

Отчетъ о диспутѣ магистра химіи Я. Н. Барзиловекаго.

Въ воскресенье 24-го ноября 1896 года въ 12 часовъ дня магистръ химіи Я. Н. Барзиловскій защищалъ въ публичномъ засѣданіи физико-математическаго факультета диссертацию подъ заглавіемъ „Изслѣдованіе явленій уплотненія альдегидовъ съ первичными ароматическими аминами“, представленную имъ для полученія степени доктора химіи.

Официальными оппонентами по назначенію факультета выступили заслуженный профессоръ Г. И. Лагермаркъ и ординарный профессоръ И. П. Осиповъ.

Послѣ прочтенія г. Деканомъ факультета *curriculum'a vitae* диспутанта, послѣдній сказалъ нѣсколько словъ по поводу вопроса, затронутого въ его диссертациі.

Затѣмъ проф. Г. И. Лагермаркъ, послѣ краткой вступительной рѣчи, въ которой было указано на достоинства представленнаго сочиненія по тщательной обработкѣ литературы вопроса и по сложности произведенныхъ изслѣдованій, высказалъ мнѣніе, что, хотя дефендентъ своими изслѣдованіями не достигъ широко объемлющихъ результатовъ, все же полученный имъ фактический матерьялъ, точно установленный, имѣетъ въ наукѣ большую цѣну. Переходя затѣмъ къ исполненію возложеннаго на него факультетомъ порученія, оппонентъ прежде всего указалъ на опасность въ выводѣ заключеній по поводу химическаго строенія продуктовъ, образовавшихся изъ альдегидовъ. Въ виду значительной подвижности атомовъ, составляющихъ частицу альдегида, при полученіи производныхъ этихъ соединеній возможны различные виды перемѣщенія атомовъ, уплотненія частицы и т. д. съ выдѣленіемъ и безъ выдѣленія воды, что въ значительной степени можетъ осложнять реакцію и дѣлать выводы о химическомъ строеніи образовавшихся соединеній шаткими. — Оппонентъ далѣе, по поводу высказаннаго г. Барзиловскимъ взгляда на процессъ окисленія ароматическихъ аминовъ, указалъ на то, что врядъ-ли можно такимъ образомъ, какъ это дѣлаетъ г. Барзиловскій, обобщить процессы окисленія органическихъ соединеній вообще и спеціально ароматическихъ аминовъ въ виду того, что почти каждый окислитель имѣетъ свое совершенно особенное окисляющее дѣй-

ствіе, во многомъ несходное съ дѣйствіемъ другихъ окислителей, почему часто продукты окисленія какого-либо органическаго соединенія бываютъ различны смотря по тому, подъ вліяніемъ какого окислителя они образовались изъ первоначальнаго соединенія.—Далѣе оппонентъ указалъ на нѣкоторую неясность и путаницу въ формулахъ, приводимыхъ г. Барзиловскимъ иногда безъ достаточно критическаго къ нимъ отношенія. Оппонентъ находилъ это обстоятельство одной изъ слабыхъ сторонъ сочиненія г. Барзиловскаго. Болѣе подробно по отношенію къ химическимъ формуламъ оппонентъ остановился на формулѣ альдегидъ-амміака, приведенной въ сочиненіи дефендента въ общепринятомъ въ настоящее время видѣ. Оппонентъ указалъ, что, стоя на почвѣ фактовъ, нельзя согласиться съ приведенной г. Барзиловскимъ формулою, и привелъ рядъ доказательствъ неправильности общепринятой формулы. Характерныя свойства амміачнаго водорода и способность его къ замѣщенію и окисленію также служили предметомъ возраженій оппонента. Утвержденіе г. Барзиловскаго, что отъ введенія въ частицу амміака гидроксильной группы характерныя свойства амміачнаго водорода не измѣняются, оспаривалось оппонентомъ совершенно, при чемъ имъ были подробно перечислены различія въ способности къ химическимъ реакціямъ амміачнаго водорода и водорода гидроксиламина.

Переходя затѣмъ къ собственнымъ изслѣдованіямъ г. Барзиловскаго, оппонентъ высказалъ сомнѣніе въ правильности распространенія заключеній изъ результатовъ, полученныхъ при изслѣдованіи реакцій соединеній вообще съ азобензоломъ, на амины ароматическихъ углеводородовъ. Оппонентомъ было высказано мнѣніе, что на азобензолъ слѣдуетъ смотрѣть какъ на ненасыщенное, до извѣстной степени, соединеніе, почему изъ него, при дѣйствіи другихъ органическихъ соединеній, должны образоваться съ большей легкостью продукты прямого присоединенія, чѣмъ продукты обмѣннаго разложенія или замѣщенія. Въ смыслѣ прямого присоединенія оппонентъ между прочимъ объяснилъ происхожденіе бензоиланилина изъ азобензола и бензойнаго альдегида, вполне соглашаясь съ даннымъ М. Д. Львовымъ толкованіемъ образованія этого соединенія. Изъ азобензола и ароматическихъ альдегидовъ г. Барзиловскій получилъ производныя бензидина. Такъ какъ азобензолъ самъ легко можетъ перейти въ бензидинъ при одновременномъ образованіи дифенила, то оппонентъ высказалъ мнѣніе, что при реакціяхъ, изслѣдованныхъ г. Барзиловскимъ, вѣроятно также образовался дифениль, хотя авторъ на это соединеніе не обратилъ вниманія и не искалъ его между продуктами реакціи. Это составляетъ пробѣлъ въ работѣ г. Барзиловскаго, ибо такъ какъ теперь обстоятъ наши познанія

реакцій альдегидовъ съ азобензоломъ, то совершенно нельзя объяснить, откуда берется водородъ, нужный для перехода азобензола въ бензидинъ. Оппонентъ далѣе высказалъ мнѣніе, что нельзя сравнивать между собою реакціи, происходящія при образованіи производныхъ изъ первичныхъ аминовъ или ихъ солей и изъ азосоединеній, въ виду большо-го различія въ химическихъ свойствахъ этихъ тѣлъ.

Наконецъ оппонентъ въ видѣ общаго своего заключенія о сочиненіи г. Барзиловскаго и защитѣ, призналъ ихъ вполне удовлетвори-тельными для искомой авторомъ степени доктора химіи.

Второй оппонентъ проф. И. П. Осиповъ послѣ нѣсколькихъ всту-пительныхъ словъ, посвященныхъ общей оцѣнкѣ труда, перешелъ къ возраженіямъ. Прежде всего имъ было указано на нѣкоторую произ-вольность толкованія фактовъ. Такъ, напримѣръ, на стр. 3—5, желая объяснить процессъ образованія тѣла $C_{21}H_{21}N_3$, г. Барзиловскій, исхо-дя изъ наблюденія Тейбера — образованія ортоамино-метапарадитоли-ламина, принимаетъ вмѣстѣ съ Тейберомъ возможность „полубензидин-ной изомеризаціи. Въ этомъ случаѣ изомеризація касалась *орто*—мѣста, а такъ какъ повтореніе такого же хода изомеризаціи не приводитъ къ желаемой структурной формулѣ тѣла $C_{21}H_{21}N_3$, то Барзиловскій на стр. 4 даетъ схему 4) „полубензидинной“ же изомеризаціи, но уже въ *мета*—мѣсто. Основаній для этого не имѣется, а потому чита-тель не получаетъ руководящаго начала для выбора между схемами Барзиловскаго и Грина.

Произвольною является также ссылка (стр. 15), на мовейнъ, въ виду того, что на той же страницѣ, чрезъ 2 строчки, авторъ признаетъ строеніе этого тѣла не выясненнымъ. Оба эти обстоятельства не вяжутся съ тѣмъ, что Барзиловскій говоритъ на стр. 13 о сафранинахъ и въ концѣ 14 страницы.

Употребленіе термина „сочетанныя соединенія“ (стр. 30, 32 и 46) оппонентъ считаетъ до извѣстной степени анахронизмомъ. Да и прежде онъ чаще всего примѣнялся къ такимъ случаямъ, когда выдѣ-ляющаяся вода образовывалась на счетъ НО и Н; случай-же образо-ванія воды на счетъ H_2 и О давно уже именуется конденсаціею, а обра-зующіеся тѣла продуктами конденсаціи.

2-я глава, по мнѣнію оппонента, представляется настолько удав-шеюся, что, при небольшой обработкѣ и расширеніи, она могла бы со-ставить весьма полезную монографію, за которую едва ли можно было услышать что либо кромѣ благодарности.

Съ особенною подробностью оппонентъ остановился на реакціи азобензола съ альдегидами. Описавъ на стр. 59 свой опытъ, показав-

пій, что подь вліянієм хлористаго цинка бензолъ самъ по себѣ (24 ч. нагрѣванія при 135°) переходитъ въ бензидинъ, авторъ тѣмъ не менѣе во всемъ послѣдующемъ изложеніи (напр., стр. 62 и 84, а также 2-й тезисъ) постоянно говоритъ о реакціи между азобензоломъ и альдегидами. Между тѣмъ самые результаты послѣдующихъ опытовъ, будучи въ полномъ согласіи съ результатомъ опыта, описаннаго на стр. 59, указываютъ на невозможность такого представленія, такъ какъ въ отсутствіи хлористаго цинка получались Барзиловскимъ продукты присоединенія (или бензоиланилиды по Львову — стр. 67) и только при участіи этого соединенія — бензидинныя производныя. Съ термохимической точки зрѣнія, по мнѣнію оппонента, такой результатъ представляется естественнымъ. Оппонентъ далѣе находилъ, что условія Фишеровскаго синтеза (стр. 89) діаминотрифенилметана на столько отличны отъ тѣхъ, въ которыхъ работалъ авторъ, что едва ли можно ихъ сопоставлять, а тѣмъ болѣе строить гипотезу, которая — разумѣется опытомъ (стр. 89) и не подтверждается. Гипотеза, которую авторъ вслѣдъ строить на стр. 90 и 94, по мнѣнію оппонента, страдаетъ сложностью, да и не подтверждается опытомъ (стр. 96). Не проще ли было бы попробовать приложить въ этомъ случаѣ то толкованіе, которое М. Д. Львовъ даетъ образованію тѣла $C_{13}H_{11}NO$ (стр. 67 и 65).

Признавъ за трудомъ крупный научный интересъ, такъ какъ онъ посвященъ вопросамъ и важнымъ, и мало разработаннымъ, оппонентъ закончилъ пожеланіемъ автору полного успѣха въ его будущихъ научныхъ изслѣдованіяхъ механизма конденсаціи въ ряду ароматическихъ аминовъ.

Диспутантъ возражалъ обоимъ оппонентамъ, отстаивая правильность своихъ заключеній относительно механизма конденсаціи въ ряду изслѣдованныхъ имъ ароматическихъ аминовъ и альдегидовъ.

По окончаніи преній г. Деканомъ было произведено голосованіе по вопросу объ удовлетворительности защиты г. Я. Н. Барзиловскаго, послѣ чего факультетомъ было единогласно постановлено: признать защиту диссертациі „Изслѣдованіе явленій уплотненія альдегидовъ съ первичными аминами“ магистромъ химіи Я. Н. Барзиловскимъ удовлетворительной и удостоить Я. Н. Барзиловскаго степеніи доктора химіи, о чемъ представить на утвержденіе Совѣта Университета.

Секретарь факультета и. д. э. о. проф. В. Тимофеевъ.

Харьковъ. Типографія и Литографія Зильбербергъ. Рыбная—30.

Отдѣльные оттиски изъ „Записокъ Харьковскаго Университета“ за 1897 г., кн. 3-я.