойствами и сильно действуют на кожу и через кожу, вызывая общее отравление организма.

Известны также сернистые аналоги окисей — арсин-сульфиды. Они легко получают при действии сероводорода на окиси арсинов или галоидные арсины и представляют собой густые жидкости с неприятным запахом, плохо поддающиеся очистке. Арсин-сульфиды обычно токсичнее окисей, но не обладают раздражающими свойствами.

Галоидные арсины.

Если окиси арсинов можно рассматривать, как ангидриды алкил-мышьяковистых кислот, то галоидные арсины $RAsX_2$ и R_3AsX (где $X = \text{атом Cl, Br или J}$) являются галоидангидридами этих кислот подобно тому, как $AsCl_3$ есть хлорангидрид самой мышьяковистой кислоты. Действительно, галоидные арсины легко образуются при воздействии на окиси арсинов галоидными соединениями фосфора, а также и просто галоидоводородными кислотами; например:



Как и в случае получения хлористого мышьяка, реакция гидролиза галоидного арсина обратима и наступает известное равновесие.

Удобным методом получения галоидных арсинов является также действие треххлористого фосфора на алкил-мышьяковые кислоты. Атом фосфора при этом окисляется при одновременном восстановлении мышьяка.

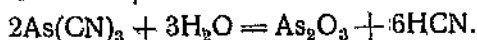
Хлористые, бромистые и иодистые алкил-арсины и диалкиларсины представляют собой жидкости (некоторые иод-арсины кристаллически) с своеобразным запахом. Большинство этих соединений легко летучи; все они имеют более низкую температуру кипения, чем соответствующие окиси. Пары их чрезвычайно сильно раздражают слизистые оболочки дыхательных путей. Низшие члены гомологического ряда алкил-дихлорарсинов заметно растворимы в воде. Избыток воды гидролизует галоидные арсины, образуя окиси.

Галоидные арсины, весьма токсичны и, подобно своим окисям, обладают обще-ядовитым действием на организм. Вследствие большой токсичности и относительной летучести, галоидные арсины являются в высшей степени ценными О. В. Легкость их гидролиза не является препятствием к применению их, так как продукты гидролиза — окиси арсинов — также весьма токсичны.

При действии сухого аммиака галоидные арсины количественно отщепляют галоид¹⁸. Первичные галоидные арсины переходят при этом в полимерные ими́ды $(R \cdot As \cdot NH)_x$, вторичные же арсины образуют мономерные амиды $R_2As \cdot NH_2$. Ими́ды и амиды арсинов обладают очень сильными раздражающими свойствами и быстро гидролизуются при действии воды.

Циан-арсины.

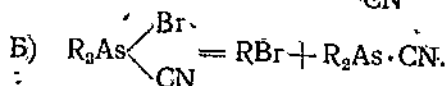
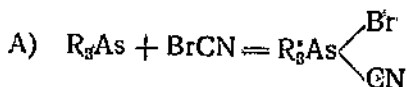
Весьма большой интерес представляют циан-арсины, содержащие циан-группы при атоме мышьяка. Простейшее вещество этого рода, именно трицианистый мышьяк⁶, $As(CN)_3$, образуется при нагревании в запаянной трубке смеси металлического As, иодистого циана и сероуглерода. Это — аморфный бурый порошок, легко разлагающийся водой по уравнению:



Вторичные циан-арсины $R_2As \cdot CN$ легко получают действием цианистых солей на соответствующие хлор-арсины или действием синильной кислоты на окиси арсинов.

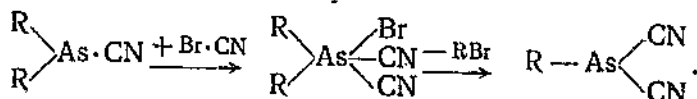
Очень изящный метод получения цианидов вторичных арсинов разработан Штейнкоффом^{3, 10, 15}. Он заключается в присоединении

ж третичному арсину, бромистого циана в абсолютно сухой среде. Полученный бром-цианид при нагревании отщепляет один из радикалов, соединяющийся с бромом, и дает вторичный цианид. Реакции идут по схемам:



Эта реакция приложима как к жирным, так и к жирно-ароматическим (но не чисто-ароматическим) арсидам.

При помощи этой же реакции в самое последнее время синтезированы и первичные алкил-дицианарсины $R \cdot As(CN)_2$. Получение их обычными методами не удавалось. Метод Штейнкофа и здесь оказался применимым⁹. Исходным продуктом служит вторичный цианарсин, при чем реакция идет по схеме:



Полученный таким путем метил-дицианарсин $CH_3As(CN)_2$ (темпл. $115,5^\circ$ — $116,5^\circ$) весьма непрочен, разлагается уже при 118° и чрезвычайно чувствителен к влажности, распадаясь с образованием HCN и CH_3AsO .

Цианистые As-соединения жирного ряда чрезвычайно токсичны, но почти не имеют кожного действия. Из них лишь цианистый кокадил, наиболее прочный, имеет значение, как О. В.

Токсичность цианарсинов обусловлена, несомненно, не только легкостью их гидролиза с образованием синильной кислоты, но и действием на организм всей молекулы цианарсина в целом, т. е. влиянием ненасыщенной CN -группы, которая здесь является ясным аутокотоксом. В ряде случаев гидролиз цианарсинов происходит лишь по тройной связи между C и N и циангруппа не отщепляется от атома мышьяка.

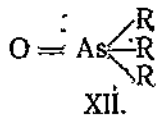
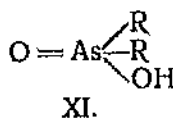
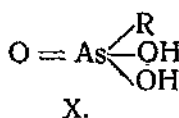
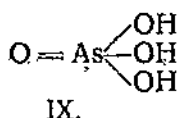
Родан-арсины.

Аналогично цианистым солям и роданистые соли вступают в реакции обмена с вторичными галогидными арсидами (в ацетонном растворе), образуя диалкил-родан-арсины $R_2As \cdot SCN$. Роданистый мышьяк $As(SCN)_3$ также известен¹⁰. Первичные диородан-мышьяковистые соединения еще не получены.

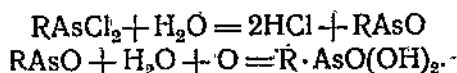
Родан-арсины уступают цианидам по токсичности, но обладают сильным кожным действием.

Алкил-мышьяковые кислоты.

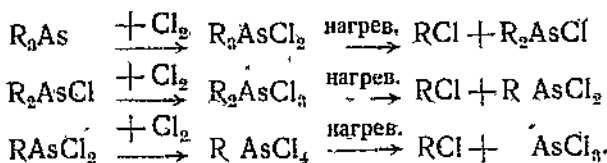
Из производных пентавалентного мышьяка наибольшее значение имеют органические аналоги мышьяковой кислоты. Подобно мышьяковистой кислоте (см. выше) и мышьяковая кислота (IX) при последовательном замещении гидроксильных алкильными группами дает первичные алкил-мышьяковые кислоты (X), вторичные алкил-мышьяковые кислоты (XI) и, наконец, окиси третичных арсинов (XII):



Производные мышьяковой кислоты*), как и сама мышьяковая кислота, в противоположность мышьяковистой кислоте, весьма прочно удерживают гидроксильные и лишь при сильном нагревании отщепляют воду, образуя ангидриды. Они получаются из любого органического соединения с трехвалентным атомом мышьяка — из арсинов, окисей, галоидных и циан-арсинов, — при их окислении. Окисление удобнее всего производить посредством перекиси водорода, так как в этом случае, кроме желаемой кислоты, образуется лишь вода, не загрязняющая продукта, поскольку окисление обычно ведется в водной среде. При окислении галоидных арсинов и циан-арсинов, одновременно идет их гидролиз в соответствии с уравнениями:



Первичные и вторичные галоидные арсины, а также третичные арсины, в отсутствии воды и при низкой температуре присоединяют свободные галоиды (особенно легко хлор) на четвертую и пятую валентности атома As. Образуются соответственно: тетрахлориды $\text{R} \cdot \text{AsCl}_4$, трихлориды $\text{R}_2 \cdot \text{AsCl}_3$ и дихлориды $\text{R}_3 \cdot \text{AsCl}_2$. Эти соединения при нагревании распадаются, отщепляя галоидный алкил, что дает возможность легко переходить от третичных соединений к вторичным и, далее, к первичным^{8, 9, 14, 15}; реакции идут по схемам:



*) В англо-американской литературе первичные кислоты (X) называются „арсоновыми“ — arsonic acids, а вторичные (XI) — „арсиновыми“ — arsinic acids.

При действии воды все эти продукты присоединения галоидов легко гидролизуются, образуя алкил-мышьяковые кислоты.

Производные мышьяковой кислоты являются наиболее доступными из органических мышьяковистых соединений. Они легко образуются из неорганических соединений мышьяка. Для синтеза соединений жирного ряда часто применяется „реакция Мейера“, а для синтеза ароматических мышьяковистых соединений—„реакция Барта“ (см. главы 17 и 20). Обе упомянутые реакции осуществляются в заводском масштабе; посредством их с легкостью достигается переход от первичных мышьяковистых соединений к вторичным и далее к третичным.

Почти все производные мышьяковой кислоты кристаллически. Низшие члены ряда первичных алкил-мышьяковых кислот легко растворимы в воде. Растворимость их уменьшается при увеличении молекулярного веса, а также при накоплении алкильных групп. Первичные кислоты—двухосновны, вторичные—одноосновны; те и другие образуют ряд солей. Вторичные кислоты слабее первичных и имеют амфотерный характер, образуя не только соли с основаниями, но и солеобразные соединения с кислотами, например, хлоргидраты $R_2AsOON \cdot HCl$ и нитраты $R_2AsOON \cdot HNO_3$. Окиси третичных арсинов уже совершенно не имеют кислотных свойств, а лишь слабые основные и также образуют соединения с кислотами.

Все эти вещества чрезвычайно прочны по отношению к окислителям, но легко восстанавливаются, например, посредством сернистого газа в кислой среде, образуя производные трехвалентного мышьяка.

Первичные и вторичные алкил-мышьяковые кислоты лишены запаха; данные о том, что исключение составляет метил-этилмышьяковая кислота $(CH_3)(C_2H_5)AsOON$ (тем. пл. $120^\circ - 121^\circ$), сильный, неприятный запах которой вызывает даже головную боль, оказались ошибочными—и эта кислота в чистом виде, совершенно не пахнет. Наоборот, окиси третичных арсинов обладают неприятным запахом. Токсичность всех подобных веществ, вследствие насыщенности атома мышьяка, сравнительно незначительна.

Введение в мышьяковистые соединения непредельных углеродистых радикалов с двойной или тройной связью, как обычно, сильно отражается на токсичности, повышая ее (см. главу „Непредельные мышьяковистые соединения“).

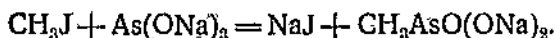
Известны также аналоги галоидных арсинов, окисей их и цианарсинов, содержащие вместо трехвалентного атома мышьяка — атом сурьмы. Эти первичные, вторичные и третичные стибины, мало прочны и чрезвычайно легко окисляются²⁰. Их токсические свойства еще недостаточно изучены.

ЛИТЕРАТУРА.

1) Cahours, Lieb. Ann. 122, 337. (1862); 2) Auger, C. R. 188, 1705. (1904); Steinkopf, Ber. 59, 1463. (1926); 3) Steinkopf, Ber. 55, 2597. (1922); 59, 1453. (1926); 4) Valeur, Gailliot, C. R. 185, 956. (1927); 5) Guenez, Ber. 25, Ref. 561. (1892); C. R. 114, 1186. (1892); 6) Gryszkiewicz-Trochimowski, Bull. 41, 1323. (1927); 7) Guerbet, C. R. 182, 638. (1926); 8) Baeyer, Lieb. Ann. 107, 261. (1858); 9) Valeur, Gailliot, C. R. 184, 1559. (1927); 10) Steinkopf, Ber. 54, 841, 848, 1437, 2791, 2802. (1921); 11) Steinkopf, Dudek, Ber. 61, 1906. (1928); 12) Palmer, Scott, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 536. (1928); 13) Steinkopf, Smie, Ber. 59, 1462. (1926); 14) Roberts, Turner, Bury, Journ. Chem. Soc. 1926, 1443; 15) Steinkopf, Dudek, Schmidt, Ber. 61, 1911. (1928); 16) Miquel, Ann. Chim. (5) 11, 351 (1876); 17) Palmer, Edgee, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 998. (1927). 18) Ипатьев, Разуваев, Стромский, Ж. Р. Х. О. 61, 3. (1929); Ber. 62, 598. (1929). 19) Gryszkiewicz-Trochimowski, Roczniki Chemji. 6, 794. (1926); 8, 250 (1928); Steinkopf, Müller, Ber. 54, 841. (1921). 20) Morgan, Proceed. Roy. Soc. Serie A. 110, 523, 534; (1926). 21) Friedrich, Marvel, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 376. (1930). 22) Wigren, Journ. prakt. Ch. 126, 223, (1930).

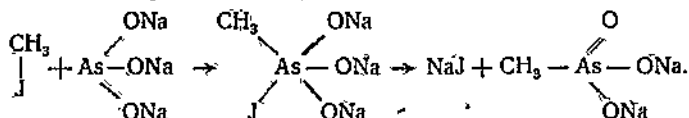
17. Первичные мышьяковистые соединения жирного ряда.

Наиболее удобным методом для алкилирования мышьяка является, так называемая, реакция Мейера². Реакция эта заключается в действии галоидного алкила на раствор мышьяковистокислой соли, при чем атом мышьяка переходит из трехвалентного состояния в пятивалентное, и образуется соль алкил-мышьяковой кислоты. Так, например, при действии иодистого метила на мышьяковистокислый натрий образуется иодистый натрий и натриевая соль метилмышьяковой кислоты по уравнению:



Механизм реакции алкилирования мышьяковистой кислоты еще нельзя считать вполне установленным.

Если допустить, что всякой реакции обмена предшествует соединение реагирующих веществ, то течение реакции Мейера можно выразить следующей схемой:



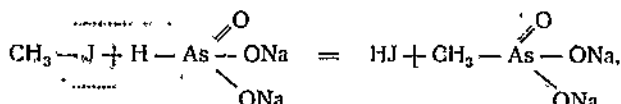
Эта схема справедлива лишь в том случае, если принять для мышьяковистой кислоты и ее солей обычную структуру (с трехвалентным As) и считать ее трехосновной. Подобная точка зрения, однако, в последнее время оспаривается. При определении основности мышьяковистой кислоты в растворах посредством титрования щелочью, с одновременным измерением электропроводности — перегиб кривой получается лишь в одном ее месте, соответствующем образованию моно-металлической соли¹³. Основываясь на этом, мышьяковистой кислоте пришлось бы приписать формулу HAsO_2 или же $\text{HAsO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соли, соответствующие этой одноосновной „мета-мышьяковистой“ кислоте, известны, но известны также и соли, соответствующие двухосновной форме кислоты, например, Na_2HAsO_3 , которые выкристаллизовываются из растворов даже при некотором избытке щелочи. Выделить трех-металлические соли щелочных металлов

не удалось¹⁴; описана лишь серебряная соль Ag_3AsO_3 . Все эти данные говорят за то, что атомы водорода в мышьяковистой кислоте имеют различный характер.

В случае ближайшего аналога H_3AsO_3 — фосфористой кислоты, H_3PO_3 , также образующей, главным образом, двуметаллические соли, доказано¹⁵, что она, хотя и существует в виде нормальной трехгидроксильной формы, но довольно быстро переходит в двухосновную форму с пятивалентным атомом фосфора (I):

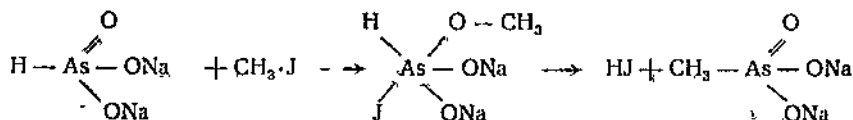


Возможно, что и мышьяковистая кислота, образуя двуметаллические соли, имеет аналогичное строение (II). В этом случае механизм реакции Мейера можно представить, как обменное разложение, следующим уравнением:



Щелочная среда реакции особенно благоприятствует отщеплению иодистого водорода, связывая его.

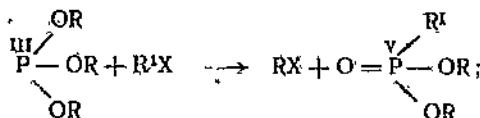
Допуская, однако, и здесь промежуточное образование продукта соединения обоих реагирующих веществ, т.е. галоидного алкила и мышьяковистокислого натрия, получаем следующую схему, аналогичную приведенной выше:



Легко видеть, что образование метил-мышьяковокислого натрия должно сопровождаться по этой схеме предварительной перегруппировкой первоначального продукта присоединения:



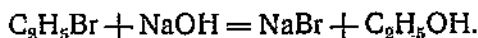
Известную аналогию с реакцией Мейера представляет изученное А. Е. Арбузовым действие галоидных алкидов на эфиры фосфористой кислоты, протекающее по схеме:



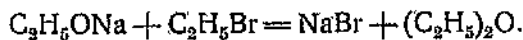
Эта реакция изомеризации фосфористых соединений в фосфорные протекает обычно весьма легко и по своему механизму, повидимому, соответствует первой из приведенных схем реакции Мейера, которая и представляется нам наиболее вероятной, так как изомеризация мышьяковистой кислоты в двухгидроксильную форму (II, см. выше) является, почти несомненно, реакцией обратимой. Следовательно в растворе всегда будет находиться некоторое количество молекул нормальной $\text{As}(\text{OH})_3$, в состоянии к реакциям присоединения трехвалентным атомом мышьяка.

Реакция Мейера дает наилучшие выходы, если в качестве галоидозамещенного брать иодюр, из солей же мышьяковистой кислоты применять калийную^{5, 3, 18}. Но дальнейшими исследованиями⁷ установлено, что, изменяя условия реакции — давление, температуру, растворитель, — можно употреблять также бромистые и даже хлористые алкилы, получая удовлетворительные выходы. Технически это имеет большое значение, вследствие большей дешевизны брома, а особенно хлора, по сравнению с иодом. Во время мировой войны, в Германии этил-мышьяковая кислота, нужная для получения этил-дихлор-арсина, получалась этилированием при помощи хлористого этила, при чем, в виду летучести этого галоидного алкила, реакция велась в автоклаве.

При повышении температуры, кроме реакции алкилирования, идут еще следующие побочные реакции. В щелочной среде, при нагревании галоидный алкил частично гидролизуется, давая спирт:



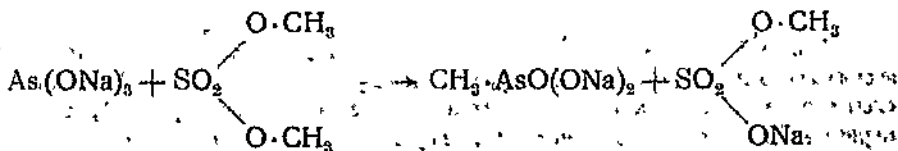
Кроме того, часть этого спирта, образуя в сильно щелочной среде немного алкоголята, реагирует с галоидным алкилом, давая простой эфир:



При недостатке щелочи побочные реакции идут слабо; в этом случае, однако, есть опасность, что накапливающаяся галоидоводородная кислота сделает реакцию смеси кислой; что весьма нежелательно, так как тем самым мышьяковистая кислота выделится из своей соли в свободном виде. В виду всего вышесказанного, при реакции Мейера приходится брать избыток галоидного алкила и избыток щелочи.

Во избежание необходимости сильного нагревания и применения механического перемешивания — часто удобно вести реакцию в водно-спиртовой среде, чтобы галоидный алкил мог сразу перейти в раствор^{3, 9}.

Вместо галоидных алкилов, для алкилирования мышьяковистой кислоты можно применять также соответствующие диалкил-сульфаты. При этом, кроме алкил-мышьяковой кислоты, получается соль алкилсерной кислоты. Например, в случае метилирования посредством диметил-сульфата⁶ реакция идет по уравнению:

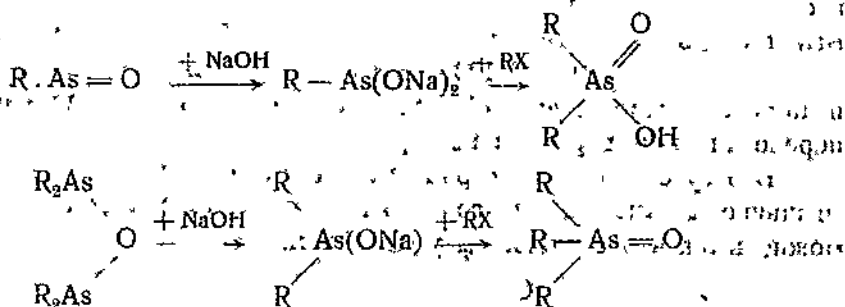


В реакцию входит обыкновенно только одна алкильная группа сульфата.

Применимость реакции Мейера.

Вводя в реакцию Мейера не галоидные алкилы, а галоидопроизводные с замещающими группами в радикале, можно легко получать разнообразнейшие замещенные алкил-мышьяковые кислоты с гидроксисилами, карбоксисилами и т. п. при углероде радикала¹⁶: например, исходя из хлоруксусной кислоты $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ — перейти к „арсоукусусной“ кислоте¹⁷ $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$, а исходя из этиленхлоргидрина — к β -оксиэтилмышьяковой кислоте^{20, 21, 22}, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ (см. ниже). Из соединений этого типа интересны δ -хлорэтилмышьяковая кислота $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{AsO}(\text{OH})_2$ (темп. пл. 133°) и γ -хлор-пропилмышьяковая кислота $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{AsO}(\text{OH})_2$ (темп. пл. $146 - 148^\circ$). Присутствие подвижного атома хлора в радикалах этих кислот позволило ввести их в ряд реакций конденсации с различными аминами²³.

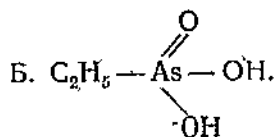
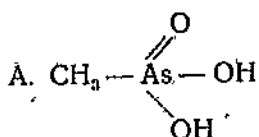
Окиси первичных и вторичных арсинов также могут быть введены в реакцию Мейера. Очевидно, в щелочном растворе эти окиси образуют непрочные соли алкил-мышьяковистых кислот, которые затем входят в реакцию с галоидными алкилами по приведенной выше схеме. Таким путем от окисей первичных арсинов легко перейти к вторичным алкил-мышьяковым кислотам, а от окисей вторичных арсинов к окисям третичных арсинов:



Этот метод получения вторичных и третичных мышьяковистых соединений жирного ряда весьма прост и удобен¹.

Свойства алкил-мышьяковых кислот.

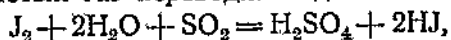
Свободные алкил-мышьяковые кислоты получают из своих солей разложением их минеральной кислотой и последующим извлечением горячим спиртом^{5, 8}. Это — кристаллические вещества, легко растворимые в воде и спирте, но не растворимые в эфире. Таковы, например, метилмышьяковая кислота (А, темп. пл. 161°), этилмышьяковая кислота (Б, темп. пл. 99°);



Некоторые их соли находят применение в медицине, например, „арреналь“, $\text{CH}_3 \cdot \text{AsO}(\text{ONa})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; „монарсон“ $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{AsO}(\text{ONa})_2$, а в последнее время — также соли висмута.

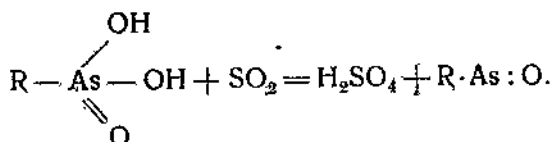
Как было указано в общей части, в качестве О. В. употребляются только соединения трехвалентного мышьяка. Для получения их из алкил-мышьяковых кислот, последние необходимо подвергнуть процессу восстановления. Обычно это достигается действием сернистого газа или иодистого водорода в кислой среде. Для этого нет необходимости выделять соответствующую кислоту в чистом виде; достаточно подкислить щелочной раствор ее соли и пропускать в него ток сернистого газа при нагревании⁹.

Если алкил-мышьяковая кислота получалась при введении в реакцию Мейера не иодистого алкила, а хлористого или бромистого, то при восстановлении прибавляется небольшое количество иодистого калия или натрия; в кислой среде из иодистой соли получается свободная иодистоводородная кислота, которая, как весьма сильный восстановитель, действует на алкил-мышьяковую кислоту, восстанавливая ее в окись алкил-арсина, а сама окисляется до свободного иода. Вводимый в смесь сернистый газ переводит иод снова в иодистый водород:



и процесс возобновляется⁴. Таким образом, иод служит здесь лишь переносчиком водорода и все время регенерируется.

В отсутствии иода сернистый газ тоже восстанавливает алкил-мышьяковые кислоты, но гораздо медленнее. Реакцию восстановления можно выразить следующим уравнением:



Окиси арсинов.

Окиси алкил-арсинов представляют собой густые масла с характерным запахом, очень мало летучие и легко окисляющиеся снова в алкил-мышьяковые кислоты^{1, 10}. Окись метил-арсина, $\text{CH}_3 \cdot \text{As} = \text{O}$, кристаллична, темп. пл. 95° .

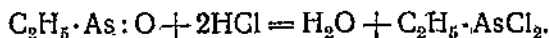
Окиси лишены кислотных свойств и не образуют ни прочных металлических солей, ни эфиров (в отличие от соответствующих окисей

ароматического ряда); в воде они растворимы слабо, в органических же растворителях — довольно хорошо. Окиси могут быть получены и из соответствующих двугалоидных арсинов⁸; действием едкой или углекислой щелочи, например:



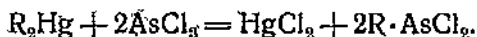
Галоидные арсины.

Наоборот, действием галоидоводородных кислот окиси переводятся в двугалоидные арсины. Так, при действии соляной кислоты на окись этил-арсина образуется этил-дихлор-арсин^{10, 11}.



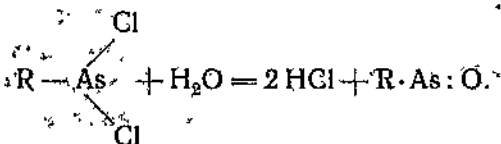
Этой обратимой реакцией и пользуются для технического получения двугалоидных арсинов, применяемых, как ценные О. В. При этом обычно или ведется восстановление сернистым газом алкил-мышьяковой кислоты в растворе, содержащем большой избыток свободной галоидоводородной кислоты⁹, или же раствор насыщается хлористым водородом уже после восстановления алкил-мышьяковой кислоты в окись⁶. Образующийся в этих условиях алкил-двугалоидный арсин выделяется в виде масла и либо прямо отделяется делительной воронкой, либо отгоняется с водяным паром.

Метилдихлорарсин может быть получен также, исходя из какодиловой кислоты или хлористого какодила (см. следующую главу). Кроме того, он и другие первичные галоидные арсины легко образуются при действии диалкилртутных соединений на хлористый мышьяк по уравнению:



Из других соединений этого типа следует отметить метилдиодарсин CH_3AsJ_2 (желтые кристаллы, темп. пл. 25°), этилдибромарсин $C_2H_5AsBr_2$ (жидкость, темп. кип. 192°), этилдиодарсин $C_2H_5AsJ_2$ (жидкость, темп. кип. 122,7° при 11 мм).

Первичные дихлорарсины довольно хорошо растворимы в воде, бром- и иод-производные — хуже. Водные растворы их сполна гидролизуются по уравнению:



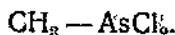
Интересные соединения — этокси-дихлорарсин $C_2H_5 \cdot O \cdot AsCl_2$ (темп. кип. 145°) и ди-этокси-хлорарсин $(C_2H_5 \cdot O)_2 \cdot AsCl$ (темп. кип. 64° при

20 мм) образуются при действии этилата натрия на хлористый мышьяк. Они весьма непрочны и легко разлагаются водой¹⁰.

Из замещенных в радикале предельных галоидных арсинов описаны β-оксиэтилдихлорарсин $\text{HO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{AsCl}_2$ (масло, не поддающееся очистке), его ацетат и β-хлорэтилдихлорарсин, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsCl}_2$ (темп. кип. 93—94° при 14 мм). Эти соединения легко получают, исходя из β-оксиэтилмышьяковой кислоты (см. выше); они обладают всеми свойствами первичных арсинов^{21, 22}, но лишены раздражающего запаха. При действии щелочей они разлагаются, количественно образуя этилен²¹. Это последнее обстоятельство, а также синтез β-хлорэтилдихлорарсина из этилена и хлористого мышьяка — сближают β-замещенные этил-арсины с некоторыми неопределенными арсинами (см. главу 19).

Недавно получен γ-хлорпропилдихлорарсин $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsCl}_2$, также исходя из соответствующей оксиалкилмышьяковой кислоты, синтезированной по реакции Мейера²³. Этот арсин представляет собою жидкость, темп. кип. 120—122° при 16 мм; его токсические свойства не описаны, но, повидимому, сравнительно невысоки.

А) Получение метил-дихлорарсина.



1. Иодистый метил.



Материалы: 100 г иода,

50 г метилового спирта,

10 г красного фосфора.

Прибор: круглодонная колба на 200—300 куб. см с обратным холодильником. Водяная баня.

Помещают в колбу метиловый спирт и иод и понемногу всыпают фосфор, сильно взбалтывая и охлаждая колбу холодной водой. Когда введен весь фосфор, оставляют смесь стоять 1—2 ч. После этого кипятят смесь с обратным холодильником на водяной бане в течение еще 1—2 часов, затем ставят прямой холодильник и отгоняют на водяной бане образовавшийся иодистый метил (конец форштосса холодильника должен быть погружен в холодную воду, налитую в приемник). Тяжелое красное масло промывают слабым раствором щелочи до обесцвечивания, отделяют, сушат и перегоняют. Выход до 85—90% теории.

Бесцветная жидкость с приятным запахом. $d^{18} = 2,293$. Темп. кип. 42°. Нерастворим в воде.

Материалы: 100 г (1,22) Метил-дихлорарсин; 5,53 г (0,02) г

Материалы: 132 г (мышьяковистого ангидрида); 2,5 г (0,01) г

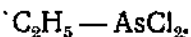
39 г едкого натра,
48 г иодистого метила,
310 куб. см этилового спирта,
400 куб. см соляной кислоты (уд. вес 1,19),
сернистый газ из баллона.

Прибор: колба емкостью на 1 литр с присоединяемым затем холодильником.

Растворяют мышьяковистый ангидрид и едкий натр в 380 куб. см. воды. К полученному раствору прибавляют 310 куб. см спирта и иодистый метил. Гомогенную смесь оставляют на сутки; выделившиеся кристаллы „ареналья“ отсасывают и промывают спиртом (выход около 70% теории). Ареналь смешивают в колбе с 400 куб. см соляной кислоты, прибавляют кристаллик иода и пропускают струю сернистого газа в течение 1—2 часов. Выделившееся масло отделяют; а водный раствор перегоняют, собирая около $\frac{1}{4}$ его по объему. Нижний слой отгона снова отделяют и присоединяют к собранному ранее маслу. Продукт сушат хлористым кальцием и фракционируют, собирая фракцию 128—133°. Выхода переменные.

Бесцветная жидкость с своеобразным запахом; $d_{14}^{20} = 1,847$. Темп. кип. 133° при атмосферном давлении и 37°—при 25 мм. Хорошо растворим в воде. Пары чрезвычайно сильно действуют на слизистые оболочки дыхательных путей. При попадании на кожу вызывает крайне болезненные поражения. Энергично разлагается магнием и цинком в присутствии воды¹⁸, с образованием метиларсина, водорода и полимера $(CH_3As)_x$.

Б) Получение этил-дихлорарсина^{4, 8, 10, 11}.



Наиболее удобный метод лабораторного получения этилдихлорарсина состоит в этилировании мышьяковистой кислоты бромистым этилом; однако, для этого необходим автоклав с мешалкой, далеко не всегда имеющийся в наличии. Поэтому ниже приводится также другой метод, не требующий повышенного давления, но дающий меньшие выходы.

1) Бромистый этил.

Материалы: 250 куб. см винного спирта (можно денатурата),
500 г (280 куб. см) концентр. серной кислоты,
250 г бромистого калия (или 290 г бромистого натрия).

Прибор: 2-литровая колба с отводной трубкой и холодильником. Песчаная баня.

Помещают в колбу серную кислоту и осторожно приливают спирт. Охладив разогревшуюся смесь, прибавляют 180 куб. см воды и всыпают измельченную бромистую соль. Присоединив холодильник, нагревают смесь на песчаной бане. В приемник наливается вода, в которую должен быть погружен конец форштоса холодильника. Перегонку прекращают, когда в приемник перестанут переходить тяжелые мутные капли. Полученный продукт отделяется и может без дальнейшей очистки быть применен для синтеза этилдихлорарсина.

Для очистки, если это требуется, бромистый этил промывают водой, сушат хлористым кальцием и перегоняют.

Бесцветная жидкость $d^{15}_4 = 1,468$. Темп. кип. $38^\circ,4$.

2) Этил-дихлорарсин.

Материалы: 100 г мышьяковистого ангидрида,
200 г едкого натра,
360 г (240 куб. см) бромистого этила,
100—200 г концентр. серной кислоты,
1—1½ литра концентр. соляной кислоты,
сернистый газ из баллона.

Прибор: автоклав, емкостью 1½—2 литра, испытанный на 9—10 атмосфер, с мешалкой.

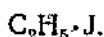
Растворяют мышьяковистый ангидрид и 120 г едкого натра в 900 куб. см воды. Раствор помещают в автоклав, добавляют 80 куб. см бромистого этила, закручивают крышку и, при действующей мешалке, нагревают автоклав до $90—95^\circ$ на кипящей водяной бане или на голом огне (если в автоклаве имеется гильза для термометра). Давление в автоклаве быстро поднимается до 5—8 атмосфер, затем постепенно падает, доходя через 3—4 часа до 1½—2 атмосфер. Тогда автоклав охлаждают водой или снегом и добавляют 80 куб. см бромистого этила и 40 г твердого едкого натра. Снова, закрыв автоклав, продолжают реакцию в тех же условиях. Когда давление вновь упадет, добавляют последние 80 куб. см бромистого этила и 40 г едкого натра и снова нагревают смесь при постоянно действующей мешалке, до прекращения падения давления.

Из реакционной смеси на песчаной бане отгоняют спирт и эфир; отгонку ведут, пока проба отгона при поджигании не перестанет загораться, затем жидкость осторожно нейтрализуют крепкой серной кислотой до посинения бумажки Конго и добавляют к смеси равный объем концентрированной соляной кислоты. Выпавший осадок солей отфильтровывают, добавляют в раствор кристаллик иодистой соли или немного иода и пропускают в раствор быстрый ток сернистого газа. Восстановление продолжается 2—3 часа. Выделившийся

маслянистый слой этил-дихлорарсина отделяют и очищают, как указано ниже. Выход около 75—80% теории.

Или:

1) Иодистый этил.



Материалы: 100 г иода,
50 г этилового спирта,
10 г фосфора.

Прибор: см. „иодистый метил“ (стр. 188).

Все операции совершенно те же самые, с той разницей, что

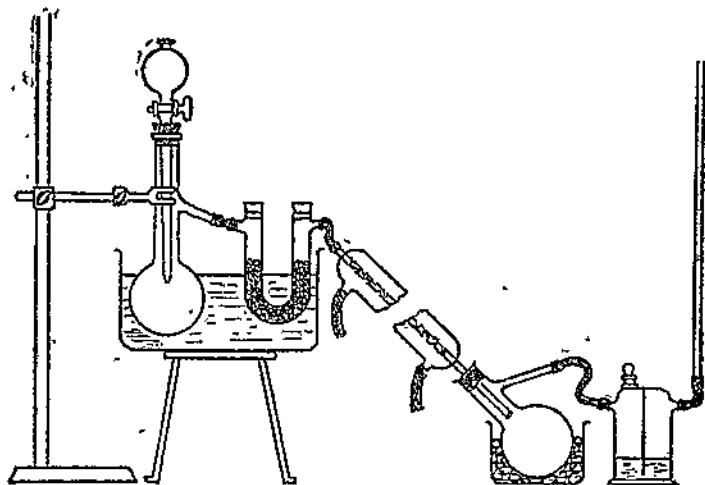


Рис. 9.

отгонку образовавшегося иодистого этила из смеси следует производить не на водяной бане, а осторожно — на голом огне или песчаной бане. Очистка та же; выход — до 85—90% теории.

Бесцветная, приятно пахнущая жидкость. $d^{14}_4 = 1,344$. Темп. кип. $72^\circ - 73^\circ$.

2) Этил-дихлорарсин.

Материалы: 50 г мышьяковистого ангидрида,
60 г едкого натра,
100 г иодистого этила,
40—50 г серной кислоты (уд. в. 1,84),
90 г диметисульфата,
500 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1,19),
сернистый газ из баллона.

Прибор (рис. 10) широкогорлая банка, емкостью 1—2 литра. В горло банки вставлена корковая пробка с двумя отверстиями. Через одно проходит мешалка с ртутным затвором (рис. 11); в другое

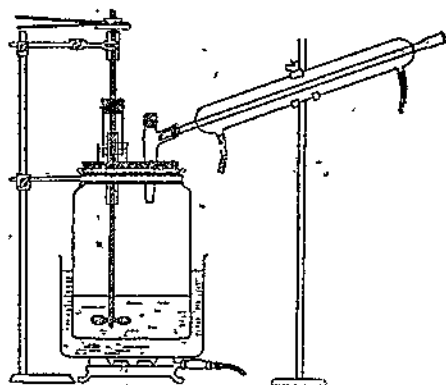


Рис. 10.

вставляют трехколенный форштосс с обратным холодильником. Водяная баня. Литровая круглодонная колба с прямо поставленным холодильником. Двухлитровая колба с трубкой, приводящей газ.

Мышьяковистый ангидрид и едкий натр растворяют в 500 куб. см воды. Раствор помещают в банку, прибавляют иодистый этил и, пустив в ход мешалку, нагревают банку на водяной бане в продолжение 2 часов, постепенно доводя баню до кипения. Затем раствор переливают в круглодонную колбу

и нагревают на соляной бане с прямо поставленным холодильником; при этом отгоняются спирт, эфир и остатки иодистого этила (всего 60 — 70 куб. см.). Остаток осторожно нейтрализуют серной кислотой, прибавляют 90 г диметилсульфата и отгоняют на водяной бане образующийся иодистый метил (см. ниже, NB); затем прибавляют 500 куб. см крепкой соляной кислоты, быстро фильтруют через большой складчатый фильтр и пропускают в раствор довольно быстрый ток сернистого газа. Окрашенный вначале раствор вскоре почти совершенно обесцвечивается. Выделяется слой тяжелого масла, которое отделяют в делительной воронке, сушат хлористым кальцием и перегоняют в вакууме. Выход до 60 — 70% теории.

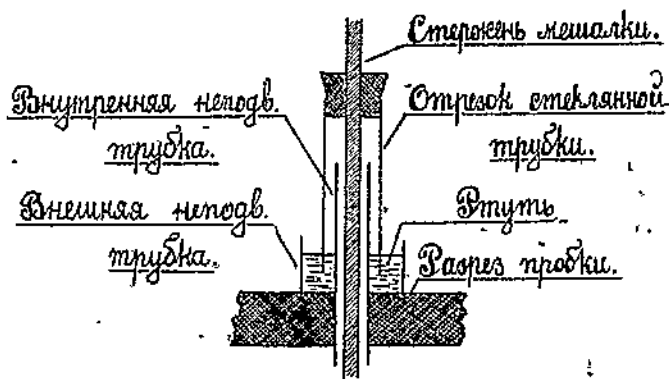
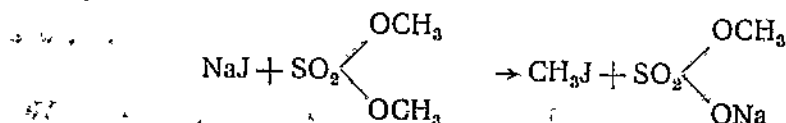


Рис. 11.

Бесцветная жидкость, быстро желтеющая. Температура кипения 153° с небольшим разложением. Темп. кип. при 11 мм. 43,5°;

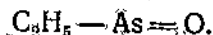
$d^{14} = 1,742$. Довольно хорошо растворим в воде; во всех отношениях смешивается со спиртом, эфиром и бензолом. Пары чрезвычайно сильно действуют на слизистые оболочки и кожу.

ВВ. Так как восстановление этилмышьяковой кислоты и хлорирование образующейся окиси этиларсина идет в кислой среде, то присутствующий там в большом количестве иодистый водород может образовать этилдиодарсин. Для избежания этого перед восстановлением удаляют из смеси иод в виде иодистого метила при помощи диметил-сульфата, пользуясь реакцией, открытой Вейнландом ¹²:



Образующаяся метилосерная кислота совершенно не мешает при дальнейшей обработке смеси.

В) Получение окиси этиларсина II.



Материалы: 25 г этилдихлорарсина,
50 куб. см бензола,
40 г углекислого натрия.

Прибор: колбочка емкостью в 200—250 куб. см.

К раствору этилдихлорарсина в бензоле понемногу прибавляют порошкообразную соду при взбалтывании и охлаждении. Когда прибавление соды закончено, смесь фильтруют и остаток извлекают новым количеством бензола при нагревании. Бензольные растворы соединяют, растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Выход около 80% теории.

Бесцветное густое масло с слабым неприятным запахом; $d_{4}^{20} = 1,802$. Темп. кип. 158° при 10 мм и 170° при 13 мм. Плохо растворяется в воде; хорошо — в эфире и бензоле. На воздухе постепенно окисляется.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Baeyer. Lieb. Ann. 107. 263 (1858). 2) G. Meyer. Ber. 16, 1440 (1885).
3) Klinger, Kreutz. Lieb. Ann. 249. 147 (1889). 4) Auger. C. R. 142. 1152 (1906);
137. 925 (1903). 5) Dehn. Am. Chem. J. 33. 108 (1905); 40.-110 (1908). 6) Nottis.
Journ. Ind. and Engineer. Chemistry. 11. 826. (1919); Lesser, Gad. DRELO404589, Z.
1925. I. 1527. 7) Quick, Adams. Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 805 (1922). 8) LeKensite.
Lieb. Ann. 208. 33 (1881). 9) Valeur, Delaby. Bull. 27. 368 (1920). 10) MacKenzie,
Wood. Journ. Chem. Soc. 117. 406 (1920). 11) Steinkopf, Mieg. Ber. 53. 1014 (1920);
12) Weinland. Ber. 38. 2327 (1906). 13) Gorner. Ann. Chim. (8). 29. 491 (1913).
Sheppard, Wighiman, Trivelli. Journ. Franklin Instit. 198. 629 (1924). 14) Vanzetti.
I. 811. 14) Vanzetti. Gazz. Chim. Ital. 55. 106 (1925). 15) M. E. Farnham. Journ. Chem.

Soc. 123, 2241. (1923); 125, 1013. (1924); 127, 336 (1925). 16) Патенты фирмы Rouleux Frères. Z. 1923. IV. 721, 1925. I. 1368; 1926. II. 1583. 17) Palmer. Journ. Amer. Chem. Soc. 45. 3023 (1923). 18) Takernari. Boll. Chim. Farmacol. 61. 609 (1926). 19) Zappi. Bull. 23. 322 (1918). 20) Ede. Journ. Amer. Chem. Soc. 50. 1394. (1928); 21) W. W. Nekrassow, A. S. Nekrassow. Ber. 61. 1816. (1928); 22) Scherlin, Epstein. Ber. 51, 1821. (1928). 23) Gough, King. Journ. Chem. Soc. 1928. 2426.

18. Какодиловые соединения.

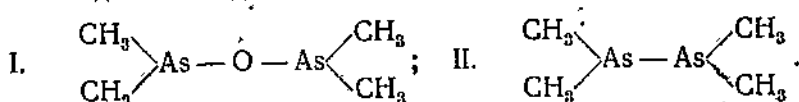
Под этим названием объединяются соединения, характеризующиеся

группой $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{As} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ —, т.-е. простейшие представители жирных арсинов вторичного характера. Основным продуктом для получения соединений этой группы является, так называемая, «жидкость Кадэ», открытая еще в 1760 г.

«Жидкость Кадэ» образуется при сухой перегонке смеси мышьяковистого ангидрида и уксуснокислого калия (уксуснокислый натрий дает гораздо меньшие выходы) и представляет собою тяжелое желтое масло, дымящее и воспламеняющееся на воздухе. Жидкость Кадэ является сложной смесью различных соединений; схема ее образования из исходных продуктов еще не вполне ясна¹². Классическое уравнение реакции, данное Бунзеном^{1,3}:



иллюстрирует образование лишь одной из составных частей жидкости Кадэ — окиси какодила (I). Параллельно с этой реакцией здесь идут также побочные восстановительные процессы, в результате которых выделяется металлический мышьяк, метан и непредельные соединения; при этом значительная часть окиси какодила восстанавливается до свободного какодила (II), присутствие которого и обуславливает самовоспламеняемость жидкости Кадэ²:



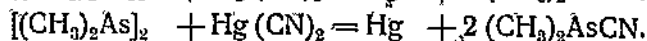
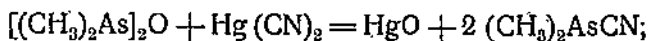
Средний состав жидкости Кадэ: 40% окиси какодила, 55,9% какодила, 2,6% триметиларсина и немного различных полимеров.

Какодил (тетраметилдиарсин, II, темп. пл. — 6°, темп. кип. 170°) образуется при восстановлении многих какодиловых соединений. Он имеет отвратительный запах (как все какодиловые соединения с трехвалентным As), самовоспламеняется на воздухе и весьма реакционно-способен. При окислении его в первую очередь образуется окись какодила; вследствие этого какодил во многих случаях реагирует анало-

тично последней (ср. получение хлористого и цианистого какодила). Чистая окись какодила (I) удобнее всего получается действием щелочей или соды на хлористый или бромистый какодил; она представляет собою жидкость¹³, не дымящую и не самовоспламеняющуюся; $d^{15} = 1,486$; темп. пл. — 25° ; темп. кип. $149-151^{\circ}$.

Окись какодила имеет слабо основные свойства и легко растворяется в водных растворах кислот. Поэтому при получении жидкости Кадэ, в верхнем, содержащем свободную уксусную кислоту слое дистиллата остается растворенным еще значительное количество окиси какодила, и для ее выделения следует нейтрализовать уксусную кислоту.

При действии хлорной ртути и соляной кислоты окись какодила и сам какодил легко переходят в хлористый какодил $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$. Это же вещество образуется при восстановлении какодиловой кислоты фосфорноватистой кислотой в солянокислом растворе, хлористым оловом или треххлористым фосфором. Хлористый какодил легко может быть превращен в другие какодиловые соединения. Так, при действии на него — в спиртовом растворе, без доступа воздуха — бромистого, иодистого или цианистого калия¹⁷ образуются с хорошими выходами соответственно — бромистый какодил $(\text{CH}_3)_2\text{AsBr}$ (темп. кип. 130°), иодистый какодил $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$ (темп. кип. $155-160^{\circ}$) и цианистый какодил $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{CN}$. Последний легко получается также при нагревании окиси какодила с равным по весу количеством синильной кислоты под давлением, или при действии цианистой ртути на жидкость Кадэ в водном растворе; реакция идет по уравнениям:



Осторожным гидролизом цианистого какодила посредством разбавленной серной кислоты удается перейти²⁰ к [диметиларсиномуравьиной кислоте $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{COOH}$.

Интересно, что цианистый какодил, полученный действием цианистого калия, повидимому, значительно менее токсичен, чем полученный действием цианистой ртути¹⁷. Это можно объяснить различным строением CN-группы: изонитрильной в одном цианиде, и нитрильной в другом.

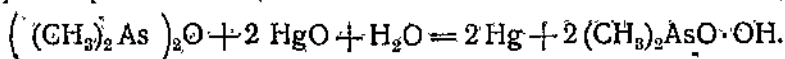
При действии на хлористый какодил роданистого натрия в ацетоновом растворе образуется роданистый какодил $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{SCN}$, жидкость, $d = 1,7$, темп. кип. 92° при 17 мм, с сильным раздражающим запахом, действующая на кожу¹⁰.

При нагревании хлористого какодила с хлористым мышьяком до 220° (под давлением) образуется метилдихлорарсин:



Фтористый какодил $(\text{CH}_3)_2\text{AsF}$ образуется при действии HF на окись какодила. Он представляет собою жидкость, нерастворимую в воде, но заметно разлагающуюся ею.

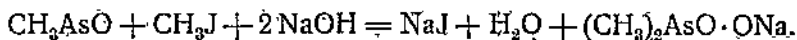
Окись какодила, а равно и другие какодиловые соединения — легко окисляются в одноосновную диметил-мышьяковую („какодиловую“) кислоту. В качестве окислителя можно пользоваться окисью ртути, гипохлоритами ¹⁴, гидратом окиси железа ¹⁵, перекисью водорода ¹⁶ и даже кислородом воздуха ^{11, 17}. Проще всего в лабораторных условиях какодиловая кислота получается действием окиси ртути на жидкость Кадэ ^{1, 3}, при чем основная реакция идет по следующему уравнению:



Реакция эта протекает очень энергично, так что необходимо охлаждение.

При этом способе получается весьма чистая какодиловая кислота. При применении же в качестве окислителя газообразного кислорода, воздуха или перекиси водорода в щелочном растворе — всегда, даже если исходить из чистой окиси какодила, образуется значительное количество побочных продуктов: триметиларсина, окиси метиларсина и мышьяковистого ангидрида. Эти продукты превращения окиси какодила образуются, вероятно, вследствие каталитического влияния кислорода и образования непрочных перекисей ¹⁷.

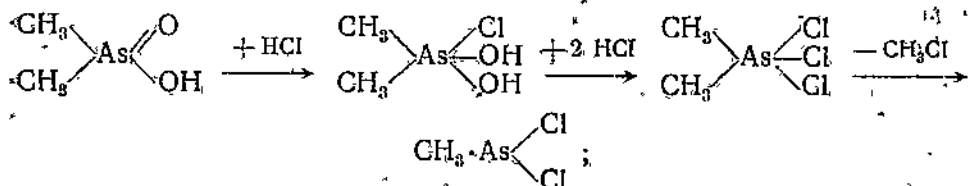
Какодиловая кислота может быть получена также посредством реакции Мейера, т. е. путем прямого метилирования ⁸. Для этого на спиртовой раствор окиси метиларсина действуют иодистым метилом в присутствии щелочи. Реакция идет совершенно аналогично введению первой метильной группы:



Какодиловая кислота образует кристаллы с темп. пл. 200° , без запаха и цвета, расплывающиеся на воздухе и очень легко растворимые в воде и спирте ⁴. Она амфотерна, т. е. дает соли как со щелочами, так и с кислотами. Сама кислота и ее натриевая соль находят применение в медицине.

Какодиловая кислота — очень устойчивое соединение. На нее не действуют даже перманганат и царская водка, так же, как и слабые восстановители. Однако, такие восстановители, как хлористое олово, фосфорноватистая кислота и иодистый водород восстанавливают ее в соединения с ненасыщенным (трехвалентным) мышьяком, как-то: в окись какодила, хлористый какодил и т. п.

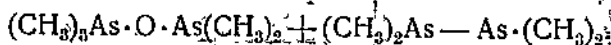
При нагревании какодилевой кислоты или ее Na-соли с избытком соляной кислоты — образуется метилдихлорарсин¹⁹. Реакция протекает по следующей схеме:



Этильные аналоги какодилов с группой $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}$ могут быть получены всеми приведенными выше методами^{14, 21}. Из соединений этого рода следует отметить диэтилхлорарсин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ ($d^{18} = 1,348$, темп. кип. 155°), диэтилиодарсин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsI}$ (темп. кип. 70° при 10 мм), окись диэтиларсина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As} \cdot \text{O} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ($d_4^{18} = 1,299$, темп. кип. 97° при 10 мм) и диэтилацианарсин¹⁹ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As} \cdot \text{CN}$ ($d^{15} = 1,28$, темп. кип. 74° при 12 мм). Все эти вещества представляют собою жидкости неприятного запаха и весьма токсичны. Первые три из них, кроме того, обладают сильными раздражающими свойствами.

Как О. В., какодилевые соединения должны быть поставлены ниже первичных арсинов как вследствие большей трудности их приготовления, так и ввиду сравнительно меньшей их токсичности в условиях применения.

А) Получение „жидкости Кадэ“^{1, 2}



Материалы: 250 г уксуснокислого калия,

250 г мышьяковистого ангидрида.

Прибор (рис. 12): реторта с тубусом, помещенная в песчаную баню. Горло реторты вставлено в тубус другой реторты, служащей приемником. Горло реторты-приемника соединено каучуком с промывной склянкой Тищенко с водой. Проходящие через склянку Тищенко газы выводят в тягу.

Уксуснокислый калий предварительно сушится в фарфоровой чашке при 200° . Соль при этом плавится. Затем дают ей остыть, измельчают в тонкий порошок, тщательно смешивают с мышьяковистым ангидридом и пересыпают в реторту. Реторта помещается возможно глубже в песчаную баню и закрывается сверху асбестом. Вторую реторту охлаждают водой, а песчаную баню нагревают в течение 4—5 часов, при чем температура, равномерно повышаясь, к концу реакции должна достичь $450^\circ - 500^\circ$ (термометр — в песчаной бане). После окончания реакции дают всему прибору

остыть (лучше всего оставить на ночь) и прибавляют в приемник насыщенный раствор соды до прекращения выделения углекислоты. Затем сливают содержимое приемника с осадка (металлический мышьяк) в делительную воронку и собирают нижний маслянистый слой в склянку с небольшим количеством воды. Склянка и воронки предварительно наполняются газообразной углекислотой. Выход — около 75 г.

Желтое масло, состоящее, главным образом, из окиси какадила и свободного какадила. На воздухе дымит и легко воспламеняется. Запах отвратительный и очень сильный. Уд. в. 1,46.

Жидкость Кадэ — основной продукт для получения других какадиловых производных. Сохраняется под водой.

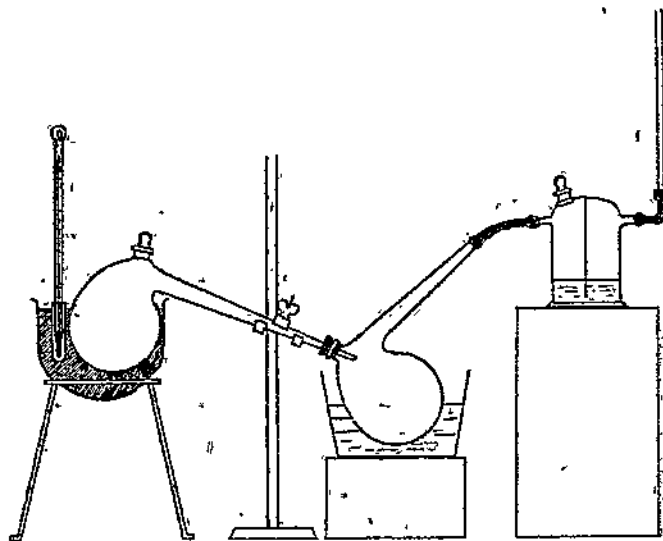
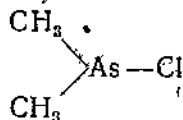


Рис. 12.

Б) Получение хлористого какадила ^{3, 4, 5, 6}



Материалы: 30 г жидкости Кадэ,
80 куб. см концентр. соляной кислоты,
60 г хлорной ртути.

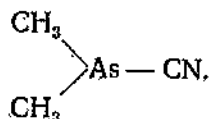
Прибор: колба Вюрца на 250—300 куб. см с присоединяемым затем холодильником.

Помещают соляную кислоту в колбу Вюрца и приливают к ней жидкость Кадэ. Смесь разогревается и слегка краснеет. Затем, при

взбалтывании, понемногу всыпают порошкообразную сулему. После нового саморазогревания смесь сильно густеет. Тогда, предварительно наполнив холодильник и приемник газообразной углекислотой, начинают отгонку, продолжая ее до тех пор, пока в приемнике собираются капли масла. Нижний, тяжелый слой дестиллята отделяют, сушат хлористым кальцием и перегоняют при обыкновенном давлении в атмосфере углекислоты. Выход около 25 г.

Бесцветная жидкость, с темп. кип. 106° ; $d^{20} = 1,504$. На воздухе не дымит. При нагревании на воздухе легко воспламеняется. Запах очень резкий. Нерастворим в воде и эфире. Со спиртом смешивается во всех отношениях. При хранении медленно поглощает кислород и влагу воздуха, при чем осаждаются игольчатые кристаллы, гидрата какодилосихлорида, формулы $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}(\text{OH})_2$, темп. пл. 92° лишенные запаха ⁷.

В) Получение цианистого какодила.



1) Цианистая ртуть.



Для приготовления цианистой ртути, 39 г цианистого натрия растворяют в 50 г воды и к раствору прибавляют понемногу 82 г порошкообразной сулемы. Смесь сильно разогревается и застывает в густую кашу; тогда прибавляют 125 куб. см метилового спирта, кипятят $\frac{1}{2}$ часа с обратным холодильником и быстро фильтруют через складчатый фильтр. Осадок на фильтре снова извлекают 75 куб. см метилового спирта. Вынавшие по охлаждении из спирта бесцветные кристаллы отсасывают и отжимают. Из маточного раствора при выпаривании получается еще некоторое количество цианистой ртути. Выход до 85% теории. Цианистая ртуть довольно хорошо растворима в воде и спирте; плохо — в эфире и бензоле.

2) Цианистый какодил ^{6,7}.

Материалы: 30 г жидкости Кадэ,

40 г цианистой ртути.

Прибор: круглодонная колба на 250—300 куб. см с присоединяемым затем холодильником.

В колбу помещается кашка из цианистой ртути и 75—100 куб. см воды; к ней прибавляют жидкость Кадэ. Смесь слегка разогревается и сереет от выделения металлической ртути. Затем помещают в колбу

несколько капилляров или кусочков глиняной тарелки и осторожно нагревают колбу на сѣтке, присоединив холодильник, при чем в приемник переходит вода и капли масла, которое быстро застывает. Полученные кристаллы, отсасывают, промывают водой и высушивают; в случае надобности — перекристаллизовывают из водного спирта. Выход около 20 — 25 г.

Бесцветные кристаллы. Темп. пл. 37°. Темп. кип. 162°. Уд. вес 1,43. Запах напоминает мышьяковистый водород и жидкость Када, но гораздо сильнее и противнее. Чрезвычайно летуч и весьма ядовит. Плохо растворим в воде; очень хорошо — в спирте и эфире.

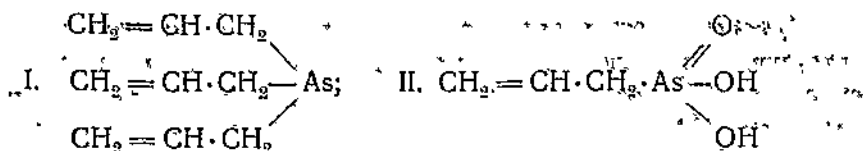
ЛИТЕРАТУРА.

1) R. Bunsen, Lieb. Ann. 24. 271. (1837). 31. 175 (1839). 37. 1 (1841). Ostwalds Klassiker. Nr. 27. 2) Baeyer, Lieb. Ann. 107. 261 (1858). 3) R. Bunsen, Lieb. Ann. 42. 22 (1842). 4) Auger, C. R. 142. 1152 (1906). 5) Steinkopf, Schwen. Ber. 53. 1013 (1920). 6) Steinkopf, Ber. 54. 1456 (1921). 7) Lee, Thing, Dehn, Journ. Amer. Chem. Soc. 45. 2996 (1923). 8) Auger, C. R. 137. 925 (1903). 9) Quick, Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 810 (1922). 10) Steinkopf, Ber. 53. 1013 (1920). 11) Wigren, Lieb. Ann. 437. 285 (1924). 12) Valeur, Gailliot, C. R. 185. 956 (1927). 13) Valeur, Gailliot, Bull. 41. 1481 (1927). 14) Guinot, Journ. Pharm. et Chemie. 27. 55 (1923). 15) Invern, Bull. Chim. Farmac. 62. 129 (1923). 16) Valeur, Gailliot, C. R. 184. 1559 (1926). 17) Valeur, Gailliot, C. R. 185. 70 (1927). 18) Steinkopf, Müller, Ber. 54. 841. (1921). 19) Zappi, Anales Soc. quim. Argentina. 3. 447. (1915). Zappi, Deloufeu, Bull. 43. 1230. (1928). 20) Job, Guinot, F. P. 521119, 521469. Z 1921. IV. 370. 21) Gryszkiewicz—Tłochimowski, Zambrzycki, Rocznik Chemji, 6. 794. (1926). Gryszkiewicz—Tłochimowski, Spółzyski, Roczniki Chemji, 9. 741. (1929).

19. Непредельные мышьяковистые соединения.

Мышьяковистые соединения жирного ряда, содержащие в радикале кратные связи, заметно токсичнее соответствующих предельных соединений.

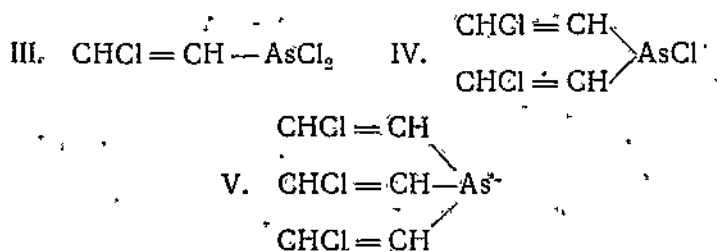
Методика получения и свойства непредельных мышьяковистых соединений различаются в зависимости от характера и положения кратной связи в радикале. Соединения, содержащие при мышьяке простейший непредельный радикал — винил, $\text{CH}_2 = \text{CH} -$, еще неизвестны. Из аллильных производных трехвалентного мышьяка описаны лишь триаллил-арсин (I, темп. кип. 103,5°—104° при 37 мм; $d_4^{16} = 1,1055$), неприятного запаха, легко окисляющийся; он был получен действием бромистого аллила на смесь магния и мышьяковистого ангидрида в абсолютном эфире. Известна также аллил-мышьяковая кислота (II), полученная по реакции Мейера (темп. пл. 128.—129°).



β-Хлорвинил-арсины.

Наоборот, в большом числе известны и обстоятельно изучены β-хлорвинильные соединения, содержащие радикал $\text{Cl}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot$. Это объясняется особой, легко осуществимой методикой их получения, заключающейся в присоединении хлористого мышьяка к тройной связи ацетилену $\text{H}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{H}$. Присоединение неорганических хлоридов к ненасыщенным углеводородам уже описывалось (см. главу „Сульфиды“). Однако, хлористый (и бромистый) мышьяк вступает в подобные реакции лишь в присутствии катализаторов — хлорной ртути, хлорного железа, особенно же в присутствии хлористого или бромистого алюминия^{1, 2, 3, 4}.

Первоначально образуется комплексное соединение, содержащее галоидный мышьяк, галоидный алюминий и несколько молекул ацетилену; при разложении этого комплекса водой*) галоидный алюминий отщепляется и, таким образом, в результате реакции образуется смесь первичного (III), вторичного (IV) и третичного (V) арсинов.



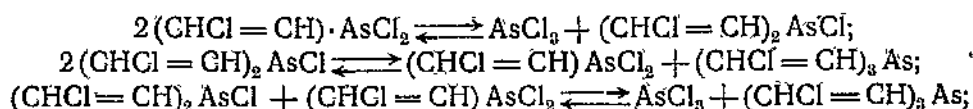
Первичный арсий (III) часто называют „люизит А“, вторичный (IV) — „люизит В“ и третичный (V) — „люизит С“.

В полученной смеси арсинов значительно преобладает третичный, наименее токсичный. Ограничить его образование можно применением растворителя (четырёххлористого углерода) и введением ацетилену в количестве, заведомо недостаточном. В последнем случае, однако, слишком много хлористого мышьяка (до 50%) остается не вошедшим в реакцию.

*) Разложение промежуточного соединения удобнее производить не водой, а концентрированной соляной кислотой. Этим избегается выделение осадка гидрата окиси алюминия и мышьяковистого ангидрида, получающегося от гидролиза избытка хлористого мышьяка, что затрудняет дальнейшую работу.

Однако, имеется ряд способов перехода от третичных арсинов к вторичным и даже первичным. Один из этих способов — присоединение галоида и отщепление галоидного алкила — был указан ранее (см. главу 16).

При температуре выше 100° β-хлорвинил-арсины способны к обмену радикалами между собой, а также с хлористым мышьяком⁵; при чём устанавливается равновесие продуктов ряда обратимых реакций:



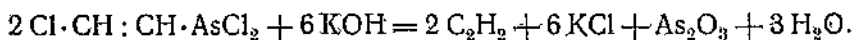
Повышение температуры ускоряет достижение равновесия и сдвигает его: справа налево. Этот процесс ускоряется в присутствии катализаторов — металлов, именно Fe, Al, Sn, Zn (наоборот, Pb, CuO, MnO₂, V₂O₅ — заметно замедляют эти реакции). В этих условиях — при нагревании с катализаторами — удается осуществить превращение значительной части смеси третичного арсина и AsCl₃ в первичный и вторичный хлор-арсины. При низкой температуре эти реакции также идут но лишь весьма медленно.

Свойства β-хлорвинил-арсинов.

Наличие в этих соединениях именно β-хлорвинильных групп доказывается образованием из них, при осторожном хлорировании — с последующим отщеплением AsCl₃, — 1,2-дихлорэтилена CHCl=CHCl, а при бромировании — 1-хлор-2-бром-этилена CHCl=CHBr. Первичный хлорвинил-арсин легко присоединяет бром, давая кристаллическое соединение (вероятно, дибромид) с темп. пл. 122°. Вторичный и третичный арсины — также легко присоединяют галоиды к атому As.

Атом хлора в радикале, как находящийся при двойной связи, весьма мало реакционноспособен и при ряде реакций — окислении и осторожном гидролизе — не затрагивается.

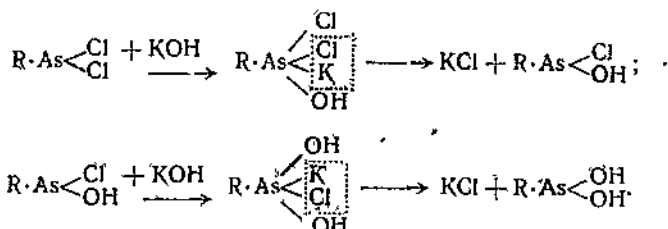
Осторожный гидролиз первичного и вторичного продукта дает окись β-хлорвинил-арсина CHCl=CH-As=O (темп. пл. 143°) и соответственно окись ди-β-хлорвинил-арсина [(CHCl=CH)₂As]₂O (темп. пл. 62—63°). При более энергичном воздействии щелочи, например, при применении крепкого раствора KOH или Na₂CO₃, первичный хлор-арсин количественно разлагается с образованием ацетилена, даже на холоду:



серу.

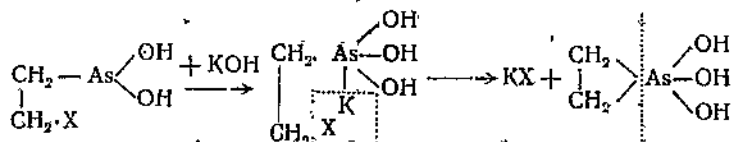
Вторичный хлор-арсин также способен к подобному разложению, но не сполна и лишь при повышенной температуре⁵.

Как указывалось в главе 17, β-замещенные этиларсины при действии щелочи также отщепляют непредельный углеводород, именно — этилен. Подобное совпадение свойств β-замещенных виниларсинов и β-замещенных этиларсинов заставляет принять общий механизм реакции в обоих случаях. Первой фазой действия щелочи на всякий хлорарсин является, конечно, образование соответствующей окиси или ее гидратной формы. Этот процесс легче всего представить, как присоединение элементов едкой щелочи к трехвалентному атому мышьяка, с последующим, отщеплением хлористого металла. В случае, например, первичного хлорарсина, реакция гидролиза будет выражаться следующими схемами:



Действительно, образование промежуточных продуктов гидролиза — оксихлоридов — наблюдалось в целом ряде случаев.

Если арсин содержит в радикале галоид или гидроксил в β-положении к атому мышьяка, то действие щелочи может идти далее. Новое присоединение элементов щелочи к мышьяку и отщепление металла, на этот раз вместе с β-замещающей группой радикала, должно повести к образованию весьма непрочного трехчленного цикла, содержащего пятивалентный атом мышьяка с тремя гидроксильными группами. В случае, например, β-замещенных этиларсинов эту фазу реакции можно выразить следующей схемой:



Распад образующегося соединения по месту, указанному пунктиром, ведет к образованию мышьяковистой кислоты и непредельного углеводорода: этилена — в случае β-замещенных этиларсинов, и ацетилена — в случае β-хлорвиниларсинов. Как легко видеть, приведенная схема действия щелочи, предложенная автором¹⁵, применима ко всем случаям отщепления непредельного углеводорода от β-замещенных в радикале арсинов.

Окислителями все три β-хлорвиниларсина переводятся в соответствующие производные пятивалентного мышьяка.

Первичный хлорвинилдихлорарсин при действии азотной кислоты дает β-хлорвинил-мышьяковую кислоту $\text{CHCl}=\text{CH} \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ (тем. пл. 130°). Из вторичного арсина при действии азотной кислоты получается ди-(β-хлорвинил)-мышьяковая кислота $(\text{CHCl}=\text{CH})_2 \text{AsOOH}$ (тем. пл. 122°). Эта кислота, подобно какодимовой, имеет амфотерный характер и дает соли не только с основаниями, но и с кислотами. Третичный арсин в тех же условиях дает окись три-(β-хлорвинил)-

арсина ($\text{CHCl}=\text{CH})_2\text{As}=\text{O}$, (темп. пл. 154°), также образующую соединения с кислотами.

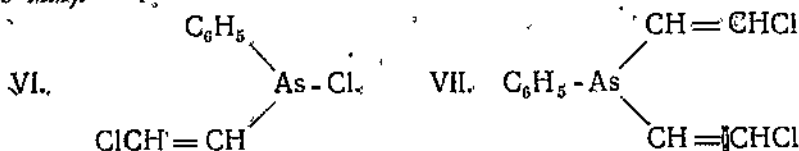
Из дианпроизводных непредельных арсинов известен лишь ди-(β -хлорвинил)-цианарсин $(\text{Cl}\cdot\text{CH}=\text{CH})_2\text{As}\cdot\text{CN}$, темп. кип. 146° при 16 мм, — весьма токсичный, но почти не имеющий запаха.

Токсичность люизитов, естественно, значительно превышает токсичность соответствующих предельных арсинов. В полном соответствии с положениями, изложенными в общей части книги, первичный „люизит А“ в 7—8 раз более ядовит, но в 9—10 раз слабее, по своим раздражающим свойствам, чем вторичный „люизит В“. Третичный „люизит С“ сравнительно мало токсичен.

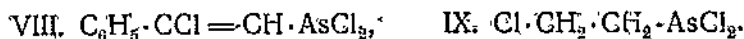
Аналоги и гомологи „люизитов“.

При введении в реакцию с ацетиленом бромистого мышьяка образуются соответственно β -бромвинил (бром)-арсины⁹: первичный (темп. кип. 140 — 143° при 16 мм), вторичный (темп. кип. 155 — 165° при 16 мм) и третичный арсин¹¹ (темп. пл. $65,5$ — 67°). По свойствам они сходны с хлор-производными.

Хент и Тернер⁶ провели аналогичную реакцию, заменив хлористый мышьяк фенилдихлорарсином, и получили, соответственно, фенил- β -хлорвинил-хлорарсин VI (темп. кип. 140 — 145° при 10 мм) и фенил- β , β_1 -дихлор-дивинил-арсин VII (темп. кип. 155 — 160° при 10 мм):



Эти ароматические аналоги люизитов представляют собою густые масла с неприятным запахом. Действие на хлористый мышьяк фенилацетилена $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ в присутствии AlCl_3 ведет к образованию твердого хлорстирилдихлорарсина (VIII, темп. пл. 41°). Этот продукт¹² при перегонке распадается, осмоляясь и частично образуя снова фенилацетилен и AsCl_3 . Щелочь разлагает арсин VIII как все β -хлорарсины, при чем выделяется фенилацетилен, вероятно, по приведенной выше схеме.

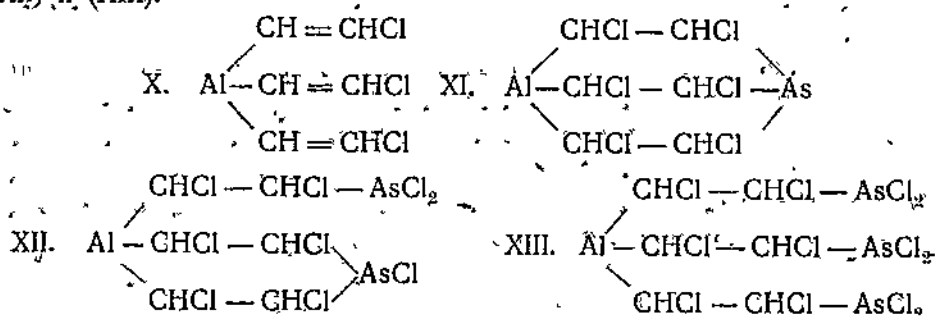


При действии (в присутствии AlCl_3) на хлористый мышьяк этилена — реакция идет совершенно аналогично образованию люизита^{4,12,15}. В результате образуется фиолетовая жидкость, которая при фракционировке в вакууме дает большое количество смолы

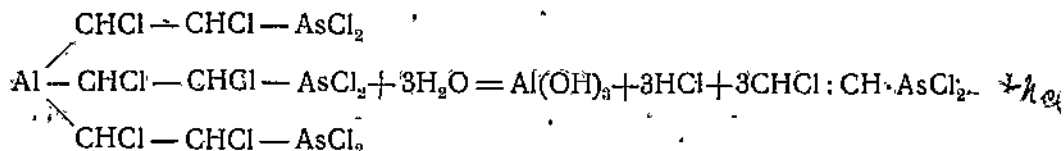
и β-хлорэтил-дихлорарсин IX (темпл. кип. 93—94° при 16 мм. см. также главу 17).

Механизм синтеза люизитов

Механизм образования β-хлорвинил-арсинов при действии ацетилена на хлористый мышьяк в присутствии $AlCl_3$ — изучался Льюисом и Стиглером⁸. Эти авторы принимают, что первоначально ацетилен дает соединение с хлористым алюминием (X), которое затем присоединяет молекулу хлористого мышьяка, образуя желтое маслообразное вещество, которому приписывается формула (XI). Последнее при действии избытка хлористого мышьяка может дать соединения (XII) и (XIII).



В этих последних соединениях на одну молекулу хлористого алюминия и три молекулы ацетилена приходится различное количество хлористого мышьяка — от одной до трех молекул. Поэтому и гидролиз их приводит к различным продуктам⁸. Из соединения XIII при отщеплении алюминия в виде гидрата окиси и (последующем отщеплении трех молекул хлористого водорода) получается первичный арсин — β-хлорвинил-дихлорарсин (люизит А).



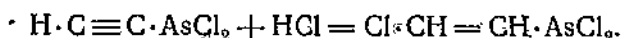
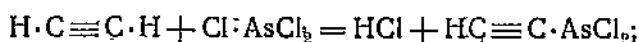
Из соединения XII таким же образом получается смесь первичного и вторичного хлорвинил-хлорарсинов (люизиты А и В). Из соединения XI — только третичный арсин (люизит С).

Легко видеть, что атомы галоида, первоначально соединенные с мышьяком, при образовании промежуточных соединений становятся в β-положение к атому As (как при всех реакциях присоединения к кратным связям) и после гидролиза остаются в образующемся мышьяковистом продукте. Следовательно, введение в реакцию с $AsCl_3$ вместо хлористого алюминия — бромистого не даст β-бромвинил-арси-

нов, так как атомы брома из AlBr_3 становятся в α -положение к мышьяку и при гидролизе отщепляются. Наоборот, бромистый мышьяк в обоих случаях — и с AlCl_3 и с AlBr_3 — будет давать β -бромзамещенные арсины. Это предположение, действительно, подтверждено опытом.

Гипотеза Льюиса-Стигглера имеет, однако, целый ряд слабых сторон. Она не может объяснить синтеза β -хлорэтиларсинов из этилена, так как соответствующее веществу [X] соединение этилена с AlCl_3 , формулы $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$, уже насыщенно и неспособно к присоединению хлористого мышьяка. Несомненно, также, что комплексные соединения непредельных углеводородов с хлористым алюминием далеко не так просто построены, как это допускают Льюис и Стиглер.

Правильнее всего рассматривать образование β -хлорвиниларсинов и β -хлорэтиларсинов, как частный случай реакции Фриделя-Крафтса. С этой точки зрения образование, например, „люизита А“ можно представить как результат отщепления молекулы хлористого водорода от ацетилен и хлористого мышьяка и последующего присоединения HCl по кратной связи образующегося хлор-арсина:



Вторая и третья молекулы ацетилен дадут, соответственно, вторичный и третичный арсины.

Подобная схема реакции, предложенная автором, согласуется со всеми опытными данными, но, в отличие от гипотезы Льюиса-Стигглера, применима и в случае образования β -хлорэтиларсинов, и подтверждается рядом других соображений¹⁵.

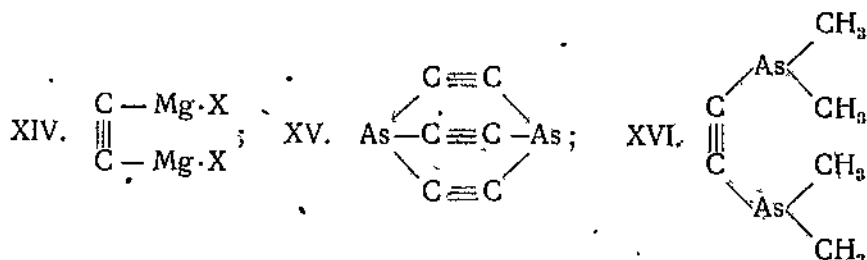
В частности, — при синтезе хлорстирилдихлорарсина (VIII, см. выше) — присутствие хлористого алюминия не только не необходимо, а наоборот, нежелательно, так как он вызывает осмоление фенол-ацетилен.

Можно думать, что при реакциях AsCl_3 с этиленом и ацетиленом соли алюминия, железа или ртути необходимы, главным образом, для удержания газообразного углеводорода в реакционной смеси.

Относительные количества образовавшихся первичного, вторичного и третичного арсинов — зависят несомненно отнюдь не от первоначального образования тех или иных соединений с AlCl_3 , а лишь от количества вводимого в реакцию с хлористым мышьяком углеводорода и от характера этого последнего.

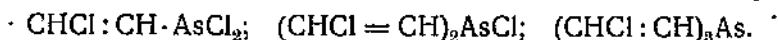
Ацетилен-арсины.

Известно лишь очень мало органических мышьяковистых соединений, содержащих тройную связь в радикале. Для синтеза их нельзя, конечно, применять ацетиленовые углеводороды, так как тройная связь, как было указано выше, при этом переходит в двойную. Зато удалось использовать образование из ацетилена, при действии магний-органических соединений, весьма реакционноспособного „комплекса Иоича“ (XIV), ср. гл. 4). При действии на комплекс Иоича хлористого мышьяка образуется карбид мышьяка (ацетиленистый мышьяк) (XV) — аморфный бурый порошок, нерастворимый в обычных растворителях и чрезвычайно прочный по отношению к кислотам и щелочам; при нагревании он взрывает¹³.



Из того же комплекса Иоича при действии хлористого какодила образуется какодил-карбид (XVI, темп. кип. 84,5° при 14 мм). Это вещество весьма ядовито, обладает неприятным запахом и очень реакционноспособно; щелочами гидролизуется, выделяя ацетилен; от азотной кислоты взрывает¹⁴.

Получение „люизита“^{4, 5}.



Материалы: 100 г треххлористого мышьяка,
19 г безводного хлористого алюминия,
17—20 литров ацетилена,
300 куб. см соляной кислоты (уд. вес 1,19).

Прибор (рис. 13): широкогорлая банка, емкостью 300—400 куб. см, с мешалкой (ртутный затвор — см. рис. 11), газопроводной трубкой и другой трубкой, отводящей избыток газа в склянку Тищенко со щелочью и дальше в тягу. Промывалка с серной кислотой. Колонка, наполненная кусочками карбида кальция. Пустая склянка Тищенко. Водяная баня.

Ацетилен получают или из баллона, или действием воды на карбид кальция (100—120 г). Выделяющийся газ собирают в газометр

над насыщенным раствором поваренной соли или хлористого кальция для уменьшения растворимости газа в воде.

Поместив хлористый мышьяк и хлористый алюминий в банку и запарафинировав пробку, ставят банку в пустую водяную баню и, при действующей мешалке, пропускают струю газообразного ацетилена. Следить, чтобы через склянку Тищенко со щелочью проходили лишь единичные пузырьки газа. Когда реакционная смесь начнет буреть, наливают в водяную баню (кругом банки) воду и держат ее при температуре 35—45° до конца реакции. Когда весь ацетилен (при непрерывно действующей мешалке) введен, прекращают реакцию; образовавшийся про-

дукт выливают в большую чашку или стакан с 300 куб. см охлажденной до 0° соляной кислоты; выделяется тяжелое масло. К смеси прибавляют немного снега или льда и 400 куб. см холодной воды. Все перемешивают, водный слой сливают, а остаток (густое масло) извле-

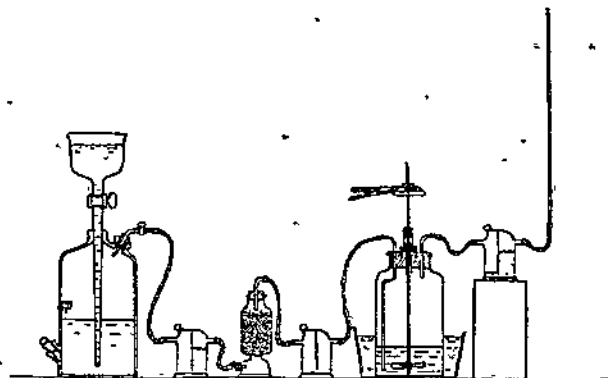


Рис. 13.

кают эфиром. Эфирная вытяжка сушится хлористым кальцием, эфир отгоняется и остаток фракционируется в вакууме. При давлении 11—14 мм отгоняют остатки хлористого мышьяка до 70° и собирают фракции:

- I. 70—90°
- II. 105—120°
- III. 130—145°

Важнейшая из них—первая; она состоит, главным образом, из β-хлорвинилдихлорарсина — „люизита А“. Темп. пл. — 13°. Темп. кип. 190° с разложением; темп. кип. 77—78° при 15 мм и 70° при 10 мм; $d_{20}^{20} = 1,886$. Плохо растворим в воде. Хорошо растворим в органических растворителях. Водные щелочи разлагают его уже на холоду, с выделением ацетилена.

Вторая фракция содержит ди-β-хлорвинил-хлорарсин — „люизит В“. Темп. кип. 230° с разложением; темп. кип. 109° при 12 мм; $d_{20}^{20} = 1,702$. Нерастворим в воде. Растворяется в органических растворителях. Водными щелочами тоже расщепляется, но не так легко и гладко, как α-люизит:

Третья фракция — в охлаждающей смеси выделяет кристаллы три-β-хлор-винил-арсина — „люизит С“. Темп. пл. 10 — 12°. Темп. кип. 260° с разложением; темп. кип. 138° при 12 мм; $d_{20}^{20} = 1,573$. Перегоняется с водяным паром. Нерастворим в воде, а также (в отличие от первичного и вторичного продуктов) и в спирте.

Все 3 фракции имеют запах герани и чрезвычайно сильно действуют на дыхательные пути и слизистые оболочки глаз и носа. Вызывают сильное чихание. Первичный и вторичный продукты, кроме того, очень ядовиты и сильно разъедают кожу, сбрасывая весьма болезненные поражения.

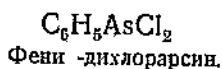
Люизит был получен в Германии, Англии и Америке в конце мировой войны, но не применялся.

ЛИТЕРАТУРА.

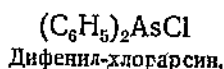
- 1) Daffert. Monatshefte für Chemie. 40. 313. (1919). 2) Green, Price. Journ. Chem. Soc. 119. 448. (1921). 3) Mann, Pope. Journ. Chem. Soc. 121. 1757. (1922). 4) Wieland, Bloemer. Lieb. Ann. 431. 30. (1923). 5) Lewis, Perkins. Journ. Ind. and Engineering Chemistry. 15. 290. (1923). 6) Hunt, Turner. Journ. Chem. Soc. 127. 996. (1925). 7) Gryszkiewicz - Trochimowski, Zambrzycki. Roczniki Chemji. 6. 794. (1926). 8) Quick, Adams. Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 810. (1922). 9) Lewis, Stiegler. Journ. Amer. Chem. Soc. 47. 2546. (1925). 10) Ипатьев, Рагузаев, Сизов. Ж. Р. Х. О. 61. 1469. (1929); Ber. 63. 174. (1930). 11) Schmidt. Bull. 41. 49. (1927). 12) Renshaw, Ware. Journ. Amer. Chem. Soc. 47. 2989. (1925). 13) De Mahler. Bull. 29. 1071. (1921). 14) Wieland, Wesche. Lieb. Ann. 431. 39. (1923). 15) W. Nekrassow, A. Nekrassow. Ber. 61. 1816. (1928); Ж. Р. Х. О. 61. 71. (1929).

20. Мышьяковистые соединения ароматического ряда.

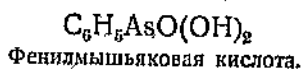
Эта группа веществ по своей взаимной связи вполне аналогична группе мышьяковистых соединений жирного ряда. И здесь в качестве О. В. применяются преимущественно галоидные арсины: фенил-дихлорарсин и дифенилхлорарсин. И здесь основным продуктом для получения их является соответствующие кислоты: фенилмышьяковая и дифенил-мышьяковая:



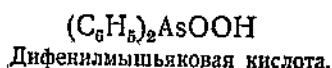
Фенил-дихлорарсин.



Дифенил-хлорарсин.



Фенилмышьяковая кислота.



Дифенилмышьяковая кислота.

Однако, применить для синтеза этих кислот реакцию Мейера, как в жирном ряду, оказался невозможным. Для этого в качестве галоидного алкила пришлось бы вводить в реакцию такие вещества, как хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ или бромбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, у которых галоид находится при углероде бензольного ядра. Известно, однако, что

в галоидопроизводных подобного рода галоиды связаны с бензольным ядром чрезвычайно прочно и сравнительно мало склонны к реакциям замещения. Этой особенностью ароматических галоидопроизводных объясняется тот факт, что, несмотря на упорные попытки, их не удается ввести в реакцию с мышьяковистокислым натрием. Только в одном случае, при нагревании бромбензола с раствором мышьяковистокислого калия в запаянной трубке до 200°, удалось получить очень небольшое количество фенилмышьяковой кислоты¹.

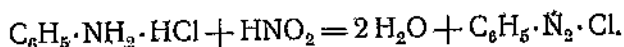
Ароматические галоидопроизводные с галоидом в боковой цепи, как и следовало ожидать, легко входят в реакцию Мейера.

В отличие от способов получения алкилмышьяковых кислот, в ароматическом ряду для получения арилмышьяковых кислот оказалось возможным применить столь характерную для ароматических веществ реакцию разложения диазосоединений.

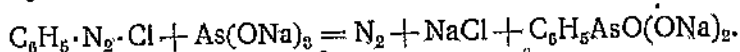
Реакция Барта.

Барт² впервые указал, что при действии на изодиазосоединения мышьяковистокислой соли—образуются замещенные органические мышьяковые кислоты. Впоследствии сам Барт и другие исследователи значительно усовершенствовали эту реакцию, получившую название „реакции Барта“^{3,7}. Между прочим, оказалось возможным избежать приготовления изодиазосоединений, заменив их обычными диазосоединениями, т. е. солями диазония; а введением катализаторов (солей меди, серебра, никкеля, кобальта) удалось значительно повысить выхода арилмышьяковых кислот.

При получении фенилмышьяковой кислоты, исходным продуктом для приготовления соли диазония является анилин. На соль анилина действуют при охлаждении азотистокислым натрием, точнее—так как реакция ведется в кислой среде—свободной азотистой кислотой. Реакция идет по уравнению:



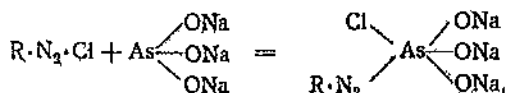
Образовавшийся хлористый фенил-диазоний вводят затем в реакцию с солью мышьяковистой кислоты в сильно щелочном растворе, при чем образуется соль фенилмышьяковой кислоты:



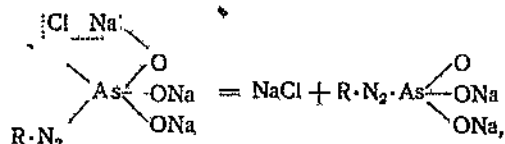
Применяя вместо анилина другие ароматические амины, можно получать целый ряд замещенных в ядре фенилмышьяковых кислот.

Механизм реакции хлористого диазония с солями мышьяковистой кислоты, как и механизм реакции Мейера (см. главу 17), нельзя считать вполне выясненным²².

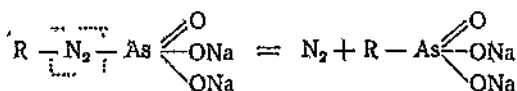
Наиболее просто эту реакцию можно представить себе, как присоединение соли диазония к трехвалентному атому мышьяка:



дальнейшее отщепление галогидной соли:

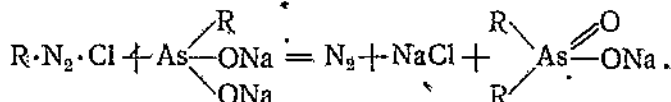


и, наконец, выделение свободного азота:

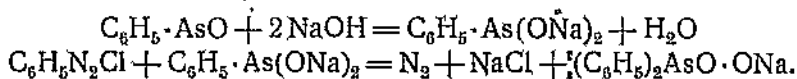


Реакция Барта идет не вполне гладко и всегда сопровождается образованием побочных, часто смолообразных продуктов более сложного строения. Так, в числе этих продуктов были обнаружены кислоты не только с фенильным ядром, но и с дифенильным², например бифенилмышьяковая кислота $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$.

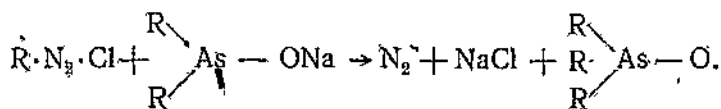
Реакция Барта, подобно реакции Мейера, применима также и для введения второй и даже третьей фенильной группы в молекулу мышьяковой кислоты. Если действовать на соль диазония не мышьяковисто-кислой солью, а щелочным раствором окиси первичного арсина, $R-As=O$, то продуктом реакции явится уже вторичная мышьяковая кислота:



Так, например, если применить для этой реакции щелочной раствор окиси фенил-арсина, то продуктом ее окажется соль дифенилмышьяковой кислоты:

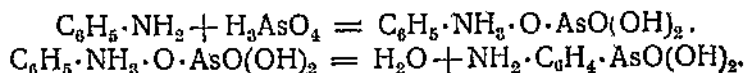


Точно также, применяя щелочной раствор окиси вторичного арсина, можно получить окись третичного арсина:



Таким образом, реакция Барта открыла широкие возможности для синтезов ароматических соединений мышьяка.

Из других методов синтеза ароматических мышьяковых кислот следует отметить так наз. реакцию Бешана. Она заключается в действии свободной мышьяковой кислоты на ароматические амины или фенолы при высокой температуре (150—200°). При введении в реакцию аминов — первоначально образуется кислая мышьяково-кислая соль-амин; при нагревании этой соли отщепляется вода и остаток мышьяковой кислоты входит в ароматическое ядро. В случае, например, анилина — процессы выражаются уравнениями:



При замене амина фенолом — первая фаза реакции, естественно, выпадает и происходит непосредственное „арсенирование“ фенола.

В этих условиях атом мышьяка вступает преимущественно в р-положение к amino-группе или гидроксилу; если р-положение уже занято, то арсенирование происходит в о-положении.

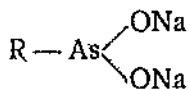
При реакции Бешана образуются, главным образом, первичные окси- или amino-арилмышьяковые кислоты; при уменьшении отрицательного количества мышьяковой кислоты — получают и соответствующие вторичные кислоты.

Реакция Бешана имеет большое техническое значение; механизм ее еще недостаточно ясен.

Свойства ароматических мышьяковых кислот.

Первичные ароматические мышьяковые кислоты ^{6, 9, 11} обычно представляют собой хорошо кристаллизующиеся вещества и очень прочны. Особенно большое значение имеют замещенные арилмышьяковые кислоты с amino-группами и окси-группами в бензольном ядре, как исходный продукт для получения многочисленных лекарственных веществ, например, типа сальварсана. Для химии О, В., наоборот, эти вещества имеют мало значения.

Первичные арилмышьяковые кислоты, аналогично соответствующим кислотам жирного ряда, легко восстанавливаются. Например, при действии сернистого газа в присутствии иодистого водорода, они дают окиси первичных арсинов ^{8, 9}, типа $\text{R} - \text{As} = \text{O}$. Эти окиси обычно являются белыми кристаллическими веществами, нерастворимыми в воде, но хорошо растворимыми в органических растворителях. В противоположность окисям жирного ряда, а также и окисям вторичных ариларсинов, — они имеют ясно кислотный характер и дают со щелочами соли типа



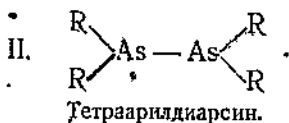
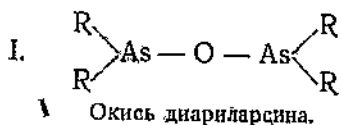
Соли эти по строению можно рассматривать, как производные замещенной мышьяковистой кислоты.

Более сильными восстановителями, например, фосфорноватистой кислотой, первичные арилмышьяковые кислоты, через окиси, восстанавливаются до „арсено-соединений“ типа $R-As=As-R$, т. е. мышьяковых аналогов „азо-соединений“: $R-N=N-R$. Образование этих соединений, обычно плохо растворимых и окрашенных в интенсивный желтый цвет, может служить хорошей реакцией на первичные ароматические мышьяковые кислоты ⁴.

Для идентификации первичных арилмышьяковых кислот недавно предложено ³¹ выделять продукты их взаимодействия с амидом тиогликолевой кислоты $HS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. При этом образуются вещества типа $R \cdot As(S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$, хорошо кристаллизующиеся и легко титрующиеся иодом.

Вторичные арилмышьяковые кислоты ^{7, 12}, как и первичные, — кристалличны. Подобно вторичным кислотам жирного ряда, они имеют амфотерный характер и дают соли не только с основаниями, но и с минеральными кислотами. Последние соли обычно легко разлагаются водой; в них минеральная кислота, повидимому, присоединена по двойной связи между мышьяком и кислородом ³⁷.

Слабыми восстановителями вторичные кислоты переводятся в соответствующие окиси (I), а сильными — в „диарсины“, т. е. в соединения (II) типа какодила, так же легко окисляющиеся, как сам какодил:

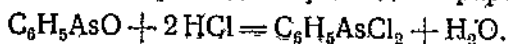


Тетраарилдиарсины (II), повидимому, способны диссоциировать в растворах ³² с образованием свободных радикалов неизвестного ранее типа — диариларсиллов, R_2As- .

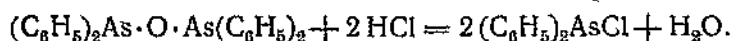
Вторичные и третичные ароматические мышьяковистые соединения с трехвалентным As образуются ²⁷ также при действии соответствующих магниевых комплексов $R \cdot MgX$ на As_2O_3 и As_2S_3 .

Свойства ароматических соединений с трехвалентным атомом As.

Окиси ароматических арсинов — как первичные, так и вторичные — действием галоидоводородных кислот легко переводятся в соответствующие галоидопроизводные. Так, например, окись фениларсина с хлористоводородной кислотой дает фенилдихлорарсин ^{5, 8, 10}:

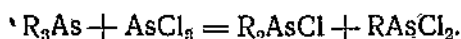


Подобным же образом окись дифениларсина (темп. пл. $92^{\circ},5-93^{\circ},5$) превращается в дифенилхлорарсин^{11, 13, 14}:

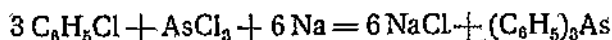


Те же галоидопроизводные получают, если восстановление арилмышьяковой кислоты производить в растворе концентрированной галоидоводородной кислоты. Образование плохо растворимых, кристаллических иодарсинов при действии KJ и H_2SO_4 является очень чувствительной реакцией на арил- и диарил-мышьяковые кислоты³⁵.

Первичные и вторичные галоидопроизводные могут быть получены также при нагревании до 260° под давлением смеси треххлористого мышьяка и третичного арсина^{13, 24}:

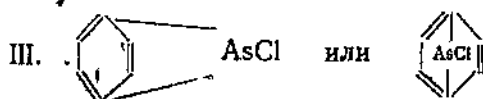


Необходимый для этого трифенил-арсин (темп. пл. $58-60^{\circ}$) получается действием металлического натрия на смесь хлорбензола и хлористого мышьяка¹³ в ксилольном растворе:



или взаимодействием бензола и AsCl_3 в присутствии хлористого алюминия³⁰, т. е. по обычной реакции Фриделя-Крафтса. Наконец, при реакции арилртутных соединений $\text{R}\cdot\text{Hg}\cdot\text{X}$ с хлористым мышьяком образуются преимущественно первичные арилдихлорарсины²³.

Весьма интересное соединение — *p*-фениленхлорарсин (III) — получено Шмидтом и представляет собой буроватый порошок без резкой температуры плавления²⁶:

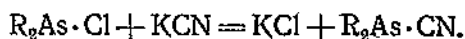


Из аналогов фенилхлорарсинов, следует отметить фенилдибромарсин $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsBr}_2$ ($d_{40}^{15} = 2,098$, темп. кип. 285° с частичным разложением), фенилдиодарсин $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{AsI}_2$ (темп. пл. 15° ; темп. кип. 190° при 15 мм), дифенилбромарсин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsBr}$ (темп. пл. 56°) и дифенилиодарсин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{I}$ (темп. пл. 45°). При действии HF на окись фениларсина образуется фенилдифторарсин $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{AsF}_2$ (темп. пл. 37° , темп. кип. 213°). Он более прочен и более токсичен, чем соответствующий хлорид.

Первичные и вторичные ароматические галоидные арсины почти нерастворимы в воде и поэтому гидролизуются ею весьма медленно, хотя растворенная в воде часть галоидного арсина обычно сполна гидролизована. Щелочи, как обычно, ускоряют гидролиз; при этом

в случае первичных галоидных арсинов атомы галоида отщепляются последовательно. Иодарсины значительно труднее гидролизуются, чем соответствующие хлориды. Запах большинства ароматических окисей и галоидных арсинов весьма слабый, но пары их, особенно при нагревании, чрезвычайно сильно действуют на слизистые оболочки. Галоидные арсины, а также окиси, в жидком виде или в растворе, сильно действуют и на кожу, производя крайне болезненные поражения.

Цианпроизводные вторичных ароматических арсинов легко получают из хлоридов путем их обменного разложения с цианистыми калием, натрием или серебром¹⁸:



Диарилцианарсины легко образуются также при действии безводной HCN на соответствующие окиси арсинов.

Цианарсины более токсичны, чем галоидные арсины, но значительно менее устойчивы; легче гидролизуются водой (особенно — в присутствии следов щелочей) с выделением свободной синильной кислоты и легко окисляются в соответствующие вторичные арилмышьяковые кислоты^{15, 16, 17}.

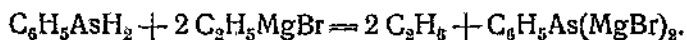
Осторожным гидролизом дифенилцианарсина посредством щелочного раствора перекиси водорода удастся³³ перейти к амиду дифениларсиномуравьиной кислоты $(C_6H_5)_2As \cdot CO \cdot NH_2$, и далее — к соответствующей кислоте (см. стр. 195).

Фенилдицианарсин, $C_6H_5As(CN)_2$, получен действием AgCN на фенилдихлорарсин²⁸. Темп. пл. 78,5—79°,5. Очень легко гидролизуется, образуя окись.

Дифенилроданарсин, $(C_6H_5)_2As \cdot SCN$, получен обменным разложением дифенилхлорарсина с роданистым натрием¹⁹. Темп. кип. 230°—233° при 22 мм. Водой разлагается.

При действии алкоголятов на галоидные ароматические арсины образуются эфиры арилмышьяковистых кислот, например, фенилдиметоксиарсин $C_6H_5As(O \cdot CH_3)_2$ ($d_{20}^{20} = 1,343$, темп. кип. 116° при 18 мм) и дифенилметоксиарсин $(C_6H_5)_2As \cdot O \cdot CH_3$. Эти вещества значительно токсичнее, чем соответствующие хлорарсины, но весьма легко гидролизуются.

Ряд интересных соединений удалось получить²⁰, исходя из самих ароматических арсинов. Фениларсин $C_6H_5AsH_2$ (темп. кип. 148°; $d_{25}^{25} = 1,356$) и дифениларсин $(C_6H_5)_2AsH$ (тем. кип. 174° при 25 мм) сами по себе мало прочны и очень быстро окисляются на воздухе. При действии на гриньяровские магниевые комплексы оба эти арсина образуют (в эфирном растворе) непрочные магниевые галоидосоединения, например:



Эти магний-мышьяковистые соединения весьма реакционноспособны; например, с хлоругольными эфирами образуются довольно прочные эфиры арсинкарбоновых кислот $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{COOR})_2$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As} \cdot \text{COOR}$; первичный продукт с хлористым ацетилом дает фенилдиацетиларсин $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. При действии на эти магний-комплексы фосгена образуется арсенбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{As} = \text{AsC}_6\text{H}_5$ и соответственно — тетрафенилдиарсин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As} - \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, фосген же превращается в окись углерода. Некоторые из перечисленных реакций удалось осуществить исходя непосредственно из свободных арсинов, т. е. минуя получение магниевых комплексов ²⁹.

Ароматические мышьяковистые соединения с трехвалентным атомом мышьяка не уступают по токсичности соединениям жирного ряда. Вследствие их малой растворимости и малой летучести — эта высокая общая ядовитость далеко не всегда имеет возможность проявиться. Раздражающие свойства ароматических арсинов исключительно сильны.

Известны также арсины с бифениловыми ³⁶ и с нафталиновыми ^{19, 23} ядрами. По токсичности они лишь немного уступают фенилированным арсинам.

Синтезированы также аналоги арилхлорарсинов, содержащие вместо мышьяка атомы сурьмы (например, дифенилхлорстибин, $\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb} \cdot \text{Cl}$, темп. пл. 68—70°), или висмута. Их токсические свойства еще слишком мало известны.

А) Получение фенил-мышьяковой кислоты ^{3, 5, 8, 7}.



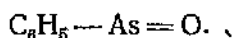
Материалы: 24 г анилина,
18 г азотистокислого натрия,
30 г мышьяковистого ангидрида,
37 г едкого натра,
2 г сернокислой меди,
120 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1,19).

Прибор: литровая колба для приготовления диазосоединения и двухлитровая колба для ведения реакции Барта.

Растворяют анилин в смеси 54 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1,19) и 150 куб. см воды и диазотируют его раствором 18 г азотистокислого натрия в 100 куб. см воды. Во время диазотирования в колбу прибавляют 150—200 г снега или льда, чтобы температура смеси не поднималась выше 0°.

В другой 1½—2-литровой колбе растворяют 30 г мышьяковистого ангидрида и 37 г едкого натра в 300 куб. см воды, прибавляют насыщенный раствор 2 г медного купороса и медленно, при постоянном энергичном взбалтывании, приливают холодный раствор диазония, бросая в колбу время от времени кусочки льда. Смесь сначала краснеет, затем быстро желтеет; происходит энергичное выделение азота, а под конец образуется много пены, так что жидкость может пералиться через горло реакционной колбы. Чтобы избежать этого, следует прибавить в колбу немного эфира или бензола. Когда реакция закончилась, колбу оставляют на полчаса в покое и затем прибавляют остальную соляную кислоту (60—65 куб. см) до ясно кислой реакции на бумажку Конго. Жидкость нагревают далее до кипения, фильтруют в фарфоровую чашку и упаривают на голом огне (тягал) до объема в 250—300 куб. см; наконец, после кипячения упаренной жидкости в течение 5—10 минут с углем (для очистки), ее быстро фильтруют через складчатый фильтр и оставляют кристаллизоваться. За ночь выпадают призматические кристаллы фенилмышьяковой кислоты; их отсасывают, а маточный раствор выпаривают досуха и извлекают 100—150 куб. см кипящей воды. При охлаждении выделяется еще некоторое количество фенилмышьяковой кислоты. Для очистки — перекристаллизация из воды. Выход около 50% теории. Бесцветные кристаллы. Темп. пл. 158° (не резко—вследствие образования ангидрида). Хорошо растворяется в горячей воде (100 ч. воды растворяют при 28°—2,5 ч., а при 84°—24 ч. кислоты) и спирте.

Б) Получение окиси фениларсина 8,9:



Материалы: 25 г фенилмышьяковой кислоты,
1 куб. см спиртового раствора иода,
сернистый газ из баллона.

Прибор: колба на 250 куб. см с трубкой, приводящей сернистый газ. Водяная баня.

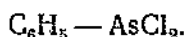
25 г фенилмышьяковой кислоты растворяют в 120 куб. см воды при нагревании и фильтруют горячий раствор в колбу. К раствору прибавляют 1 куб. см насыщенного спиртового раствора иода, ставят колбу на кипящую водяную баню и через раствор пропускают довольно быстрый ток сернистого газа; избыток последнего уводят в тягу.

Через 5—10 минут начинает выделяться окись фениларсина в виде масла. Реакция заканчивается в течение 1—1½ часов, и масло оседает на дно колбы. Водный слой сливают, а масло выливают

в стакан, где оно быстро затвердевает. Остатки окиси извлекают из колбы горячим бензолом. Для окончательной очистки окись фениларсина перекристаллизуют из уксусноэтилового эфира или спирта. Выход — 80—90% теории.

Бесцветная кристаллическая масса. Темп. пл. 129—130°. Слегка пахнет анисом. При нагревании очень сильно действует на слизистые оболочки дыхательных путей, вызывая чихание и отделение слизи из носа. Разъедает кожу. Не растворяется в воде и эфире. Растворима в бензоле, горячем спирте и щелочах.

В) Получение фенилдихлорарсина ^{5, 8, 10.}



Материалы: 10 г окиси фениларсина,
100 куб. см конц. соляной кислоты.

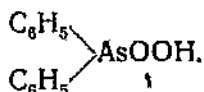
Прибор: колба на 250 куб. см. Водяная баня.

10 г окиси фениларсина нагревают на кипящей водяной бане с 100 куб. см концентрированной соляной кислоты, при сильном и частом взбалтывании, в продолжение 1—1½ часов. Образовавшееся тяжелое масло отделяют, промывают водой, сушат хлористым кальцием и перегоняют. Выход — 95% теории.

Бесцветное масло, при хранении желтеющее. Темп. кип. 257°. Темп. кип. 131° при 14 мм, $d_{19}^{19} = 1,652$. Слабый, неприятный запах. Пары, при нагревании, сильно действуют на слизистые оболочки. Разъедает кожу. Плохо растворим в воде. Легко растворим в щелочах и органических растворителях. При нейтрализации щелочного раствора выделяется окись фениларсина.

Фенилдихлорарсин может быть получен и непосредственно из фенилмышьяковой кислоты, восстановлением ее раствора в концентрированной соляной кислоте сернистым газом на кипящей водяной бане.

Г) Получение дифенилмышьяковой кислоты ^{7, 11, 12.}



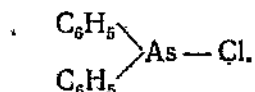
Материалы: 9 г анилина,
7 г азотистокислого натрия,
17 г окиси фениларсина,
12 г едкого натра,
40—45 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1,19).

Прибор: 2-литровая колба.

В колбу помещают раствор 9 г анилина в 23 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1,19) и 120 куб. см воды. Анилин диазотируют обычным способом, раствором 7 г азотистокислого натрия в 50 куб. см воды. Во время диазотирования в колбу прибавляют 150—200 г льда. В полученный раствор диазония медленно, при сильном взбалтывании, вливают заранее приготовленный раствор окиси фениларсина, для чего 17 г окиси растворяют при нагревании в концентрированном растворе 8 г едкого натра и разбавляют водой до объема в 200 куб. см. Часть окиси при этом вследствие гидролиза выпадает в осадок, что, однако, не вредит реакции. При прибавлении щелочного раствора окиси к раствору диазония смесь краснеет, затем буреет; выделяются пузырьки азота и немного смолистой пены. Когда вся окись прибавлена, в колбу добавляют еще 50 г льда и понемногу — раствор 4 г едкого натра в 100 куб. см воды. При этом смесь снова краснеет. После окончания реакции колбу еще несколько минут сильно взбалтывают и оставляют в покое на $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ часа; затем прибавляют 15—20 куб. см концентрированной соляной кислоты до ясно кислой реакции на бумажку Конго. После кипячения с углем смесь быстро фильтруют через складчатый фильтр и воронку с нагреванием. При охлаждении из фильтрата выделяются дру́зья кристаллов дифенилмышьяковой кислоты. Их отсасывают и отжимают. Маточный раствор вновь кипятят с прежним углем и фильтруют. Из фильтрата при охлаждении выпадают остатки кислоты. Для очистки дифенилмышьяковая кислота перекристаллизовывается из горячей воды. Выход переменный.

Бесцветные игольчатые кристаллы. Темп. пл. 175°. Очень плохо растворима в холодной воде (при 28° в 100 ч. воды растворяется только 0,28 г кислоты). Лучше — в горячей воде. Хорошо — в спирте и щелочах. При растворении в концентрированной соляной кислоте выделяет кристаллы состава $(C_6H_5)_2 \cdot AsOOH \cdot HCl$ (темп. пл. 134°); в разбавленной соляной кислоте образует соединение $[(C_6H_5)_2AsOOH]_2 \cdot HCl$ (темп. пл. 111°). Оба эти солеобразные соединения при действии горячей воды легко распадаются на компоненты ^{25, 37}.

Д) Получение дифенилхлорарсина ^{13, 14}.



Материалы: 15 г дифенилмышьяковой кислоты,
35 куб. см соляной кислоты (уд. вес 1,19),
1 „ „ спиртового раствора иода,
сернистый газ из баллона.

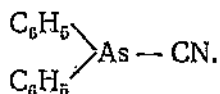
Прибор: колба на 100 куб. см с трубкой, приводящей сернистый газ. Водяная баня.

15 г дифенилмышьяковой кислоты нагревают на кипящей водяной бане с 35 куб. см концентрированной соляной кислоты, в круглодонной колбочке. Дифенилмышьяковая кислота переходит в раствор, и на дне колбочки выделяется слой масла. К смеси добавляют 1 куб. см спиртового раствора иода и, продолжая нагревание на бане, пропускают быстрый ток сернистого газа. Трубка, приводящая сернистый газ, должна доходить почти до самого дна колбы. Избыток газа уводят в тягу. Восстановление продолжают 1—2 часа. Затем смесь охлаждают до 40°—50°, масло отделяют, промывают несколько раз водой в делительной воронке и сливают в стаканчик, где дифенилхлорарсин быстро кристаллизуется, особенно после прибавления затравки в виде кристаллика твердого дифенилхлорарсина. Для окончательной очистки — перегонка в вакууме или кристаллизация из смеси спирта и эфира. Выход — почти теоретический.

Белые кристаллы. Неочищенный продукт легко переохлаждается. Существует в двух кристаллических модификациях — стабильной с темп. пл. 38,7—38°,9 и лабильной с темп. пл. 18,2—18°,4. Лабильная форма легко переходит в стабильную, при соприкосновении с последней, с выделением тепла. Обе формы имеют нормальный молекулярный вес²¹. Темп. кип. 333° при атм. давлении (в атмосфере CO₂) и 178°,6 при 10 мм; $d^{15}_4 = 1,422$.

Плохо растворим в воде (меньше 0,2%); хорошо в спирте (около 20%), эфире, бензоле, особенно же — в четыреххлористом углеороде. Запах слабый, напоминающий лук. Мелкая пыль дифенилхлорарсина, а также его пары при нагревании сильно раздражают дыхательные пути.

Е) Получение дифенилцианарсина^{16,18,17}.



Материалы: 15 г дифенилхлорарсина,
4,5 г цианистого калия.

Прибор: колба на 50—100 куб. см. Водяная баня.

Цианистый калий растворяют в 20—25 куб. см воды, прибавляют дифенилхлорарсин и нагревают смесь до 60—70° на водяной бане в течение 2—3 часов, при частом взбалтывании. Затем отделяют масло, промывают его водой и оставляют кристаллизоваться в охлаждающей смеси. Очищается перегонкой в вакууме или кристаллизацией из спирта. Выход 80—90% теории.

Бесцветные кристаллы. $d^{25}_4 = 1,316$. Темп. пл. $31^\circ,5$. Темп. кип. 213° при 21 мм и 204° при 11 мм. Пахнет луком и слегка синильной кислотой. Очень плохо растворим в воде, лучше — в спирте. Хорошо растворяется в бензоле. Легко разлагается щелочами и окисляется в дифенилмышьяковую кислоту.

Применялся в конце мировой войны вместо дифенилхлорарсина, вследствие значительно большей токсичности.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Rosemund. Ber. 54. 438. (1921). 2) Bart. DRP. № 250264 (1912).
- 3) Schmidt. Lieb. Ann. 421. 159. (1920). 4) Ehrlich, Berthelm. Ber. 44. 1264. (1911). 5) La Coste, Michaelis. Ber. 11. 1889. (1878). 6) Michaelis. Ber. 27. 265. (1894). 7) Bart. Lieb. Ann. 423. 174. (1920). 8) La Coste. Lieb. Ann. 201. 200. (1880). 9) Michaelis. Ber. 10. 623. (1877). 10) Roeder. Ber. 47. 2751. (1914).
- 11) Michaelis. Ber. 9. 1569. (1876); Lieb. Ann. 321. 150. (1902). 12) Dehn. Amer. Chem. J. 35. 43. (1906). 13) Morgan, Vining. Journ. Chem. Soc. 117. 777. (1920).
- 14) Norris. Journ. Ind. Eng. Chem. 11. 824. (1919). 15) Mc Kenzie. Journ. Chem. Soc. 117. 406. (1920). 16) Steinkopf. Ber. 54. 842, 848, 1460, 2802. (1921). 17) Sturriolo. Gaz. chim. Ital. 49. 326. (1919). 18) Steinkopf, Mieg. Ber. 54. 1437, 2791. (1921).
- 19) Steinkopf. Ber. 53. 1013. (1920). 20) Job, Reich, Vergnaud. Bull. 35. 1404. (1924). 21) Gibson, Vining. Journ. Chem. Soc. 125. 909. (1924). 22) Földi. Ber. 56. 2489. (1923). 23) Gryszkiewicz-Trochimowski, Mateyak, Zablotzki. Bull. (4). 41. 1323. (1927). 24) Porter, Borgstrom. Journ. Amer. Chem. Soc. 41. 2048. (1919). 25) Grignard, Rivat. Bull. 27. 304. (1920); C. R. 169. 126. (1919).
- 26) Schmidt, Hoffmann. Ber. 59. 560. (1926). 27) Sachs, Kantorowicz. Ber. 41. 2767. (1908); Matsumya, Nakai. Z. 1926. I. 652; 1927. I. 1302; Blicke, Smith. Journ. Amer. Chem. Soc. 51. 1558. (1929). 28) Roeder, Blas. Ber. 47. 2748. (1914); 29) Steinkopf, Schubart, Schmidt. Ber. 61. 678. (1928). 30) Wieland, Kulenkampff. Lieb. Ann. 431. 30. (1923). 31) Barber. Journ. Chem. Soc. 1929. 1024.
- 32) Blicke, Smith. Journ. Amer. Chem. Soc. 51. 2272. (1929); Blicke, Weinkauff, Hargreaves. Journ. Amer. Chem. Soc. 52. 790 (1930). 33) Job, Guinot. F. P. 521119. 521469. Z. 1921. IV. 870. 34) Béchamp. C. R. 56. 1472. (1863); Ehrlich, Berthelm. Ber. 40. 3292. (1907); Jacobs, Heidelberger. Journ. Amer. Chem. Soc. 41. 1446. (1919). 35) Goise. Bull. Soc. Pharmacol. 67. 84. (1929); 36) Lettermann. Dissertation, Rostoc. (1911); Worrall. Journ. Chem. Soc. 52. 664. (1930); 37) Kappelmeier. Rec. Pays. Bas. 49. 57. (1930).

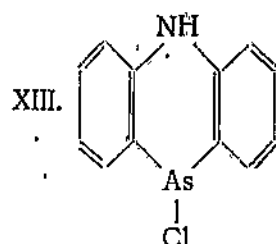
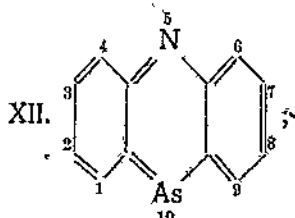
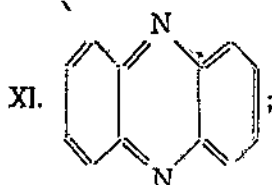
21. Гетероциклические мышьяковистые соединения.

Соединения, содержащие гетероциклические ядра, связанные с атомом мышьяка, получены в большом числе. Чаще всего для их синтеза пользуются теми же методами, какие были указаны в предыдущих главах: или вводя в реакцию Барта соответствующие гетероциклические диазосоединения, или же исходя из ртутных производных. Подобными путями получены, например, мышьяковистые и мышьяковые производные, содержащие ядра тиофена, индола, пиридина, хинолина, феназина и др.

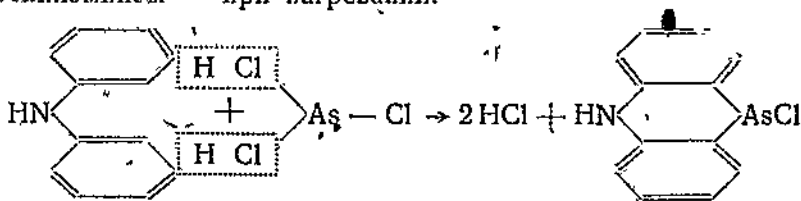
Из мышьяковистых аналогов тиазинов описан фентиарсинхлорид: (IX, темп. пл. 129—130°) ¹⁵. Все перечисленные типы конденсированных гетероциклов синтезируются посредством предварительного введения мышьяка в ароматическое ядро (для арсинолов и арсинолинов — в боковую цепь) и последующего замыкания цикла. Производные феноксарсина ^{4,6,7} (аналога оксазинов) могут быть синтезированы таким же путем; однако, феноксарсин-хлорид (X) легко образуется прямо при конденсации хлористого мышьяка с дифениловым эфиром в присутствии хлористого алюминия; он имеет темп. пл. 122° и заметные раздражающие свойства ⁴.

Фенарсазины.

Весьма подробно изучены производные фенарсазина (XII, аналога феназина XI):



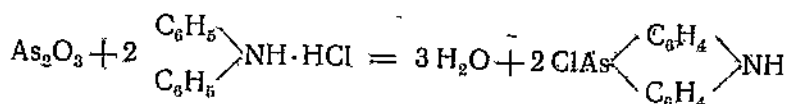
Сам фенарсазин (XII, темп. пл. 310°) сравнительно мало прѣчен ². Наоборот, все его производные, не имеющие двойных связей при атомах As и N, — чрезвычайно устойчивы. Они могут быть получены как с предварительным введением мышьяка (в виде группы AsO(OH)₂) в бензольное ядро дифениламина и с последующим замыканием цикла, так и более простым путем. Наиболее известное вещество этого типа — 10-хлор-5,10-дигидрофенарсазин — „адамсит“ — (XIII) является ценным О. В. *) и легко образуется простой конденсацией хлористого мышьяка с дифениламинсм ^{2,4} при нагревании:



Эта реакция, по новейшим данным — обратима.

*) Это же соединение называется часто фенарсазинхлорид, фенарсазингидрохлорид и (совершенно неправильно) дифениламинхлорарсин.

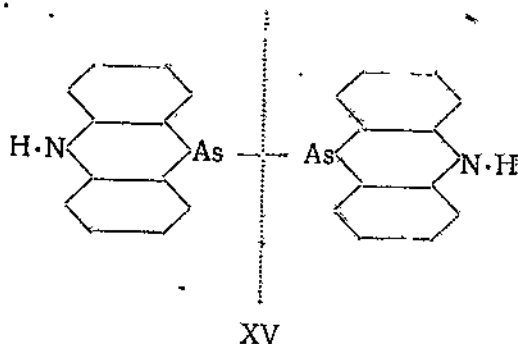
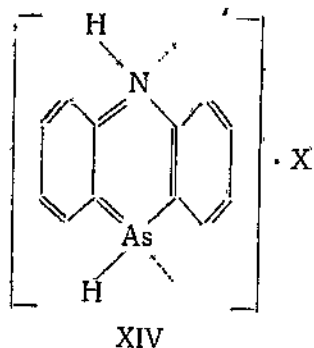
Более удобный для техники способ синтеза „адамсита“ заключается в действии мышьяковистого ангидрида на хлористоводородный дифениламин ¹. Реакция идет по следующему уравнению:



„Адамсит“ — весьма устойчивое соединение. Водой он совершенно не гидролизуется. Щелочи отщепляют галоид, образуя окись дигидрофенарсазина (XVI, темп. пл. выше 350°), раздражающую слизистые оболочки не слабее самого „адамсита“.

Из аналогов адамсита с другими галоидами следует отметить соответствующий бромид $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsBr}$, темп. пл. 210°, и иодид (темп. пл. 224°). Бромид окрашен в желтый цвет, а иодид — в красный. Действием цианистых щелочей не удается заместить галоид на циан-группу; вместо этого также образуется окись. Соответствующий цианид получен действием на „адамсит“ цианистого серебра; темп. пл. 227 — 228° с разложением; легко отщепляет циан-группу ²¹.

При взаимодействии с некоторыми восстановителями, например, муравьиной кислотой — производные дигидрофенарсазина, в том числе сам адамсит, образуют интенсивно окрашенные растворы. Г. А. Радуваев ²⁶, подробно изучавший эти явления, приписывает появление окраски образованию, так наз., „мерихиноидных“ производных феноарсазина типа XIV, образующих солеобразные соединения с одним эквивалентом кислоты.

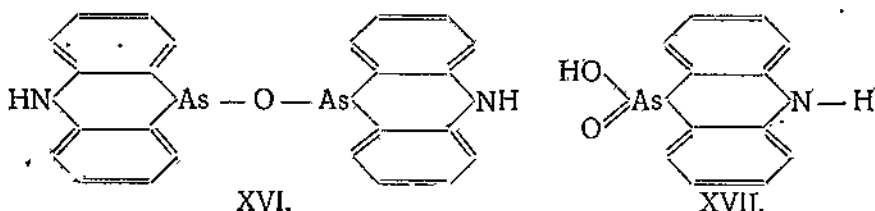


По мнению автора, однако, в данном случае происходит образование уже описанного ранее 10,10-бис-5,10-дигидрофенарсазина (XV), гетероциклического аналога какодиловых соединений. Это вещество в растворах распадается по линии, отмеченной пунктиром, и образует свободные радикалы (в данном случае — два остатка гидрофенарсазина). Действительно, все свойства восстановленных и, следо-

вательно, окрашенных растворов адамсита совпадают со свойствами растворов таких соединений, как гексаарилэтаны или тетраарилгидразины, которые, как известно, также диссоциируют на свободные радикалы. Открытая недавно способность простейших тетраарилдиарсинов диссоциировать в растворах²⁸ также подтверждает нашу точку зрения.

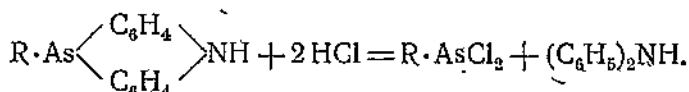
Хлористый водород при высокой температуре расщепляет адамсит, давая хлористый мышьяк и дифениламин²⁵.

Азотная кислота легко нитрует „адамсит“, давая смесь изомерных нитросоединений. Действие окислителей направляется исключительно на атом мышьяка. Сильными окислителями (напр., перекисью водорода) и „адамсит“, и его окись переводятся в дигидрофенарсазиновую кислоту (XVII, темп. пл. около 300°), обладающую всеми свойствами вторичной арилмышьяковой кислоты^{2, 22, 16, 20}.



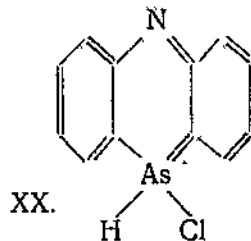
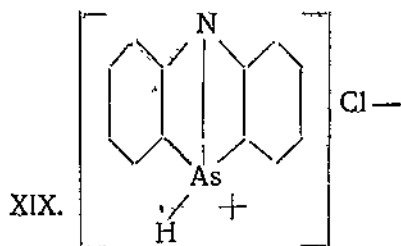
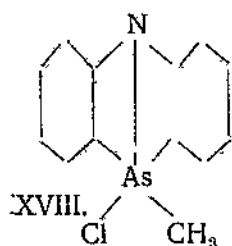
При энергичном восстановлении этих соединений два остатка фенарсазина соединяются атомами мышьяка, и образуется гетероциклический аналог какодила (XV). При действии гриньяровских комплексов на „адамсит“ и его гомологи — хлор замещается радикалом, и образуются третичные арсины¹⁹.

Их образование ожидалось также при конденсации дифениламина с первичными дихлорарсинами. Однако, в этих условиях¹⁷ всегда получается сам адамсит (XIII); причина этого еще не ясна. Наоборот, сами третичные производные фенарсазина при действии соляной кислоты распадаются²⁵ с образованием первичного дихлорарсина и дифениламина по уравнению:



До сих пор не удалось синтезировать производных фенарсазина с третичным атомом N, т. е. с тремя органическими радикалами при азоте. Продукт конденсации N — метилдифениламина с $AsCl_3$ — по новейшим данным³⁰, повидимому, содержит метильную группу не при азоте, а при пятивалентном атоме мышьяка (XVIII). Сам „адамсит“ во многом отличается от дифенилхлорарсина: при осторожном бромировании он не присоединяет брома к мышьяку, но

отщепляет AsBr_3 ; ряд других свойств адамсита также не наблюдается у обычных вторичных хлорарсинов. Исходя из этих соображений, некоторые авторы ^{29, 30} приписывают адамситу комплексное солеобразное строение (XIX) или о-хиноидную структуру (XX). Последняя представляется весьма вероятной.



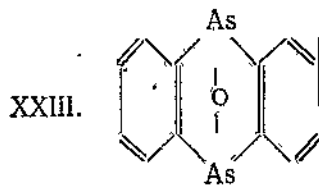
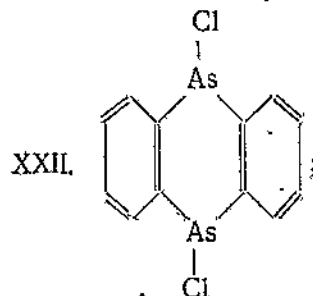
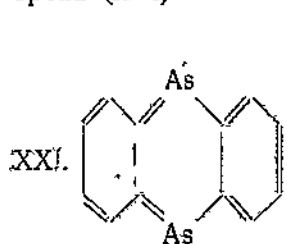
Описан целый ряд производных фенарсазина с заместителями в бензольных ядрах ^{2, 22, 24, 29}. Из них интересны аминопроизводные, хлоргидраты которых обладают чрезвычайно сильными раздражающими свойствами ².

Интересно, что при восстановлении адамсита цинковой пылью в спиртовом растворе—атом мышьяка отщепляется, а свободные валентности углеродов фенильных групп соединяются и образуется карбазол.

Известны также аналогичные фенарсазинам соединения с нафталиновыми ядрами—нафтофенарсазины и нафтарсазины ^{3, 16}, а также разнообразные сложно построенные соединения, содержащие в молекуле несколько атомов As и несколько конденсированных остатков фенарсазина ^{2, 27}.

Арсантрены.

Единственным описанным типом соединений, содержащих два атома мышьяка в одном гетероцикле, являются производные арсантрена (XXI).

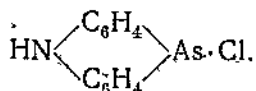


Эти вещества получают ^{5, 22} при введении группы $\text{AsO}(\text{OH})_2$ в одно из бензольных ядер дифенилмышьяковой кислоты и последующем вос-

становлении образующихся соединений сернистым газом в солянокислом растворе; замыкается внутренний цикл и образуется 5,10-дихлор-5,10-дигидроарсантрен (XXII, темп. пл. 182—183°), который легко гидролизуетсЯ водой, образуя окись арсантрена (XXIII, темп. пл. 196°). И окись и дихлорид при восстановлении дают самый арсантрен (XXI, желтые кристаллы, темп. пл. 340°). Описан также ряд производных арсантрена с заместителями в бензольных ядрах.

Токсические свойства гетероциклических мышьяковистых соединений почти совершенно не изучены; исключение составляет лишь наиболее доступное из них — „адамсит“. Поэтому, кроме подтверждения основного правила — влияния валентности мышьяка, — в этой группе соединений еще не представляется возможным установить влияния структуры на токсические их свойства.

Получение „адамсита“¹.



1. Материалы: 42 г дифениламина,
21 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1,19),
25 г мышьяковистого ангидрида.

Прибор: фарфоровый стакан на 300 куб. см. Масляная баня.

Дифениламин расплавляют в фарфоровой чашке на водяной бане и, при непрерывном перемешивании, приливают к нему тонкой струей соляную кислоту. Полученный белый порошок (хлористоводородный дифениламин) сушат затем 2—3 часа в сушильном шкафу при 50—60°.

Сухой хлористоводородный дифениламин смешивается в ступке с мышьяковистым ангидридом. Смесь небольшими порциями вносится в фарфоровый стакан, помещенный в масляную баню, нагретую до 140° (тяга!). Когда прибавлена вся смесь, прикрывают стакан стеклом и постепенно поднимают температуру бани. Смесь плавится, окрашиваясь в зеленый цвет; выделяется много водяных паров. Необходимо частое перемешивание. Через 3—4 часа доводят температуру бани до 220°; еще через 1/2 часа вынимают стакан и готовый расплавленный адамсит выливают в чашку, где он и застывает. Для очистки сырой адамсит перекристаллизовывается из ксилола или ледяной уксусной кислоты. Выход переменный.

Или:

2. Материалы: 42 г дифениламина.
47 г (22 куб. см) хлористого мышьяка.

Прибор: круглодонная колбочка на 150 — 200 куб. см с обратным холодильником. Масляная баня.

Поместив дифениламин и хлористый мышьяк в колбочку, осторожно нагревают ее на масляной бане, сначала до 110 — 120°, затем, постепенно повышая температуру бани, через 2-3 часа доводят ее до 220°. Расплавленный адамсит выливают в фарфоровую чашку или стакан с холодной водой и по охлаждении очищают, как указано выше. Выход — почти теоретический.

Светложелтые кристаллы; $d^{20} = 1,648$. Темп. пл. 193°. Темп. кип. 410° с разложением. Нерастворим в воде; растворим в хлороформе, горячем толуоле и ксилоле. Растворяется в конц. серной кислоте с интенсивной вишневокрасной окраской.

Ничтожное количество пыли адамсита чрезвычайно сильно раздражает дыхательные пути и вызывает чихание.

Употребляется в качестве О. В. Образует ядовитый дым. Это свойство используют для борьбы с вредителями, окуривая „адамситом“ плодовые деревья.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Contardi. Giornale chim. applicata. I, i. 11, ii. 100 (1920). 2) Wieland, Rheinheimer. Lieb. Ann. 428. 1 (1921). 3) Lewis, Hamilton. Journ. Amer. Chem. Soc. 43. 2218 (1921). 4) Lewis, Lowry, Bergeim. Journ. Amer. Chem. Soc. 43. 892 (1921). 5) Kalb. Lieb. Ann. 428. 63 (1921). 6) Aeschlimann. Journ. Chem. Soc. 125. 2025 (1924); 127. 811 (1925). 7) Turner, Sheppard. Journ. Chem. Soc. 127. 544 (1925). Roberts, Turner. ib. 127. 2004 (1925). 8) Aeschlimann. Journ. Chem. Soc. 127. 66 (1925). 9) Grüttner, Krause. Ber. 49. 440 (1916). 10) Grüttner, Wiernik. Ber. 48. 1479 (1915); Zappi. Bull. 19. 151, 247, 290 (1916); Steinkopf, Donat, Jaeger. 51. 2513 (1922). 11) Burrows, Turner. Journ. Chem. Soc. 119. 433 (1921). 12) Turner, Bury. Journ. Chem. Soc. 123. 2489 (1923). 13) Gottlieb-Billroth. Journ. Amer. Chem. Soc. 49. 482 (1927). 14) Aeschlimann, McClelland. Journ. Chem. Soc. 125. 2025 (1924). 15) Roberts, Turner. Journ. Chem. Soc. 1926. 1207. 16) Gibson, Johnson. Journ. Chem. Soc. 1927. 2499. 17) Burton, Gibson. Journ. Chem. Soc. 1926. 464; Scherlin, Epstein. Ber. 61. 1823. (1928). 18) Baeyer C^a. DRP. 281049. 19) Aeschlimann. Journ. Chem. Soc. 1927. 413. 20) Schmidt. Journ. Chem. Soc. 43. 2453 (1921). 21) Gryszkiewicz-Trochimowski, Małeyak, Zabłoiński. Bull. 41. 1323 (1927). 22) Burton, Gibson. Journ. Chem. Soc. 125. 2275 (1924); ib. 1926. 450. 23) Burton, Gibson. Journ. Chem. Soc. 1926. 2241. 24) Burton, Gibson. Journ. Chem. Soc. 1927. 247; 1929. 767, 1080, 1229. 25) Seide, Gorski. Ber. 62. 2186. (1929). Ж. Р. X. O. 61. 1563 (1929). 26) Rasuwajew. Ber. 62. 605, 1208, 2675. (1929); Ж. Р. X. O. 61. 13, 883. (1929); Rasuwajew, Benediktow. Ber. 63. 343. (1930). 27) Gibson, Johnson. Journ. Chem. Soc. 1928. 2204. 28) Blicke, Smith. Journ. Amer. Chem. Soc. 51. 2272. (1929); Blicke, Weinkauff, Hargreaves. ib. 52. 780. (1930). 29) Gibson, Johnson. Journ. Chem. Soc. 1929. 1229. 30) Kappelmeier. Rec. Pays. Bas. 49. 57. (1930).

ЧАСТЬ III.

I. Работа с О. В.

Самый характер отравляющих веществ обуславливает необходимость особой осторожности при всех работах с ними. Вдыхание паров О. В. часто может вызвать тяжелые заболевания, а иногда даже смерть. При попадании некоторых О. В. на кожу (рук или лица) — образуются пузыри, нарывы или сыпи, часто чрезвычайно болезненные.

Поэтому, первым условием работы с О. В. должно быть наличие хорошего вытяжного шкафа, в котором и надлежит производить все манипуляции с более опасными О. В. Все помещение лаборатории должно хорошо вентилироваться.

Работать с О. В. необходимо непременно в халате, по возможности из плотной материи, иначе — даже при самой аккуратной работе и при избежании несчастных случаев, нередко происходящих, — одежда очень легко усваивает запах О. В., обычно весьма неприятный. При работах с веществами, действующими на кожу („иприт“, мышьяковистые соединения), настоятельно рекомендуется употребление резиновых перчаток. После каждой манипуляции с О. В., как-то: взвешивания, перегонки, переливания, открывания и закрывания склянок с О. В. — следует сейчас же вымыть руки мылом со щеткой, даже если есть уверенность, что О. В. не попало на кожу. При несоблюдении этого правила, часто случается, что ничтожное количество О. В., попавшее на пальцы или под ногти, через несколько времени дает себя чувствовать. Особенно же опасно касаться лица невымытыми руками: кожа лица весьма чувствительна и малейшая крупинка, напр., какого-либо арсина, попавшая на лицо, вызывает болезненный зуд.

Особенно следует опасаться распространения паров легко летучих О. В. в лаборатории. Для избежания этого полезно к приемнику всякого прибора для перегонки и вообще нагревания таких О. В., даже находящегося под тягой, присоединять посредством каучука не-

большую склянку Тищенко с едкой щелочью (щелочь разрушает большинство О. В.), через которую неизбежно должны будут пройти выходящие из прибора пары О. В. Таким образом, почти не изменяя давления внутри прибора, удастся все же изолировать его от окружающего воздуха.

Колбы для нагревания смесей, содержащих О. В., непременно должны быть круглодонными. Плоскодонные колбы при нагревании легко лопаются, что в данном случае чрезвычайно опасно. В крайнем случае нагревание плоскодонных колб следует производить лишь на банне (водяной, масляной, песчаной), но отнюдь не на сетке.

Для охлаждения паров легко летучих О. В. (напр., хлористого циана, синильной кислоты) весьма целесообразно употреблять холодильники, форштоссы которых снабжен углублениями, вдавленными внутрь (см. рис. 14). Такой форштосс легко сделать, нагрев^в обычный форштосс холодильника на паяльной горелке и вдавив сим-

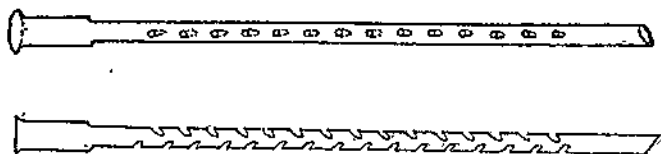


Рис. 14.

метрично его стенки в отдельных пунктах при помощи гвоздя или шила. При этом настолько увеличивается поверхность охлаждения сгущающихся внутри форштосса паров, что делается возможной удобная и безопасная перегонка даже очень летучих веществ с коротким холодильником. Такой форштосс, однако, не пригоден для перегонки в вакууме, так как часто не выдерживает разрежения. Если вынуть подобный форштосс из муфты холодильника и присоединить к нему сверху насадку с боковой отводной трубкой, то он может служить весьма удобным дефлегматором.

Хранение легко летучих О. В. (фосген, синильная кислота, хлористый циан) допустимо лишь в запаянных сосудах. Прочие жидкие и твердые О. В. должны сохраняться в склянках или банках с притертыми пробками, по возможности, в особых шкафах под тягой.

После работы с О. В. необходимо, не откладывая, вымыть всю употреблявшуюся посуду. Для этой цели удобнее всего, после ополаскивания посуды водой, применять крепкую, лучше дымящую азотную кислоту или теплую хромовую смесь (насыщенный раствор двухромового калия или натрия разбавляется пятикратным по объему количеством концентрированной серной кислоты). Часто весьма удо-

бен теплый 10—20% раствор едкого натра с прибавлением перманганата или спиртовая щелочь. В некоторых случаях полезно сначала удалить большую часть О. В. органическим растворителем.

Остатки О. В., а также запачканные ими посуда и мелкие предметы удобно помещать в большие глиняные или стеклянные банки (под тягой) и засыпать сухой хлорной известью, а затем заливать водой. Через несколько часов все предметы можно вынуть (работать в перчатках!) и вымыть, как обычно.

Ликвидация несчастных случаев.

В лаборатории необходимо иметь несколько исправных противогазов и маленькую аптечку с набором средств для оказания первой помощи при несчастных случаях. К числу этих средств относятся коллодий, йод, нашатырный спирт, бинты, вата, эфир, перманганат, перекись водорода, раствор пикриновой кислоты (от ожогов), 2% раствор соды в маленькой промывалке с носиком (для промывания глаз), стерилизованный вазелин и ланолиновая мазь с кокаином (успокаивающая раздражение кожи). Здесь же должны быть чистые ножницы и английские булавки.

Кроме того, необходим запас дегазационных материалов: хлорная известь, аммиак, едкая щелочь, бензин, керосин, активированный уголь, а также ящик с песком, для тушения небольших пожаров, и несколько свежезаряженных огнетушителей.

При попадании жидких О. В. на стол, на пол, на предметы — зараженные О. В. места тотчас же должны быть „дегазированы“, т. е. обезврежены. Лучше всего посыпать это место сухой хлорной известью, разрушающей большинство О. В. Если позволяет материал „зараженных“ предметов, дегазация может производиться теми же жидкостями, которые применяются для мытья посуды из-под О. В. Для быстрого уничтожения запаха О. В. весьма удобно применять порошок активированного угля, который следует рассыпать по зараженному О. В. месту.

Особенную опасность представляет иприт, так как он легко впитывается деревом (напр., доской рабочего стола) и может на недели и месяцы сделать опасной работу за столом, вызывая поражение кожи на руках работающего. Во избежание этого, необходимо сейчас же после попадания иприта на стол посыпать залитое место порошком хлорной извести, а затем, удалив ее, основательно протереть это место тряпкой с маслом (можно минеральным).

Случайно рассыпанные твердые О. В. следует собрать бумажкой или ложечкой (работая в противогазе и в перчатках), а оставшуюся пыль О. В. стереть тряпкой, смоченной маслом.

При неожиданной поломке прибора, содержащего газообразное или легко летучее О. В. (фосген, окись углерода, хлористый циан, синильная кислота), при отсутствии противогаса, следует задержать дыхание и быстро отойти от места происшествия, а затем выждать некоторое время (при работающей тяге), чтобы О. В. успело улечься в тягу *).

При сильном слезотечении и попадании О. В. в глаза следует промыть их 2%-ным раствором соды. При попадании О. В. на кожу — необходимо немедленно вымыть пораженное место водой с мылом и щеткой или щелочным раствором перманганата. (От перманганата на коже остаются бурые пятна переокси марганца, легко удаляемые раствором щавелевой или сернистой кислоты). После применения указанных мер следует смыть с кожи остатки раствора большим количеством воды. Если на кожу попал „иприт“ или какое либо из мышьяковистых О. В., например — люизит, то прежде, чем мыть мылом, необходимо тотчас же несколько раз вытереть пораженное место тряпкой, обильно смоченной керосином, маслом или вазелином, чем совершенно предотвращается неизбежное иначе образование пузыря или нарыва. Хлористый мышьяк и первичные хлорарсины жирного ряда — метил- и этилди-хлорарсин, — сильно действующие на кожу, хорошо смываются даже водой. Если, вследствие незаметного поражения, на коже уже появился нарыв или пузырь, то не следует его чем-либо лечить, а только смазать свежепрогретым до температуры выше 150° и охлажденным вазелином, завязать и держать в чистоте, во избежание инфекции.

Вдыхание паров или пыли органических мышьяковистых О. В. вызывает сильное раздражение верхних дыхательных путей и болевые ощущения. Эти симптомы быстро исчезают при вдыхании слабых концентраций хлора.

Как правило, при работе с О. В. в лаборатории должен неотлучно находиться опытный лаборант для быстрой и умелой ликвидации возможных неожиданностей.

Сжиженные газы.

Для работ с хлором и другими легко сжижающимися газами, например, фосгеном и сернистым ангидридом, наиболее удобно пользоваться баллонами, содержащими эти газы в сжиженном виде. Необходимо иметь в виду, что большинство подобных баллонов имеют внутри, так назыв., „сифонную трубку“, идущую от вентиля баллона вниз почти

*) Присутствие небольших количеств фосгена или синильной кислоты в воздухе обуславливает характерный неприятный вкус во рту при курении, даже при ничтожно малых концентрациях этих О. В.

до дна. Если такой сифонный баллон стоит кверху вентиляем, то при отрывании вентиля из него будет выходить жидкость — сжиженный газ; быстро испаряясь, он сильно увеличивает давление в присоединенном приборе, понижает температуру и часто создает большие неудобства. Во избежание этого, сифонные баллоны необходимо помещать в специальные подставки вентиляем книзу. Часто бывает весьма затруднительно открыть вентиль баллона. Причиной его заедания почти всегда является слишком туго подтянутая сальниковая гайка, находящаяся на оси вентиля под вращающимся маховичком. Легкое ослабление гайки почти всегда помогает делу. Наоборот, утечка газа через вентиль обычно происходит вследствие ослабления сальниковой гайки, и последняя должна быть подтянута.

При работе с газовыми баллонами в лаборатории необходимо на пути газа ставить промывную склянку (например, склянку Тищенко) с жидкостью, лучше всего с серной кислотой, чтобы иметь возможность судить о скорости тока газа. Для более точного определения скорости тока газа применяются особые несложные приборы, так называемые „реометры“.

Из сжиженных газов сернистый ангидрид обычно почти не содержит примесей; фосген содержит немного окиси углерода и уголекислоты, а хлор — немного уголекислоты и воздуха. Некоторые из газовых баллонов, находившихся в минувшую войну на снабжении армии, содержат смесь хлора и фосгена в меняющихся соотношениях, что может повести к недоразумению при ведении реакции.

При выпуске газа баллоны довольно сильно охлаждаются, что весьма отзывается на скорости выхода газа; напр., ток фосгена может совершенно прекратиться. В этих случаях полезно осторожно подогревать баллон.

2. Анализ О. В.

При лабораторном исследовании О. В. могут представиться следующие задачи.

В некоторых случаях характер имеющегося О. В. известен с достоверностью и необходимо лишь иметь суждение о степени его чистоты. Для этого производятся качественные реакции, характерные для примесей*), присутствие которых подозревается. Часто, напр., при контроле производства или для окончательного суждения о формуле, производится количественный анализ вещества. В этих случаях применяются общеупотребительные методы количественного определения отдельных элементов или характерных атомных групп. Тем же путем определяется содержание данного О. В. (его концентрация) в растворах и смесях.

В других случаях имеется сомнение в характере данного О. В. Однако, большинство последних обладает специфическими реакциями или содержит характерные составные части молекулы — характерные атомы или атомные группировки. И в этих случаях, произведя качественные пробы, легко подтвердить или опровергнуть имеющееся суждение об исследуемом О. В.

*) Характер примесей обычно ясен, если известен способ изготовления вещества и способ применения его (часто в смесях с другими веществами).

Наконец, иногда природа данного О. В. совершенно неизвестна; приходится, следовательно, найти ответ на вопросы: а) какое О. В. представляет собой исследуемый образец, и б) что можно сказать о степени его очистки или умышленного загрязнения.

В этом последнем, наиболее сложном случае все же почти всегда можно легко подойти к разрешению вопроса. Даже, если данное О. В. не принадлежит к числу официально известных и указанных в таблицах или справочниках — и в этом случае методическое исследование быстро определяет общую химическую природу вещества *).

Качественный анализ О. В.

Приступая к исследованию неизвестного О. В., следует помнить, что исследуемое соединение может быть очень опасным, легко летучим или действующим на кожу. Поэтому все работы с ним необходимо производить под тягой, чаще мыть руки и остерегаться испачканной О. В. одежды.

Если образец О. В. находится в запаянном сосуде (например, в ампуле), то, после рассмотрения внешнего вида вещества, следует охладить ампулу не менее, чем до 0° , а еще лучше — в охлаждающей смеси, и затем только вскрывать ампулу, завернув ее в полотенце и подпилив оттянутый кончик. Эту операцию необходимо производить в вытяжном шкафу, направив кончик ампулы вглубь шкафа, так как внутри ее все же может быть давление.

При определении неизвестного О. В., прежде всего обращается внимание на его внешние признаки, при чем следует иметь в виду, что цвет вещества меняется, в зависимости от чистоты О. В. и способа его получения; поэтому цвет не является достаточно характерным признаком. Запах О. В. более характерен. Нюхать О. В. следует с большой осторожностью: сначала пробку от сосуда с О. В., а затем уже, если требуется, и самое вещество.

Далее, если вещество жидкое, то определяют его температуру кипения, если же твердое, то температуру плавления (см. ниже); при этом следует помнить, что некоторые твердые О. В. (напр., иприт, дифенилцианарсин, бромбензилцианид) могут, будучи в загрязненном состоянии, являться при обычной температуре жидкостями. После определения характерных температур, можно выделить из списка лишь немногие О. В., подходящие к данным опыта. Затем производятся простейшие пробы на присутствие характерных элементов — мышьяка, серы, азота и галоида. После этих проб неизвестное О. В. может быть

*) Методика определения неизвестного О. В., приводимая ниже, разработана В. В. Некрасовым и В. М. Яковским в 1925 — 26 году.

определено по таблицам с почти полной уверенностью. Для контроля следует испытать характерные свойства того О. В., которое определено—его растворимость, гидролиз, действие щелочей и других характерных реактивов. Например, если предыдущие пробы указывают на дифосген, то следует применять, как реактив, анилиновую воду; если иприт, — то реактив Гриньяра и т. п.

Если испытуемое вещество представляет собой несомненную смесь О. В., что заметно уже при первых пробах, то разделение составных частей смеси достигается для жидких веществ перегонкой, а для твердых — кристаллизацией.

Все наблюдения и опыты с данным неизвестным О. В. подробно и последовательно записываются по приводимой схеме.

1) Внешний вид О. В. (твердое вещество — сухое, влажное, неоднородное; жидкость — густая, подвижная, прозрачная, с осадком; цвет).

2) Запах (слабый, сильный, острый, раздражающий; отвратительный; не напоминает ли известного О. В.; не проявляется ли немедленного слезотечения или чихания). О. В. нюхать осторожно!

3) Определение температуры кипения (для жидкости).

Приборчик-пробирка с вставленным в пробку термометром, не доходящим до дна пробирки на 2—3 см.

Пробка имеет сбоку трехгранный вырез для пропуска воздуха. Для пробы брать 1—2 куб. см испытуемого О. В. и осторожно нагревают его на маленьком пламени. Следить, чтобы термометр не касался стенок, чтобы с его шарика стекали капли и чтобы пробирка была наклонена; термометр должен нагреваться только парами кипящего О. В. Отметить температуру, когда поднимающийся столбик ртути остановится. Отклонения при определении температуры кипения могут в данных условиях достигать 5—7°.

При наличии в распоряжении значительных количеств вещества, температура его кипения определяется точнее—обычной перегонкой из колбы Вюрца (в вакууме—из двугорлой колбы Клайзена). Если же, наоборот, имеющееся количество вещества слишком мало, например, всего несколько капель, то и в этом случае можно довольно точно определить температуру кипения по методу С и в о л о б о в а¹. Для этого одну-две капли вещества помещают в узкую пробирочку. В жидкость погружают тонкий капилляр, наглухо запаянный, отступая несколько миллиметров от нижнего конца, так, чтобы в жидкость открывалось небольшое замкнутое пространство внутри капилляра. Присоединив пробирочку с веществом и капилляром к термометру, нагревают их в аппарате для определения точки плавления или просто в стакане с водой. Температурой кипения жидкости будет та, при которой из капилляра через испытуемую жидкость начнет выходить непрерывная струя мелких пузырьков.

4) Определение температуры плавления (для твердого вещества).

Из стеклянной трубки оттягивается капилляр, диаметром 2-3 мм и длиной 4-5 см. Отпилив его, заплавляют один конец и в полученную маленькую пробирочку (когда она остынет) помещают измельченное вещество столбиком в 1/2 см высоты; вещество утрамбовывают проволокой или стеклянной нитью. Капилляр с веществом прикре-

пляют посредством резинового колечка (отрезать от трубки) к термометру так, чтобы вещество в капилляре было рядом с шариком термометра. Помещают термометр (на пробке) в прибор для определения точки плавления — пустую пробирку, вставленную на пробке в колбочку с серной кислотой (все пробки — с боковыми вырезами). Шарик термометра и капилляр с веществом нагреваются, таким образом, в „воздушной бане“. Если не требуется большой точности, можно опустить конец термометра с прикрепленным капилляром в стакан с водой или серной кислотой. Нагревают жидкость в приборе (или стакане) очень медленно, при частом помешивании. Отмечают начало и конец плавления пробы. У загрязненных веществ отклонения температуры плавления могут достигать 10—12°, а иногда и больше. По ясности и резкости плавления можно судить о чистоте вещества.

5) **Открытие мышьяка.** Сухую пробирку слегка растягивают в нижней трети. Помещают на дно немного О. В., лучше — в смеси с углем, а на суженное место также кусочек древесного (само-варного) угля, по возможности, занимающий весь просвет пробирки. Сперва нагревают уголь до начала красного каления, а затем медленно — вещество, не давая углю охлаждаться, так, чтобы пары вещества проходили через раскаленный уголь. Если О. В. содержит мышьяк, то на верхней сухой, чистой и холодной части пробирки появляется черный, зеркальный, блестящий налет в виде кольца. Не смешивать его с черным, не блестящим налетом угля.

При неясном результате пробы на мышьяк поступают следующим образом: сплавляют в фарфоровом тигле немного чистой селитры и понемногу прибавляют тонко измельченную смесь 1 ч. вещества, 2 ч. селитры и 2 ч. соды. После сплавления охлажденную массу растворяют в воде, подкисляют азотной кислотой, нагревают до кипения и прибавляют к горячему раствору водный раствор молибденово-кислого аммония. Желтый осадок указывает на присутствие мышьяка.

6) **Открытие серы, азота и галогенов.** Несколько крупинок или 2—3 капли (не больше) вещества помещают на дно узкой пробирки (ее можно сделать из стеклянной трубки). Сверху кладется кусочек очищенного от корки сухого металлического натрия (величиной в 1—2 пшеничных зёрна). Сначала нагревают натрий; он плавится и падает на вещество. Продолжают нагревать сначала очень осторожно, затем сильнее и, наконец, до красного каления. Горячую пробирку опускают в стаканчик с 5—10 куб. см дистиллированной воды (осторожно, дальше от лица!), где пробирка должна растрескаться и разбиться. Жидкость фильтруют и используют для последующих реакций (жидкость А).

а) **Проба на серу.** Каплю жидкости А помещают на серебряную монету. Быстрое появление коричнево-серого пятна, несмываемого водой, указывает на присутствие серы.

Можно также к нескольким каплям жидкости А прибавить свежеприготовленного раствора нитропруссидного натрия. При нали-

чий серы смесь принимает фиолетовую окраску. Для проверки — ж 1 куб. см щелочной жидкости А прибавляют немного раствора уксуснокислого свинца и затем подкисляют уксусной кислотой. Нерастворимый в ней черный осадок сернистого свинца позволяет сделать заключение о приблизительном содержании серы в испытуемом веществе.

б) Проба на азот. К 1—2 куб. см жидкости А прибавляют кусочек железного купороса величиной в 1—2 пшеничных зерна. Смесь кипятят 1—2 минуты, охлаждают и подкисляют слабой соляной кислотой. При наличии азота выпадает хлопьевидный синий осадок берлинской лазури. Если азота мало, то раствор лишь окрашен в зеленый цвет, и осадок выпадает только при стоянии.

в) Проба на гал оид. $\frac{1}{3}$ первоначального объема жидкости А отливают, подкисляют азотной кислотой и, в случае наличия серы или азота, кипятят несколько минут для удаления сероводорода и синильной кислоты. К остывшей прозрачной жидкости приливают раствор азотнокислого серебра. Белый или желтоватый хлопьевидный осадок указывает на присутствие галоида.

г) Проба на бром и иод. Если желтоватый цвет осадка в предыдущей пробе заставляет подозревать наличие брома или иода, то берут оставшуюся треть жидкости А, подкисляют соляной кислотой, прибавляют каплю хлороформа, бензола или сероуглерода и затем по каплям приливают хлорную воду при взбалтывании. В присутствии иода введенная капля органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет, исчезающий от избытка хлорной воды. В присутствии брома капля окрашивается в красно-желтый цвет.

После этих проб по таблице О. В. легко найти искомое вещество и испытать его характерные специфические реакции, если таковые имеются.

Характерные реакции О. В.

Конечно, каждое О. В., принадлежа к известному классу соединений, обладает характерными свойствами и реакциями веществ этого класса. Далеко не всегда, однако, эти характеризующие классы веществ реакции достаточно чувствительны и могут быть быстро испытаны. Наоборот, для некоторых О. В. имеются характерные индивидуальные качественные реакции, чувствительные и обычно довольно специфичные.

Свободные х л о р и б р о м обнаруживаются посредством щелочного раствора флуоресцеина с прибавлением бромистого калия или пропитанной этим раствором бумажки. В присутствии хлора или брома

цвет реактива из желтого переходит в красный, вследствие образования азина. Хлор вызывает также посинение (или побурение) иодокрахмальной бумажки.

Оксись углерода дает черный осадок в растворе хлористого палладия или в слабом аммиачном растворе окиси серебра (эту реакцию маскирует сероводород, а в случае реакции с PdCl_2 — и аммиак).

Фосген, дифосген и трифосген образуют белый осадок дифенилмочевины в насыщенном (30%) водном растворе анилина. Эту же реакцию можно применить и для целей количественного определения указанных веществ⁸. Присутствие хлора вредит реакции. Применяемые иногда бумажки, желтеющие в присутствии фосгена, пропитаны смесью слабых спиртовых растворов диметиламинобензальдегида и дифениламина. Пожелтение их вызывается и хлором, и хлористым водородом. Наконец, применяются бумажки, пропитанные слабым раствором 1, 3, 6-нитроэтиламинофенола и р-диметиламинофенола в бензоле. Эти бумажки желтобурого цвета и в присутствии фосгена — зеленеют²⁵.

Для открытия иприта применяется, так называемая, „реакция Гриньяра“, специфичная, но малочувствительная. Реактив Гриньяра² — водный 10% раствор иодистого натрия с прибавлением нескольких капель раствора медного купороса или хлорной платины. Водные растворы иприта (от 0,04 г в л и выше) дают с этим реактивом желтую муть, а при больших концентрациях — осадок. Реакция специфична, но при малых концентрациях идет очень медленно. Другие предложенные реактивы на иприт, напр., селенистая кислота³, совершенно не специфичны.

Единственным специфическим реактивом на хлорпикрин является щелочный раствор тиофенола. Реакция эта, предложенная автором²³, состоит в образовании белого осадка или мути и очень чувствительна.

Синильная кислота (и ее соли) характеризуется переводом в берлинскую лазурь или (при действии сернистого аммония или тетратионовой соли⁴) в роданистоводородную кислоту, присутствие которой доказывается образованием роданового железа. Раствор пикриновой кислоты, подщелоченный содой, а также бумажка, смоченная этим раствором⁵, при действии HCN краснеют, вследствие образования изопурпуровой кислоты. Наконец, предложен ряд цветных реакций на синильную кислоту, основанных на взаимодействии ее с солями окиси меди. При этом образуется цианистая закись меди, т. е. освобождается один окислительный эквивалент. К раствору соли окиси меди прибавляется уксуснокислый бензидин⁶ или щелочные растворы флуоресцина⁷ или фенолфталина (два последних раствора

приготавливаются обесцвечиванием флуоресцеина или фенолфталеина алюминием или цинком в щелочной среде). В присутствии HCN бензидиновый реактив или смоченная им бумажка синее; фенолфталеиновый раствор краснеет, а флуоресциновый — желтеет. Три последних реакции очень чувствительны, но мало специфичны; их дают и галоидные цианы, а также хлор и другие окислители.

Первичные хлорарсины жирного ряда, например метилдихлорарсин, этилдихлорарсин и „люизит“, — легко обнаруживаются в водных растворах при помощи сероводородной воды. Реакция состоит в образовании белого осадка сульфида соответствующего арсина, протекает моментально и позволяет обнаруживать эти арсины уже в концентрациях от 0,02 г на л воды. Эти же три арсина могут быть открыты посредством раствора азотнокислой закиси ртути, при чем метилдихлорарсин дает темно-серый осадок, этилдихлорарсин — белый, но быстро сереющий, и „люизит“ — чисто-белый осадок. Последняя реакция менее чувствительна, чем реакция с сероводородной водой. Обе эти реакции найдены проф. С. С. Наметкиным и автором ²⁴.

Наконец, „люизит“, помимо указанных реакций, обнаруживается по выделению ацетилена при действии щелочи; ацетилен дает красный осадок в аммиачных растворах солей закиси меди, обесцвеченных, напр., гидросиламином.

Количественный анализ О. В.

Количественный анализ отравляющих веществ часто весьма затруднителен, иногда вследствие летучести, иногда вследствие слишком большой прочности О. В.

1. Углерод, водород и азот в большинстве случаев можно определять обычными способами.

2. Галоиды почти всегда можно определять вполне надежно, так как они легко отщепляются. Их определяют или обычным способом — нагреванием вещества в трубке с окисью кальция, или азотной кислотой и последующим осаждением в виде галоидного серебра, — или же весьма удобным способом А. В. Степанова ^{9, 21}, отщепляя галоид этилатом натрия в спиртовом растворе и титруя по Фольгарду. Некоторые галоидопроизводные, например, β - β' -дихлордиэтилсульфон, отщепляют галоид лишь с большим трудом.

3. Сера определяется после окисления ее до серной кислоты. Обычные способы окисления — селитрой или азотной кислотой — не применимы к очень стойким О. В., например, к β - β' -дихлордиэтилсульфиду. Такие трудно разлагаемые вещества весьма удобно анализировать, сжигая навеску вещества в калориметрической бомбе с кисло-

родом, по способу А. А. Васильева^{10, 20}. При одновременном присутствии мышьяка и серы, — количественное определение последней, обычно, чрезвычайно затруднительно.

4. Мышьяк — элемент, наиболее трудно поддающийся количественному определению. Удобнее всего определять мышьяк, сжигая вещество по вышеуказанному способу Васильева. Другие методы основаны на окислении мышьяка, входящего в состав О. В., до мышьяковистой и мышьяковой кислот посредством перманганата¹¹, дымящей азотной кислоты¹² или просто — концентрированной серной кислоты в присутствии меди¹³. Летучие мышьяковистые соединения предварительно окисляют в соответствующие нелетучие мышьяковые кислоты посредством персульфата аммония¹⁴. Окисленный тем или иным способом мышьяк определяется далее или весовым путем, в виде пиромышьяковокислого магния, или же объемным путем — титрованием мышьяковистой кислоты иодом^{11, 17, 18}, перманганатом^{15, 19} или броматами¹⁶; при иодометрическом методе предложено также применять раствор сернокислого гидразина²².

Для многих О. В. выработаны специальные способы их количественного определения, например, в воздухе, или в смесях и технических продуктах. Характер настоящей книги не позволяет входить в их подробное рассмотрение.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) Siwoloboff. Ber. 19. 795. (1886); Tschischibabin, Elgasin. Ber. 47. 1848. (1914). 2) Grignard, Rivat, Scatchard. Ann. Chim. (9). 15. 5. (1921); Desgrez, Guillemard, Labat. Chimie et Industrie. 6. 842. (1928). 3) Yablick. Journ. Amer. Chem. Soc. 42. 266. (1920). 4) Kolthoff. Zeitschr. f. analyt. Ch. 68. 188. (1924). 5) Guignard. C. R. 142. 545. (1906). 145. 1115. (1907). 6) Sieverts. Zeitschr. f. angew. Ch. 34. 3. (1920). 7) Stamm. Z. 1924. II. 515. 8) Kling. Bull. 27. 183. (1920). 9) А. В. Степанов. Бер. 39. 4056. (1906). 10) А. А. Васильев. Сборн. работ хим. института им. Карпова, Москва. 1924. № 2, стр. 130. 11) Fargher. Journ. Chem. Soc. 115 992. (1919). 12) Robertson. Journ. Amer. Chem. Soc. 43. 182. (1921). 13) Jacobs. Journ. Amer. Chem. Soc. 40. 1582. (1918). 14) Maillard. Bull. 25. 98, 192. (1919); Newbery. Journ. Chem. Soc. 127. 1751. (1925). 15) Cantoni. Annali chim. appl. 16. 153. (1926). 16) Kircher, Ruppert. Archiv der Pharmazie. 262. 613. (1925). 17) Ormont. Zeitschr. f. analyt. Ch. 67. 417. (1926); 70. 310. (1927); Rosenthaler. ib. 68. 232. (1926). 18) Carré. C. R. 186. 436. (1928); 19) Germuth. Amer. Journ. Pharmacol. 99. 751. (1927); 20) Bradley, Corbin, Floyd. Industr. and Engineer. Chemistry. 18. 307, 583. (1928); 21) Favrel, Bucher. Ann. Chimie analyt. appl. 9. 321. (1927); 22) Fourneau, Nicolitsch. Bull. 48. 1232. (1928); 23) W. Nekrassow, Melnikow. Ber. 62. 2091. (1929); Ж. Р. Х. О. 61. 2049. (1929). 24) S. Nametkin, W. Nekrassow. Zeitschr. f. analyt. Chemie. 77. 285. (1929); Ж. Р. Х. О. 61. 1045. (1929). 25) Кретов. Журн. прикладн. химии. 2. 483. (1929).

3. Сравнительная таблица данных о токсичности О. В. с указанием способа действия, объекта и временнй действия.

В приведенной ниже сводной таблице собраны наиболее достоверные цифровые данные о токсичности О. В., приводимые различными авторами. Позволяя до известной степени судить о сравнительной токсичности О. В., эти данные мало сравнимы между собой, вследствие разнообразия объектов действия О. В., меняющегося времени действия и т. д. (см. главу III общей части).

Название О. В.	Объект действия	Время действия	Количество О. В. или концентрация его в воздухе	Действие	Литературные источники
Хлор	Собаки	30 мин.	3—10 мг/л	Смерть	Аксенов Галлер
	Человек	—	2,5 мг/л	Смерть	Леман
	Собаки	30 мин.	2 мг/л	Смерть в течение 48-ми часов	Галлер
	Мор. свинки	30 мин.	10 мг/л		
	Кошки	30 мин.	1,7—4,8 мг/л	Смерть через 1—3 суток	Чугаев
	Человек и животные	30 мин.	0,25 мг/л	Смерть	Ю. Мейер
	Человек	немедлен.	0,003 мг/л	Раздражающее действие	Линдеман
"	"	—	0,15 мг/л	Заболевание	"
	Животные	30 мин.	2,5 мг/л	Смерть	"
	"	30 мин.	6—10 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
	"	"	"	"	"
Бром	Кошки	15 мин.	5 мг/л	Смерть через 3 суток	Чугаев
	Собаки	30 мин.	10 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	Линдеман
Бромистый бензол	Кошки	1 час	3 мг/л	Смерть через 3 суток	Чугаев
	Человек	немедлен.	0,0075 мг/л	Слезотечение	"
	Кролики	30 мин.	2 мг/л	Смерть в теч. 48 час.	Галлер
	Человек	немедлен.	0,004 мг/л	Слезотечение	Фрайс
"	"	немедлен.	0,0025 мг/л	Слезотечение	Линдеман
	"	—	0,005 мг/л	Заболевание	"
	"	немедлен.	0,0018 мг/л	Слезотечение	Фрайс
	"	"	"	"	"
Бромистый ацилил	Кролики	30 мин.	2 мг/л	Смерть в теч. 48 час.	Галлер
	Человек	—	0,1 мг/л	Заболевание	Линдеман
	Животные	30 мин.	4 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"

Название О. В.	Объект действия	Время действия	Количество О. В. или кон- центрация его в воздухе	Действие	Литератур- ные источ- ники
Иодистый бензил	Человек	—	0,0015 мг/л	Заболевание	Линдеман
Бромбензил- цианид	"	немедлен.	0,0703 мг/л	Слезотечение	Фрайс
"	"	"	0,00335 мг/л	"	Линдеман
"	"	—	0,007 мг/л	"	"
"	Животные	30 мин.	2—3 мг/л	Смерть	"
Хлористый о-нитробен- зил	Человек	немедлен.	0,0018 мг/л	Слезотечение	"
"	"	—	"	"	"
"	"	—	0,0036 мг/л	Заболевание	"
Дихлор-ме- тиловый эфир	Собаки	30 мин.	2 мг/л	Смерть в теч. 5 дней	Майер
Окись угле- рода	Человек	—	2 мг/л	Смерть	Чугаев
"	"	30—60 м.	2—3 мг/л	"	Леман
"	Грызуны	30 мин.	2,5 мг/л	"	Аксенов
"	Человек	"	0,6 мг/л	"	Линдеман
Никкель- карбонил	Животные	(впрыск. под кожу)	0,03 - 0,1 г/кг веса	Смерть в 1 1/2 - 1 час	"
Динидаце- тилен	"	—	0,1 мг/л	Смерть	"
Фосген	Собаки	"	0,25—0,3 мг/л	Смерть в теч. 48 час.	Галлер
"	Грызуны	"	0,5 мг/л	Смерть	Аксенов
"	Кошки	15 мин.	4 мг/л	Смерть через 3 суток	Чугаев
"	Человек и животные	10 мин.	0,045 мг/л	Смерть	Ю. Майер
"	Человек	немедлен.	0,0044 мг/л	Раздражающее действие	Линдеман
"	"	—	0,015 мг/л	Заболевание	"
"	Животные	30 мин.	0,05 мг/л	Смерть	"
"	"	"	2,5 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Бромфосген	Человек	немедлен.	1,3 мг/л	Раздражающее действие	"
"	"	—	2 мг/л	Заболевание	"
"	Собаки	30 мин.	2—3 мг/л	Смерть	"
Метиловый эфир хлор- угольной кислоты	Кошки	"	1,5 мг/л	Смерть через 3 суток	Чугаев

Название О. В.	Объект действия	Время действия	Количество О. В. или кон- центрация его в воздухе	Действие	Литератур- ные источ- ники
Метилловый эфир хлор- угольной кислоты	Человек	—	0,005 мг/л	Раздражающее действие	Линдеман
"	Животные	30 мин.	4 мг/л	Смерть	"
Хлор-мети- ловый эфир хлор-уголь- ной кислоты	Человек	—	0,06 мг/л	Заболевание	"
"	Собаки	30 мин.	1 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Дифосген	Кошки	"	0,13 мг/л	Смерть через 3 суток	Чугаев
"	Собаки	"	0,25 мг/л	Смерть в теч. 48 час.	Галлер
"	Человек и животные	"	0,015 мг/л	Смерть	Ю. Мейер
"	Человек	—	0,25 мг/л	Заболевание	Линдеман
"	Животные	30 мин.	0,5 мг/л	Смерть	"
"	"	"	4 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Этил-бром- ацетат	"	10 мин.	0,3 мг/л	"	Ю. Мейер
Этил-иод- ацетат	Человек	немедлен.	0,0014 мг/л	Слезотечение	Фрайс
"	"	—	0,0095 мг/л	Слезотечение	Линдеман
Акролеин	Кролики, собаки	(впрыск. под кожу)	0,15—0,2 г/кг веса	Смерть	Левин
"	Человек	немедлен.	0,001 мг/л	Слезотечение	Линдеман
"	"	—	0,025 мг/л	Заболевание	"
"	Животные	30 мин.	0,5 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Хлор-ацетон	Человек	немедлен.	0,018 мг/л	Слезотечение	Фрайс
"	Человек и животные	10 мин.	0,03 мг/л	Смерть	Ю. Мейер
"	Человек	—	0,4 мг/л	Заболевание	Линдеман
"	Животные	30 мин.	4 мг/л	Смерть	"
"	"	"	10 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Дихлор-аце- тон (симм.)	Человек	немедлен.	0,08 мг/л	Слезотечение	"
Бром-ацетон	"	"	0,0015 мг/л	"	Фрайс

Название О. В.	Объект действия	Время действия	Количество О. В. или конц. центрация его в воздухе	Действие	Литератур- ные источ- ники
Бром-ацетон	Человек	—	0,04 мг/л	Заболевание	Линдеман
"	Кролики	30 мин.	0,5 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Иод-ацетон	Животные	30 мин.	0,5 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Метил-бром-этил-кетон	Человек	немедлен.	0,011 мг/л	Слезотечение	Фрайс
"	Человек	—	0,2 мг/л	Заболевание	Линдеман
"	Животные	30 мин.	0,25 мг/л	Смерть	"
"	"	30 мин.	1 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Хлор-ацето-фенон	Человек	немедлен.	0,00062 мг/л	Слезотечение	Мейер
"	"	—	0,0003 мг/л	Слезотечение	Веддер
"	"	—	0,00124 л	Заболевание	Линдеман
Сероводород	Животные	30 мин.	2 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Тнофосген	Животные	30 мин.	4 мг/л	Смерть	"
"	"	30 мин.	6 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Хлор-суль-фоновая к-та	Животные	30 мин.	6—8 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Хлористый сульфурил	Животные	30 мин.	2—3 мг/л	Смерть	"
Сернистый ангидрид	Человек	немедлен.	0,02 мг/л	Раздражающее действие	"
"	"	—	0,06 мг/л	Заболевание	"
"	Животные	30 мин.	400 мг/л	Смерть	"
"	"	30 мин.	800 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Метил-хлор-сульфат	Мор. свинки	30 мин.	0,5 мг/л	Смерть в теч. 48 час.	Галлер
"	Человек	—	0,04 мг/л	Заболевание	Линдеман
"	Животные	30 мин.	2 мг/л	Смерть	"
"	Кролики	30 мин.	4 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Этил-хлор-сульфат	Кролики	30 мин.	6 мг/л	Смерть	"
Диметил-сульфат	Кошки	30 мин.	5 мг/л	Смерть через 3-4 часа	Чугаев
"	Животные	30 мин.	0,5 мг/л	Смерть	Линдеман

Название О. В.	Объект действия	Время действия	Количество О. В. или кон- центрация его в воздухе	Действие	Литератур- ные источ- ники
Диметил- сульфат	Морские свинки	30 мин.	1 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	Линдеман
β-β ₁ -дихлор- диэтил-суль- фид („иприт“)	Мыши	—	0,2 мг/л	Смерть	Фишман
	Собаки	—	0,05 мг/л	Смерть	Фишман
„	Человек	при прод. действии паров	0,0005 мг/л	Конъюнктивит	Фрайс
„	„	„	0,0025 мг/л	Ожог кожи	„
„	Собаки	30 мин.	0,5 мг/л	Смерть в теч. 48 час.	Галлер
„	Мор. свинка	30 мин.	0,5—0,05 мг/л	Смерть	Аксенов
„	Собаки и кошки.	(впрыск. в брюш.)	2 мг/кг веса	Смерть	Майер
„	Лошади	(нанесен. на кожу)	0,1 0,01 мг. 0,5—1 кв. см	Ожог кожи	Маршал
„	Собаки	„	1—0,1 мг/0,5— 1 кв. см	Ожог кожи	„
„	Человек	„	1—0,1 мг/0,5— 1 кв. см	Ожог кожи	„
„	Кролики	50 мин.	0,00024 мг/л	Воспаление глаз	Чугаев
„	Человек	30 мин.	0,0005 мг/л	Раздражение кожи и глаз	Линдеман
„	Животные	30 мин.	0,01—0,03 мг/л	Смерть	„
Синильная кислота	Собаки, кош- ки, кролики	немедлен.	Впрыскивание 0,5—1 мг/кг веса	Смерть	Кравков
	Собаки	„	0,4 мг/л	Смерть	Аксенов
„	Человек	„	0,3 мг/л	Смерть	Леман
„	Кошки	15 мин.	0,1 мг/л	Смерть	Чугаев
„	Животные	немедлен.	0,1 мг/л	Смерть	Линдеман
Хлористый циан	Кошки	—	0,47 мг/л	Смерть через час	Чугаев
	Кошки	3—4 мин.	0,3 мг/л	Потеря созна- ния и смерть	Флери
„	Человек	—	0,05 мг/л	Заболевание	Линдеман
„	Собаки	30 мин.	0,25 мг/л	Смерть	„
Бромистый циан	Кошки	2—3 мин.	0,3 мг/л	Смерть	Флери
	Собаки	30 мин.	0,5—1 мг/л	Смерть	Линдеман
Иодистый циан	Собаки	30 мин.	2 мг/л	Смерть	„

Название О. В.	Объект действия	Время действия	Количество О. В. или кон- центрация его в воздухе	Действие.	Литератур- ные источ- ники
Фенил-кар- биламин-хло- рид	Кролики	30 мин.	0,5 мг/л	Смерть в теч. 48 час.	Галлер
"	Человек	—	0,2 мг/л	Заболевание	Линдeman
"	Животные	30 мин.	0,5 мг/л	Смерть	"
"	"	30 мин.	2—6 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Хлорпикрин	Кошки	30 мин.	1,5 мг/л	Смерть через 3 суток	Чугаев
"	Человек	немедлен.	0,019 мг/л	Слезотечение	Фрайс
"	Кролики	—	1,7 мг/л	Смерть	Фишман
"	Мор. свинки	30 мин.	0,5 мг/л	"	Аксенов
"	Собаки	30 мин.	0,5 мг/л	Смерть в теч. 48 час.	Галлер
"	Человек и животное	10 мин.	0,2 мг/л	Смерть	Ю. Мейер
"	Человек	—	0,06 мг/л	Заболевание	Линдeman
"	Животные	30 мин.	0,25 мг/л	Смерть	"
"	"	30 мин.	0,5 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Бром-пикрин	Человек	немедлен.	0,03 мг/л	Раздражение глаз	"
"	"	—	1 мг/л	Заболевание	"
"	Животные	30 мин.	1—4 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Н-этил- карбазол	Человек	—	0,2 мг/л	Заболевание	"
"	Животные	30 мин.	2 мг/л	Смерть	"
"	Собаки	(впрыск. под кожу)	0,1 г/кг веса	"	"
Фосфори- стый водород	Человек	—	0,7 мг/л	Смерть	Чугаев
"	"	—	10 мг/л	"	Линдeman
Мышьякови- стый водород	Кошки	30 мин.	7 мг/л	Смерть через 2 часа	Чугаев
"	"	30 мин.	0,7 мг/л	Смерть через 12 час.	"
"	Человек	немедлен.	5 мг/л	Смерть	Леман
"	"	1/2—1 час.	0,05 мг/л	"	"
"	Животные	30 мин.	0,07 мг/л	"	Линдeman

Название О. В.	Объект действия	Время действия	Количество О. В. или кон- центрация его в воздухе	Действие	Литератур- ные источ- ники
Мышьяковид- ный водород	Животные	30 мин.	0,1—1,0 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	Линдеман
Хлористый мышьяк	Кошки	30 мин.	0,3—0,4 мг/л	Смерть через несколько дней	Флери
"	Человек	—	0,1 мг/л	Заболевание	Линдеман
"	Животные	30 мин.	0,2 мг/л	Смерть	"
"	"	30 мин.	6 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Фтористый мышьяк	Животные	30 мин.	4 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Метил-ди- хлор-арсин	Животные	30 мин.	0,2 мг/л	Смерть	"
Этил-дихлор- арсин	Кошки	(впрыск. под кожу)	1 10 мг/кг веса	Смерть через 1—2 недели	Флери
"	Собаки	30 мин.	0,5 мг/л	Смерть в теч. 48 час.	Гаалер
"	Человек	5 мин.	0,002 мг/л	Чихание	Флери
"	Кошки	20 мин. 40 мин.	0,02—0,2 мг/л	Смерть через несколько дней	"
"	Человек	(на кожу)	2—5 мг/кв. см	Через несколько часов пузырь	"
"	"	немедлен.	0,0015 мг/л	Раздражающее действие	Линдеман
"	"	—	0,03 0,07 мг/л	Заболевание	"
"	Животные	30 мин.	0,25 мг/л	Смерть	"
"	"	30 мин.	1 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Этил-дибром арсин	Человек	—	0,05 мг/л	Заболевание	"
Хлористый какодил	Кошки	30 мин.	0,2—0,3 мг/л	Смерть через несколько дней	Флери
"	Человек	—	0,5 мг/л	Заболевание	Линдеман
"	Животные	30 мин.	2 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	"
Цианистый какодил	Кошки	5 мин.	0,7 мг/л	Смерть через 4 дня	Флери
"	"	4 мин.	2—3 мг/л	Смерть немед- ленно	"
"	Собаки	8 мин.	1—1½ мг/л	Смерть через 3 дня	"
"	Животные	30 мин.	4 мг/л	Смерть в теч. 24 час.	Линдеман

Название О. В.	Объект действия	Время действия	Количество О. В. или кон- центрация его в воздухе	Действие	Литератур- ные источ- ники
Цианистый какодил	Кошки	3—4 мин.	0,3 мг/л	Потеря сознания	Флери
Люзит (β-хлор-ви- нил-дихлор- арсин)	Кролики	(на кожу)	50 мг	Смерть через 2—3 часа	Аксенов
"	Животные	30 мин.	0,05 мг/л	Смерть	Веддер
"	Человек	30 мин.	0,3 мг/л	Действие на кожу	"
Фенил-ди- хлор-арсин	Человек	—	0,01 мг/л	Заболевание	Линдеман
Дифенил- хлорарсин	Человек	неск. мин.	0,001 мг/л	Невыносимое чихание	Флери,
"	"	"	0,5 мг/л	Рвота	Фрайс
"	Кошки	10 мин. 30 мин.	0,07—0,15 мг/л	Смерть через несколько дней	Флери
"	Человек	(на кожу)	1—5 мг/кв. см	Ожог	"
"	Животные	30 мин.	0,1—0,2 мг/л	Смерть	Веддер
"	Человек	—	0,0025 мг/л	Заболевание	"
"	Кошки	(впрыск. под кожу)	0,5—10 мг/кг веса	Смерть через несколько дней	Флери
"	Собаки	30 мин.	2 мг/л	Смерть через 48 час.	Галлер
Дифенил- цианарсин	Человек	неск. мин.	0,00002 — 0,00005 мг/л	Чихание	Флери
"	"	немедлен.	0,00001 мг/л	Раздражающее действие	Линдеман
"	"	—	0,00025 мг/л	Заболевание	"
"Адамсит"	Человек	немедлен.	0,001 мг/л	Раздражающее действие	"
"	"	—	0,004 мг/л	Заболевание	"
"	Животные	30 мин.	0,004 мг/л	Смерть	"
"	Человек и животные	неск. мин.	0,004 мг/л	Чихание	Фишман

Источники.

1. А. В. Аксенов. „Боевые отравляющие вещества“. Москва. 1924.

2. Н. П. Кравков. „Основы фармакологии“. Петроград. 1917.

3. Я. М. Фишман. „Газовая война“. Москва. 1924.

4. Л. А. Чугаев. „Химические основы газового и противогазового дела“. Петроград. 1918.

5. A. Haller. „Les actualités de chimie contemporaine“. Paris. 1922.
6. F. Flury. (Zeitschr. für gesamte experim. Medizin. B. XIII. 1921).
7. Fries, West. Chemical Warfare. New-York. 1921.
8. K. Lehmann. „Рабочая и профессиональная гигиена“. Москва. 1923.
9. L. Lewin. Arch. f. exper. Pathol. und Pharmac. 48. 351. (1900).
10. W. Lindeman. „Toksykologja chemicznych srodków bojowych“. Warszawa. 1925.
11. A. Mayer. C. R. 171. 60. (1920).
12. Marschall. (Journ. of Pharm. and exper. Therapeutics. 12—16. (1919—1921)
13. J. Meyer. „Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe“. Leipzig. 1926.
14. E. Vedder. „The medical aspects of chemical warfare“. Baltimore. 1925.

4. Таблица

концентраций в воздухе различных веществ в распыленном состоянии (без разделения их действия — лагримогенного, чихательного или др.), которых человек не в состоянии выдержать в среднем дольше 1 минуты *).

1. Дифенил-цианарсин 0,25 мг	20. Метиловый эфир бром-уксусной кислоты . . . 45 куб. мм
2. Дифенилхлорарсин 1—2 "	21. Хлорангидрид этил-серной кислоты 50 "
3. p-Нитрофенилди-хлорарсин . . . 2,5 "	22. Хлористый циан 50 "
4. α-Нафтилди-хлорарсин 5 "	23. Хлорпикрин 60 "
5. Окись этиларсина 5—7 "	24. Этиловый эфир под-уксусной кислоты . . . 60 "
6. Этилди-хлорарсин 5—10 куб. мм	25. Акролеин 70 "
7. Окись метиларсина 5 "	26. Трихлорметиловый эфир хлор-муравьиной к-ты . 75 "
8. Цианистый какодил 10 "	27. Этиловый эфир бром-уксусной кислоты . . . 80 "
9. Фенил-ди-хлорарсин 10 "	28. Хлористый бензол 85 "
10. Иодистый бензил 15 "	29. Бромистый циан 85 "
11. Бромистый ксилия 15 "	30. Аллил-горчичное масло . 90 "
12. Хлористый какодил 20 "	31. Хлорацетон 100 "
13. Метилди-хлорарсин 25 "	32. Иодацетон 100 "
14. Формальдегид 25 "	33. Хлористый мышьяк . . . 100 "
15. Окись какодила 30 "	34. Хлор 150 "
16. Бромацетон 30 "	35. Аммиак 500 "
17. Фенил-карбиламинхлорид 30 "	
18. Хлорангидрид метил-серной кислоты . 30—40 "	
19. Бромистый бензил . 35—40 "	

*) Концентрация указана до № 6 — в миллиграммах, а с № 6 — в куб. миллиметрах вещества на один куб. метр (1000 литров) воздуха.

5. Список встречающихся в литературе условных названий О. В. и их смесей.

№	Название	Состав
1	Collongite	Фосген
2	Vincennite	{ Синильная кислота Хлористый мышьяк Хлорное олово Хлороформ
3	Camite	Бромбензилцианид
4	Aquinite	Хлорпикрин
5	Klop	
6	Rationite	{ Диметилсульфат Хлорсульфоновая к-та
7	Gelbkreuz	β β, Дихлордиэтилсульфид
8	Mustärdgas	
9	Yperite	
10	Blaukreuz	{ Дифенилхлорарсин Дифенилцианарсин
11	Grünkreuz	{ Хлорпикрин „Дифосген“ Этилдихлорарсин
12	Palite	Хлорметилловый эфир хлоруголь- ной к-ты
13	K-Stoff	
14	Surpalite	„Дифосген“
15	Per-Stoff	
16	Adamsit	10-Хлор-5,10-дигидро-фенарсазин
17	Lewisit	β-Хлорвинилдихлорарсин
18	Manguinite	{ Хлористый циан Хлористый мышьяк
19	Fraisinite	Иодистый бензил
20	Cyclite	Бромистый бензил
21	T-Stoff	{ Бромистый бензил Бромистый ксиллil
22	Martonite	{ Бром-ацетон Хлор-ацетон
23	Bn-Stoff	{ Хлорэтилметилкетон Бромэтилметилкетон
24	Homomartonite	
25	Clairsite	Тиофосген
26	Lacrimite	
27	Dick	Этилдихлорарсин
28	Жидкость Анри	Перхлорметилмеркаптан
29	Campellit	{ Бромистый циан Бром-ацетон Бензол
30	Clark	Дифенилхлорарсин
31	Clark II	Дифенилцианарсин
32	Aphonite	Сернистый ангидрид
33	Blankreuz I	{ Дифенилхлорарсин N-этилкарбазол

№	Название	Состав
34	Papite	Акролеин
35	B-Stoff	Бром-ацетон
36	Blotite	
37	Cedenite	о-Нитробензил-хлорид
38	Bertollite	Хлор
39	Opacite	Хлорное олово
40	Grandite	Хлорацетофенон
41	Tonite	Хлор-ацетон
42	Vaillanite	Метилхлорсульфат
43	Sulvinite	Этилхлорсульфат
44	Fumigerite	Четыреххлористый титан
45	Sternite	{ Фенил-дихлорарсин Дифенил-хлорарсин
46	Efelite	Фтористый мышьяк
47	Fraissite	{ Хлористый бензил Иодистый бензил
48	Grünkreuz I	{ Дифосген Хлорпикрин
49	Grünkreuz II	{ Фосген Дифосген Дифенил-хлорарсин
50	Forestite	Синильная кислота
51	Marsite	Хлористый мышьяк
52	Medicus	Метилдихлорарсин
53	Plifficus	Фенилдихлорарсин
54	Hexa-Stoff	Трифосген
55	Grandite	Хлорацетофенон

ПРИЛОЖЕНИЕ.

Б О Е В Ы Е О Т Р А В Л Я Ю

Под редакцией проф. С. С. НАМЕТКИНА

№ п/п	Химическое название	Формула	Молекулярный вес <i>M</i>	Внешний вид	Запах	Удельный вес <i>d</i>	Плотность пара по отношению к воздуху	Температура плавления	Температура кипения
1	Хлор	Cl_2	71	Газ, зеленовато-желтый	Едкий, удушливый	1,4 (жидк.)	2,5	—102°	—34°
2	Бром	Br_2	160	Красновато-черная жидкость. Пары красновато-бурые	Едкий, удушливый	3,2	5,5	—7°	59°
3	Хлористый орто-нитробензил	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{NO}_2 \end{cases} \text{ (o)}$	171,5	Кристаллы	Ароматический	—	5,9	48°	Разлагается
4	Бромистый бензил	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	171	Жидкость	Слабый, ароматический	1,4	5,9	—4°	201°
5	Иодистый бензил	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{I}$	218	Кристаллы, легкоплавк.	Слабый, ароматический	1,7	7,5	24°	226° с разложением
6	Бромистый ксиллил (мета-)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_3 \end{cases} \text{ (m)}$	185	Жидкость	Слабый, ароматический	1,4	6,4	—2°	216°
7	Бромистый ксиллил (мета-)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{cases} \text{ (m)}$	264	Кристаллы	Слабый, ароматический	2,0	9,1	77°	Разлагается
8	Бромбензилцианид (нитрил фенолбромуксусной к-ты)	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{Br} \\ \text{CN} \end{cases}$	196	Кристаллы, легкоплавкие	Слабый, приятный	1,5	6,8	25°	132° — 134° при 12 мм

Щ Е В Е Щ Е С Т В А

Сост. В. В. НЕКРАСОВ и В. М. ЯНКОВСКИЙ.

Физиологическое действие	Боевое применение (в войне 1914—1918 гг.)	Отношение к воде и кислороду воздуха	Другие характерные свойства	Исходные материалы для производства	Химические средства защиты	№№
Удушающее (в концентр. от 0,3 мг/л)	Газобаллонные атаки	Растворим в воде (8 г в литре при 20°). Сводой реагирует (гидролизуется)	В сухом виде на металлы (кроме Al) не действует; в присутствии влаги — разъедает (кроме Pb). Обесцвечивает органич. краски	Поваренная соль	Гипосульфит. Едкие щелочи	1
Удушающее (в концентр. от 0,4 мг/л)	Артиллерийские снаряды. Мины	Заметно растворим в воде (35 г в литре при 20°).	Разъедает металлы	Бромистые соли	Едкие щелочи	2
Слезоточивое	Артиллерийские снаряды.	Нерастворим в воде	—	Толуол, азотная кислота, хлор	—	3
Слезоточивое — в конц. от 0,004. Концентрация 0,05 невыносима	Артиллерийские снаряды. Мины	В воде нерастворимы	Сталь медленно разъедает	Толуол, бром	—	4
Слезоточивое. Концентрация 0,025 невыносима	Артиллерийские снаряды.		При хранении медленно разлагается	Толуол, хлор, иодистые соли	—	5
Слезоточивое — в конц. от 0,002. Концентрация 0,02 невыносима	Артиллерийские снаряды. Мины		Сталь медленно разъедает	Ксилол и бром	—	6
Слезоточивое	Артиллерийские снаряды		—		—	7
Сильное слезоточивое в концентрации от 0,0003	Артиллерийские снаряды	В воде нерастворим. Гидролизуется медленно	Медленно разъедает металлы (кроме Pb)	Толуол, хлор, цианистые соли, бром	—	8

№	Химическое название	Формула	Молекулярный вес <i>M</i>	Внешний вид	Запах	Удельный вес <i>d</i>	Плотность пара по отношению к воздуху	Температура плавления	Температура кипения
9	Дихлорметиловый эфир	$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	115	Жидкость, дымящая на воздухе	Удушливый	1,3	4,0	—	105°
10	Дибромметиловый эфир	$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{Br} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	204	Жидкость, дымящая на воздухе	Удушливый	2,2	7,0	—34°	152°
11	Оксид углерода	CO	28	Газ, бесцветный	Без запаха	0,8 (жидк.)	0,97	—207°	—190°
12	Фосген (хлорангидрид угольной кислоты)	$\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$	99	Газ, бесцветный или жидкость	Неприятный, своеобразный	1,4 (жидк.)	3,5	—118°	+8°
13	Хлорметиловый эфир хлоругольной кислоты	$\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	129	Жидкость	Сходен с фосгеном	1,5	4,4	—	106°
14	Дихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты	$\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{CHCl}_2 \end{array}$	163	Жидкость	Сходен с фосгеном	1,6	5,6	—	110°
15	Трихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты („Дифосген“)	$\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{CCl}_3 \end{array}$	198	Жидкость, слабо дымящая на воздухе	Сходен с фосгеном	1,7	6,9	—	128°
16	Гексахлорметиловый эфир угольной кислоты („Трифосген“)	$\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{CCl}_3 \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{CCl}_3 \end{array}$	297	Кристаллы	Сходен с фосгеном	2,0	10,3	78°	206°
17	Метиловый эфир цианугольной кислоты	$\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	85	Жидкость	Сходен с синильной кислотой	1,1	2,9	—	100°

Физиологическое действие	Боевое применение (в войне 1914—1918 гг.)	Отношение к воде и кислороду воздуха	Другие характерные свойства	Исходные материалы для производства	Химические средства защиты	№№
Удушающее концентрации (0,47) и отчасти слезоточивое	Артиллерийские снаряды	Легко разлагаются водой	Изменяются при хранении	Формалин, хлорсульфоновая кислота	Щелочи	9
Удушающее и отчасти слезоточивое	Артиллерийские снаряды			Формалин, бромистые соли		10
Ядовитое (действует на кровь), концентрация от 2,0. Концентрация 1,5 смертельна	Не применялась	В воде нерастворима, с водой не реагирует	На металлы не действует	Уголь	Окислители (J_2O_6) Окисляющие катализаторы („Гопкалит“)	11
Удушающее и ядовитое (в конц. от 0,02). Действует замедленно	Газобаллонные атаки. Артиллерийские снаряды. Мины	Слабо растворим в воде. Водой гидролизуется	Даже сухой — действует на металлы (особенно на Pb и Al) — и на резину	Оксид углерода, хлор	Уротропин. Едкие щелочи. Фенолят натрия. Сульфатилсодержащий натрий	12
Слезоточивое, отчасти удушающее и ядовитое. Концентрация 0,1 невыносима	Артиллерийские снаряды. Мины. („Палит“)	Слабо растворимы в воде. Заметно гидролизуются	Сталь разъедают	Фосген, метиловый спирт, хлор	Едкие щелочи. Аммиак. Фенолят натрия	13
Менее слезоточивое, но более удушающее, чем № 13						14
Сильно удушающее и ядовитое (сильнее фосгена). Слабо слезоточивое	Артиллерийские снаряды. Мины. Газобаллонные атаки („Сюрпалит“, „Суперпалит“)	Слабо растворим в воде. Медленно гидролизуется	На сталь не действует			15
Удушающее и ядовитое	—	Нерастворим в воде. Медленно гидролизуется	—	Фосген, метиловый спирт, цианистые соли	Едкие щелочи	16
Ядовитое, замедленное	Артиллерийские снаряды	Водой медленно гидролизуется	На металлы не действует			17

№№	Химическое название	Формула	Молекулярный вес M	Внешний вид	Запах	Удельный вес d	Плотность пара по отношению к воздуху	Температура плавления	Температура кипения
18	Этиловый эфир бромуксусной кислоты	$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	167	Жидкость	Приятный, фруктовый	1,5	5,8	—	159°
19	Этиловый эфир иодуксусной кислоты	$\text{CH}_2\text{I} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	214	Жидкость	Приятный, фруктовый	1,8	7,4	—	179°
20	Хлорацетон	$\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	92,5	Жидкость	Острый	1,2	3,2	—	119°
21	Бромацетон	$\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	137	Жидкость	Острый	1,6	4,7	—54°	138° с частичн. разл.
22	Иодацетон	$\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{I} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	184	Жидкость	Слабый	2,2	6,4	—	58° при 11 мм
23	Метил-хлорэтил-кетон	$\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$	106,5	Жидкость	Острый	1,0	3,7	—	115°
24	Метил-бромэтил-кетон	$\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$	151	Жидкость	Острый	—	5,2	—	133° с разложением
25	Метил-дибром-этил-кетон	$\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br} \end{cases}$	230	Жидкость	Острый	—	8,0	—	Разлагается при 53°
26	Хлорацетофенон	$\text{CO} \begin{cases} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	154,5	Кристаллы	Запах фиалки, но резкий и раздражающий	1,3	5,3	58°	247°

Физиологическое действие	Боевое применение (в войне 1914—1918 гг.)	Отношение к воде и кислороду воздуха	Другие характерные свойства	Исходные материалы для производства	Химические средства защиты	№
Слезоточивое. Концентрация 1,07 невыносима	Ручные и ружейные гранаты. Артиллерийские снаряды	Нерастворим в воде. Очень медленно гидролизуются	—	Уксусная кислота, винный спирт, бром	Едкие щелочи	18
Слезоточивое в конц. от 0,00141. Концентрация 0,1 невыносима. Удушающее в конц. от 0,17	Артиллерийские снаряды. Мины. Ручные гранаты	Нерастворим в воде. Очень медленно гидролизуются	При хранении медленно разлагается	Уксусная кислота, винный спирт, хлор, иодистые соли	Едкие щелочи	19
Слезоточивое в конц. от 0,018. Концентрация 1,15 невыносима	Артиллерийские снаряды. Мины	В воде заметно растворим. Очень медленно гидролизуются	Разъедает металлы	Ацетон, хлор	Щелочи	20
Слезоточивое в конц. от 0,0015. Концентрация 1,05 невыносима. Удушающее в конц. от 0,56	Ручные гранаты („Мартонит“)	Слабо растворим в воде. Очень медленно гидролизуются	Сталь и железо разъедает. При хранении медленно разлагается	Ацетон, бром		21
Слезоточивое. Концентрация 1,25 невыносима	Артиллерийские снаряды	Очень мало растворим в воде. Очень медленно гидролизуются	При хранении медленно разлагается	Ацетон, хлор, иодистые соли		22
Слезоточивое	Артиллерийские снаряды. Мины. Ручные гранаты („Гоммартонит“)	Слабо растворимы в воде. Очень медленно гидролизуются	Разъедает металлы	Метилэтилкетон, хлор		23
Слезоточивое в конц. от 0,01. Удушающее в конц. от 1,25			Разъедают сталь и железо. При хранении медленно разлагаются	Метилэтилкетон, бром		24
Слезоточивое						25
Слезоточивое (в распыленном состоянии в конц. от 0,0003)	Не применялся	В воде нерастворим. Водой не разлагается	На металлы не действует. При нагревании образует дым	Уксусная кислота, хлор, хлористый фосфор, бензол	—	26

Химическое название	Формула	Молекулярный вес <i>M</i>	Внешний вид	Запах	Удельный вес <i>d</i>	Плотность пара по отношению к воздуху	Температура плавления	Температура кипения
27 Бромацетофенон	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	199	Кристаллы	—	—	6,8	51°	260° с разложением
28 Акролеин	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array}$	56	Жидкость	Резкий, раздражающий	0,8	1,9	— 88°	52°
29 Тиофосген	$\text{CS} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	115	Красная жидкость, дымящая на воздухе	Острый, удушливый	1,5	4,0	—	73,5
30 Перхлорметилмеркаптан	$\text{CCl}_3\cdot\text{S}\cdot\text{Cl}$	186	Желтая жидкость	Удушливый	1,7	6,4	—	148° с частичным разложением
31 Дихлор-диэтилсульфид („диприт“)	$\text{S} \begin{array}{l} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	159	Жидкость или кристаллы	Слабый, своеобразный	1,3	5,5	14°	219°,5 с частичным разложением
32 Хлористый сульфурил	$\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	135	Жидкость, дымящая на воздухе	Удушливый	1,7	4,7	—	70°
33 Хлорсульфоновая кислота	$\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array}$	117	Жидкость, дымящая на воздухе	Удушливый	1,8	4,0	—	153°
34 Метилвый эфир хлорсульфоновой кислоты (метилхлорсульфат)	$\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{O}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$	130,5	Жидкость	Резкий, неприятный	1,5	4,5	— 60°	135° с частичным разложением
35 Этиловый эфир хлорсульфоновой кислоты (этилхлорсульфат)	$\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	144,5	Жидкость	Резкий, неприятный	1,4	5,0	—	153°

Физиологическое действие	Боевое применение (в войне 1914—1918 гг.)	Отношение к воде и кислороду воздуха	Другие характерные свойства	Исходные материалы для производства	Химические средства защиты	№
Слезоточивое (в распыленном состоянии)	Не применялся	В воде нерастворим. Водой не разлагается.	На металлы не действует. При нагревании образуют дым	Ацетофенон, бром	—	27
Слезоточивое, частично удушающее и ядовитое. Концентрация 0,07 невыносима	Ручные гранаты. Артиллерийские снаряды	Значительно растворим в воде. Водой не разлагается. Легко окисляется на воздухе	При хранении оседает и затвердевает; некоторые вещества (стабилизаторы) препятствуют осмолению	Глицерин	Окислители (перманганат)	28
Удушающее и слезоточивое	Артиллерийские снаряды	В воде нерастворим. Не гидролизуются	—	Перхлорметилмеркаптан	Хлорная известь	29
Удушающее	Артиллерийские снаряды. Ручные гранаты („Жидкость Анри“)	В воде нерастворим. Водой медленно разлагается	Разъедает металлы	Сероуглерод, хлор	Едкие щелочи	30
Нарывное и ядовитое. Действует замедленно	Артиллерийские снаряды. Мины. Ручные гранаты.	Мало растворим в воде. Водой практически не разлагается	На металлы не действует (кроме Sn). Легко впитывается в дерево, кожу, ткани и т. п., сохраняя свою ядовитость	Этилен, хлористая сера	Хлорная известь	31
Удушающее	В смесях с другими О. В.	Водой быстро разлагается	Влажный — разъедает металлы	Сернистый газ, хлор	Щелочи	32
Удушающее. Разъедает кожу	Артиллерийские снаряды. Мины. (В смесях с другими О. В.). Дымовые завесы	Водой моментально разлагается	Разъедает металлы (особенно Sn, Cu и Pb)	Сернистый ангидрид, хлористый подород		33
Слезоточивое и ядовитое. Концентрация 0,05 — невыносима	Мины. Ручные гранаты	Слабо растворимы в воде. Водой заметно разлагаются	Не действуют на металлы (кроме Pb и Sn)	Хлористый сульфурил, метиловый спирт	Едкие щелочи	34
Слезоточивое и ядовитое. Концентрация 0,07 — невыносима	Артиллерийские снаряды			Хлористый сульфурил, винный спирт		35

№№	Химическое название	Формула	Молекулярный вес <i>M</i>	Внешний вид	Запах	Удельный вес <i>d</i>	Плотность пара по отношению к воздуху	Температура плавления	Температура кипения
36	Метилловый эфир серной кислоты (диметилсульфат)	$\text{SO}_2 \begin{cases} \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$	126	Жидкость	Без запаха	1,3	4,3	— 27°	188° с частичным разложением.
37	Цианистоводородная (синильная) кислота	$\text{H} \cdot \text{CN}$	27	Жидкость, очень летучая	Слабый, своеобразный <i>миндальный</i>	0,7	0,93	— 14°	25,6°
38	Хлористый циан	$\text{Cl} \cdot \text{CN}$	61,5	Газ, легко сжимаемый	Резкий	1,2	2,1	— 5°	13°
39	Бромистый циан	$\text{Br} \cdot \text{CN}$	106	Кристаллы, очень летучие	Резкий	1,9	3,7	52°	61°
40	Иодистый циан	$\text{I} \cdot \text{CN}$	153	Кристаллы, очень летучие	Запах иода и синильной кислоты	—	5,3	146°	Возгорается
41	Хлористый фенилкарбид-амин	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{C} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{cases}$	175	Жидкость	Удушливый	1,3	6,0	— 19°,5	208°
42	Хлорпикрин (трихлорнитрометан)	CCl_3NO_2	164,5	Жидкость	Острый, неприятный	1,7	5,7	— 69°	113°
43	Мышьяковистый водород	AsH_3	78	Газ, бесцветный	Чесночный	3,5 (жидк.)	2,7	— 113°,5	— 55°
44	Хлористый мышьяк	AsCl_3	181,5	Жидкость, дымящая на воздухе	Удушливый	2,2	6,3	— 18°	130°,5

Физиологическое действие	Боевое применение (в войне 1914—1918 гг.)	Отношение к воде и кислороду воздуха	Другие характерные свойства	Исходные материалы для производства	Химические средства защиты	№№
Ядовитое. На коже вызывает воспаление	Артиллерийские снаряды. Ручные гранаты („Рационит“)	Мало растворим в воде. Водой медленно разлагается	На металлы не действует	Хлорсульфоновая кислота, метиловый спирт (или серный ангидрид и метиловый эфир)	Едкие щелочи	36
Ядовитое, быстро действующее. Смертельный конц. 0,3—0,5. Поражает нервную систему	Артиллерийские снаряды. Аэробомбы (?). („Винсеннит“)	С водой смешивается. На воздухе медленно разлагается	На металлы не действует	Цианистые соли	Соли железа, никкеля, меди. Едкие щелочи	37
Слезоточивое и ядовитое, быстро действующее. Концентрация 0,06 — невыносима	Артиллерийские снаряды	Растворим в воде. Водой заметно разлагается	—	Цианистые соли, хлор	Едкие щелочи	38
Слезоточивое (в конц. от 0,035 и ядовитое). Действует на кожу. Концентрация 0,17 — невыносима	Артиллерийские снаряды	Мало растворимы в воде. Водой медленно разлагаются	—	Цианистые соли, бром		39
Слезоточивое и ядовитое, быстро действующее	—	—	—	Цианистые соли, иодистые соли		40
Раздражающее (конц. 0,04 невыносима) и удушающее (в конц. от 0,2). Действует на кожу	Артиллерийские снаряды	В воде нерастворим. Водой почти не разлагается	—	Анилины, сероуглерод, хлор	Анилины или аммиак	41
Слезоточивое в конц. от 0,02. Удушающее и ядовитое в конц. от 0,1	Артиллерийские снаряды. Газобаллонные атаки. Мины.	В воде мало растворим. С водой не реагирует	На металлы не действует	Пикриновая кислота, хлор	—	42
Ядовитое (действует на кровь). Опасен в конц. от 0,05	Не применялся	В воде мало растворим	Легко разлагается от действия света, тепла и т. п.	Мышьяковистые металлы	—	43
Раздражающее в конц. от 0,1. В жидком виде действует на кожу, вызывая омертвление тканей	Артиллерийские снаряды. (В смесях с другими О. В.)	Быстро разлагается водой	На металлы не действует	Мышьяковистый ангидрид, соляная кислота	Едкие щелочи	44

№№	Химическое название	Формула	Молекулярный вес M	Внешний вид	Запах	Удельный вес d	Плотность по отношению к воздуху	Температура плавления	Температура кипения
45	Метилдихлорарсин	$\text{CH}_3 \cdot \text{As} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	161	Жидкость	Своеобразный, раздражающий	1,8	5,5	—	133°
46	Этилдихлорарсин	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{As} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	175	Жидкость	Своеобразный, раздражающий	1,7	6,0	—	153°
47	Фенилдихлорарсин	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{As} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	223	Жидкость	Слабый, раздражающий	1,7	7,7	—	257°
48	Диметилхлорарсин (хлористый какодил)	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \rangle \text{As} \cdot \text{Cl}$	141	Жидкость	Резкий, отвратительный	1,5	4,9	—	106°
49	Диметилцианарсин (цианистый какодил)	$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \rangle \text{As} \cdot \text{CN}$	131	Кристаллы, очень летучие	Отвратительный	1,4	4,5	37°	162°
50	Дифенилхлорарсин	$\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \rangle \text{As} \cdot \text{Cl}$	264,5	Кристаллы	Слабый, приятный	1,4	9,1	39°	333°
51	Дифенилцианарсин	$\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \rangle \text{As} \cdot \text{CN}$	255	Кристаллы	Слабый, приятный	1,3	8,8	31°	346° с разложением
52	10-Хлор-5, 10-дигидрофенарсазин („Адамсит“)	$\text{H} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \rangle \text{As} \cdot \text{Cl}$	277,5	Желто-зеленые кристаллы	Без запаха	1,6	9,6	193°	410°
53	Хлорвинилдихлорарсин („Люизит“)	$\text{ClCH}=\text{CH} \cdot \text{As} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	208	Жидкость	Резкий, раздражающий. В разведенном состоянии — запах герани	1,9	7,2	—13°	190° с разложением

Физиологическое действие	Боевое применение (в войне 1914—1918 гг.).	Отношение к воде и кислороду воздуха	Другие характерные свойства	Исходные материалы для производства	Химические средства защиты	№
Сильно раздражающие и ядовитые. Действуют на кожу. Конц. от 0,04 невыносима	Артиллерийские снаряды	Растворимы в воде. Водой медленно разлагаются. Медленно окисляются на воздухе	—	Мышьяковистый ангидрид, диметилсульфат, соляная кислота	Перманганат или хлорная известь	45
	Артиллерийские снаряды („Дик“)			Мышьяковистый ангидрид, хлористый (или бромистый) этил, соляная кислота		46
Раздражающее и ядовитое. Конц. 0,015 — невыносима	Артиллерийские снаряды	Почти нерастворим в воде и не разлагается ею. Медленно окисляется на воздухе	—	Мышьяковистый ангидрид, анилин, соляная кислота		47
Сильное раздражающее и ядовитое. Действует на кожу. Конц. 0,03 невыносима	Не применялся	В воде мало растворим. Водой заметно разлагается. На воздухе окисляется	—	Мышьяковистый ангидрид, уксуснокислый калий, сулема		48
Сильное ядовитое и раздражающее. Вызывает паралич. Конц. 0,01 невыносима. На кожу почти не действует	Не применялся	В воде нерастворим. Водой медленно разлагается	—	Мышьяковистый ангидрид, уксуснокислый калий, цианистая ртуть		49
Сильно раздражающее (в распыленном состоянии). Ядовит. Конц. 0,001 невыносима	Артиллерийские снаряды. Мины. Ручные гранаты. Ядовитые дымовые свечи	В воде нерастворим. Водой почти не разлагается	На металлы не действуют	Мышьяковистый ангидрид, анилин, соляная кислота	Перманганат или хлорная известь	50
Очень сильное раздражающее (в конц. от 0,0001) и ядовитое. Вызывает паралич. Конц. от 0,0003 невыносима.	Артиллерийские снаряды	В воде нерастворим. Водой почти не разлагается	При нагревании образуют дым	Дифенилхлорарсин, цианистые соли		51
В распыленном состоянии — раздражающее, в конц. от 0,004.	Артиллерийские снаряды Ядовитые дымовые свечи	В воде нерастворим. Водой не разлагается	Разъедает (с поверхности) железо и сталь. При нагревании образует дым	Мышьяковистый ангидрид, дифениламин, соляная кислота	—	52
Сильное раздражающее и ядовитое. Действует на кожу.	Не применялся	В воде мало растворимы. Водой почти не разлагаются. Медленно окисляются на воздухе	На металлы не действует	Адетилен, хлористый мышьяк	Едкие щелочи или окислители (перманганат, хлорная известь)	53

№№	Химическое название	Формула	Молекулярный вес M	Внешний вид	Запах	Удельный вес d	Плотность пара по отношению к воздуху	Температура плавления	Температура кипения
54	Дихлордвинилхлорарсин	$\begin{matrix} \text{ClCH}=\text{CH} \\ \text{ClCH}=\text{CH} \end{matrix} \text{As} \cdot \text{Cl}$	234	Жидкость	Резкий, неприятный. В разбавленном состоянии — запах герани	1,7	8,1	—	230° с разложением
55	Трихлортривиниларсин	$\begin{matrix} \text{ClCH}=\text{CH} \\ \text{ClCH}=\text{CH} \\ \text{ClCH}=\text{CH} \end{matrix} \text{As}$	261	Жидкость или кристаллы		1,6	9,0	11°	260° с разложением

Д ы м о о б р а

56	Хлористый кремний	SiCl_4	170	Жидкость, дымящая на воздухе	Без запаха	1,5	5,9	—69°	57°
57	Хлорное олово	SnCl_4	260,5	Жидкость, дымящая на воздухе	Без запаха	2,3	9,2	—33°	114°
58	Четыреххлористый титан	TiCl_4	190	Жидкость, дымящая на воздухе	Без запаха	1,8	6,8	—25°	136°
59	Фосфор (желтый)	P	Атомный вес 31	Желтоватое, восковидное твердое вещество	Слабый запах озона	1,8	4,4	44°	280°
60	Серный ангидрид	SO_2	80	Кристаллы; на воздухе дымит и распыляется	Без запаха	2,0	2,8	17°	46°

- Примечания к таблице:
- 1) Цифровые данные — округлены.
 - 2) В графе „физиологическое действие“ указаны лишь наиболее в миллиграммах на литр.
 - 3) Данные графы „другие характерные свойства“ имеют значение, обычной температуры.
 - 4) В графе „исходные материалы для производства“ — указываются вспомогательные материалы не упоминаются.

Физиологическое действие	Боевое применение (в войне 1914—1918 гг.)	Отношение к воде и кислороду воздуха	Другие характерные свойства	Исходные материалы для производства	Химические средства защиты	№
Раздражающее и ядовитое. Действует на кожу. Слабее, чем № 53	Не применялись	В воде мало растворимы. Водой почти не разлагаются. Медленно окисляются на воздухе	—	Ацетилен, хлористый мышьяк	Едкие щелочи или окислители (перманганат, хлорная известь)	54
Слабое раздражающее. На кожу не действует						55

з о в а т е л и:

—	Дымовые завесы	Водой разлагается	В отсутствии влаги—на металлы не действуют	Кремнистое железо (ферросилиций), хлор	—	56
—	Химические снаряды. Дымовые завесы	Соединяется с водой в твердый гидрат. Избытком воды разлагается		Олово, хлор	—	57
—	Химические снаряды. Дымовые завесы	Водой разлагается		Карбид титана, хлор	—	58
В горящем состоянии причиняет сильные ожоги. Ядовит.	Дымовые и зажигательные снаряды	В воде нерастворим. Водой не изменяется. Легко окисляется на воздухе	При нагревании на воздухе и при трении—легко загорается	Фосфорнокислые соли	—	59
В виде тумана раздражает слизистые оболочки	Растворенный в серной кислоте („Олеум“) — для дымовых завес	Моментально соединяется с водой, образуя серную кислоту	Сильно гигроскопичен. В присутствии влаги—разъедает металлы	Сернистый газ, кислород	Щелочи	60

достоверные цифровые данные (для человека, как объекта действия). Концентрации выражены лавным образом, с точки зрения применения О. В. Действие на металлы — указывается лишь для лишь основные вещества, из составных элементов которых строится молекула данного О. В.;

Алфавитный указатель

А			
„Авертин“	25	Арсантрены	227
„Адамсит“	224, 249	Арсениды	172
„ получение	221	Арсенобензол	213, 216
„ свойства	225	Арсенолы	223
„ аналоги	225	Арсено-соединения	213
Азосоединения	142, 213	Арсепидины	222
Азотистоводородная кислота, производ-		Арсидон	223
ные ее	142	Арсиндолы	223
Азотистые соединения	29, 142	Арсин-карбоновые кислоты (их эфиры)	216
Акридин	30	Арсиновые кислоты	180
Акриловая кислота	88	Арсинолины	223
„ эфиры ее	85	Арсин-сульфиды	177
Акролен 26, 42, 88, 244, 250, 252		Арсины	32, 175
„ получение	90	Арсониевые соединения	175
Алкил-мышьяковые кислоты	180	Арсонные кислоты	180
„ „ получение	180	Арсоно-укусная кислота	185
„ „ свойства	185	Ауксотоксы	35, 81
Алкил-нитриты	143	Ауксохромы	36
Алкилосерные кислоты	133	Ацетали галоидозамещенных кетонов	96
Алкилсульфаты	133	Ацетилен	64, 202, 207
Алкилхлорсульфаты	135	Ацетилен-арсины	207
Аллил-горчичное масло	250	Ацетиленистый мышьяк (см. карбид мышьяка)	207
Аллил-мышьяковая кислота	200	Ацетиленовые соединения	64
Алловый спирт	26, 88	Ацетон	95
Аллил-β-хлорэтилсульфид	118	Ацетофенон	96
Альдегиды	26		
Амигдалин	153	Б	
Амид мышьяковой кислоты	174	Бензол	251
Амид тиогликолевой кислоты	213	10, 10-Бис-5,10-дигидро-фенарсазин	225
Амиды арсинов	178	Бром	44
Амиды кислот	27	Бром-ацетилен	64
Аминомалонитрил	159	Бромацетоны 26, 94, 99, 244, 250, 251, 252	
Амины	142	Бромацетофенон	26, 97
Аммиак	250	„ получение	101
Ангидриды кислот	27	Бромбензиланид	41, 49, 243, 251
Арил-мышьяковые кислоты	209	„ получение	51, 52
„ „ получение	210	β-Бромвиниларсины	201
„ „ свойства	212	Бромистый бензил	41, 49, 242, 250, 251
Ароматические арсины	33, 209	„ „ получение	50
„ кетоны	96	Бромистый кайодил	195
„Арренталь“	186	„ ксилит	47, 242, 250, 251
„ получение	189	„ ксилитен	47

Бромистый мышьяк	174
" оксалин	72
" циан	246, 250, 251
Бромистый циан (получение)	168
" этил (получение)	189
Бромоксиан	164
Бромникрин	144, 247
" получение	149
Бромфосген	70, 243
β-Бромэтил меркаптан	103
Бромэтилметилкетон	251

В

Висмутины (аналоги арсинов)	216
Водородистый мышьяк	173
Вторичные арсины	176

Г

Галонд-акроленны	90
Галонд-ангидриды кислот	27
Галондирование	23
" кетонов	92
" кислот	81
" ароматич. углеводородов	45
Галонидные аллилы	24
" арсины	187
" ацетилены	41
" цианы	30, 159
Галонидзамещенные алкилсульфаты	136
" кетоны	94
" сульфиды	108
Галонидпроизводные	23
" ароматических углеводородов	45
" ацетилена	64
" изоацетилена	63
Галониднитросоединения	144
Галониды	44
Гексаметиленсульфид	108
Гексахлордиметиловый эфир	53
Гексахлордиэтилсульфид	109
Гексахлордиметилкарбонат (см. "трифосген")	77
Гексахлорэтан	115
Гептахлордиэтилсульфид	115
Гетероциклические сульфиды	120
Гидразотетразол	152
Гидроксиламины, замещенные	142
Глутатион	164
Глюкофоры	41

"Гопкалит"	61
Горчиные масла	106
Гремучая кислота	61

Д

Двувалентный углерод	56
Двухлористая сера	127
Диазометан	57
Дiazосоединения	142
Диалкилсульфаты—см. "алкилсульфаты"	
Диаллилсульфид	108
Дианимомалениновая кислота (ее нитрил)	159
Диацетилиодигликоль	119
Дибромацетилен	64
Дибромацетилен	65
Дибромацетон несимм.	92
" симм.	95
Дибромдиметилсульфид	109
ββ'-Дибромдиэтилсульфид	116
ββ'-Дибромдиэтилсульфоксид	116, 117
ββ'-Дибромдиэтилсульфон	116, 117
Диброммалонитрил	163
Дибромметиловый эфир	55
Дивинилсульфид	107, 113, 116
Дивинилсульфоксид	114
Дивинилсульфон	114
Дигидрофенарсазиновая кислота	226
Диодацетилен	65, 243
" получение	66
Диодацетон симм.	95
Диоддвенацетилен	66
ββ'-Диоддиэтилсульфид	117
ββ'-Диоддиэтилсульфоксид	117
ββ'-Диоддиэтилсульфон	117
Диодметиловый эфир	53
Димер окиси углерода	58
Диметиларсины—см. "какодиловые соединения"	
Диметиларсино- муравьиная кислота	195
Диметилртуть	34
Диметилсульфат	29, 42, 133, 245, 251
" получение	134, 140
Динитрил этилен- бис- этил сульфид	119
" ωω'-дикарбоновой кислоты	119
Диоксидиметилсульфид (его эфир)	119
γγ'-Диоксидипропил сульфид	117
ββ'-Диоксидиэтилсульфид — см. "тиодигликоль"	
ββ'-Диоксидиэтилсульфоксид	114
ββ'-Диродандиэтилсульфид	120

Изоциан-группа	151
Изоциангидродородная кислота	156
Изоциантетрабромид	152
Имиды арсинов	178
Иминоэфиры хлоруксусной кислоты	85
Иод	44
Иодацетилен	64
Иодацетон	26, 245, 250
Иодацетофенон	97
Иодистый бензил	243, 250, 251, 252
" " получение	51
" " какодил	195
" " метил (получение)	188
" " мышьяк	174
" " циан (получение)	169
" " этил (получение)	191
Иодметилацетат	84
Иодликрин	146
Иприт	38, 42, 110, 246
" получение	122, 124, 126
" свойства	112, 114
" аналоги	116
" гомологи	117
" окисление	113

К

Какодил	176, 194
" аналоги	197
Какодил-карбид	207
Какодиловая кислота	196
Какодиловые соединения	43, 176, 194
Карбазол	30, 223
Карбид мышьяка	207
Карбоксигемоглобин	61
Карбонил никеля	243
Карбонилы железа	62
Карбонилы металлов	61
Качественный анализ ОВ	235
Кетен	64
Кетон Михлера	69
Кетон-сульфиды	119
Кетоны	26
Кислоты	27
Количественный анализ ОВ	240
Комплекс Иоцича	65, 207
Концентрации ОВ	250
Кротоновый альдегид	90

Л

Лабильная форма синильной кислоты	156
" " дифенилхлорарсина	220

Лабильная форма хлористого сульфу- рида	182
Лейконовая кислота	62
Ликвидация несчастных случаев в ла- боратории	232
Люизиты	34, 43, 201, 249
" получение	207
" свойства	202
" механизм синтеза	205
Люизиты аналоги	116, 204
" гомологи	204

М

Марковникова правило	110, 114
Мартонит	94
Мерихиноидные производные фенар- сазинов	225
Маркантаны	28, 42, 103
Метантрисульфокислота	145
Метгемоглобин	142
Метиларсин	176
Метил-α-бромэтилкетон	26, 92, 245
Метил-α,β-дибромэтилкетон	92
Метилдинодарсин	187
Метилдихлорарсин	43, 188, 195, 248, 250, 252
Метилдицианарсин	179
Метилсульфат	137
Метил мышьяковая кислота	185
Метилловый эфир бромуксусной кислоты	250
" " хлоруксусной кислоты	243
Метил-ртутные цианиды	156
Метилсульфиды	109
Метил-хорметилсульфат	137
Метил-γ-хлорпропилсульфид	118
Метилхлорсульфат	135, 245, 252
Метил-β-хлорэтилсульфид	118
Метилэтилкетон	96
Метилэтилмышьяковая кислота	181
Метилэтилсульфат	134
Молекулярные концентрации ОВ	19
Молекулярные соединения иприта	116
Монарсон	186
Монобромацетон	92
" получение	94
Монобромдиэтил	96
" его монооксим	96
Моноэтиленгликоль	103
Монохлорацетон	93
" получение	98
Монохлордиметилловый эфир	53

Р

„Рационал“	135
Реактив Гриньяра	239
Реакция Барта	181
„ ее механизм	210, 211
„ Вейланда	193
„ Бешана	212
„ Мейера	181
„ ее механизм	182
„ Дитте	60
Родан	164
Родан-арсин	179
Роданистый какодил	34, 195
Роданистый мышьяк	179
Родан-кетены	98

С

Селеноциан	164
Сернистый ангидрид	245, 251
Сернистые соединения	28, 102
Серо-селеноуглерод	104
Сжиженные газы	233
Синильная кислота	30, 152, 246, 251, 252
„ получение	167
„ свойства	154
„ строение	154
Синильная кислота соли	155
Спирты	25
Стабилизация акролеина	90
Степень токсичности	17
Свинины	181
Сульфаты см. „алкил сульфаты“	133
Сульфиды	28, 42, 107
Сульфокислоты	131
Сульфоксиды	29, 42
Сульффоневые соединения	108
Сульфоны	29, 42, 108
Сульфонная группа	34

Т

Тактическая классификация ОВ	15
Теллурициан	164
Тетрааридиарсины	213
Тетрагидрарсины	222
Тетрагидропентифен-дикарбоновая кислота (ее эфир)	120
Тетраноэтилен	65
Тетракарбонил никкеля	62
Тетраметидиарсин—см. „какодил“	194

Тетрахлординитроэтан	30, 146
Тетрахлордиэтилсульфоксид	115, 116
Тетрафенилдиарсин	216
Тетразилсвинца	34
Технологическая классификация ОВ	16
1, 4—Тиазан	121
„ его сульфоксид	121
„ его сульфон	121
1, 4 — Тиарсан	122
Тиоамиды	146
Тиодигликолевая кислота	119
„ ее хлорангидрид	119
Тиодигликоль	110
„ получение	125
„ его сульфоксид	119
„ его сульфон	119
Тиокарбанилид — см. „дифенилтиомочевина“	165
1, 4 - Тиоксан	121
„ его сульфоксид	121
„ его сульфон	121
Тиофен	108
Тиоформамид	157
Тиофосген	42, 105, 245, 251
„ получение	107
Тиоэфиры—см. „сульфиды“	107
Токсичность	13, 17, 37
Токсофоры	35
n-Толил-β-хлорэтилсульфид	118
Толуол (таутомерия его)	
Трехвалентные арсины	33
Трехвалентный углерод	56
Трехвалентный мышьяк	213
Трехфтористый мышьяк	174
Треххлористый мышьяк — получение	174
Триазин	158
Триазинтрикарбоновая кислота	158
Тр аллиларсин	200
Трибромнитрометан—см. „бромпикрин“	
Триметиларсин	194
Тринитрофенол — см. „пикриновая кислота“	148
Тритиоацетальдегид	110, 116
Тритиоформальдегид	109
Трифениларсин	214
Трифенилгуанидин	166
Трифенилметил	56
Трифенилтриарсин	176
Трифосген	77, 252
„ получение	79, 80

Трихиноид	62
Трихлордиэтилсульфид	114
Трихлорметансульфокислота	104
" ее хлорангидрид	104
Трихлорметилкарбиламинхлорид	166
Трихлорметилловый эфир хлор-уголь- ной кислоты	79
Трихлорлгитиловый эфир хлор-муравьи- ной кислоты	250
Трихлорметоксильные соединения	76
Трихлорнитрозометан	147
Трихлорнитрометан — см. "хлорпикрин"	
Трицианистый мышьяк	178

У

Углеводороды (токсичность их)	22
Угольная кислота	67
Угольные эфиры	77

Ф

Фенарсазины	224
Фензрасин-какодил	225
Фенарсазиновые соединения	226
Фениларсины	215
Фенилацетилен	204
Фенил-α-бромэтилкетон	97
Фенил-горчичное масло	165
" " " получение	170
Фенилдиэтилларсин	216
Фенилдибромарсин	214
Фенилдинодарсин	214
Фенилдиметоксарсин	215
Фенилдифторарсин	214
Фенилдихлорарсин	32, 209, 240, 250, 252
" получение	218
л-Фениленхлорарсий	214
Фенил-карбуламин	165
Фенилкарбиламинхлорид	42, 165, 247, 250
" получение	169
Фенилметиллен	48
Фенилмышьяковая кислота	209
" " получение	216
Фенилнитрометан	50
Фенилтиарсан	122
Фенилхлороформ	47
Фенил-γ-хлорпропионкетон	98
Фенил-β-хлорэтилкетон	98
Фенил-β-хлорэтилсульфид	118
Феноксарсины	224

Фентиарсинхлорид	224
Физиологические классификации ОВ	14
Физическая классификация ОВ	16
Формальдегид	88, 250
Формамид	58
Формилхлоридоксим	71
Формил хлористый	60
Формимид-хлорид	159
Формула Габера	19
" Глазера	19
Фосген	27, 42, 67, 243, 251, 252
" получение	72
" свойства	68
" аналоги	70
Фосген-оксим	71
Фосфористая кислота (ее таутомерия)	183
Фосфористые соединения	34, 183
Фосфористый водород	247
п-Фталилхлорид	71
Фтор	44
Фторарсины	32
Фтористый бензил	47
Фтористый какодил	196
Фтористый мышьяк	133, 248, 252
Фтористый сульфурил	132
Фтористый тионил	133
Фторсульфоновая кислота	131
Фторфосген	70
Фторциан	161
Фуросаны	30

Х

Характерные реакции ОВ	238
Хлор	44, 242, 250, 252
Хлорангидрид метилсерной кислоты	
(получение)	141
Хлорангидрид монохлоруксусной ки- слоты	100
Хлорангидрид серной кислоты	29
" уксусной кислоты	75
Хлорангидрид цианмуравьиной кислоты	70
Хлорангидрид этилсерной кислоты	250
Хлорангидриды кислот	27, 47, 69, 130
Хлорацетилен	64
Хлорацетоны	26, 42, 94, 98, 244, 250, 252
Хлорацетофенон	26, 42, 245, 252
" получение	101
Хлорбензилцианид	49
Хлорбензол	45
Хлорбромфосген	70

Этилдихлорарсин	187	Этиловый эфир бромуксусной кислоты	
Этилиодацетат	244, 250	см. „этилбромацетат“.	
„ получение	87	Этиловый эфир иодуксусной кислоты—	
Этилхлорацетат	83	см. „этилиодацетат“.	
„ получение	85	Этиловый эфир хлоруксусной кислоты—	
Этилдибромарсин	187, 248	см. „этилхлорацетат“.	
Этиллинодарсин	187	Этилхлорсульфат	135, 245, 252
Этилдихлорарсин	187, 248, 250, 251	Этил-хлорэтилсульфид	260
„ получение	190, 191	Этоксидихлорарсин	187
„ свойства	187	Эфиры азотистой кислоты—см. „алкил-	
Этилен (получение)	123, 128	нитриты“.	
Этилендиороданид	164	Эфиры серной кислоты — см. „алкил-	
Этиленсульфид	103, 108	сульфаты“.	
Этил-какодилы	197	Эфиры тиодигликоля	119
Этил-карбазол	42, 247, 251	Эфиры хлоруксусной кислоты	85
Этил-мышьяковая кислота	185	Эфиры хлорсульфоновой кислоты—см.	
Этилниитроацетилен	144	„алкилхлорсульфаты“.	