

ИНДИВИДУАЛЬНЫЯ
МАГНІЙ-ОРГАНИЧЕСКІЯ СОЕДИНЕНІЯ
И ИХЪ ПРЕВРАЩЕНІЯ
ВЪ ОКСОНІЕВЫЕ И АММОНИЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ.

Экспериментальное изслѣдованіе

В. В. Челинцева

Руковод. практич. зан. по органич. и аналитич. химіи

Императорскаго Московскаго Университета и Высшихъ Женскихъ Курсовъ въ Москвѣ

INDIVIDUELLE MAGNESIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN
und ihre Umwandlungen in Oxonium- und Ammonium-Komplexe.

von **W. Tschelinzeff.**



МОСКВА.

Типографія Императорскаго Московскаго Университета.

1908.

Печатано по опредѣленію Совѣта ИМПЕРАТОРСКАГО Московскаго Унивѣрситета.

Редакторъ Ест.-Ист. Отд. „Ученыхъ записокъ“ И. М. У.

Проф. *М. Мензбиръ.*

О Г Л А В Л Е Н І Е.

Стр

Введение.....

Часть первая.

Глава I. Историческій очеркъ проблемы получения магній-органических соединений	1
Глава II. Обь аналогіи между кислородными и азотистыми органическими соединениями	3
Глава III. Теорія реакціи Grignard'a и новыи методъ получения магній-органических соединений	5
Глава IV. Индивидуальные магній-органические соединения, ихъ получение и свойства.....	7

Часть вторая.

Глава V. Превращение индивидуальных магній-органических соединений въ Grignard-Baeyer'овские эфирные комплексы и его термохимическое изслѣдование	8
Глава VI. Синтезъ моно-эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединений и новыи рядъ ді-эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединений	10
Глава VII. Вліяніе радикаловъ на характеръ дополнительныхъ валентностей кислорода.....	11
Глава VIII. Случаи изомерии среди Grignard-Baeyer'овскихъ оксониевыхъ соединений.....	12
Глава IX. Превращение индивидуальных магній-органическихъ соединений въ аминные комплексы и его термохимическое изслѣдование	12
Глава X. Отношение индивидуальных магній-органическихъ соединений къ органическимъ оксиямъ.....	14

Глава XI. Комплексы индивидуальных магний-органических соединений с пирридином и хинолином F. и L. Sachs и B. Oddo и термохимическое исследование процесса их образования	158
Глава XII. Комплексы индивидуальных магний-органических соединений с амидами кислот J. v.-Braun'a, с имидами кислот и с уретанами	167
Глава XIII. О взаимных превращениях между магний-аммониевыми и магний-оксониевыми комплексными соединениями	175

Часть третья.

Глава XIV. Термохимическое исследование реакции разложения водой эфирных комплексов магний-органических соединений	188
Глава XV. Термохимическое исследование реакции разложения водой индивидуальных смешанных магний-органических соединений	199
Глава XVI. Теплота образования из элементов индивидуальных смешанных магний-органических соединений	204
Глава XVII. Теплота образования из компонентов эфирных комплексов иодистого и бромистого магния	211
Глава XVIII. Теплота образования из элементов органических иодуровъ	225
Глава XIX. Количество энергии, выделяющейся в виде тепла при образовании индивидуальных магний-органических соединений, и тепловой эффект Grignard'овской реакции	232
Глава XX. Мысли и эксперименты к вопросу о конституции оксониевых и аммониевых комплексов магний-органических соединений	237
Заключение: Тезисы	255
Приложение: Список работ, в которых цитируются тѣ из исследований автора данного труда, которые были опубликованы в „Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ.“, в „Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.“ и в „Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences“	267

В В Е Д Е Н І Е.

Передъ изложеніемъ своихъ изслѣдованій я счелъ полезнымъ, а въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ даже необходимымъ, очертить, хотя-бы въ самыхъ краткихъ чертахъ, тѣ научныя условія, въ которыхъ возникли основныя мысли моей работы и сложились ея главнѣйшіе элементы, а также — указать тѣ нити, которыми избранная мною область связывается съ другими областями органической химіи, и тѣ грани, по которымъ заключающіяся въ ней проблемы переходятъ въ общіе вопросы химіи. Въ этомъ очеркѣ мнѣ хотѣлось бы освѣтить тѣ изъ сторонъ моей работы, которыя характеризуютъ ея общій научный интересъ, во многихъ отношеніяхъ выходящій за предѣлы тѣхъ экспериментовъ, изъ описанія которыхъ главнымъ образомъ состоитъ мой трудъ, и, такимъ образомъ, — указать отправные пункты для ориентировки въ этихъ экспериментахъ и оцѣнки ихъ теоретическаго значенія.

* * *

Область магній-органическихъ соединеній, — основанія которой, какъ это подробнѣе будетъ указано въ главѣ I, были положены въ 50-хъ годахъ, — приобрѣла выдающееся научное значеніе лишь съ 1900 г., когда молодымъ французскимъ ученымъ V. Grignard'омъ, работавшимъ въ Ліонѣ, были изолированно получены, послѣ историческаго для этой области синтеза, осуществленнаго его учителемъ Ph. Barbier, эфирные растворы смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній и была указана на цѣломъ рядѣ примѣровъ плодотворность ихъ примѣненія для органическихъ синтезовъ. Вслѣдствіе своей необычайной цѣн-

ности для синтезовъ и поразительной универсальности въ дѣйствіяхъ, при легкости ихъ препарированія, эти смѣшанныя магній-органическія соединенія сразу-же привлекли къ себѣ всеобщее вниманіе со стороны представителей органической химіи, работающихъ надъ синтезироваіемъ органическихъ соединеній.

Синтезы при помощи магній-органическихъ соединеній, особенно осуществленные въ первое время, были по существу своему, впрочемъ, не новы, ибо многіе изъ нихъ за много лѣтъ до первыхъ работъ Grignard'a были блестяще выполнены цѣлымъ рядомъ химиковъ, между которыми фигурируютъ имена и нашихъ славныхъ соотечественниковъ, а именно: Франкландомъ, Греундомъ, А. М. Бутлеровымъ, А. М. Зацевымъ, Е. Е. Вагнеромъ и др. при помощи цинк-органическихъ соединеній, по характеру своему совершенно родственныхъ магній-органическимъ соединеніямъ и входящихъ вмѣстѣ съ послѣдними въ общій классъ металлоорганическихъ соединеній. Тѣмъ не менѣе, легкость полученія магній-органическихъ соединеній, ихъ невоспламеняемость на воздухѣ, въ отличіе отъ цинк-органическихъ соединеній, вмѣстѣ съ хорошими количественными результатами при дѣйствіи ихъ на разлчныя органическія соединенія, создали для нихъ такое широкое и такое быстрое распространеніе, что впоследствии, мнѣ думается, данное время, благодаря этому, будетъ отмѣчено, какъ особая эпоха въ исторіи органическихъ синтезовъ.

Необычайно-интенсивная работа по изученію разнообразнѣйшихъ органическихъ синтезовъ при помощи магній-органическихъ эфирныхъ растворовъ, въ которой приняли участіе химическія лабораторіи всѣхъ странъ, среди которыхъ одной изъ первыхъ является Россія, а среди ея лабораторій—Органическая лабораторія Московскаго Университета, въ теченіе истекшихъ восьми лѣтъ принесла органической химіи богатѣйшій снтетическій матеріалъ, до сего времени все болѣе и болѣе возрастающій. Но при всѣхъ этихъ работахъ на первомъ планѣ стояли собственно не магній-органическія соединенія, а тѣ продукты, къ которымъ они вели при синтезахъ, такъ-что характеристической чертой этого теченія, намѣтившейся еще въ работахъ Grignard'a и затѣмъ совершенно опредѣлившейся въ послѣдующіе три года, вплоть

до моихъ работъ, было отношеніе къ магній-органическимъ соединеніямъ лишь какъ къ полезному средству,—хотя и удивительному по своимъ свойствамъ, но все-таки только какъ къ средству,—лишь какъ къ могучему орудію,—хотя и паразитальному по своимъ дѣйствіямъ, но опять-таки только какъ къ орудію,—для достиженія тѣхъ или другихъ цѣлей синтетическаго направленія въ химіи.

Все, что было сдѣлано до 1903 г. въ цѣляхъ изученія собственно магній-органическихъ соединеній, сводилось лишь къ двумъ работамъ, одна изъ которыхъ принадлежала французскому химику изъ Нанси—E. Blais e'y, другая—уже упомянутому выше ліонскому химику V. Grign a'r d'y. Этими работами, во-первыхъ, было обнаружено, что магній-органическія соединенія могутъ быть получены только въ средѣ простыхъ эфировъ, въ другихъ-же индифферентныхъ растворителяхъ, каковы, напр.: бензолъ, толуолъ, бензинъ, лигронъ, жирные углеводороды и т. д., система изъ металлическаго магнія и галогидныхъ дериватовъ углеводородовъ можетъ оставаться какое угодно продолжительное время безъ всякаго нарушенія ея начальнаго равновѣсія; во-вторыхъ, въ этихъ работахъ было сообщено, что магній-органическія соединенія, получающіяся въ эфирныхъ растворахъ, даютъ съ эфиромъ комплексы, въ которыхъ на одну молекулу собственно магній-органическаго соединенія приходится одна молекула кристаллизаціоннаго эфира и которые, при попыткахъ отдѣленія отъ нихъ эфира, превращаются въ вещества, уже не способныя вновь переходить въ эфирные комплексы. Послѣ этихъ работъ настолько прочно установился въ химическомъ мірѣ взглядъ на магній-органическія соединенія, получающіяся по методу Гриньяра, какъ на моно-эфирные комплексы, что такой выдающійся химикъ, какъ мюнхенскій академикъ А. v. - Ba e u e r положилъ эти комплексы въ основу своей замѣтки о строеніи магній-органическихъ соединеній. Этими работами были заложены первые камни въ построеніи нашихъ представленій о составѣ и конституціи магній-органическихъ соединеній, получающихся въ эфирныхъ растворахъ; вопросъ-же о механизмѣ образованія въ этихъ условіяхъ магній-органическихъ соединеній, т.-е. главный вопросъ теоріи этого процесса остался этими работами совер-

шенно незатронутымъ, вслѣдствіе чего указаніе на необходимость присутствія эфира при этомъ процессѣ носило какой-то догматическій и загадочный характеръ.

Въ этихъ условіяхъ зародились первыя мысли моей работы, послужившія стимуломъ къ постановкѣ цѣлаго ряда экспериментовъ, направленныхъ къ цѣли выясненія состава и свойствъ магній-органическихъ соединеній и объясненія процесса ихъ образованія. Исходная для этихъ экспериментовъ мысль создавалась и окрѣпла на основѣ того богатѣйшаго синтетическаго матеріала, который успѣлъ къ этому времени уже сдѣлаться достояніемъ научной литературы. Этой мыслью была мысль объ аналогіи между кислородными и азотистыми органическими соединеніями—мысль въ общемъ не такая ужъ новая, но получившая, по моему мнѣнію, наибольшую яркость именно благодаря изученію синтезовъ при помощи магній-органическихъ соединеній, какъ это подробнѣе будетъ показано во II главѣ настоящей работы. Эта мысль побудила меня сдѣлать попытку замѣнить эфирную среду при полученіи магній-органическихъ соединеній на аминную среду, изъ третичныхъ аминовъ, ибо эти азотистыя соединенія на основаніи этой аналогіи являются соединеніями какъ разъ соотвѣтствующими простымъ эфирамъ. Этотъ теоретическій выводъ изъ упомянутаго положенія увѣнчался экспериментальнымъ подтвержденіемъ: мною были получены магній-органическія соединенія безъ участія при этомъ простыхъ эфировъ, вслѣдствіе чего рамки, установленныя Grignard'омъ и Blaise'омъ, были раздвинуты нѣсколько шире.

Вслѣдъ за этимъ возникла мысль, не являются ли простые эфиры и третичные амины каталитическими агентами при полученіи магній-органическихъ соединеній. Для выясненія этого вопроса мною былъ поставленъ также рядъ опытовъ, описанныхъ въ главѣ III, въ связи съ опытами Grüh'ля, Oord't'a и Malmgren'a. Этими опытами мнѣ удалось доказать, что простые эфиры при полученіи магній-органическихъ соединеній по методу Гривьяра и третичные амины при полученіи магній-органическихъ соединеній по моему методу, дѣйствительно играютъ роль катализаторовъ. Послѣ этого мною были разработаны усло-

вія полученія магній-органіческихъ соединеній въ присутствіи минимальнаго количества третичныхъ аминовъ, въ результатѣ чего былъ выработанъ новый методъ полученія магній-органіческихъ соединеній, основанный на каталитическомъ воздѣйствіи третичныхъ аминовъ, о которомъ, какъ это пріятно мнѣ отмѣтить, упоминается въ настоящее время уже въ университетскихъ учебникахъ, какъ, напр., въ новомъ изданіи учебника Органической химіи А. Holleman'a и въ руководствѣ для синтезовъ J. Schmidt'a.

Соединенія, полученные по моему методу, однако, имѣли совершенно другой видъ, чѣмъ тѣ соединенія, которыя получаютъ по методу Гриньяра. Отсюда возникла необходимость опредѣленія ихъ химической природы и установленія ихъ генетической связи съ преждеполученными соединеніями. Изъ изученія нѣкоторыхъ основныхъ реакцій вновь полученныхъ соединеній оказалось, что по своимъ химическимъ дѣйствіямъ на различныя органическія соединенія они ничѣмъ не отличаются отъ соединеній Гриньяра. Тогда я предположилъ, не являются ли эти соединенія тѣми чистыми магній-органическими соединеніями, которыя тщетно пытались получить Grignard и Blaise изъ эфирныхъ растворовъ? Вслѣдствіе необычайной чувствительности магній-органическихъ соединеній къ кислороду воздуха, къ слѣдамъ влаги, къ углекислотѣ и т. д. обычный анализъ ихъ до невозможности затрудненъ; это обстоятельство послужило однимъ изъ толчковъ, заставившихъ меня обратиться къ услугамъ термохиміи и наджившихъ впоследствии на мои изслѣдованія физико-химическій отпечатокъ. При дѣйствіи на получающіяся по моему методу твердыя магній-органическія соединенія простого эфира, оказалось, происходитъ очень бурная реакція, при которой твердыя магній-органическія соединенія превращаются въ жидкія вещества, по виду и по своимъ химическимъ дѣйствіямъ ничѣмъ не отличающіяся отъ Гриньяровскихъ эфиратовъ; термохимическимъ путемъ мнѣ удалось установить между тѣми и другими веществами полное тождество. Послѣ этого въ отличіе отъ «магній-органическихъ комплексовъ», которые до того времени назывались вообще магній-органическими соединеніями, я для обозначенія соединеній, получающихся по моему методу, ввелъ

терминъ — индивидуальныя магній-органическія соединенія», который, съ введеніемъ его въ учебникъ Органической химіи V. Meyer'a и P. Jacobson'a, приобрѣлъ права гражданства. Изъ дальнѣйшаго изученія оказалось, что, сходясь въ главнѣйшихъ своихъ химическихъ свойствахъ съ магній-органическими комплексами, индивидуальныя магній-органическія соединенія обнаруживаютъ и нѣкоторыя отъ нихъ отличія, ближе описанныя въ главѣ IV.

Изучая превращенія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній въ Гриньяровскіе комплексы, я замѣтилъ, что они даютъ комплексы двухъ родовъ — съ одной молекулой эфира и съ двумя молекулами эфира, вслѣдствіе чего мнѣ пришлось ввести новыя обозначенія — «моно-эфираты» и «ди-эфираты» смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній. Съ другой стороны, изслѣдуя аналитически и термодимически эфирные комплексы Гриньяра, я доказалъ, что послѣдніе суть не моно-эфираты, а ди-эфираты, чѣмъ были исправлены представленія, существовавшія въ наукѣ со времени вышеупомянутыхъ работъ Blaise'a, Grignard'a и A. v. - Baeyer'a. Такимъ образомъ, хотя эти комплексы были въ тѣхъ эфирныхъ растворахъ магній органическихъ соединеній, съ которыми до того времени манипулировали всѣ тѣ химики, которые примѣняли магній-органическія соединенія для синтезовъ, однако эти комплексы до моихъ работъ не были индивидуализированы и относительно состава ихъ существовали неправильныя представленія. Съ точки зрѣнія систематики, это былъ — новый рядъ комплексовъ смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній, полученіе которыхъ изъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній описано мною въ главахъ V и VI, въ которыхъ это превращеніе разсматривается не только со стороны препаративной и аналитической, а также и со стороны энергитической, при чемъ указаны и тѣ количества энергій, которыя выдѣляются при этомъ превращеніи въ формѣ тепла.

Вопросъ о превращеніи индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній въ эфирные комплексы въ теоретическомъ отношеніи главнымъ образомъ представляетъ тотъ интересъ, что онъ непосредственно соприкасается съ вопросомъ о

дополнительныхъ атомностяхъ кислорода и вообще съ вопросомъ о комплексахъ. Какъ общій вопросъ химіи, этотъ послѣдній вопросъ далеко выходитъ за предѣлы изученія магній-органическихъ соединеній, но именно соединеніямъ такого смѣшаннаго типа, какъ галоидныя магній-органическія соединенія, которыя представляютъ изъ себя въ одно и то-же время и металло органическія соединенія и неорганическія соли, суждено сыграть, по моему мнѣнію, выдающуюся роль въ освѣщеніи вопроса о комплексныхъ соединеніяхъ. Мои изслѣдованія въ этомъ направленіи, давшія уже нѣкоторые интересные положительные результаты, стоятъ, однако, внѣ рамокъ даннаго труда и поэтому не могли быть включены въ настоящее сочиненіе. Замѣчу только, что они расходятся съ господствующими въ нѣкоторыхъ химическихъ кругахъ представленіями, основанными на гипотезѣ цюрихскаго профессора А. Вегера, по которой комплексныя соединенія солей рассматриваются какъ образованія, происшедшія вообще на счетъ дополнительныхъ атомностей металловъ. На этомъ основаніи я не вхожу въ разсужденія объ этой гипотезѣ, предпочитая оставаться на базѣ болѣе обоснованныхъ прежнихъ структурныхъ представленій, расширяя, однако-жь, ихъ въ ихъ естественномъ направленіи согласно съ принципами періодической системы Д. И. Менделѣева. Я не касаюсь этого вопроса въ его цѣломъ еще и потому, что для этого вопроса, при настоящемъ состояніи нашихъ знаній, не можетъ быть дано еще окончательнаго рѣшенія, ибо, вслѣдствіе его громадности, онъ находится еще въ стадіи накопленія необходимаго для его рѣшенія экспериментальнаго матеріала.

Но и въ рамкахъ изученія собственно магній-органическихъ соединеній мнѣ удалось поставить и рѣшить два вопроса, представляющихъ также общій интересъ, а именно: вопросъ о вліяніи радикаловъ на характеръ дополнительныхъ атомностей кислорода и вопросъ объ изомеріи магній-органическихъ комплексовъ. То и другое изслѣдованіе мною снабжены также стехіометрическими данными термохимическаго характера.

Результаты перваго изъ этихъ изслѣдованій, изложенные въ главѣ VII, представляютъ изъ себя такія данныя, которыя отнынѣ необходимо имѣть въ виду при полученіи всякихъ органическихъ

кислородныхъ комплексовъ или, какъ ихъ короче можно назвать, «оксоніевыхъ соединеній»; эти изслѣдованія показываютъ, какое вліяніе на комплексообразованіе оказываютъ собственно кислородные атомы и какое—связанные съ ними радикалы. Экспериментальное разрѣшеніе второго изъ упомянутыхъ вопросовъ, изложенное въ главѣ VIII, углубляетъ и расширяетъ область магній-органическихъ комплексовъ въ томъ отношеніи, что впервые обнаруживаетъ между ними явленіе изомеріи, чѣмъ, по моему мнѣнію, намѣчается цѣлый рядъ интересныхъ, хотя и въ высшей степени трудныхъ, вслѣдствіе необычайной вѣзкости и химической подвижности магній-органическихъ комплексовъ, изслѣдованій въ этой области, изъ которыхъ я могу назвать, напр., изслѣдованіе вопроса объ асимметріи кислороднаго атома и, слѣдовательно, вопроса о стереоизомеріи среди магній-органическихъ комплексовъ, изслѣдованіе вопроса объ обмѣнѣ группъ при кислородномъ атомѣ, подобномъ тому, который совершается при четвертичныхъ аммоніевыхъ соединеніяхъ, являющемся предметомъ обширныхъ изслѣдованій *Wedekind'a*, и т. д.

Исходя изъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, мнѣ удалось, далѣе, получить комплексы съ жирными третичными аминами, которымъ, по аналогіи съ эфирными комплексами, коротко называемыми «эфиратами», мною дано было названіе «аминаты». Передъ проблемой полученія этихъ комплексовъ стояли всѣ тѣ изслѣдователи, которые пытались дѣйствовать третичными аминами на эфирные растворы магній-органическихъ соединеній, а именно: *Meunier* во Франціи, *Sudborough* и *Hibbert* въ Англіи, *F. и L. Sachs* въ Германіи, *B. Oddo* въ Италіи и т. д., изъ изслѣдованій которыхъ было сдѣлано заключеніе, что на магній-органическія соединенія третичные амины не оказываютъ никакого дѣйствія. Эти изслѣдователи были правы въ томъ отношеніи, что третичные амины, дѣйствительно, лишены способности дѣйствовать на эфирные комплексы магній-органическихъ соединеній, содержащіяся въ эфирныхъ растворахъ, вслѣдствіе чего въ этихъ условіяхъ аминные комплексы не могли быть и получены. Такимъ образомъ, вопросъ о существованіи аминныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединеній до моихъ изслѣдованій былъ совершенно открытымъ.

Полученіе аминныхъ комплексовъ, съ жирными третичными аминами, сдѣлалось впервые возможнымъ съ полученіемъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений. По моимъ изслѣдованіямъ, изложеннымъ въ главѣ IX, оказалось, что такіе комплексы не только могутъ вообще существовать, но что индивидуальные магній-органическія соединенія, превращаясь въ нихъ, выдѣляютъ довольно значительныя количества тепла, которыя мною были измѣрены и сравнены съ количествами тепла, выдѣляющимися при образованіи соотвѣтствующихъ оксоніевыхъ соединений. Кроме того, эти комплексы оказались способными присоединять еще эфиръ и давать смѣшанныя «эфирно-аминныя комплексы». Такимъ образомъ, въ результатъ этихъ изслѣдованій мною было констатировано существованіе еще двухъ новыхъ рядовъ магній-органическихъ комплексовъ.

Изъ сравненія аммоніевыхъ комплексовъ съ оксоніевыми комплексами можно было сдѣлать одно весьма интересное въ теоретическомъ отношеніи заключеніе, а именно, что съ измѣненіемъ органическихъ радикаловъ характеръ дополнительныхъ атомностей кислорода и азота измѣняется въ одномъ и томъ же направленіи. Въмѣстѣ съ тѣмъ, на основаніи полной между этими комплексами аналогіи по существу, можно съ полнымъ правомъ утверждать, что разъ установлено считать азотъ надѣленнымъ то тремя, то пятью валентностями, то съ логической неизбѣжностью, послѣ этого, слѣдуетъ принять, что и кислородъ можетъ обладать не только двумя, но въ нѣкоторыхъ случаяхъ и четырьмя единицами сродства. Это разсужденіе, съ одной стороны, приводитъ насъ къ вполне цѣлесообразной, хотя и не получившей еще права гражданства, теоріи четырехъ атомнаго кислорода, каковымъ онъ нами и принимается во всѣхъ оксоніевыхъ соединеніяхъ, а съ другой стороны — даетъ возможность формулировать вышеприведенное заключеніе въ томъ смыслѣ, что дополнительные атомности, а именно — четвертая и пятая у азота и третья и четвертая у кислорода, по характеру своему однородны. Это заключеніе совпадаетъ со взглядами многихъ прежнихъ авторовъ, по которымъ дополнительнымъ атомностямъ кислорода и азота приписывается одинаковый основной характеръ.

Вслѣдъ за изученіемъ эфирныхъ и аминныхъ комплексовъ

мною были изслѣдованы также въ термохимическомъ отношеніи комплексы индивидуальныхъ магниій-органическихъ соединеній съ органическими окисями, съ представителями азотистыхъ гетероциклическихъ соединеній—пиридиномъ и хинолиномъ, съ амидами и имидами кислотъ и, наконецъ, съ уретанами. На способность магниій-органическихъ соединеній къ образованію нѣкоторыхъ изъ этихъ комплексовъ было указано, въ періодъ изученія мною вышеописанныхъ эфирныхъ и аминныхъ комплексовъ, другими авторами, а именно: G r i g n a r d'омъ, В. O d d o и J. v. - B r a u n'омъ. Мои изслѣдованія этихъ комплексовъ нѣсколько болѣе расширили наши свѣдѣнія въ этой области тѣмъ, что прибавили къ ранѣе извѣстнымъ комплексамъ новые комплексы—съ имидами кислотъ и уретанами и впервые освѣтили всѣ эти комплексы съ термохимической стороны. Результаты этихъ изслѣдованій изложены въ главахъ X, XI и XII.

По установленіи состава и опредѣленіи теплотъ образованія упомянутыхъ комплексовъ мною было предпринято изученіе взаимныхъ превращеній между главнѣйшими аммоніевыми и оксоніевыми комплексами, при чемъ было установлено, что такихъ превращеній можетъ быть отмѣчено четыре типа. При этихъ изслѣдованіяхъ, изложенныхъ въ главѣ XIII, избранный мною термохимическій методъ оказалъ мнѣ незамѣнимыя услуги, — услуги, которыя другой какой-либо чисто органической или физико-химической методъ едва-ли могъ-бы оказать. При этомъ пришлось воспользоваться величинами теплотъ образованія этихъ комплексовъ изъ ихъ компонентовъ, найденными мною при вышеупомянутыхъ изслѣдованіяхъ. Такимъ образомъ, кромѣ тѣхъ результатовъ, которые были получены при этомъ, на примѣрѣ этого изслѣдованія, былъ использованъ методъ, которому, по моему мнѣнію, надлежитъ сыграть весьма почтенную роль при изученіи превращеній разнообразнѣйшихъ комплексныхъ соединеній. Какъ на главнѣйшій теоретическій выводъ изъ этихъ изслѣдованій, можно указать на слѣдующее вытекающее изъ нихъ заключеніе: взаимныя вытѣсненія кислородныхъ соединеній азотистыми соединеніями или азотистыхъ соединеній кислородными соединеніями обуславливается не столько тѣмъ, что въ составъ однихъ входитъ кислородъ, а въ составъ другихъ азотъ, сколько связан-

ными съ азотными и кислородными атомами въ этихъ соединеніяхъ органическими радикалами.

Опредѣливши количества энергіи, выдѣляющейся въ формѣ тепла при образованіи магній-органическихъ комплексовъ, я задался вопросомъ о томъ, какъ великъ запасъ энергіи, выдѣляющейся также въ формѣ тепла при мыслимомъ сочетаніи индивидуальныхъ галоидныхъ магній-органическихъ соединеній непосредственно изъ слагающихъ ихъ элементарныхъ тѣлъ, а именно: углерода, водорода, магнія и галоида. Этотъ вопросъ былъ разрѣшенъ мною обходнымъ путемъ, а именно—путемъ разложенія магній-органическихъ соединеній водой, при чемъ попутно изъ сравненія теплотъ разложенія эфирныхъ комплексовъ, приведенныхъ въ главѣ XIV, съ теплотами разложенія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, приведенными въ главѣ XV, были получены снова, но уже инымъ путемъ, указавши выше величины, характеризующія образованіе магній-органическихъ эфирныхъ комплексовъ изъ ихъ компонентовъ. Изъ найденныхъ при этомъ изслѣдованіи теплотъ образованія простѣйшихъ магній-органическихъ соединеній изъ слагающихъ ихъ элементовъ было бы весьма интересно вычислить теплоту присоединенія органическихъ радикаловъ въ магній-органическихъ соединеніяхъ къ атому магнія, что, по всей вѣроятности, освѣтило-бы столь поразительную способность магній-органическихъ соединеній къ различнымъ взаимодействиямъ съ разнообразнѣйшими органическими соединеніями, т. е. то, благодаря чему они и приобрѣли такую необычайную цѣнность для органическихъ синтезовъ, но при современномъ состояніи термохиміи, несмотря на нѣкоторыя попытки въ этомъ направленіи, эта задача, къ сожалѣнію, остается неразрѣшимой. Впрочемъ, найденныя величины, приведенныя въ главѣ XVI, во-первыхъ, представляютъ интересъ и сами по себѣ, а во-вторыхъ, дали возможность опредѣлить другую, не менѣе интересную величину, а именно—тепловой эффектъ Гриньярской реакціи.

Каждый разъ, когда готовится магній-органическое соединеніе въ присутствіи-ли простого эфира, какъ это требуется по методу Гриньяра, или въ присутствіи третичнаго амміа, какъ

это необходимо при описанномъ мною методѣ, вниманіе экспериментатора бываетъ обращено на то огромное количество тепла, которое вызываетъ при этомъ бурное кипѣніе эфира, въ случаѣ метода Гриньяра, или бензола и бензина въ случаѣ моего метода. Выше-указанныя величины дали важный матеріалъ для приближенія къ разрѣшенію вопроса о количествѣ энергіи, выдѣляющейся въ формѣ тепла, при только-что упомянутомъ взаимодействіи органическихъ галогидныхъ соединенийъ съ магниемъ при полученіи магній-органическихъ соединенийъ, но все-таки для полного рѣшенія этого вопроса не хватало еще двухъ данныхъ, а именно: теплоты образованія эфирныхъ комплексовъ солей магнія и теплоты образованія органическихъ галогидныхъ соединенийъ. Изъ теплоты образованія органическихъ іодуровъ была извѣстна только теплота образованія іодистаго этила, но и для этого соединенія двумя изъ всемірно-извѣстныхъ корифеевъ термохиміи М. Berthelot и J. Thomseп'омъ были даны разныя величины, изъ которыхъ одна въ два съ половиной раза была больше другой; при помощи магній-органическихъ соединенийъ, я вновь примѣненнымъ методомъ, описаннымъ въ главѣ XVIII, провѣрилъ эти цифры и нашелъ величину, ближе подходящую къ цифрѣ М. Berthelot. Что же касается солей магнія, то для нихъ были даны теплоты образованія изъ элементовъ нашимъ достопочтеннымъ академикомъ Н. Н. Бекетовымъ; цифра, найденная имъ, для теплоты образованія іодистаго магнія, была вновь опредѣлена мною совершенно инымъ путемъ—при помощи опять-таки магній-органическихъ соединенийъ, что описано въ главѣ XVII, при чемъ оказалось, что мои результаты почти совпали съ результатами изслѣдованія Н. Н. Бекетова. Перейдя затѣмъ къ эфирнымъ комплексамъ солей магнія, я опредѣлилъ ихъ теплоты образованія двумя путями: во-первыхъ, путемъ прямого присоединенія эфира къ индивидуальнымъ солямъ, во-вторыхъ—путемъ обратнаго разложенія полученныхъ комплексовъ водой. Получивши всѣ эти данныя, я имѣлъ въ рукахъ весь матеріалъ, необходимый для рѣшенія поставленнаго выше вопроса, и на основаніи этого матеріала опредѣлилъ, во-первыхъ, вообще тепловой эффектъ взаимодействия галогидныхъ органическихъ соединенийъ съ магниемъ, во-вторыхъ—тепловой эффектъ Гриньяровской реакціи. Результаты

этого опредѣленія изложены въ главѣ XIX. Если систему состоящую изъ металлическаго магнія и органическихъ галоидныхъ соединений, безъ всякаго катализатора, остающуюся, какъ извѣстно, какое угодно продолжительное время безъ всякаго измѣненія начального состоянія, разсматривать какъ случай пассивнаго сопротивления, то полученныя цифры показываютъ, насколько велико, такъ-сказать, напряженіе этой системы.

Кратко очерченные выше эксперименты, имѣя самостоятельное значеніе, въ то же время въ нѣкоторыхъ своихъ отдѣлахъ были направлены къ цѣли выясненія конституціи магній-органическихъ комплексовъ, вопросу о чемъ посвящена главнымъ образомъ заключительная XX глава даннаго труда. На строеніе моно-эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединений я при первыхъ-же своихъ изслѣдованіяхъ высказалъ взглядъ, согласный съ взглядомъ A. v.—Baeyer'a, который затѣмъ, съ открытіемъ діэфиратовъ, я расширилъ соотвѣтствующимъ образомъ; на строеніе аминныхъ комплексовъ, послѣ изслѣдованія эфиратовъ, у меня установился аналогичный-же взглядъ, котораго придерживается и Blaise. Наоборотъ, Grignard на строеніе этихъ комплексовъ высказалъ иной взглядъ, вслѣдствіе чего между нами возникла полемика. Трудность экспериментальнаго рѣшенія этого вопроса заставляла выдвигать въ этой полемикѣ различныя соображенія, основанныя отчасти на аналогіи, отчасти на принципѣ большей вѣроятности, но въ послѣднее время мнѣ удалось, по моему мнѣнію, поставить рѣшеніе этого вопроса на экспериментальную почву и на основаніи этихъ экспериментовъ, по крайней мѣрѣ въ области аминныхъ комплексовъ, дѣло рѣшается какъ мнѣ думается въ пользу моего взгляда, согласнаго съ взглядомъ A. v.—Baeyer'a.

По характеру своему весь мой трудъ дѣлится на три части. Въ первой части изложены: историческій очеркъ проблемы полученія магній-органическихъ соединений, идея объ аналогіи между кислородными и азотистыми органическими соединениями, теорія реакціи Гриньяра и новый методъ полученія магній-органическихъ соединений, а также—описанья свойства вновь полученныхъ мною индивидуальныхъ галоидныхъ магній-органическихъ соединений. Во второй части изложены: превращенія индивидуальныхъ магній-

органическихъ соединеній въ различные комплексы аммоніеваго и оксоніеваго типовъ, теплоты этихъ превращеній, опредѣленіе состава новыхъ комплексовъ и взаимныя превращенія этихъ комплексовъ между собою. Наконецъ, въ третьей части изложены по преимуществу термохимическія изслѣдованія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, какъ-то: теплоты разложенія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній и ихъ эфирныхъ комплексовъ водой, теплоты образованія ихъ изъ элементовъ, теплоты образованія солей магнія, ихъ комплексовъ и органическихъ іодуровъ, тепловой эффектъ Гриньяровской реакціи и, наконецъ, мысли и эксперименты къ вопросу о строеніи магній-органическихъ комплексовъ.

Въ качествѣ приложенія къ труду, послѣ заключенія, я привожу списокъ статей изъ научныхъ журналовъ, авторами которыхъ цитируются тѣ изъ моихъ изслѣдованій, которыя были сообщены мною въ «Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества», въ «*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*» и въ «*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*».

Изложенныя въ данномъ трудѣ изслѣдованія были произведены частью въ Органической Лабораторіи, частью въ Термической Лабораторіи Императорскаго Московскаго Университета, въ которыхъ я былъ обставленъ, особенно во второй половинѣ моихъ работъ, всѣми удобствами современнаго научнаго экспериментированія, за что приношу Императорскому Московскому Университету мою глубочайшую благодарность.

Моему глубокоуважаемому учителю профессору Николаю Дмитриевичу Зелинскому, подѣ руководствомъ котораго были сдѣланы первые шаги мои на поприщѣ научнаго изслѣдованія, выразившіеся въ работахъ изъ области циклическихъ соединеній, съ 1898 г. по 1903 г., вначалѣ въ качествѣ студента, а затѣмъ въ качествѣ оставленнаго при Университетѣ, вплоть до моихъ самостоятельныхъ работъ, начатыхъ мною въ 1903 г., за его внимательное отношеніе ко мнѣ приношу мою сердечную благодарность.

Творцу Термической Лабораторіи Императорскаго Московскаго Университета проф. В. Θ. Лугинину и руководителю ея прак-

тическими занятіями пр.-доц. А. Н. Щукареву за ихъ необыкновенно-радушное отношеніе къ моимъ работамъ и трогательную предупредительность во всѣхъ мелочахъ лабораторной практики, а многоуважаемому А. Н. Щукареву, кромѣ того, за его цѣнное содѣйствіе по отсчитыванію показаній термометра въ тѣхъ опытахъ, гдѣ требовалось одновременное присутствіе двухъ экспериментаторовъ,—приношу мою самую искреннюю благодарность.

Профессорамъ Московскаго Университета—проф. И. А. Каблукнову, за нѣкоторые полезные совѣты, и проф. А. П. Павлову за его нравственную поддержку, которой я многимъ обязанъ въ общемъ ходѣ моихъ научныхъ работъ, считаю своимъ приятнымъ долгомъ выразить мою глубокую признательность.

Химикамъ—мюнхенскому академику А. v. Ваеуеру, лондонскому, нынѣ безансонскому, изслѣдователю V. Grignard'у, недавно скончавшемуся, свѣтлой памяти, проф. Г. Г. Густавсону, проф. изъ Нанси Е. Блаізеу и гейдельбергскому проф. А. Клагесу я много обязанъ за ихъ сочувственное отношеніе къ моимъ первымъ научнымъ работамъ, выраженное первыми тремя химиками въ письмахъ, двумя послѣдними—въ научной литературѣ. Необычайно цѣнимое мною признаніе со стороны столь высокоуважаемыхъ ученыхъ дало мнѣ новыя силы для моихъ работъ и укрѣпило меня въ моихъ научныхъ изысканіяхъ.

Химическому Отдѣленію Общ. Люб. Ест., Антр. и Этн. при Императорскомъ Московскомъ Университетѣ и его ученой комиссіи, состоявшей изъ проф. Н. Я. Демьянова, А. П. Сабанѣва, И. В. Егорова, В. С. Гулевича и Л. А. Чугаева, за честь присужденія мнѣ въ 1905 г. преміи имени В. П. Мошнина, а также—Химическому Отдѣленію Русскаго Физико-Химическаго Общества при Императорскомъ С.-Петербургскомъ Университетѣ, и его ученой комиссіи, состоявшей изъ проф. А. А. Яковкина, Н. С. Курнакова, А. Е. Фаворскаго, Д. П. Коновалова и В. Е. Тищенко за честь представленія меня въ томъ же году кандидатомъ на малую премію имени А. М. Бутлерова,—приношу мою сердечную благодарность.

Наконецъ, считаю своимъ долгомъ выразить мою благодарность Физико-Математическому Факультету Императорскаго Московскаго Университета за честь напечатанія даннаго моего труда въ «Ученыхъ Запискахъ» Университета.

Вл. Челышевъ.

Москва.
Май 1908 г.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

ГЛАВА I.

Историческій очеркъ проблемы получения магній-органическихъ соединенийъ.

Смѣшанныя магній-органическія соединенія, т. е. соединенія типа:



гдѣ подѣ R разумѣется тотъ и другой органической радикаль, а подѣ X—галондъ, получившія, благодаря главнымъ образомъ работамъ Grignard'a, а затѣмъ также работамъ цѣлага ряда другихъ химиковъ, такую широкую извѣстность въ химическомъ мірѣ, тѣмъ не менѣе до нашихъ изслѣдованій не были получены въ индивидуальномъ состояніи: по реакціи Гриньяра, какъ извѣстно, получаютъ собственно не индивидуальныя магній-органическія соединенія, а ихъ эфираты, отъ которыхъ переходъ къ индивидуальнымъ смѣшаннымъ магній-органическимъ соединеніемъ, судя по работамъ Blaise'a и Grignard'a, совершенно невозможенъ. А между тѣмъ проблема получения вообще индивидуальныхъ магній-органическихъ соединенийъ—проблема не новая: она была поставлена впервые около 50-ти лѣтъ тому назадъ, и наполовину, а именно въ части, касающейся получения полныхъ магній-органическихъ соединенийъ, т. е. соединеній типа:



была разрѣшена уже за 10 лѣтъ до появленія первыхъ работъ Grignard'a.

Первая попытка получения магниій-органическихъ соединеній *Wanklyn* была сдѣлана въ 1858 г. съ одной стороны *J. Wanklyn*'омъ ¹⁾, въ Гейдельбергѣ, въ лабораторіи *Bunsen*'а, съ другой стороны—*W. Hallwachs*'омъ и *A. Schafarik*'омъ ²⁾, въ Геттингенѣ. *Wanklyn* пытался получить эти соединенія изъ цинк-органическихъ соединеній, дѣйствуя на послѣднія металлическимъ магниемъ, но пришелъ къ отрицательнымъ результатамъ: оказалось, что магниій не дѣйствуетъ на цинк-органическія соединенія даже при температурѣ водяной бани. Первые же болѣе положительныя результаты впервые были получены *Hallwachs*'омъ и *Schafarik*'омъ, которые поставили опытъ получения магниій-органическихъ соединеній аналогично полученію цинк-органическихъ соединеній, исходя изъ металлическаго магнія и галонидныхъ дериватовъ углеводовъ. Эти изслѣдователи пишутъ, что при приведеніи въ соприкосновеніе іодистаго этила съ магниемъ въ трубкѣ тотчасъ же, даже при обыкновенной температурѣ, начинается реакція, для продолженія которой, однако-жъ, необходимо запаять трубку и нагрѣть вещество до 100°, а для окончанія реакціи даже до 150°—180°. Въ результатѣ ими была получена смѣсь продуктовъ, состоящая изъ углеводовъ—жидкихъ и газообразныхъ, іодистаго магнія и небольшого количества магниій-этила, неизвѣстно — смѣшаннаго или полнаго, присутствіе котораго, однако-жъ, ими было доказано дѣйствіемъ полученной смѣси на воду, при чемъ происходила бурная реакція, подобная взрыву, сопровождавшаяся сильнымъ разогрѣваніемъ воды и выдѣленіемъ газа.

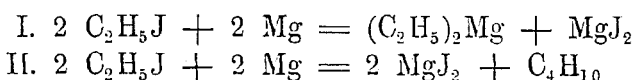
Въ 1860 г. по этому же вопросу опубликовалъ свои изслѣдованія и *A. Cahours* ³⁾,—изслѣдованія, какъ позже охарактеризовалъ ихъ *Lot. Meyer*, совершенно загадочныя. Хотя и данныя *Hallwachs*'а и *Schafarik*'а, говоритъ *Lot. Meyer*, нельзя назвать совершенно ясными, но они страдаютъ лишь частичными недочетами, тогда какъ данныя *Cahours*'а до сихъ поръ остаются непонятными. По *Cahours*'у іодистый

¹⁾ Lieb. Ann. 108, 77 [1858].

²⁾ Lieb. Ann. 109, 206 [1859].

³⁾ Lieb. Ann. 114, 227 [1860].

метиль и іодистый этиль дѣйствуютъ на металлическій магній уже при обыкновенной температурѣ такъ бурно, что необходимо сосудъ, въ которомъ идетъ реакція, охлаждать водой, однако-жь, для полноты реакціи, и онъ прибѣгаетъ къ запаянной трубкѣ, которую рекомендуетъ нагрѣвать до 120°—200°. Въ результатѣ, по словамъ Саhоuг's'a, имъ была получена, на ряду съ іодистымъ магніемъ и углеводородами, безцвѣтная, очень подвижная и имѣющая сильный запахъ жидкость, которая отъ соприкосновенія съ воздухомъ воспламенялась и очень бурно разлагалась водой. Эту жидкость Саhоuгs, повидимому, и принялъ за магній-органическое соединеніе; самый-же процессъ онъ поясняетъ слѣдующими двумя реакціями:



Въ справедливости II реакціи не можетъ быть сомнѣнія, что-же касается I реакціи, то получаютъ-ли при этомъ полныя магній-органическія соединенія—это во всякомъ случаѣ осталось недоказаннымъ.

Эти представленія существовали цѣлые десятки лѣтъ, а въ сущности до 90-хъ годовъ не было извѣстно, какія магній-органическія соединенія были получены Hallwachs'омъ, Schafarik'омъ и Саhоuгs'омъ—полныя или смѣшанныя, и каковы ихъ элементарныя свойства физическія и химическія, и только въ началѣ 90-хъ годовъ прошлаго столѣтія работами Ph. Löh-**Lot.** g'a, H. Fleck'a и F. Waga, въ Тюбингенскомъ Университетѣ у Lot. Meyer'a, былъ внесенъ въ эту область бóльшій свѣтъ и болѣе правильно были охарактеризованы магній-органическія соединенія.

Опытами Ph. Löhг'a ¹⁾ было, наконецъ, установлено, что **Ph.** ни іодистый метиль, ни іодистый этиль, ни іодистый пропиль на металлическій магній при обыкновенныхъ условіяхъ совершенно не дѣйствуютъ, даже при стояніи въ соприкосновеніи въ теченіе четверти года; взаимодѣйствіе начинается лишь при нагрѣ-

¹⁾ Lieb. Ann. 261, 48 [1891].

ванія въ запаянной трубкѣ,—въ первомъ случаѣ до 160° , но, даже и при нагрѣваніи болѣе, чѣмъ въ теченіе трехъ сутокъ, не доходитъ до конца, выше-же 200° вещество разлагается; во второмъ случаѣ, т. е. съ іодистымъ этиломъ, реакція начинается уже при 100° , а въ третьемъ случаѣ, т. е. съ іодистымъ пропиломъ, даже при 75° — 80° . Прибавленіе къ смѣси іодюра съ магніемъ небольшого количества уксуснаго эфира вызываетъ сильное взаимодѣйствіе уже при обыкновенной температурѣ, хотя для окончанія реакціи все-таки требуется, по свидѣтельству L ö h r'a, нагрѣваніе въ запаянной трубкѣ въ теченіе двухъ сутокъ до 110° . Въ результатѣ опытовъ со всѣми упомянутыми іодюрами у L ö h r'a получились бѣлыя твердыя массы, состоящія изъ іодистаго магнія и магній-органическихъ соединеній. Каковы были эти магній-органическія соединенія,—полныя или смѣшанныя, осталось неяснымъ, тѣмъ не менѣе было констатировано, что они представляютъ изъ себя вещества твердыя, даже при температурѣ 280° — 330° не превращающіяся въ жидкость, далѣе—вещества, разлагающіяся на воздухѣ съ разогрѣваніемъ, но безъ воспламененія, и, что особенно важно отмѣтить, растворяющіяся въ абсолютномъ эфирѣ, но при попыткахъ обратной отгонки эфира осмояющіяся и разлагающіяся.

Въ виду неудовлетворительности этихъ опытовъ прямого полученія магній-органическихъ соединеній, L ö h r и L o t. M e u e r прибѣгли къ способу косвеннаго ихъ полученія, черезъ посредство ртуто-органическихъ соединеній, который состоялъ въ томъ, что въ запаянной трубкѣ нагрѣвались до 130° въ теченіе $1\frac{1}{2}$ сутокъ соотвѣтствующіе ртуто-алкилы съ металлическимъ магніемъ. Въ результатѣ были получены полныя магній-алкильные соединенія въ видѣ бѣлыхъ волюминозныхъ массъ, которыя въ атмосферѣ угольнаго газа разлагались со взрывомъ и огнемъ, на воду дѣйствовали съ такимъ же эффектомъ, при нагрѣваніи до 250° не измѣнялись, а выше разлагались, не переходя въ жидкость, и, что также очень характерно, въ абсолютномъ эфирѣ въ замѣтныхъ количествахъ не растворялись.

Fleck. Н. Fleck ¹⁾, продолживши эту работу, по предложенію

¹⁾ Lieb. Ann. 276, 129 [1893].

L o t. M e u e r ' a, констатировалъ, что если для полученія магній-органическихъ соединеній изъ іодуровъ взять въ запаянную трубку не чистый магній, а амальгаму магнія или сплавъ магнія съ цинкомъ или кадміемъ, то реакція идетъ легче, хотя для ея окончанія все-таки требуется нагрѣваніе до 120° , при чемъ въ результатѣ получается также смѣсь продуктовъ, состоящая изъ іодистаго магнія, углеводовъ и магній-органическихъ соединеній. Вслѣдствіе неудачи и этой варіаціи прямого полученія магній-органическихъ соединеній изъ іодуровъ, F l e s k для полученія индивидуальнаго фенильного магній-органическаго соединеніе прибѣгаетъ также къ содѣйствию ртуто-органическаго соединенія, а именно—меркурфенила, при чемъ положительно устанавливаетъ, что полныя магній-органическія соединенія не растворяются отдѣльно ни въ бензолѣ, ни въ эфирѣ, но хорошо растворяются въ смѣси бензола съ эфиромъ. Дѣйствіемъ брома на магній-фениль F l e s k 'омъ были получены бромистый магній и бромбензолъ, тогда какъ при соотвѣтствующей обработкѣ, напр., меркурфенила получается фенил-меркурбромидъ, откуда F l e s k дѣлаетъ заключеніе, что у магнія, въ отличіе отъ ртути и цинка, повидимому, отсутствуетъ тенденція къ образованію смѣшанныхъ металлоорганическихъ соединеній.

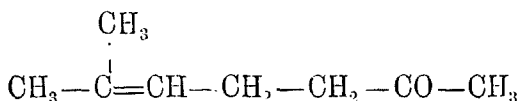
F. W a g a ¹⁾, изучавшій далѣе магній-фениль въ смыслѣ F. ' дѣйствія его на различныя соединенія, какъ органическія, такъ и неорганическія, констатируетъ нѣкоторыя дальнѣйшія отличія магній-фенила отъ меркурфенила, но по интересующему насъ ближайшимъ образомъ вопросу почти ничего не прибавляетъ къ даннымъ L ö h r ' a и F l e s k ' a. Можно считать, что задача полученія индивидуальныхъ полныхъ магній-органическихъ соединеній, типа: $RMgR$, этими работами была разрѣшена и фізіономія этихъ соединеній въ достаточной мѣрѣ была выяснена; вторая-же задача—полученіе смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній, типа: $RMgX$, осталась совершенно открытой и F l e s k поставилъ подъ вопросъ даже возможность ихъ существованія.

Но не прошло послѣ этого и пяти лѣтъ, какъ P h. B a r - P h. B a b i e r ²⁾ сдѣлалъ опытъ, количественная сторона котораго, а также

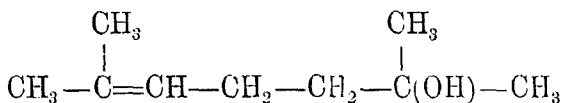
¹⁾ Lieb. Ann. 282, 320 [1894].

²⁾ Compt. Rend. 128, 110 [1899].

и ходъ разложенія полученнаго при этомъ продукта водой могли уже указывать на обратное. Опытъ *Barbier* состоялъ въ томъ, что онъ попытался подѣйствовать на кетонъ, а именно — метил-гептенонъ формулы:

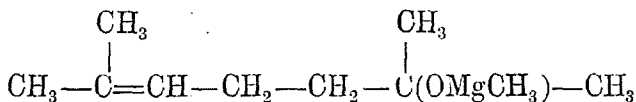


іодистымъ метиломъ въ присутствіи металлическаго магнія, и въ результатѣ получили третичный алкоголь формулы:

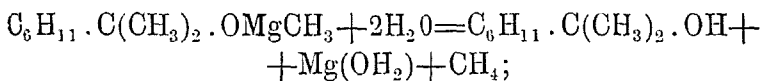


Эти результаты вполне соответствовали тому, что должно было получиться при обработкѣ вышеприведеннаго кетона по методу *Зайцева*, т. е. при дѣйствіи на него іодюра въ присутствіи металлическаго цинка; поэтому, какъ въ послѣднемъ случаѣ промежуточно образуются смѣшанныя цинк-органическія соединенія, такъ и при опытѣ *Barbier* должно было принять промежуточное образованіе соответствующихъ магній-органическихъ соединеній. Учитывая іодюръ, взятый для реакціи и изслѣдуя, не выдѣляется-ли при разложеніи водой промежуточнаго продукта газъ, можно было опредѣлить, что представляло изъ себя это промежуточное вещество — полное или смѣшанное магній-органическое соединеніе.

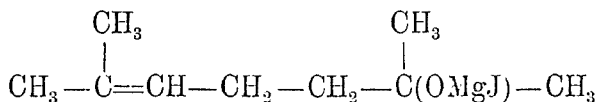
Въ самомъ дѣлѣ, если промежуточно образовывалось соединеніе типа RMgR , то оно должно было бы дать съ упомянутымъ кетономъ, по аналогіи съ цинк-органическими соединеніями, промежуточный продуктъ формулы:



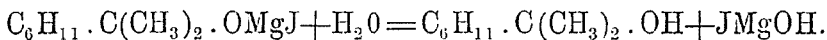
по разложеніи котораго водой долженъ-бы былъ выдѣлиться газъ-метанъ, по уравненію:



наоборотъ, если промежуточно образовывалось соединеніе типа RMgJ , то въ этомъ случаѣ съ кетономъ должно было-бы получиться соединеніе формулы:



по разложеніи котораго водой, въ противоположность предыдущему случаю, не могло бы выдѣлиться никакого газа, ибо тогда это разложеніе протекало-бы по уравненію:



Кромѣ того, эти продукты, до разложенія ихъ водой, можно было проанализировать и этимъ путемъ прямо опредѣлить, съ какого рода веществами *Barbier* имѣлъ дѣло при этомъ историческомъ для области магній-органическихъ соединеній синтезѣ.

Но *Barbier* не задавался этимъ вопросомъ; его поставилъ и разрѣшилъ его ученикъ *V. Grignard*¹⁾. V. G

Счастливей стороной въ опытѣ *Barbier* было то обстоятельство, что при его постановкѣ въ качествѣ растворителя былъ взятъ простой эфиръ; будь это другой какой-нибудь растворитель, напр., бензолъ или бензинъ, опытъ *Barbier*, какъ показали дальнѣйшія изслѣдованія, былъ бы обреченъ на неудачу, и, можетъ быть, мы до сихъ поръ не имѣли бы той блестящей эпохи въ исторіи органическихъ синтезовъ, которая послѣдовала вслѣдъ за открытіемъ смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній. Эту счастливую особенность описаннаго опыта подмѣтилъ и использовалъ для дальнѣйшихъ цѣлей *V. Grignard*²⁾, главная заслуга котораго состоитъ въ томъ, что онъ попытался подѣйствовать іодуромъ на металлическій магній, въ отсутствіи кетона, сохранивши, однако, въ своихъ опытахъ ту-же среду, которая была и въ опытѣ *Barbier*, а именно—простой эфиръ. Этимъ путемъ ему удалось расчленивъ реакцію *Barbier* и показать, что она состоитъ изъ двухъ независимыхъ другъ отъ друга фазъ,

¹⁾ „Thèses sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes et leur application à des synthèses d'acides, d'alcools et d'hydrocarbures“. Dissert. de Grignard. [Lyon, 1901].

²⁾ Compt. Rend. 132, 558 [1901].

въ первую изъ которыхъ образуется собственно магній-органическое соединеніе, во вторую—образовавшееся магній-органическое соединеніе дѣйствуетъ на кетонъ. Эту первую фазу Grignard возвелъ на степень самостоятельнаго процесса и именно этимъ открытіемъ заложилъ основаніе для дальнѣйшаго процвѣтанія области собственно магній-органическихъ соединеній.

Благопріятное вліяніе эфирной среды на реакцію образованія металлоорганическихъ соединеній изъ органическихъ галогидныхъ соединеній и металла было отмѣчено, впрочемъ, и раньше — Frankland'омъ ¹⁾ и Wanklyn'омъ ²⁾ при полученіи цинк-органическихъ соединеній. Первый изъ этихъ изслѣдователей показалъ, что цинк-органическія соединенія, требующія для своего приготовленія вообще довольно продолжительнаго времени, въ присутствіи простаго эфира могутъ быть получены въ довольно-большихъ количествахъ, при нагреваніи до 100°, въ теченіе сравнительно не особенно продолжительнаго промежутка времени. На то же самое указываетъ и Wanklyn, хотя послѣдній все-таки рекомендуетъ прибѣгать при полученіи цинк-органическихъ соединеній къ запаянной трубкѣ.

Кромѣ того, Grignard при выработкѣ своего метода полученія магній-органическихъ соединеній имѣлъ въ виду и то обстоятельство, что магній, по сравненію съ цинкомъ, какъ элементъ болѣе электроположительный и болѣе дѣятельный, долженъ былъ реагировать въ соотвѣтствующихъ условіяхъ гораздо легче и полнѣе въ количественномъ отношеніи. Первые же опыты, поставленные Grignard'омъ, дѣйствительно, подтвердили его предположеніе, ибо оказалось, что въ то время, какъ для полученія цинк-органическихъ соединеній требуется довольно продолжительное время и повышенная температура, магній вступаетъ во взаимодѣйствіе съ галогидными дериватами углеводовъ уже при обыкновенной температурѣ и часто реагируетъ настолько энергично, что сосудъ, въ которомъ ведется приготовленіе магній-органическаго соединенія, требуется охлаждать для умѣренія реакціи холодной водой.

¹⁾ Philos. Transact. 1859 г., 412.

²⁾ Journ. of the Chem. Soc., 1861 г., 125.

Grignard описываетъ образование магній-органическихъ соединений при указанныхъ условіяхъ въ слѣдующихъ словахъ¹⁾:

«Если привести въ соприкосновеніе іодистый метиль съ лентой магнія, на холоду, то происходитъ лишь очень медленная реакція, въ результатѣ которой магній слегка облекается вязкой массой. Но если къ іодистому метилу прибавить равный объемъ эфира, то можно видѣть, какъ тотчасъ-же въ разныхъ пунктахъ около ленты магнія начинается образование темноватой мути (въ случаѣ бромистаго соединенія — бѣлой мути), сопровождающееся слабымъ кипѣніемъ, которое вызывается, несомнѣнно, мѣстнымъ разогрѣваніемъ. Затѣмъ реакція быстро распространяется дальше, образуя бѣлые хлопья, и вся жидкость приходитъ въ сильное кипѣніе. Тогда необходимо умѣрить реакцію путемъ охлажденія и прибавленія новаго количества эфира. Послѣ этого кипѣніе утихаетъ, бѣлые хлопья увеличиваются въ количествѣ еще въ теченіе лишь нѣсколькихъ моментовъ, а затѣмъ почти моментально исчезаютъ и жидкость становится вновь совершенно прозрачной, послѣ чего реакція возобновляется съ новой энергіей. Магній продолжаетъ правильно растворяться дальше, до тѣхъ поръ, пока (въ случаѣ достаточнаго количества іодистаго метила) не получится полный растворъ, весьма подвижный и почти безцвѣтный, содержащій во взвѣшенномъ состояніи небольшое количество очень тонкой черной пыли, которая придаетъ ему аспидный цвѣтъ, но которая при стояніи совершенно осаждается».

Далѣе Grignard пишетъ: «Полученная жидкость на влажномъ воздухѣ быстро измѣняется, образуя хлопья гидрата окиси магнія; вылитая въ воду, она весьма бурно разлагается съ образованіемъ обильнаго осадка того же гидрата. Сухой углекислый газъ дѣйствуетъ на нее съ образованіемъ кристаллическаго осадка. Такъ-же энергично она реагируетъ съ альдегидами, кетонами, ангидридами кислотъ, хлорангидридами, сложными эфирами и т. д. Все это указываетъ на то, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ эфирнымъ растворомъ металлоорганическаго соединенія».

Методъ приготовленія магній-органическихъ соединений въ эфирныхъ растворахъ, такъ широко употребляемыхъ въ настоящее время

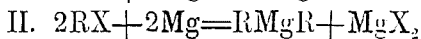
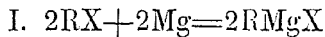
¹⁾ Dissert., p. 8.

для разнообразнѣйшихъ органическихъ синтезовъ, общезвѣстенъ; поэтому я опишу его, вмѣстѣ съ новѣйшими дополненіями, лишь въ самыхъ краткихъ чертахъ. Въ обыкновенную или круглодонную колбу, соединенную при помощи колѣчататаго форштосса съ обратнымъ холодильникомъ, помѣщается отвѣшенное количество металлическаго магнія, который для этого берется въ формѣ ленты или въ видѣ порошка; верхній конецъ холодильника, для предохраненія приготовляемаго магній-органическаго соединенія отъ вреднаго разлагающаго вліянія влаги воздуха, закрывается пробкой съ хлоркальціевой трубкой, а въ вертикальное колѣно колѣчататаго форштосса вставляется капательная воронка, черезъ которую во время опыта вводится постепенно небольшими порціями нѣсколько больше, чѣмъ эквивалентное, количество галогиднаго производнаго углеводорода. Передъ началомъ опыта магній покрывается слоемъ абсолютнаго эфира, который для этого предварительно отмывается отъ примѣси алкоголя и сушится вначалѣ надъ хлористымъ кальціемъ, а затѣмъ—нѣсколько дней надъ металлическимъ натріемъ, съ котораго онъ, послѣ нѣкотораго лагрѣванія съ обратнымъ холодильникомъ, отгоняется. Смотря по энергичности взаимодѣйствія съ магніемъ, взятое для опыта галогидное соединеніе вводится, при помощи капательной воронки, то въ большихъ, то въ меньшихъ порціяхъ. Для возбужденія реакціи иногда требуется нѣкоторое лагрѣваніе, для чего, впрочемъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ достаточно теплоты рукъ, въ другихъ случаяхъ для той же цѣли требуются тѣ или другія такъ называемыя «затравки», въ родѣ кристаллика іода, готоваго этил-магній-іодида, трех-хлористаго алюминія и т. п., а когда и эти средства оказываются недостаточными, то прибѣгаютъ къ такъ-называемому «активированію» магнія, состоящему, по предложенію А. v.-B a e u e r'a ¹⁾ въ томъ, что магній предварительно обрабатывается особымъ образомъ іодомъ, вслѣдствіе чего онъ разѣдается, становится какъ-бы губчатымъ и поэтому, надо полагать, и пріобрѣтаетъ большую активность. Для полученія болѣе хорошихъ выходовъ, вслѣдствіе чувствительности магній-органическихъ соединеній къ кислороду воздуха, необходимо

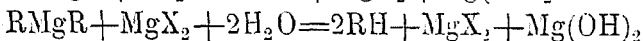
¹⁾ Berl. Ber. 38, 2759 [1905].

приготовление магній-органическихъ соединеній вести въ токѣ водорода, а подь-конецъ реакціи, для ея завершения, нагрѣть реакціонную смѣсь до кипѣнія эфира на банѣ, — во избѣжаніе вліянія паровъ воды, лучше на масляной банѣ, — и продержать ее въ такомъ состояніи около полчаса или часа.

Приготовивши такимъ образомъ магній-органическія соединенія, которыя могли быть констатированы въ полученныхъ эфирныхъ растворахъ по ихъ дѣйствіямъ, напр., на кетоны и альдегиды, Grignard, на основаніи всего равѣе извѣстнаго, совершенно правильно предположилъ, что взаимодѣйствіе между галондными органическими соединеніями и магниемъ, вообще говоря, могло протекать въ слѣдующихъ двухъ направленіяхъ:



Такимъ образомъ возникъ вопросъ, къ какому типу—къ типу-ли моно-алкильныхъ, или къ типу ді-алкильныхъ магній-органическихъ соединеній,—должны были быть отнесены полученные Grignard'омъ въ эфирномъ растворѣ соединенія. Путемъ простого разложенія полученныхъ продуктовъ водой этотъ вопросъ не могъ быть разрѣшенъ, ибо и въ томъ и въ другомъ случаѣ эта операція должна была привести къ однимъ и тѣмъ-же соединеніямъ, какъ это видно изъ слѣдующихъ уравненій:



Болѣе цѣнными для рѣшенія этого вопроса оказались тѣ данныя, которыя были получены, какъ уже было указано выше Lohr'омъ¹⁾ и Fiesck'омъ²⁾: эти изслѣдователи показали, что полныя магній-органическія соединенія, полученные изъ іодистаго метила и іодистаго этила, а именно: $\text{CH}_3 \cdot \text{Mg} \cdot \text{CH}_3$ и $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Mg} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ — вещества твердыя и совершенно не растворяющіяся или весьма мало растворяющіяся въ эфирѣ; а съ другой стороны, и іоди-

¹⁾ Lieb. Ann. 261, 48 и 72.

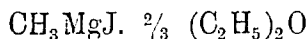
²⁾ Lieb. Ann. 276, 129.

стый магній, какъ неизбѣжный побочный продуктъ по II схемѣ, превращается въ эфиръ въ эфирные комплексы, также весьма мало растворяющіеся въ эфирѣ. А такъ-какъ полученныя по описанному выше способу вещества представляли изъ себя идеальные эфирные растворы, то Grignard, принявши вмѣстѣ съ тѣмъ во вниманіе и тѣ соображенія, которыя были изложены выше при описаніи опыта Barbier, по методу, такъ сказать, исключенія рѣшилъ поставленный выше вопросъ въ пользу первой изъ приведенныхъ схемъ. Этимъ самымъ, вопреки предположенію, высказанному Fiesk'омъ, былъ установленъ классъ смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній, какъ особый классъ металлоорганическихъ соединеній.

Но въ то время, какъ полныя магній-органическія соединенія типа RMgR были получены въ индивидуальномъ состояніи, смѣшанныя магній-органическія соединенія по описанному способу были получены лишь въ видѣ ихъ эфирныхъ растворовъ, въ которыхъ ихъ дѣйствительное состояніе, въ сущности, было неизвѣстно. Содержались-ли въ этихъ растворахъ смѣшанныя магній-органическія соединенія, какъ таковыя, или-же въ этихъ растворахъ были какія-нибудь новыя соединенія, происшедшія изъ магній-органическихъ соединеній и эфира—это были вопросы, на которые не имѣлось никакого отвѣта. Нѣкоторый свѣтъ на эти вопросы былъ пролитъ лишь съ тѣхъ поръ, какъ Grignard предпринялъ полученіе смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній изъ ихъ эфирныхъ растворовъ въ свободномъ состояніи.

Подвергая эфирные растворы смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній перегонкѣ на водяной банѣ, Grignard, въ качествѣ остатка въ перегонной колбѣ, получилъ, какъ онъ сообщаетъ, сѣрую, необыкновенно вязкую массу, которая весьма энергично удерживала въ своемъ составѣ эфиръ. При нагреваніи въ теченіе двухъ дней при 50° , и уменьшеніи давленія до 10—12 mm., эта масса не обнаруживала никакого измѣненія въ своемъ видѣ. Тогда Grignard поднялъ температуру до 80° и, время отъ времени взбалтывая полученное вещество, продолжалъ нагревать его еще въ теченіе трехъ дней; при этихъ условіяхъ часть вещества, попавшая на стѣнки сосуда, высохла и приняла желтый цвѣтъ, между тѣмъ какъ главная масса, оставшаяся

на днѣ сосуда, попрежнему имѣла видъ мастики, которую нельзя было извлечь, не разрушая сосуда. Эта масса на воздухѣ быстро разлагалась, выдѣляя значительное количество тепла, и весьма бурно реагировала съ водой. По анализу, въ этой массѣ въ случаѣ полученія ея изъ іодистаго метила, оказалось 11,03% магнія и 60,17% іода, что, приблизительно, отвѣчало формулѣ:



Подобныя-же результаты дало и изслѣдованіе вещества, полученнаго изъ этил-магній-бромида, при нагрѣваніи его на водяной банѣ въ теченіе 12-ти часовъ, подъ давленіемъ въ 12 мм. Эти опыты показали, что получающіяся по методу Гриньяра вещества представляютъ изъ себя не простые растворы, а какіе-то сложные комплексы.

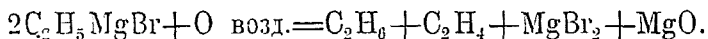
При дальнѣйшемъ изслѣдованіи оказалось, что для того, чтобы получить изъ упомянутыхъ эфирныхъ растворовъ совершенно безэфирныя вещества, необходимо было описанную выше массу нагрѣвать въ теченіе нѣсколькихъ дней въ вакуумѣ при 150°. Послѣ этого въ колбѣ осталось твердое весьма пористое сѣрое вещество, по внѣшнему виду напоминающее прокаленную окись барія. Это новое вещество на воздухѣ разлагалось съ разогрѣваніемъ, съ водой бурно реагировало, но даже и отъ капли концентрированной соляной кислоты не взрывало и, —на что слѣдуетъ обратить особенное вниманіе,—уже не имѣло способности вновь растворяться въ эфирѣ.

По мнѣнію Grignard'a, это было соединеніе идентичное съ тѣмъ, которое было получено Löb'омъ при дѣйствіи іодистаго метила на магній въ запаянной трубкѣ, и отвѣчающее формулѣ $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$.

Въ виду, съ одной стороны, той энергіи, съ какой смѣшанныя магній-органическія соединенія удерживаютъ эфиръ, а съ другой стороны—того обстоятельства, что этотъ эфиръ не принимаетъ никакого участія въ ихъ реакціяхъ съ различными органическими веществами, Grignard заключилъ, что эфиръ въ этихъ соединеніяхъ, по всей вѣроятности, играетъ такую-же роль, какую играетъ, напр., кристаллизационная вода въ гидратахъ. Сами-

по себѣ магній-органическія соединенія, по мнѣнію Grignard'a, не растворимы; кристаллизационный-же эфиръ, присоединяясь къ нимъ, именно и обуславливаетъ ихъ растворимость въ эфирѣ; наоборотъ, при удаленіи его, при чемъ Grignard ссылается на вышеописанный опытъ, магній-органическія соединенія, по его мнѣнію, теряютъ способность вновь растворяться въ эфирѣ. По виду это заключеніе какъ-будто согласовалось съ описанными экспериментальными данными, но, въ сущности, изъ опытовъ осталось неяснымъ, почему выдѣленное въ свободномъ состояніи магній-органическое соединеніе лишается способности вновь присоединять эфиръ? На основаніи фактовъ, описанныхъ въ слѣдующихъ главахъ, можно утверждать, что Grignard'омъ въ результатѣ этихъ опытовъ были получены не индивидуальныя магній-органическія соединенія, а какіе-то продукты ихъ распада.

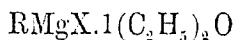
При еще болѣе высокой температурѣ, а именно отъ 200° до 300°, полученные безэфирныя вещества претерпѣваютъ полное разложеніе, въ результатѣ котораго въ качествѣ продуктовъ распада Grignard'омъ были получены, въ случаѣ этил-магній-бромидъ, слѣдующія соединенія: этанъ, этиленъ, бромистый магній, окись магнія, небольшое количество угля и смолистыя вещества. На основаніи количественнаго изслѣдованія этихъ продуктовъ Grignard заключилъ, что магній-органическія соединенія, въ частности—этил-магній-бромидъ, при высокой температурѣ главнымъ образомъ распадаются по слѣдующему уравненію:



Почти въ-то же самое время изслѣдованіемъ эфирныхъ растворовъ магній-органическихъ соединеній занимался и E. Blaise¹⁾, который пришелъ къ тому-же самому заключенію, что и Grignard, а именно, что въ этихъ растворахъ заключаются не индивидуальныя магній-органическія соединенія, а ихъ эфирные комплексы. На основаніи анализовъ Blaise окончательно установилъ, что въ составъ этихъ комплексовъ, получающихся при отгонкѣ эфира въ вакуумѣ при нѣкоторомъ нагреваніи, помимо

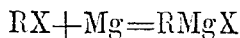
¹⁾ Compt. Rend. 132, 833 [1901].

собственно магній-органическаго соединенія, на каждую ихъ молекулу входитъ одна молекула эфира, т. е. что составъ этихъ комплексовъ отвѣчаетъ формулѣ:



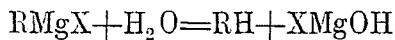
Предпринятая Вlaisе'омъ попытка элиминированія изъ этихъ комплексовъ ихъ эфира, не смотря на энергичныя мѣры, окончилась неудачей: оказалось, что выдѣлять изъ этихъ соединеній эфиръ, не разрушая при этомъ второй ихъ половины,—задача не только въ высшей степени трудная, но едва-ли и исполнимая.

Кромѣ изложенной выше характеристики смѣшанныхъ магній—органическихъ соединеній Grignard далъ въ своей диссертаци и нѣкоторыя подробности, относящіяся къ ихъ полученію. Дѣло въ томъ, что при дѣйстви галоидныхъ органическихъ соединеній на магній идетъ не только реакція, ведущая къ образованію смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній и выражающаяся уравненіемъ:



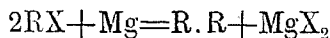
но также и нѣкоторыя побочныя реакціи, ведущія къ образованію другихъ продуктовъ. Изъ такихъ побочныхъ реакцій Grignard отмѣчаетъ слѣдующія:

I. Реакція разложенія магній-органическихъ соединеній слѣдами влаги, которая можетъ быть занесена съ исходными продуктами или которая можетъ попасть также изъ воздуха:



Эта реакція,—при тщательности опыта, можетъ быть доведена до минимума, напр. до 0,5%.

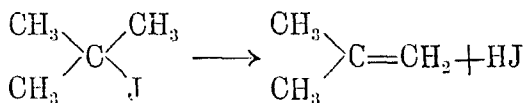
II. Реакція Wurtz'a—Fittig'a, ведущая къ образованію углеводородовъ и соли магнія и выражающаяся уравненіемъ:



Эта реакція,—при низшихъ первичныхъ іодурахъ и бромидохъ почти незамѣтная,—при бромистомъ изоамилѣ доходитъ до 10%,

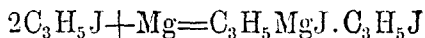
при бромистомъ бензилѣ—до 30% и выше; при вторичныхъ галоидныхъ соединеніяхъ она весьма чувствительна, доходя при вторичномъ іодистомъ гексилѣ до 50%; при третичныхъ галоидныхъ соединеніяхъ, вслѣдствіе этой реакціи, а также и вслѣдствіе реакціи, описаніе которой дано ниже, наблюдаются выходы магній-органическихъ соединеній часто чрезвычайно ничтожныя.

III. Реакція отщепленія галоидоводородныхъ кислотъ, которая Grignard'омъ указана только при третичныхъ галоидныхъ соединеніяхъ, напр., при іодистомъ третичномъ бутилѣ, выражающаяся въ этомъ послѣднемъ случаѣ уравненіемъ:



Эта реакція, совершающаяся подъ влияніемъ магнія, отнимающаго элементы галоидоводородныхъ кислотъ, имѣетъ мѣсто, какъ это было наблюдено мною,—и даже въ очень широкихъ размѣрахъ,—и при вторичныхъ іодурахъ. Болѣе подробное изслѣдованіе этой реакціи, произведенное мною, будетъ описано въ главѣ IV.

IV. Реакція, наблюденная при іодистомъ аллилѣ, ведущая къ образованію еще не изученныхъ ближе комплексныхъ соединеній:



Въ заключеніе Grignard указываетъ на тѣ преимущества, которыя имѣютъ магній-органическія соединенія передъ другими металлоорганическими соединеніями, также представляющими большое практическое значеніе, а именно — цинк-органическими соединеніями. Эти преимущества магній-органическихъ соединеній имѣ формулированы слѣдующимъ образомъ:

1. Магnezіальныя органическія соединенія приготавлиются весьма удобно и легко, и не представляютъ никакой опасности со стороны воспламененія.

2. Они обладаютъ болѣе реакціонной жадностью, вслѣдствіе чего реагируютъ быстрѣе, полнѣе и въ болѣемъ числѣ случаевъ.

3. Они многочисленнѣе, ибо, напр., даютъ комбинаціи и съ ароматическими остатками, что при цинк-органическихъ соединеніяхъ до сихъ поръ не было еще реализировано.

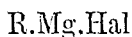
Если не останавливаться на синтезахъ при помощи магній-органическихъ соединеній, о которыхъ коротко было упомянуто выше, но подробный обзоръ которыхъ выходитъ за предѣлы даннаго труда, то въ приведенныхъ выше строкахъ заключаются въ общихъ чертахъ всѣ тѣ данныя о магній-органическихъ соединеніяхъ, которыя имѣлись въ литературѣ до начала моихъ работъ.

Резюмируя эти данныя, можно сказать, что хотя Grignard'омъ и былъ открытъ прекрасный способъ получения эфирныхъ растворовъ магній-органическихъ соединеній, однако эти соединенія въ индивидуальномъ состояніи не были изолированы, а тѣ вещества, которыя были получены имъ изъ эфирныхъ растворовъ при отгонкѣ въ вакуумѣ, представляли изъ себя не индивидуальныя магній-органическія соединенія, а, какъ мною будетъ доказано ниже, продукты ихъ распада. Blaise, опредѣливши составъ получающихся изъ эфирныхъ растворовъ комплексовъ и выразивши ихъ формулой, въ которой на молекулу магній-органическаго соединенія приходится молекула эфира, болѣе опредѣленно высказался въ томъ смыслѣ, что переходъ отъ этихъ комплексовъ къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ, безъ разрушенія этихъ послѣднихъ, невозможенъ. Наконецъ, на основаніи того факта, что полученныя въ вакуумѣ вещества не растворялись вновь въ эфирѣ, Grignard, неправильно принявши ихъ за индивидуальныя магній-органическія соединенія, приписалъ этимъ послѣднимъ въ дѣйствительности не подтверждающееся, какъ будетъ показано ниже, свойство — въ свободномъ состояніи не растворяться въ эфирѣ.

ГЛАВА II.

Объ аналогіи между кислородными и азотистыми органическими соединеніями.

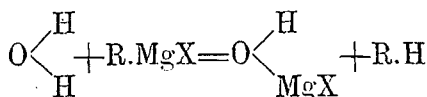
Быстро разрабатывавшіяся реакціи съ эфирными растворами магній-органическихъ соединеній общаго типа:



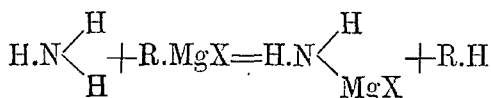
первыя изъ которыхъ были изслѣдованы Grignard'омъ въ 1900 г., въ какихъ-нибудь два-три года дали нашей наукѣ такой большой и такой цѣнный матеріалъ, что съ именемъ Grignard'a, мнѣ думается, будетъ связана цѣлая эпоха въ исторіи органическихъ синтезовъ. Необыкновенная реакціонная способность металло-органическихъ соединеній была извѣстна и раньше по знаменитымъ работамъ Frankland'a, Freund'a, Бутлерова, Зайцева и Вегнера, но только теперь, съ открытіемъ простаго способа полученія Grignard'омъ галоидныхъ магній-органическихъ соединеній, они нашли примѣненіе, соотвѣтствующее ихъ реакціонной цѣнности. Уже къ 1903 г. были указаны методы полученія при помощи ихъ почти всѣхъ основныхъ классовъ органическихъ соединеній. Но если, съ одной стороны, эти реакціи имѣли большое практическое значеніе, то, съ другой стороны, онѣ дали мнѣ достаточно большой матеріалъ для нѣкоторыхъ обобщеній, которыя основываются на мысли объ аналогіи между кислородными и азотистыми органическими соединеніями, что, въ свою очередь, подтвердилось на практикѣ соотвѣтствіемъ сдѣланныхъ на основаніи этой аналогіи заключеній съ фактами.

Реакціи эти слѣдующія:

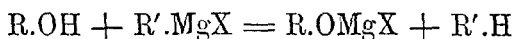
I. При разложеніи водою магниій - органическихъ соединеній, какъ это впервые показалъ Grignard ¹⁾, реакція протекаетъ по уравненію:



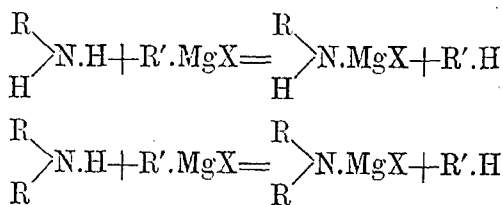
Если теперь вмѣсто воды взять соответствующее азотистое соединеніе, т.е. амміакъ, то, по даннымъ Meunier ²⁾, реакція пойдетъ аналогичнымъ-же образомъ:



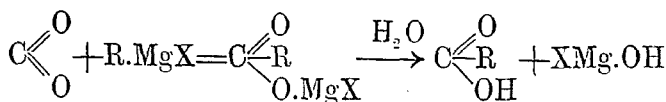
II. Дѣйствіе алкоголей на магниій - органическія соединенія, какъ опять-таки показалъ Grignard, выражается уравненіемъ:



Соответствующія-же азотистыя соединенія, а именно—одно-и двух-замѣщенные амміаки, по даннымъ Meunier, реагируютъ аналогичнымъ-же образомъ:



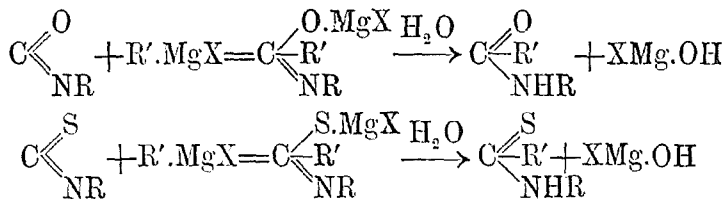
III. При дѣйствіи углекислаго газа на магниій - органическія соединенія, что впервые изслѣдовалъ также Grignard, реакція протекаетъ по уравненію:



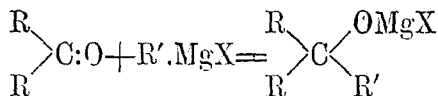
¹⁾ „Thèses sur les combinaisons organomagn. mixtes.“ 1901.

²⁾ Compt. Rend. 136, 758; Bull. Soc. Chim. 29, 314.

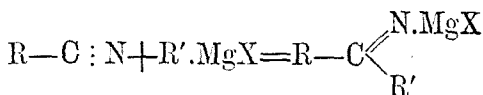
Изъ соотвѣтствующихъ азотистыхъ соединенийъ были изслѣдованы въ этомъ отношеніи: 1) изоціановыя соединенія (Blaise)¹⁾ и 2) горчичныя масла (Sachs и Loewy)²⁾, которыя, по даннымъ этихъ авторовъ, реагируютъ по уравненіямъ:



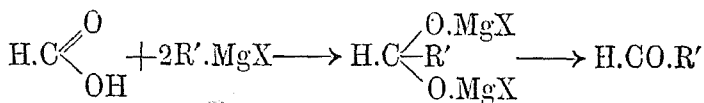
IV. Дѣйствіе кетоновъ, по Grignard'у, выражается уравненіемъ:



Изъ соотвѣтствующихъ азотистыхъ соединенийъ были изслѣдованы въ этомъ отношеніи только нитрилы (Blaise)³⁾, аналогичное отношеніе которыхъ къ магниій-органическимъ соединеніямъ видно изъ уравненія:



V. При дѣйствіи кислотъ на магниій-органическія соединенія получаются: въ случаѣ муравьиной кислоты—альдегиды (Зелинский)⁴⁾, въ случаѣ другихъ кислотъ—какъ промежуточная фаза—кетоны (Grignard)⁵⁾, которые дальше переходятъ въ алкоголи:



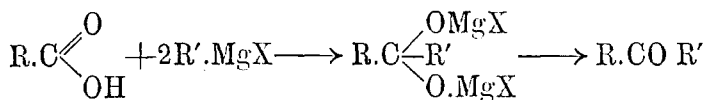
¹⁾ Compt. Rend. 132, 38.

²⁾ Berl. Ber. 36, 585 [1903].

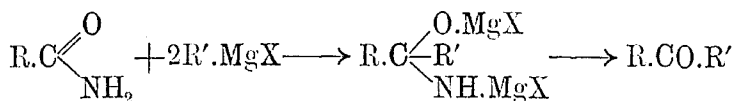
³⁾ Compt. Rend. 132, 38 и 133, 1217.

⁴⁾ Ж. Р. Ф.-Х. Общ., 1904 г., прот. № 2

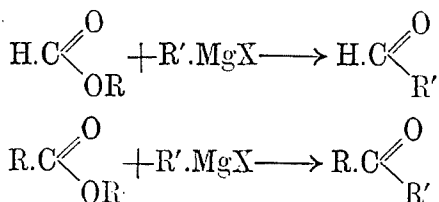
⁵⁾ Compt. Rend. 138, 152.



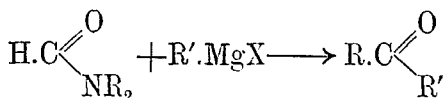
Изъ соответствующихъ азотистыхъ соединенийъ были изслѣдованы въ этомъ направленіи только амиды высшихъ кислотъ (Beis)¹⁾, которые въ результатѣ даютъ также кетоны по уравненію:



VI. При взаимодействіи сложныхъ эфировъ съ магниій-органическими соединениями въ извѣстныхъ условіяхъ получаютъ точно также—въ случаѣ муравьиного эфира—альдегиды (Gattermann и Maffezzoli)²⁾, въ случаѣ высшихъ эфировъ—какъ промежуточная фаза—кетоны, которые далѣе переходятъ въ алкогولى (Grignard):



Изъ соответствующихъ азотистыхъ соединенийъ были изслѣдованы въ этомъ отношеніи только замѣщенные амиды муравьиной кислоты (Bouveault)³⁾, которые реагируютъ аналогичнымъ-же образомъ, по уравненію:



Указавши на эти примѣры аналогіи между кислородными и азотистыми органическими соединениями, я въ 1904 г. высказалъ

1) Compt. Rend. 137, 575.

2) Berl. Ber. 36, 4152.

3) Compt. Rend. 137, 387.

мысль, что дальнѣйшія изслѣдованія реакцій магній-органическихъ соединений, по всей вѣроятности, принесутъ еще большій матеріалъ въ пользу этой аналогіи, но уже и приведенныхъ фактовъ было достаточно для того, чтобы видѣть, что отмѣченная мною аналогія—явленіе не случайное, ибо она наблюдалась на реакціяхъ не одного какого-нибудь класса соединений, а на цѣломъ рядѣ основныхъ классовъ органической химіи. Эта аналогія подтверждалась и многими другими реакціями органическихъ соединений; только изъ разсмотрѣнія реакцій съ соединениями C_6H_5Cl и C_6H_5Br , въ виду универсальности ихъ дѣйствій, она выступила съ большей выпуклостью.

Сдѣланное мною тогда заключеніе, въ которомъ, какъ я думаю, лежитъ ядро весьма полезной для органической химіи законности, позволило мнѣ тогда-же предвидѣть многія превращенія органическихъ соединений. Послѣдующія изслѣдованія, о которыхъ подробнѣе мною будетъ сказано ниже, показали, дѣйствительно, насколько общій характеръ имѣло это заключеніе.

Первое логическое построеніе, сдѣланное мною на основаніи констатированной аналогіи, было таково: если между кислородными и азотистыми органическими соединениями, дѣйствительно, существуетъ такая аналогія, то нельзя-ли, безъ ущерба для цѣли, въ реакціи Гриньяра эфиръ замѣнить соответствующимъ азотистымъ соединеніемъ?

Если алкоголямъ соответвуютъ моно— и ди— замѣщенные амміаки, то простымъ эфирамъ, конечно, должны соответствовать трехзамѣщенные амміаки. Такимъ образомъ, фактически моя задача сводилась къ изслѣдованію замѣны эфирной среды, при дѣйствіи галоидныхъ органическихъ соединений на магній, новой средой—трехзамѣщеннымъ амміакомъ.

Въ качествѣ трехзамѣщенного амміака мною былъ взятъ диметил-анилинъ. Количественныя отношенія компонентовъ реакціонной смѣси были таковы: на каждыя 2 молекулы диметил-анилина приходилась 1 молекула іодистаго этила и 1 атомъ магнія. По смѣшеніи этихъ веществъ, въ теченіе довольно продолжительнаго времени не было замѣтно никакого эффекта. Тогда я внесъ въ эту смѣсь небольшой кристалликъ іода; спустя нѣсколько минутъ послѣ этого поверхность магніеваго слоя покрылась легкой мутью,

а потомъ вскорѣ вся реакціонная смѣсь пришла въ движеніе. Опущенный въ это время термометръ показалъ температуру 18°; затѣмъ, считая съ этого момента, началось постепенное повышение температуры съ слѣдующей быстротой:

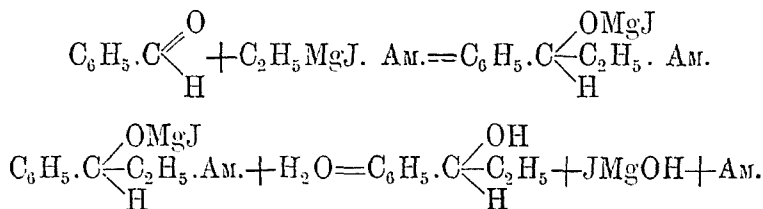
Черезъ 4 минуты была температура	21°
> 7 > > >	27°
> 10 > > >	42° и т. д.

Было очевидно, что реакція пошла и при этомъ — очень быстро. Спустя еще 5 минутъ реакціонная смѣсь такъ разогрѣлась, что во избѣжаніе улетучиванія іодистаго этила пришлось прибѣгнуть къ охлажденію колбы холодной водой. Когда температура упала и реакція успокоилась, я подвергъ вещество нагреванію на водяной банѣ въ теченіе 18 часовъ. Не смотря на это, магній не вступилъ весь въ реакцію: довольно большая часть его осталась нетронутой. Тогда я постепенно небольшими порціями сталъ вводить въ колбу черезъ капательную воронку новое количество іодистаго этила; по уменьшенію количества металлическаго магнія видно было, что послѣдній входитъ въ реакцію, и когда, наконецъ, было внесено почти такое-же еще количество іодюра, какое было вначалѣ, то весь магній вошелъ въ реакцію.

При этомъ получилась довольно густая гомогенная масса, относительно состава которой можно было предполагать, что она представляетъ изъ себя комплексное соединеніе образовавшагося магній-органическаго соединенія съ третичнымъ аминомъ, т.-е. соединеніе, аналогичное эфиратамъ. Для ближайшаго выясненія полученнаго продукта, я изучилъ двѣ его реакціи: 1) съ альдегидами, 2) съ кетонами.

Въ качествѣ альдегида я взялъ бензальдегидъ, при чемъ на каждые 2 молекулы третичнаго амина и 1 атомъ магнія было отвѣшено вначалѣ количество, соотвѣтствующее 1 молекулѣ альдегида. Послѣдній вводился по каплямъ при взбалтываніи, при чемъ происходило сильное разогрѣваніе, которое я умѣрялъ холодной водой. Вещество въ колбѣ становилось все гуще и гуще, и когда были введены $\frac{1}{5}$ отвѣшеннаго количества альдегида, то масса въ колбѣ сдѣлалась до того вязка, что стало совершенно невозможнымъ дальнѣйшее ея взбалтываніе, и оставшаяся часть

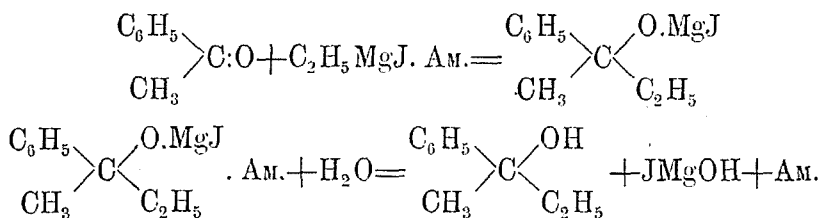
альдегида не была введена въ реакцію. Для того, чтобы извлечь изъ колбы полученное вещество, я попробовалъ прилить въ нее небольшое количество абсолютнаго эфира и вязкая дотолѣ масса разбилась въ эфирѣ на крупинки, которыя уже легко можно было перемѣстить въ воду для разложенія. Полученное вещество разлагалось водой очень покойно; вслѣдствіе примѣси къ водѣ сѣрной кислоты третичный аминъ перешелъ въ водный растворъ. Эфирная вытяжка, послѣ сушенія и отгонки эфира, дала мнѣ продуктъ, перегнавшійся при 18 мм. давленія при 106°—108°, который по анализу и по своимъ свойствамъ представлялъ изъ себя фенил-этил-карбинолъ, т.-е. соединеніе формулы $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot OH$, которое могло получиться изъ упомянутаго комплекса по схемѣ:



Считая на введенное въ реакцію количество альдегида, алко-голя получилось 62%.

Для второй реакціи въ качествѣ кетона я взялъ ацетофенонъ. Вещества для реакціи въ этомъ опытѣ были взяты въ нѣсколько ныхъ пропорціяхъ, а именно: на 1 молекулу іодистаго этила и 1 атомъ магнія было взято 3 молекулы диметиланилина. При этомъ повторилось то же самое, что было и въ первомъ опытѣ: для полнаго растворенія магнія пришлось прибавить еще іодюра, въ количествѣ, отвѣчающемъ приблизительно предыдущему количеству. Слѣдовательно, увеличеніе амина химически не повліяло на реакцію между магніемъ и іодуромъ; въ физическомъ-же отно-шеніи оно оказало свое благопріятное вліяніе въ томъ смыслѣ, что придало бблшую подвижность реакціонной смѣси. При прибавленіи ацетофенона было сильное разогрѣваніе; по разложеніи по-лученнаго магній—органическаго соединенія водой, подкисленной сѣрной кислотой, былъ полученъ продуктъ, $\frac{3}{4}$ общаго количества котораго, какъ показалъ анализъ, состояло изъ метил-этил-фенил-карбинола, т.-е. соединенія формулы $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$,

образование котораго должно быть представлено по слѣдующей схемѣ:



Считая на введенный въ реакцію кетонъ, этого алкоголя получилось 50—60%: остальная-же $\frac{1}{4}$ общаго количества полученнаго продукта состояла изъ непредѣльнаго углеводорода, образовавшагося изъ этого алкоголя путемъ отщепленіе частицы воды.

Къ характеристикѣ упомянутыхъ выше аминныхъ комплексовъ слѣдуетъ прибавить, что на воздухѣ они быстро измѣнялись, покрываясь съ поверхности пленкой, а отъ дѣйствія воды энергично разлагались, съ разогрѣваніемъ и выдѣленіемъ газа.

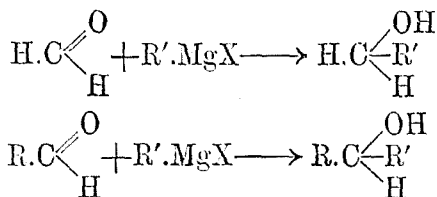
На основаніи полученныхъ результатовъ я заключилъ, что третичные амины, дѣйствительно, могутъ отправлять функціи простыхъ эфировъ. Соответствіе же этихъ результатовъ съ тѣмъ логическимъ построеніемъ, которое послужило побужденіемъ къ данной работѣ, говоритъ, мнѣ думается, о правильности этого построенія.

Выше мною было описано шесть случаевъ аналогіи въ дѣйствіяхъ магній-органическихъ соединеній на кислородныя и соответствующія азотистыя органическія соединенія, взятыхъ изъ научной литературы, существовавшей въ 1904 г. Къ этимъ шести случаямъ моими изслѣдованіями былъ прибавленъ седьмой случай—случай аналогичнаго отношенія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній къ простымъ эфирамъ и третичнымъ аминамъ. Но, какъ было упомянуто выше, я тогда-же высказалъ надежду, что дальнѣйшія изслѣдованія реакцій магній-органическихъ соединеній еще дальше расширятъ рамки проявленія этой аналогіи, и поэтому теперь, когда это предположеніе сдѣлалось совершившимся фактомъ, мнѣ хотѣлось-бы вновь возвратиться къ этому вопросу, пополнивши описанные тогда случаи новыми случаями параллелизма въ химическихъ отношеніяхъ между кис-

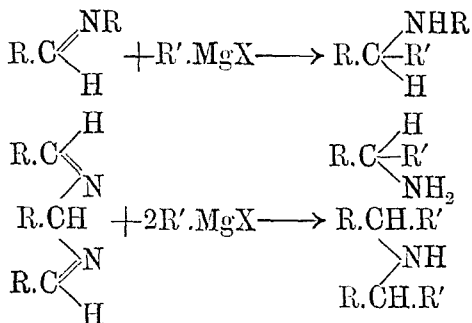
лородными и азотистыми органическими соединениями, изученными въ послѣдніе четыре года.

Случаи эти слѣдующіе:

VIII. При дѣйстви альдегидовъ на магній-органическія соединенія, какъ извѣстно, въ случаѣ формальдегида—получаются первичные спирты (Grignard и Tissier) ¹⁾, въ случаѣ высшихъ альдегидовъ—вторичные спирты (Grignard) ²⁾, по схемамъ:



Совершенно аналогично, какъ оказалось по новѣйшимъ изслѣдованіямъ, относятся къ магній-органическимъ соединеніямъ соотвѣтствующія альдегидамъ азотистыя соединенія—анилы или такъ-называемыя основанія Шиффа, полученные какъ изъ жирныхъ, такъ и изъ ароматическихъ альдегидовъ (Busch) ³⁾, а также и еще болѣе сложныя азотистыя соединенія, а именно—гидрамыды, показывающіе при этомъ, правда, нѣкоторыя и осложненія (Busch и Leeffhelm) ⁴⁾, что можно видѣть изъ слѣдующихъ схемъ:



¹⁾ Compt. Rend. 134, 107.

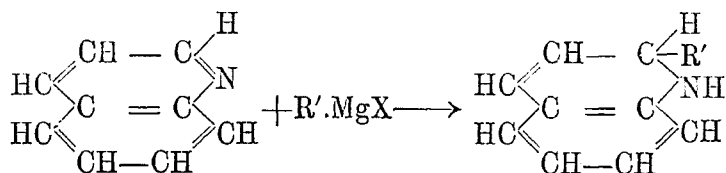
²⁾ Compt. Rend. 130, 1322.

³⁾ Berl. Ber. 37, 2691 [1904]; Journ. f. prakt. Ch. [2], 77, 20. [1907].

⁴⁾ Journ. f. prakt. Ch. [2], 77, 1. [1907].

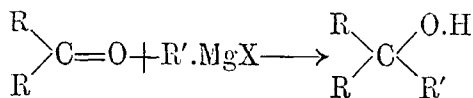
Къ этому можно прибавить, что вопросъ объ аналогіи между альдегидами и анилами въ нѣкоторыхъ другихъ отношеніяхъ былъ предметомъ изученія, въ послѣднее время, между прочимъ Непву¹⁾.

Но кромѣ аниловъ и гидрамидовъ, альдегидамъ должны быть аналогичны и нѣкоторыя циклическія соединенія, содержащія группу: —CH : N . CH=, каковыми являются, напр., пиридинъ и хиолинъ, и, дѣйствительно, какъ оказалось по изслѣдованіямъ Freund'a²⁾, второе изъ упомянутыхъ соединеній, при извѣстныхъ условіяхъ, реагируетъ съ магній-органическими соединеніями вполне апалогично альдегидамъ, какъ можно видѣть изъ слѣдующей схемы:



Что касается пиридина, то относительно его не извѣстно такого наблюденія, но это можно объяснить или тѣмъ, что для этого еще не найдены соотвѣтствующія условія, или-же особымъ вліяніемъ его строенія.

IX. При дѣйствіи кетоновъ на магній-органическія соединенія, какъ было упомянуто выше, получаютъ третичные алкоholes по схемѣ:

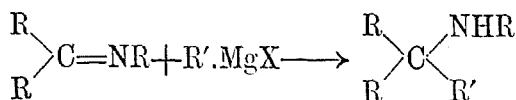


Изъ азотистыхъ соединеній кетонамъ должны быть аналогичны соединенія вида: R₂C=NR, изслѣдованныя въ интересующемъ насъ отношеніи Plancher'омъ и Ravenne³⁾, по даннымъ которыхъ эти соединенія реагируютъ, дѣйствительно, аналогично кетонамъ:

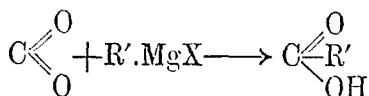
¹⁾ Bull. Acad. roy. Belgique. 1904, 741.

²⁾ Berl. Ber. 37, 4666 [1904].

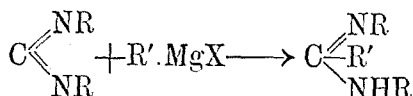
³⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 555; Centr.-Bl. 1907, I, 111.



X. При дѣйствіи углекислаго газа на магній-органическія соединенія, какъ было упомянуто выше, образуются кислоты, по схемѣ:



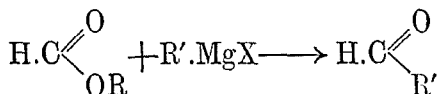
Вполнѣ отвѣчающія углекислому газу азотистыя соединенія, а именно—карбодимиды, по отношенію къ магній-органическимъ соединеніямъ были изслѣдованы недавно Busch'емъ и Нобейн'омъ¹⁾; оказалось, что они относятся при этомъ вполнѣ аналогично углекислому газу, образуя въ результатѣ азотистыя соединенія, аналогичныя органическимъ кислотамъ, а именно—амидины, что можно представить слѣдующей схемой:



XI. Алкоголяты типа $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{MgX}$ реагируютъ со многими соединеніями, какъ напр., ангидридами кислотъ, хлорангидридами, кислотами и т. д. вполнѣ аналогично магній-іод-замѣщеннымъ аминамъ типа $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{MgX}$.

Реакціи съ алкоголятами указаннаго рода были описаны для нѣкоторыхъ наиболѣе интересныхъ случаевъ Нобейн'омъ²⁾; реакціями-же съ замѣщенными аминами мы сами неоднократно пользовались въ работахъ съ Л. Вышинской³⁾.

XII. При дѣйствіи сложныхъ эфировъ на магній-органическія соединенія, какъ было упомянуто выше, въ первой стадіи дѣйствія получаютъ—въ случаѣ муравьиного эфира—альдегиды, въ случаѣ высшихъ эфировъ—кетоны, по схемамъ:

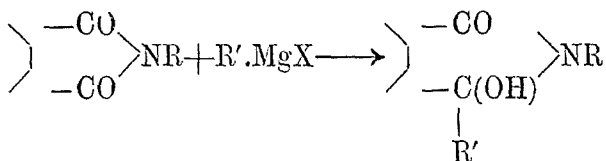


¹⁾ Berl. Ber. 40, 4296 [1907].

²⁾ Patent, Centr.-Bl. 1905, II, 1060; Berl. Ber. 39, 1736 [1906].

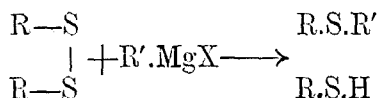
³⁾ Ж. Р. Ф.-Х. Общ. 36, 1561 [1904].

ныя ангидридамъ азотистыя соединенія, а именно — на имиды кислотъ, по изслѣдованіямъ Sachs'a и Ludwig'a ¹⁾, а также Вéis'a ²⁾, наблюдаются вполне соответственные превращенія:

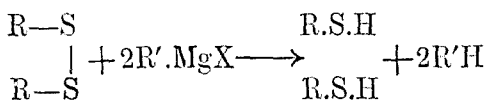


при чемъ и здѣсь, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, измѣненія могутъ идти и дальше, но и въ дальнѣйшемъ между этими двумя классами соединеній не наблюдается никакой принципиальной разницы.

XIV. При дѣйствіи дисульфидовъ на магниій-органическія соединенія (соответствующія перекиси, къ сожалѣнію, еще не изслѣдованы), по даннымъ W u y t s'a ³⁾, образуются тиоэфиръ и меркаптаны, по схемѣ:



а также частью вѣроятно и по слѣдующей схемѣ:



При дѣйствіи до нѣкоторой степени аналогичныхъ дисульфидамъ азотистыхъ соединеній, а именно — азосоединеній (болѣе аналогичныя азотистыя соединенія пока еще не изслѣдованы) наблюдаются, — судя по изслѣдованіямъ Busch'a и Hobein'a ⁴⁾, Franzen'a и Deibel'я ⁵⁾, а также дополняя ихъ болѣе об-

¹⁾ Berl. Ber. 37, 385 [1904].

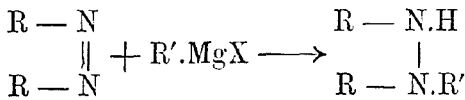
²⁾ Compt. Rend. 138, 987; 139, 61; 143, 430.

³⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 35, 166.

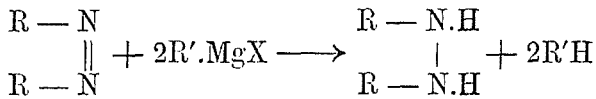
⁴⁾ Berl. Ber. 40, 2099 [1907].

⁵⁾ Berl. Ber. 38, 2716.

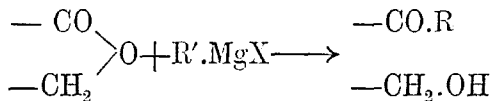
стоятельными изслѣдованіями дѣйствія на азосоединенія цинк-органическихъ соединений Тихвиискаго ¹⁾,—аналогичныя-же превращенія также по двумъ, повидимому, схемамъ:



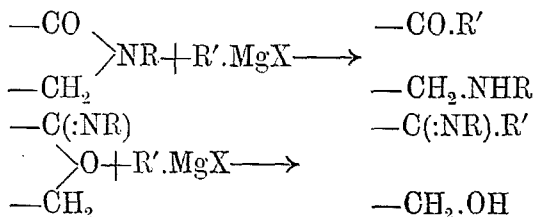
и



XV. Дѣйствіе лактоновъ на магній-органическія соединенія, по изслѣдованіямъ Непгу ²⁾, принципиально не отличается отъ дѣйствія сложныхъ эфировъ и, такъ-какъ въ результатѣ этой реакціи образуются третичные алкоholes, то промежуточно должны образовываться кетоны по схемъ:



Совершенно аналогичныя лактонамъ азотистыя соединенія не изслѣдованы, но за то изслѣдованы соединенія, содержащія группы: $-\text{CO}-\text{NR}_2$ и $-\text{C}(\text{NR})-\text{OR}$, а именно—амиды кислотъ и иминоэфиръ, о чемъ уже было упомянуто выше; ихъ аналогичное отношеніе къ магній-органическимъ соединеніямъ видно изъ схемъ:



Подводя итоги всѣмъ случаямъ параллелизма въ отношеніяхъ между кислородными и соответствующими азотистыми органиче-

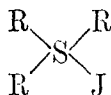
¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. Общ. 36, 1056 [1904].

²⁾ Compt. Rend. 143, 1221.

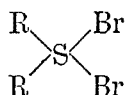
скими соединеніями, описаннымъ выше, можно констатировать, что пятнадцать классовъ азотистыхъ органическихъ соединеній, отношенія которыхъ къ магній-органическимъ соединеніямъ до сихъ поръ изучены, реагируютъ вполне аналогично соответствующимъ кислороднымъ соединеніямъ. Эта аналогія могла быть отмѣчена, какъ указывалось выше, конечно и на другихъ реакціяхъ, но ни одна реакція до сихъ поръ не могла дать для возведенія этой аналогіи на степень принципа или законности въ области органической химіи такого богатаго матеріала, какъ реакція магній-органическихъ соединеній, которая изучалась и изучается дальше, вслѣдъ за Grignard'омъ, работами химиковъ всѣхъ странъ.

Въ дополненіе къ этой аналогіи, какъ на удивительный случай, я укажу на фактъ индифферентнаго отношенія къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ тиоэфировъ, показывающій, хотя, можетъ быть, только съ внѣшней стороны, что между кислородными и азотистыми органическими соединеніями въ нѣкоторыхъ случаяхъ какъ будто можетъ быть даже бѣльшая аналогія, чѣмъ между кислородными и сѣрнистыми соединеніями. Въ вышеописанныхъ опытахъ было указано, что третичные амины даютъ съ индивидуальными магній-органическими соединеніями такіе-же, по существу, комплексы, какъ и простые эфиры; поэтому естественно было предположить, что и тиоэфиры дадутъ съ ними соответствующіе-же комплексы. Однако, оказалось, что ни одинъ изъ изслѣдованныхъ мною тиоэфировъ:—діэтил-, дипропил-, діизоамил-тиоэфиры и тиофенъ—не обнаружили никакой способности къ образованію комплексовъ съ магній-органическими соединеніями.

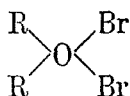
Я говорю объ этомъ фактѣ, какъ объ останавливающимъ на себѣ вниманіе, на томъ основаніи, что тиоэфиры, какъ извѣстно, преимущественно передъ кислородными соединеніями, вообще обладаютъ ясно выраженнымъ свойствомъ, напр. съ органическими іодурами, образовывать прочныя кристаллическія тионіевыя соединенія, вполне аналогичныя аммоніевымъ соединеніямъ, формулы:



Подобные-же комплексы они даютъ и съ бромомъ, формулы:



при образованіи которыхъ, какъ это мною, совмѣстно съ В. К. Коноваловой¹⁾, было изслѣдовано въ послѣднее время, выдѣляется даже, раза въ 1½, больше тепла, чѣмъ при образованіи соответствующихъ кислородныхъ комплексовъ типа:



Можетъ быть, это индифферентное отношеніе тиоэфировъ къ магній-органическимъ соединеніямъ обуславливается какими-нибудь и побочными обстоятельствами, но нельзя не отмѣтить и того факта, что эта градація въ способности соединяться съ магній-органическими соединеніями и въ сопрядающихъ эти процессы тепловыхъ эффектахъ, при переходѣ отъ аминовъ къ эфирамъ и, еще дальше, — тиоэфирамъ, вполне совпадаетъ съ слѣдующей градаціей въ основности этихъ соединеній, установленной Ваеуег'омъ и Villiger'омъ²⁾:

$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
Сильное
основаніе.

$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
Слабое
основаніе.

$\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
Нейтральное
соединеніе.

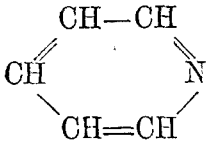
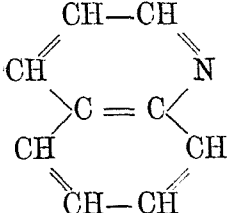
Во всякомъ случаѣ, на основаніи всего предыдущаго, ясно, что аналогія между кислородными и азотистыми органическими соединеніями, — въ отличіе отъ цѣлаго ряда другихъ аналогій, какъ напр., аналогія между азотистыми и углеродистыми соединеніями, которую пытался провести. напр., Vorländer³⁾, — есть нѣчто, дѣйствительно, реальное, поднимающееся до степени законности, обнимающей громадное количество фактовъ органической химіи, но аналогія, — на нашъ взглядъ, — еще не достаточно использованная.

¹⁾ Журн. Русск. Ф.-Хим. Общ. **39**, 1471 [1907].

²⁾ Berl. Ber. **34**, 2683.

³⁾ Lieb. Ann. **345**, 251.

Въ заключеніе укажемъ, какіе выводы изъ этого принципа аналогіи должны быть сдѣланы для классификаціи азотистыхъ органическихъ соединеній и ихъ болѣе раціональной и дифференцированной терминологіи, въ смыслѣ соответствія ея съ установленной терминологіей кислородныхъ органическихъ соединеній:

Формулы соединеній:	Приятныя названія:	Названія по аналогіи:
1. $R.NH_2$ и $R_2.NH$	Амины перв. и втор.	Азотистые спирты.
2. R_3N	Амины третичныя	Азотистые пр. эфиры.
3. $R.CN$	Основанія Шиффа	
	Пиридинъ	} Азотистые альдегиды.
	Хинолинъ	
4. $R_2C : NR$	Анилы	Азотистые кетоны.
5. $R.CO.NH_2$	Амиды	} Азотистые кислоты.
$R.C(:NH).OH$	Иминокислоты	
$R.C(:NH).NH_2$	Амидины	
6. $R.CO.NR_2$	Замѣщ. амиды	} Азотистые сл. эфиры.
$R.C(:NR).OR$	Иминоэфиры	
$R.C(:NR).NR_2$	Замѣщ. амиды	
7. $(R.CO)_2NR$	Имиды	Азотистые ангидриды.
8. $C(:NR).(NR_2)_2$	Гуанидины	Азотистые углекислые эфиры, и т. д.

Изъ этой таблицы можно видѣть, что третичныя амины, которыми мы воспользовались для вышеописанныхъ опытовъ, занимаютъ среди азотистыхъ органическихъ соединеній или вообще «аминовъ», дѣйствительно, такое-же мѣсто, какое среди кислородныхъ соединеній или, по терминологіи Кегманна — «оксидовъ» принадлежитъ простымъ эфирамъ.

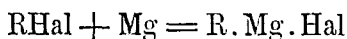
Среди органических соединений азота, какъ элемента трехатомнаго, конечно, имѣется большее разнообразіе формъ, чѣмъ между соединеніями двухатомнаго кислорода, и поэтому — въ то время какъ для всѣхъ кислородныхъ соединеній можно найти соотвѣтствующія азотистыя соединенія, обратно—не для всѣхъ азотистыхъ соединеній найдутся совершенно соотвѣтствующіе кислородные аналоги, но это, конечно, нисколько не нарушаетъ той стройной аналогіи, которая была указана выше въ реакціяхъ между тѣми и другими соединеніями.

Не останавливаясь больше на этой аналогіи, которой мнѣ не разъ еще придется касаться въ дальнѣйшемъ изложеніи, хотя уже больше съ точки зрѣнія дополнительныхъ атомностей кислорода и азота, я замѣчу, что мысль объ этой аналогіи, представляющая и самостоятельный интересъ, имѣла громадное значеніе для моихъ экспериментальныхъ изслѣдованій.

ГЛАВА III.

Теорія реакціи Grignard'a и новый методъ получения магній-органическихъ соединений.

Реакція Гриньяра, т. е. реакція между галоидными органическими соединениями и магниемъ въ средѣ абсолютнаго эфира, примѣняемая нынѣ при полученіи разнообразѣйшихъ соединений органической химіи, выражается обыкновенно простымъ уравненіемъ слѣдующаго вида:

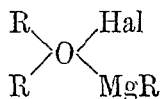


Но то обстоятельство, что реакція эта — въ большинствѣ случаевъ очень легко идущая въ средѣ эфира — не идетъ при обыкновенныхъ условіяхъ во многихъ другихъ обычныхъ растворителяхъ, какъ-то: въ бензолѣ, въ бензинѣ, въ петролейномъ эфирѣ, указываетъ на то, что эфиръ при этой реакціи — не простой растворитель, а вещество, принимающее активное участие въ реакціи. Такимъ образомъ, написанное нами уравненіе есть лишь схематическое выраженіе исходныхъ и конечныхъ продуктовъ, дѣйствительный-же механизмъ реакціи Гриньяра, надо полагать, гораздо сложнѣе. Еще Grignard въ своей диссертациі 1) въ 1901 г., а затѣмъ въ томъ-же году подробнѣ Blaise 2) указываютъ, что въ результатѣ данной реакціи получаютъ собственно не R.Mg.Hal.-соединенія, а RМgHal.R₂O, т. е. какъ бы молекулы вышеупомянутыхъ галоидныхъ магній-органическихъ

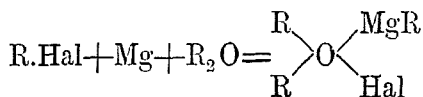
1) „Thèses sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes et leur applications à des synthèses“ (Univ. de Lyon) 1901 г.

2) Compt. Rend. 132, 839.

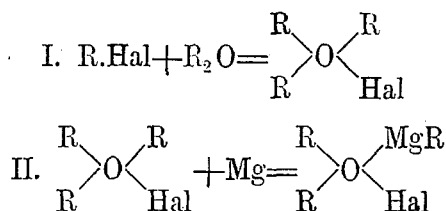
соединеній съ кристаллизационнымъ эфиромъ, который является такой прочной составной частью этихъ соединеній, что можетъ быть удаленъ изъ нихъ лишь съ большимъ трудомъ и не иначе, какъ съ разрушеніемъ собственно магниій-органическихъ соединеній. Все это дало основаніе Ваеуегу и Villigerу¹⁾ подвести эти соединенія подъ типъ оксоніевыхъ соединеній и дать имъ строеніе вида:



Принимая такой составъ и такое строеніе для Гриньяровскихъ соединеній, реакцію Гриньяра мы должны выразить болѣе сложнымъ уравненіемъ, а именно:



Роль же эфира, мнѣ думается, сводится здѣсь къ распатыванію связи, существующей въ галоидныхъ соединеніяхъ между галоидомъ и радикаломъ, такъ что весь ходъ этой реакціи, по моему мнѣнію, можно выразить слѣдующими двумя уравненіями:

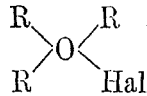


Что простые эфиры могутъ диссоціирующимъ образомъ вліять на неорганическія галоидныя соединенія типа X.Hal и давать въ результатъ новыя комплексныя съ этими соединеніями молекулы, доказываютъ, во-первыхъ, работы И. А. Булова²⁾ надъ электропроводностью этихъ соединеній въ эфирѣ, а во вторыхъ—

¹⁾ Berl. Ber. 35, 1201.

²⁾ Zeit. phys. Ch. 1889, 429.

работы Friedel'я ¹⁾ и въ послѣднее время Archibald'a и McIntosch'a ²⁾ и др. надъ полученіемъ сложныхъ соединеній этого рода. Эти изслѣдованія дѣлають до нѣкоторой степени вѣроятнымъ и допущеніе соединеній типа:



а разъ это такъ, то роль эфира, казалось-бы, получаетъ при этой реакціи вполне опредѣленное разъясненіе.

Однако предположивши далѣе, что эфиръ, можетъ быть, необходимъ здѣсь только для первой стадіи реакціи, какъ «диссоціаторъ», а попробоваль произвести эту реакцію въ средѣ индифферентнаго растворителя, а именно бензола, для чего брался чистый бензолъ, употребляемый въ криоскопѣ, въ присутствіи минимальнаго количества эфира. При нѣкоторомъ подогрѣваніи реакція, дѣйствительно, пошла, что можно было замѣтить по образованію бѣлыхъ хлопьевъ. Но такъ какъ этиловый эфиръ при этомъ выкипалъ, то я въ послѣдующихъ опытахъ или совершалъ эту реакцію въ автоклавѣ, или вмѣстѣ съ этиловымъ эфиромъ бралъ анизоль. На этихъ опытахъ мнѣ удалось констатировать, что въ присутствіи даже слѣдовъ эфира реакція образованія магній-органическихъ соединеній въ бензолѣ, хотя и медленно (колбочки съ веществомъ у меня стояли сутки и даже по двое сутокъ), но все-таки идетъ. При этомъ соединенія эти выпадаютъ въ видѣ бѣлыхъ массъ безъ кристаллизаціоннаго эфира, но со всѣми свойствами обыкновенныхъ магній-органическихъ соединеній, и, что особенно важно, въ количествѣ не пропорціонально большому относительно взятаго эфира. Данные опыты дали мнѣ основаніе заключить, что эфиръ въ реакціи Гриньяра играетъ роль катализатора.

Съ этимъ какъ-будто не согласовались указанія J. Grühl'я и G. van-Oordt'a ³⁾, а также и S. Malmgren'a ⁴⁾ на то, что

¹⁾ Bull. Soc. Chim. [2], 24, 166, 241.

²⁾ Proc. Chem. Soc. 20, 139; Journ. Chem. Soc. 85, 919.

³⁾ Berl. Ber. 36, 668, 4272; 37, 746.

⁴⁾ Berl. Ber. 36, 2608.

реакція образованія магній-органіческихъ соединеній идетъ въ ароматическихъ углеводородахъ даже и безъ эфира. Это побудило меня еще ближе изслѣдовать данный вопросъ. Для уясненія фактовъ только-что названныхъ изслѣдователей можно было сдѣлать три—казавшіяся, на мой взглядъ, возможными—предположенія, а именно: во-первыхъ, не было ли въ углеводородахъ упомянутыхъ авторовъ тиофена, который можно было-бы разсматривать здѣсь такимъ-же катализаторомъ, какъ и простой эфиръ, вслѣдствіе, такъ сказать, эфиробразнаго строенія его молекулы; во-вторыхъ—не обуславливалась-ли эта реакція специфическими свойствами тѣхъ веществъ, съ которыми манипулировали данные авторы, а именно—бромкамфоры и бромформилкамфоры, и въ-третьихъ—не сыграла ли здѣсь рѣшающее значеніе температура, ибо *Grühl* подчеркиваетъ, что данная реакція шла у него въ «кипящемъ» ксилолѣ.

Эти соображенія заставили меня поставить цѣлый рядъ опытовъ. Вначалѣ, путемъ кипяченія раствора галондныхъ соединеній въ чистомъ бензолѣ, полученномъ изъ анилина и свободномъ отъ тиофена и влаги, съ магніемъ въ теченіе 48 час. на водяной банѣ, я убѣдился въ томъ, что реакція образованія магній-органіческихъ соединеній безъ всякаго катализатора въ данныхъ условіяхъ не идетъ; затѣмъ я прибавилъ къ бензольному раствору тиофена и снова подвергъ вещество нагрѣванію въ теченіе такого же промежутка времени. Оказалось, что тиофенъ, а также и жирные сульфиды, даже въ большихъ количествахъ, не оказываютъ никакого каталитическаго вліянія на реакцію между галондными соединеніями и магніемъ. Это было нѣсколько неожиданно, тѣмъ болѣе, что на склонность атома сѣры къ образованію соединеній подобныхъ соединеніямъ оксоніеваго типа есть указанія *Kern's* ¹⁾, *Werner's* ²⁾ и *Edinger's* ³⁾, которыми были получены азтіоніевыя и карботіоніевыя соединенія. Что касается второго предположенія,—относительно особенностей бромкамфоры и бромформилкамфоры, то опыты съ цѣлымъ рядомъ іодуровъ, а именно: C_2H_5J , C_3H_7J , C_4H_9J и $C_5H_{11}J$ въ кипящемъ ксилолѣ убѣдили меня, что образованіе магній-органіческихъ соединеній

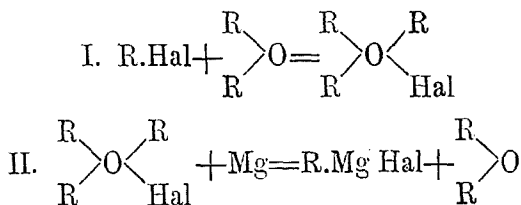
¹⁾ Berl. Ber. **34**, 3293; Lieb. Ann. 1902, 34.

²⁾ Berl. Ber. **34**, 3300.

³⁾ Berl. Ber. **33**, 3769; **35**, 96.

въ этихъ условіяхъ безъ всякаго катализатора является, повиди-
мому, общей реакціей для всѣхъ галоидныхъ соединений, или,
по крайней мѣрѣ,—для іодуровъ и бромуровъ. Реакція эта идетъ
и въ бензолѣ, но только не иначе, какъ при очень сильномъ
перегрѣваніи, напр., на песчаной банѣ. Наконецъ, осталось
третье предположеніе,—относительно температуры, и во влияніи
этого фактора, какъ оказалось, и заключалась причина, обуслав-
ливающая образованіе магній-органическихъ соединений въ опы-
тахъ Brühl'я, Oordt'a и Malmgren'a. Опыты, для кото-
рыхъ брались іодистые изобутиль и изоамиль, показали, что при
температурѣ, соотвѣтствующей приблизительно кипѣнію ксилола,
галоидныя органическія соединенія дѣйствуютъ на магній съ обра-
зованіемъ довольно значительнаго количества магній-органиче-
скихъ соединений безъ всякаго растворителя и катализатора.

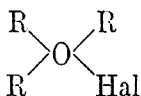
Полученные результаты еще болѣе подтверждаютъ то поло-
женіе, что реакція Гриньяра—типично-каталитическая. Она идетъ
сама по себѣ, какъ показываютъ вышеописанные опыты, лишь
при высокой температурѣ, въ присутствіи-же простого эфира
она можетъ быть осуществлена и при низкихъ температурахъ,
въ чемъ заключается то преимущество, что реакція въ этихъ
условіяхъ протекаетъ глаже и съ образованіемъ бѣльшаго коли-
чества полезныхъ магній-органическихъ соединений. Сущность
всего полученнаго заставляетъ реформировать вышеприведенныя
уравненія—хотя, замѣчу, до нѣкоторой степени условно—въ слѣ-
дующемъ смыслѣ:



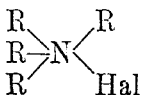
Въ предыдущей главѣ, въ которой была развита мысль объ
аналогіи между кислородными и азотистыми органическими сое-
диненіями, я показалъ, что эфиръ въ реакціи Гриньяра можетъ
быть замѣщенъ безъ всякаго ущерба для цѣли третичнымъ ами-
номъ. Впослѣдствіи справедливость этого тезиса была подтверж-

дена работой F. и L. Sachs¹⁾ изъ Химическаго института Бер- F. S. L.
линскаго университета. Естественно, что, получивши изъ экспе-
риментовъ вышеизложенныя данныя, я обратился къ изученію
полученія магній-органическихъ соединеній въ присутствіи не-
большихъ количествъ третичныхъ аминовъ, и это привело меня
къ столь поразительнымъ результатамъ, что я рѣшился говорить
объ этомъ, какъ о новомъ методѣ полученія магній-органическихъ
соединеній.

Если при эфирѣ соединенія типа:



еще подлежатъ сомнѣнію, то при третичныхъ аминахъ, внѣ вся-
каго сомнѣнія, образуются соединенія аналогичнаго типа:

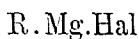


Такимъ образомъ, въ аминахъ вполне ясно выражена эта спо-
собность азотнаго атома дѣйствовать диссоціирующимъ образомъ
на галоидныя соединенія. Если реагировать на магній галоид-
ными соединеніями въ средѣ чистыхъ третичныхъ аминовъ, то,
какъ я уже сообщалъ, образуются магній-органическія соединенія
аммоніеваго типа, которыя съ избыткомъ амина даютъ комплекс-
ныя соединенія, аналогичныя эфиратамъ, изъ которыхъ, какъ
оказалось, одни—жидкія, другія—кристаллическія.

Поставленные мною опыты съ цѣлымъ рядомъ іодуровъ вы-
яснили, что эта реакція идетъ во всякихъ инертныхъ раствори-
теляхъ, какъ-то; въ бензолѣ, тулуолѣ, ксилолѣ, въ жирномъ угле-
водородѣ—гексанѣ, въ петролейномъ эфирѣ, въ бензинѣ, въ тер-
пенныхъ углеводородахъ и т. д., если къ раствору іодюра въ
этихъ растворителяхъ съ магніемъ прибавить всего лишь нѣ-
сколько капель третичнаго амина. Образующіяся при этомъ маг-

¹⁾ Berl. Ber. 37, 3089, [1904].

ній-органическія соединенія выпадають въ видѣ бѣлыхъ хлопьевъ, составъ которыхъ отвѣчаетъ формулѣ:



Въ различныхъ случаяхъ реакція начинается различно, иногда безъ всякаго подогреванія, иногда при нагреваніи до 30° — 40° , а иногда и выше, въ зависимости отъ растворителя, отъ концентрации іодюра и отъ катализатора-аминна. Разъ начавшись, реакція идетъ съ сильнымъ разогреваніемъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ превышающемъ 80° , и съ необыкновеннымъ упорствомъ, несмотря на выпаденіе осадка, доходить до конца, при чемъ магній-органическія соединенія образуются иногда прямо въ количественныхъ выходахъ. Дѣйствіе третичныхъ аминовъ значительно энергичнѣе дѣйствія простыхъ эфировъ и реакція часто протекаетъ гораздо быстрѣе, чѣмъ въ методѣ Гриньяра. О количественной же сторонѣ реакціи могутъ дать представленіе слѣдующіе два опыта:

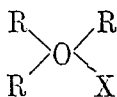
1) При дѣйствіи бензойнаго альдегида въ количествѣ $\frac{1}{5}$ грам-мол. на магній-органическое соединеніе, полученное изъ $\frac{1}{5}$ грам-мол. іодистаго этила и магнія въ бензолѣ въ присутствіи $\frac{1}{100}$ гр.-мол. диметиланилина при сильномъ разогреваніи, было получено этилфенилкарбинола $(C_2H_5)(C_6H_5)CH.OH$, кипящаго 106° — 108° при 18 мм., ровно 82%. У Grignard'a при тѣхъ же исходныхъ продуктахъ указанъ выходъ этого алкоголя въ 78%. Относя этотъ небольшой избытокъ въ выходѣ къ простой случайности, изъ этихъ цифръ можно видѣть, что методъ полученія магній-органическихъ соединеній при помощи третичныхъ аминовъ въ этомъ случаѣ нисколько не уступаетъ методу Гриньяра.

2) При дѣйствіи бензойнаго альдегида въ количествѣ точно также $\frac{1}{5}$ гр.-мол. на магній-органическое соединеніе, полученное изъ $\frac{1}{5}$ гр. мол. іодбензола и магнія въ бензолѣ въ присутствіи также $\frac{1}{100}$ гр.-мол. диметиланилина, при сильномъ саморазогреваніи было получено дифенилкарбинола $(C_6H_5)_2.CH.OH$, кипящаго 189° — 191° при 20 мм. и плавящагося при 67° , послѣ перегонки въ вакуумъ ровно 63%. Къ сожалѣнію этой операціи я не нашелъ въ мемуарахъ Grignard'a, вслѣдствіе чего лишень возможности сравнить эти методы въ данномъ случаѣ.

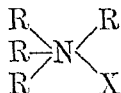
Ставя описанные опыты, я имѣлъ въ виду лишь теоретическій интересъ данныхъ изслѣдованій, но полученные результаты показываютъ, что этотъ методъ, кромѣ того, можетъ имѣть, несомнѣнно, и практическое значеніе. Въ виду этого, какъ общій пріемъ, я могъ бы рекомендовать для воспроизведенія этой реакціи во всѣхъ случаяхъ слѣдующее: реакціонную смѣсь въ безводномъ бензолѣ нагрѣть на водяной банѣ до кипѣнія растворителя или вообще до начала реакціи, т. е. до появленія бѣлыхъ хлопьевъ; затѣмъ—отставить баню и дать реакціи, при взбалтываніи и охлажденіи, дойти до конца, о чемъ можно судить по прекращенію саморазогрѣванія, а также по исчезновенію магнія, послѣ чего, для окончанія реакціи, полезно подогрѣть вещество еще разъ. Кристалликъ іода часто можетъ замѣнить начальное нагрѣваніе и вызвать реакцію черезъ 20 — 30 мин. при температурѣ 30° и даже при обыкновенной температурѣ. Въ качествѣ катализатора изъ третичныхъ аминовъ я пользовался главнымъ образомъ диметиланилиномъ, но для болѣе совершеннаго успѣха работы, по моему мнѣнію, далеко не безразлично для различныхъ галогидныхъ соединеній, каковы будутъ радикалы, связанные съ атомомъ азота въ аминѣ.

Возможно предполагать, что въ тѣхъ случаяхъ, когда по методу Гриньяра получаютъ неудовлетворительные результаты, данный методъ, можетъ быть, оказать особенныя услуги, но для сужденія объ этомъ нужны многочисленныя наблюденія. Какъ при полученіи магній-органическихъ соединеній, такъ и при дѣйствіи на нихъ способныхъ реагировать съ ними соединеній этотъ методъ позволяетъ работать при болѣе высокой температурѣ, что во многихъ случаяхъ, надо полагать, можетъ оказаться весьма полезнымъ. Наконецъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ,—по моему мнѣнію,—можетъ быть, будетъ имѣть значеніе уже сама по себѣ замѣна эфира бензоломъ.

По поводу приведенной выше теоретической интерпретаціи реакціи Гриньяра и допущенныхъ при этомъ промежуточныхъ соединеній типа:



аналогичныхъ солимъ четырехзамѣщенного аммоніа:



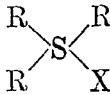
гдѣ X—кислотный остатокъ, слѣдуетъ замѣтить, что уже довольно давно общимъ ходомъ химическихъ изслѣдованій была выдвинута съ этой точки зрѣнія мысль объ аналогіи между кислородными и азотистыми органическими соединеніями, но лишь сравнительно очень недавно она приобрѣла тѣ осязательныя формы, въ которыхъ она представляется въ настоящее время. Успѣху этой идеи главнымъ образомъ способствовало дѣятельное изученіе со стороны цѣлаго ряда изслѣдователей тѣхъ кислородныхъ соединеній, которыя по способу образованія, по составу и по своимъ свойствамъ соотвѣтствуютъ аммоніевымъ соединеніямъ и которыя съ 1899 г., а именно—со времени работъ Collie и Tickle¹⁾, получили названіе—«оксоніевыхъ соединеній». Но и въ настоящее время еще такъ новы эти представленія, что несмотря на то, что аммоніевыя соединенія уже давно существуютъ какъ «атомистическія соединенія», оксоніевыя соединенія еще и теперь разсматриваются въ большинствѣ случаевъ, какъ «молекулярныя или комплексныя соединенія».

Въ предыдущей главѣ было показано, что мысль объ аналогіи между кислородными и азотистыми органическими соединеніями блестяще подтверждается на реакціяхъ дѣйствія магній-органическихъ соединеній на разнообразнѣйшія кислородныя и азотистыя соединенія; эта-же мысль привела насъ къ замѣнѣ эфира въ реакціи Гриньяра на третичный аминъ, въ результатъ чего, какъ было указано выше, нами былъ открытъ новый способъ полученія магній-органическихъ соединеній; на основаніи этой мысли теперь вполне естественно было, по нашему мнѣнію, допустить и возможность существованія, хотя-бы въ очень лабильной формѣ, комплексовъ галогидныхъ органическихъ соединеній

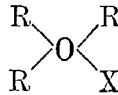
¹⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 710.

съ различными кислородными соединениями и, въ частности,—съ простыми эфирами.

Вѣроятность допущенія такихъ соединеній для кислорода; какъ аналога азота, могла быть основана и на томъ фактѣ, что для его гомолога—сѣры—соединенія такого типа уже давно извѣстны. Эти послѣднія соединенія вполне аналогичны выше-допущеннымъ оксоніевымъ соединеніямъ, что можно видѣть изъ сравненія схемы ихъ строения съ соотвѣтствующей схемой для оксоніевыхъ соединеній:



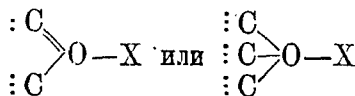
Тіоніевыя соединенія.



Оксоніевыя соединенія.

Эти тіоніевыя соединенія отличаются отъ соотвѣтствующихъ оксоніевыхъ соединеній только тѣмъ, что обладаютъ бѣльшей устойчивостью, не уступающей, повидимому, устойчивости аммоніевыхъ соединеній, вслѣдствіе чего они могутъ быть получены въ индивидуальномъ кристаллическомъ состояніи.

Но въ настоящее время въ работахъ F. Kerngmann'a и F. A. Duttelhöfer'a ¹⁾ имѣются указанія и на фактическую возможность получения такихъ, или близкихъ имъ, оксоніевыхъ соединеній. Еще раньше Kerngmann'омъ ²⁾ была отмѣчена вѣроятность существованія въ нѣкоторыхъ органическихъ соединеніяхъ той группировки атомовъ, которая вообще отвѣчаетъ третичнымъ оксоніевымъ основаніямъ, а въ частности—тому ихъ отдѣлу, въ которомъ кислородъ тремя своими валентностями предполагается связаннымъ съ углеродомъ, а четвертой валентностью—съ тѣмъ или другимъ кислотнымъ радикаломъ, въ смыслѣ слѣдующихъ схемъ:

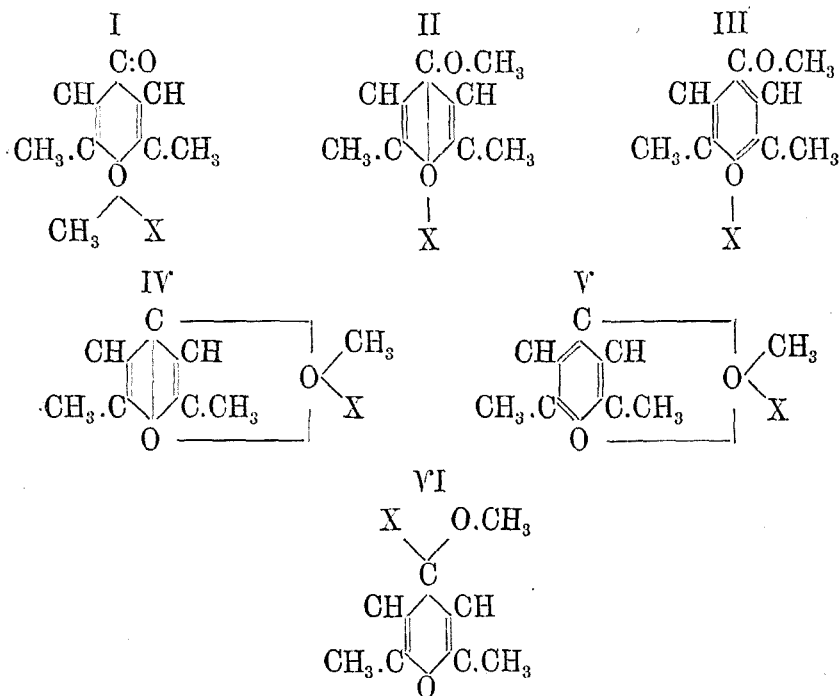


Наличность такой группировки атомовъ, однимъ изъ членовъ ко-

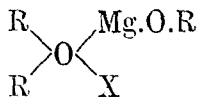
¹⁾ Berl. Ber. 39, 1299 [1906].

²⁾ Berl. Ber. 34, 4170 и 1623 [1901].

торой является четырехатомный кислородъ, К е h г м а n и видѣлъ прежде всего въ озоксоніевыхъ и азтiоніевыхъ, а затѣмъ также— въ карбоксоніевыхъ и карботiоніевыхъ соединеніяхъ. При дальнѣйшемъ развитіи работъ этого рода К е h г м а n у удалось получить подобныя-же соединенія изъ диметилпирона, съ одной стороны, и метилсульфата, метиліодида и метилхлорида, съ другой стороны. Этими послѣднимъ соединеніямъ, по мнѣнію К е h г м а n а, могутъ отвѣчать слѣдующія возможные формулы строения:



Въ результатѣ относительной оцѣнки этихъ формулъ, съ точки зрѣнія ихъ наибольшей вѣроятности, К е h г м а n пришелъ къ заключенію, что IV, V и VI изъ приведенныхъ формулъ весьма мало вѣроятны, II и III—хотя и не исключены, но возможность ихъ также весьма проблематична; остается I формула, и К е h г м а n останавливается на ней, какъ на наиболѣе вѣроятной. Если мы сравнимъ эту I изъ приведенныхъ формулъ съ той формулой, которую мы дали для промежуточныхъ продуктовъ реакціи Гриньяра, то замѣтимъ между ними, съ точ-



вѣроятность существованія вышеописанныхъ комплексныхъ соединеній для карбонильнаго кислорода диметилпирона ничуть не ниже соотвѣтствующей вѣроятности для его эфирнаго кислорода. Нѣкоторымъ подтвержденіемъ этого положенія могутъ служить данныя работъ В. А. Плотникова ¹⁾ надъ комплексными соединеніями диметилпирона съ трихлоруксусной кислотой, которому удалось получить такіе комплексы какъ съ одной, такъ и съ двумя молекулами кислоты на каждую молекулу диметилпирона.

Рѣшеніе этой альтернативы въ опытахъ Кергманна и Дуттенхёфера въ ту или другую сторону, впрочемъ, несколько не измѣнитъ положеніе вопроса, ибо окажутся-ли іодистые, хлористые и сѣрнокислые алкилы присоединенными къ карбонильному кислороду или къ эфирному кислороду—это вопросъ второстепенный на фонѣ болѣе широкаго вопроса вообще о способности кислороднаго атома давать комплексныя соединенія съ галогидными или другими кислотными соединеніями органическихъ радикаловъ.

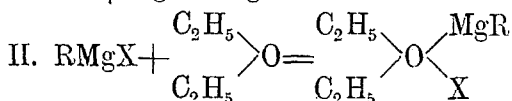
Изъ всего этого разсужденія ясно, что допущеніе, сдѣланное нами при нашемъ объясненіи реакціи Гриньяра, теоріи которой до нашихъ работъ совсѣмъ не существовало, не только мыслимо, но и вполне естественно.

Другое наше положеніе въ развитой выше теоріи реакціи Гриньяра, высказанное нами также въ 1904 г., — а именно, что взаимодѣйствіе между галогидными органическими соединеніями и магниемъ при повышенной температурѣ идетъ само-по-себѣ, безъ всякаго растворителя и катализатора,—нашло себѣ въ настоящее время широкую иллюстрацію въ недавно-опубликованныхъ работахъ англійскихъ химиковъ J. F. Spencer'a и E. M. Stokes ²⁾. Изъ упомянутыхъ нами выше опытовъ непосредственнаго дѣйствія іодистаго изобутила и іодистаго изоамила, бромкамфоры и бромформилкамфоры на магній ясно было, что такое взаимодѣйствіе

¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. **36**, 1088 [1904]; **37**, 318 [1905].

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. **93**, 68 [1908].

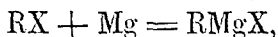
является общей реакціей для всѣхъ галоидныхъ органическихъ соединений или, по крайней мѣрѣ, для ихъ іодистыхъ и бромистыхъ представителей, и поэтому мы, высказавши это общее положеніе, не останавливались на относящихся къ нему частностяхъ. Spenser и Stokes занялись этимъ вопросомъ детальнѣе, особенно—въ примѣненіи къ ароматическому ряду, и ихъ изслѣдованіе, какъ и слѣдовало ожидать, принесло блестящее подтвержденіе для высказаннаго нами положенія. Эти изслѣдователи, при дѣйствіи различныхъ іодистыхъ, бромистыхъ и хлористыхъ ароматическихъ соединений при повышенной температурѣ на магній, безъ всякаго растворителя и катализатора, и послѣдующемъ разложеніи полученныхъ продуктовъ водой, получили: изъ іодбензола—45% бензола, изъ бромбензола—приблизительно столько-же бензола, изъ m-броманилина—90% анилина, изъ p-бромфенола—40—50% фенола, изъ α-бромнафталина—70—80% нафталина, изъ хлористыхъ соединений: бензилхлорида, o-хлорфенола, p-хлорфенола, α-хлорнафталина, p-хлортолуола и o-хлоранилина—въ подобныхъ же выходахъ соотвѣтствующія соединения, въ которыхъ уже не было болѣе хлора. При обработкѣ промежуточнаго продукта, приготовленнаго указаннымъ образомъ изъ іодбензола, твердой угольной кислотой, этими изслѣдователями, кромѣ того, была получена почти въ теоретическомъ количествѣ бензойная кислота. Изъ всѣхъ этихъ опытовъ Spenser и Stokes вывели заключеніе, что наше объясненіе реакціи Гриньяра въ двѣ стадіи:



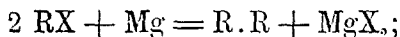
изъ которыхъ въ первую образуется индивидуальное магній-органическое соединеніе, которое уже затѣмъ, во вторую стадію, превращается въ оксоніевое соединеніе, вполне подтверждается ихъ опытами. Но для насъ эти изслѣдованія цѣнны собственно не столько въ смыслѣ выясненія общей теоріи реакціи Гриньяра, сколько въ смыслѣ подтвержденія или, вѣрнѣе, иллюстраціи правильности высказаннаго нами выше положенія о взаимодѣйствіи

галогидныхъ органическихъ соединеній съ магниемъ при повышенной температурѣ.

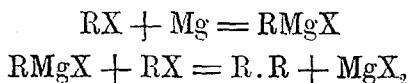
Не останавливаясь на выясненіи количественной стороны указанныхъ операцій съ различными галогидными органическими соединеніями, мы упомянемъ въ заключеніе, что при манипулированіи въ растворителяхъ въ присутствіи простыхъ эфировъ или третичныхъ аминовъ, совершающемся при болѣе низкой температурѣ, вообще имѣется больше шансовъ получить именно магній-органическія соединенія, по уравненію:



а не углеводороды, по реакціи Wurtz'a - Fittig'a:



наоборотъ, при повышенной температурѣ вторая реакція въ количественномъ отношеніи можетъ получить преобладаніе надъ первой. На этомъ основаніи мы склонны думать, что опыты S p e n c e r'a и S t o k e s главнымъ образомъ имѣютъ теоретическое значеніе, хотя, принимая во вниманіе выходы, указанные этими изслѣдователями, этому методу нельзя отказать и въ возможности его практическаго примѣненія при синтезахъ, въ тѣхъ случаяхъ, когда требуется отъ галогидныхъ соединеній, съ высокой точкой кипѣнія, перейти къ соотвѣтствующимъ безгалогиднымъ соединеніямъ той-же степени предѣльности. Реакція Wurtz'a - Fittig'a при повышенной температурѣ можетъ идти вслѣдъ за реакціей образованія смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній, ибо она находится съ послѣдней, надо полагать, въ тѣсной генетической связи, которую можно выразить схемами:

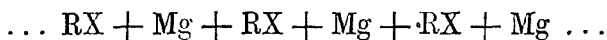


и весьма вѣроятно при этомъ, что равновѣсіе между этими реакціями является функціей температуры и времени дѣйствія.

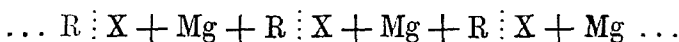
Позже—теорія разсматриваемаго нами процесса была предме-

томъ обсужденія А. Reuschler'a ¹⁾ и V. Gringard'a ²⁾. Становясь въ общемъ на нашу точку зрѣнія, т. е. признавая этотъ процессъ каталитическимъ, они, однако, предлагаютъ нѣсколько инныя представленія относительно деталей его механизма.

Исходя изъ того факта, что реакція Гриньяра обыкновенно начинается лишь въ нѣкоторыхъ пунктахъ магневаго слоя и отъ этихъ пунктовъ цѣпью постепенно распространяется дальше, а также принимая во вниманіе то обстоятельство, что нѣкоторыя вещества, напр., хлороформъ, будучи прилиты къ реакціонной смѣси, задерживаетъ или даже совсѣмъ останавливаетъ взаимодѣйствіе галоидныхъ соединений съ магниемъ, А. Reuschler высказалъ представленіе, что при этой реакціи между молекулами галоидныхъ органическихъ соединений и атомами магнія устанавливается цѣпь:



въ которой, подъ вліяніемъ эфира или третичнаго амина, какъ возбудителей, начинается перегруппировка, въ смыслѣ схемы:

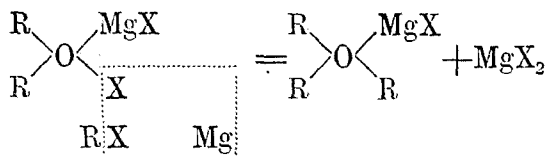


въ результатъ которой въ среднихъ членахъ этой цѣпи образуются смѣшанныя магній-органическія соединенія, а въ концахъ— въ случаѣ замыканія цѣпи въ самой себѣ—тѣ-же магній-органическія соединенія, въ случаѣ-же взаимодѣйствія одной цѣпи съ другой— соль магнія MgX_2 и углеводороды $R.R$ по реакціи Würtz'a - Fittig'a. Задерживающее вліяніе хлороформа при этой схемѣ объясняется тѣмъ, что молекулы его, становясь между указанными членами цѣпи, какъ бы обрываютъ цѣпь, вслѣдствіе чего прекращается легкій доступъ галоидныхъ соединений къ атомамъ магнія. Далѣе Reuschler допускаетъ также, хотя въ чрезвычайно неясной формѣ, что при этомъ промежуточно могутъ образовываться и полныя магній-органическія соединенія, типа $R.Mg.R$, и что, за неизвѣстностью дѣйствительной промежуточ-

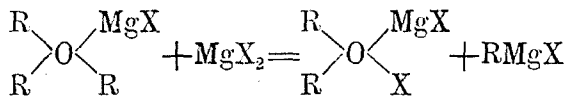
¹⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 35, 803.

²⁾ Bull. Soc. Chim. [4] 1, 256.

ной каталитической субстанціи, можетъ быть именно въ образованіи этихъ соединеній и лежитъ разрѣшеніе данной проблемы. Grignard. Наоборотъ, V. Grignard полагаетъ, что реакція образования смѣшанныхъ магниій - органическихъ соединеній всегда предшествуетъ реакція Würtz'a-Fittig'a, при которой на ряду съ углеводородами образуется соль магниія; эта соль тотчасъ-же соединяется съ эфиромъ или третичнымъ аминомъ въ комплексъ, который уже далѣе реагируетъ съ галоидными органическими соединеніями и магниемъ по схемѣ:



Но, во-первыхъ, по этой схемѣ предполагается, что эфиръ или третичный аминъ все время потребляется образующимися магниій-органическими соединеніями, что не соотвѣтствуетъ тому факту, что эта реакція протекаетъ нацѣло даже въ присутствіи самыхъ минимальныхъ количествъ третичнаго амина, не превосходящихъ $\frac{1}{100}$ того количества, которое требуется по этой схемѣ. Слѣдовательно, чтобы сдѣлать приемлею эту схему, необходимо, въ дополненіе къ ней, допустить вторую фазу, въ смыслѣ слѣдующаго уравненія:



Во-вторыхъ, все-таки, положенное въ основаніе этого объясненія допущеніе, что эта реакція состоитъ изъ дѣйствія галоидныхъ органическихъ соединеній на соль магниія, при чемъ отъ магниія отнимается галоидъ, чтобы соединиться съ другимъ атомомъ магниія же и дать опять такую же соль, по моему мнѣнію, малъ вѣроятно, ибо, съ одной стороны, извѣстно, что къ кислородному атому оксоніеваго соединенія, обладающему основнымъ характеромъ, кислотный остатокъ долженъ присоединяться гораздо энергичнѣе, чѣмъ органической радикаль, а съ другой стороны — не понятно, почему галоидъ будетъ отрываться отъ галоиднаго орга

ническаго соединенія, разъ онъ легче отрывается, какъ предполагается по приведенной схемѣ, отъ оксоніеваго соединенія. Такимъ образомъ, при схемѣ Grignard'a трудно указать побудительныя причины, которыя-бы вели къ образованію смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній.

Мы привели мнѣнія Reuchler'a и Grignard'a, впрочемъ, не съ тѣмъ, чтобы подвергать ихъ критикѣ, ибо всѣ представленія въ области деталей даннаго процесса не выходятъ за предѣлы предположеній, а только съ тѣмъ, чтобы показать, что и эти авторы приписываютъ эфиру или третичному амину при этомъ процессѣ каталитическое значеніе. Динамика этого процесса можетъ быть очень сложна, но въ основу всѣхъ возможныхъ теоретическихъ построеній относительно хода этого процесса должно быть положено, какъ на это указываютъ и упомянутые авторы, то представленіе, которое было высказано нами въ 1904 г. относительно роли эфировъ и третичныхъ аминовъ при этомъ процессѣ.

Такимъ образомъ, главныя положенія высказанной нами теоріи, послужившія намъ основаніемъ для выработки описаннаго выше новаго метода полученія магній-органическихъ соединеній, въ то же время находятъ подтвержденіе и въ работахъ другихъ авторовъ.

ГЛАВА IV.

Индивидуальныя магній-органическія соединенія, ихъ полученіе и свойства.

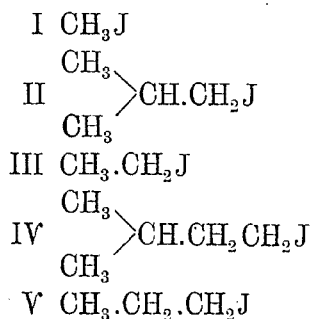
Въ предыдущей главѣ былъ въ общихъ чертахъ описанъ новый методъ полученія магній-органическихъ соединеній, основанный на каталитическомъ воздѣйствіи третичныхъ аминовъ и приведшій къ полученію индивидуальных магній-органическихъ соединеній. Въ данной главѣ мы опишемъ примѣненіе этого метода для отдѣльныхъ случаевъ и укажемъ на физическія свойства и нѣкоторыя характерныя химическія отношенія индивидуальных магній-органическихъ соединеній, отличающія ихъ въ функціональномъ отношеніи отъ ихъ эфирныхъ комплексовъ.

Въ первой половинѣ этой главы мы рассмотримъ вліяніе на реакцію образованія индивидуальных магній-органическихъ соединеній, во-первыхъ,—галоидныхъ соединеній, какъ со стороны входящаго въ ихъ составъ галоида, такъ и со стороны ихъ строенія, во-вторыхъ,—вліяніе катализаторовъ, каковыми являются третичные амины, и наконецъ—вліяніе растворителей или среды, въ которой происходитъ взаимодействіе. Во второй-же половинѣ главы опишемъ свойства индивидуальных магній-органическихъ соединеній.

Изъ всѣхъ галоидныхъ органическихъ соединеній наиболѣе энергично дѣйствуютъ на магній въ присутствіи третичныхъ аминовъ, какъ и при методѣ Гриньяра,—іодистыя соединенія; бромистыя соединенія дѣйствуютъ слабѣе, хлористыя—еще слабѣе. Но въ частности и іодистыя соединенія реагируютъ не всѣ одинаково. По энергичности и быстротѣ ихъ дѣйствія, послѣднія могутъ быть расположены, по моимъ наблюденіямъ, въ известномъ порядкѣ и при этомъ—въ порядкѣ, нѣсколько для нихъ

необычномъ. Такъ, метиліодидъ, при начальномъ разбавленіи 0,1 гр.-мол. іодида на 0,4 гр.-мол. бензола, реагируетъ съ магніемъ довольно трудно, даже въ присутствіи 20-ти капель диметиланилина, и, несмотря на пятичасовое нагрѣваніе, реакція съ нимъ не доходить до конца. Изобутиліодидъ въ тѣхъ же условіяхъ реагируетъ энергичнѣе и при нагрѣваніи въ теченіе трехъ часовъ даетъ уже хорошіе выходы. Этиліодидъ реагируетъ въ тѣхъ же условіяхъ въ присутствіи всего 10-ти капель диметиланилина уже при обыкновенной температурѣ, а при нагрѣваніи въ теченіе часа даетъ выходы въ 80—90%. Изоамиліодидъ въ присутствіи 10-ти капель диметиланилина реагируетъ съ магніемъ очень энергично безъ всякаго подогрѣванія и съ почти количественными выходами. Наконецъ, пропиліодидъ въ присутствіи всего 5-ти капель амина реагируетъ такъ бурно, что вещество не только не приходится подогрѣвать, а даже — необходимо сосудъ съ нимъ охлаждать холодной водой; иначе, бензолъ выкипаетъ и вещество выбрасывается изъ колбы; въ этомъ случаѣ реакція — конечно, при томъ же количествѣ іодюра и бензола, какъ и въ предыдущихъ опытахъ — протекаетъ въ полчаса и быстрѣе.

Такимъ образомъ, изслѣдованные мною пять простѣйшихъ жирныхъ іодуровъ, по энергичности ихъ дѣйствія на магній въ присутствіи диметиланилина, могутъ быть расположены въ слѣдующей градаціи:



Сопоставляя эти данныя съ данными L ö h r'a ¹⁾, приведен-

¹⁾ Lieb. Ann. 261, 48.

ными въ главѣ I, устанавливающими между іодистымъ метиломъ, іодистымъ этиломъ и іодистымъ пропиломъ какъ разъ ту же самую градацію, можно видѣть, что присутствіе третичнаго амина, распатывая связь въ іодурахъ между іодомъ и радикалами и тѣмъ самымъ повышая ихъ реакціонную способность, болѣе или менѣе пропорціонально понижаетъ температуру, необходимую для начала этой реакціи.

Изъ ароматическихъ іодистыхъ соединеній былъ изслѣдованъ въ указанномъ отношеніи іодбензолъ. Оказалось, что онъ въ тѣхъ же условіяхъ реагируетъ гораздо труднѣе жирныхъ іодуровъ и реакцію съ нимъ почти невозможно довести до конца.

Бромистые дериваты углеводовъ, изъ которыхъ въ жирномъ ряду были испытаны бромистый этилъ и бромистый изоамплъ, реагируютъ несравненно хуже. Реакція съ ними въ присутствіи диметиланилина, даже при довольно продолжительномъ нагрѣваніи, почти не идетъ; при перемѣнѣ катализатора—диметиланилина—на трипропиламинъ, реакція идетъ лучше, но все-таки протекаетъ очень медленно; она усиливается при прибавленіи кристаллика іода, но, даже и при продолжительномъ нагрѣваніи, все таки не доходитъ до конца. Еще болѣе трудно реакція идетъ при ароматическихъ бромидлахъ, изъ которыхъ былъ изслѣдованъ бромбензолъ.

Наконецъ, хлористыя соединенія, изъ которыхъ были испытаны изобутилхлоридъ и изоамилхлоридъ, реагируютъ въ этихъ условіяхъ лишь въ самой слабой степени и не иначе, какъ по прибавленіи кристаллика іода.

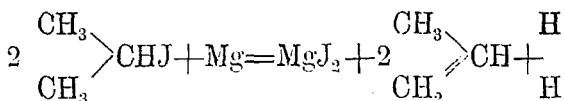
На выходы магній-органическихъ соединеній въ предѣлахъ одного и того же, напр., жирнаго ряда и одной и той же группы галоидныхъ соединеній, напр., іодуровъ, оказываетъ громадное вліяніе положеніе галоида въ углеродистой цѣпи галоиднаго органическаго соединенія. Лучше другихъ реагируютъ въ этомъ отношеніи первичные іодуры; вторичные-же іодуры, несмотря на ихъ энергичное дѣйствіе, даютъ все-таки гораздо болѣе худшіе выходы магній-органическихъ соединеній, чѣмъ первичные іодуры. Особенно подробно съ этой точки зрѣнія мною былъ изслѣдованъ іодистый изопропилъ. Въ то время какъ при іодистомъ пропилѣ получаются, можно сказать, количественные выходы, при іоди-

стомъ изопропилъ, какъ по моему методу, такъ и по методу Гриньяра, несмотря на энергичное взаимодействіе съ металлическимъ магниемъ, наблюдаются сравнительно гораздо менѣе удовлетворительные выходы магниій-органическихъ соединений. Это обстоятельство заставило меня подробнѣе остановиться на вторичныхъ іодюрахъ — и, прежде всего, конечно, на простѣйшемъ изъ нихъ—іодистомъ изопропилъ, въ результатъ чего получилось цѣлое самостоятельное изслѣдованіе, данныя котораго я привожу ниже.

Не только іодистый пропильт, но, какъ было указано выше, и другіе первичные іодюры, при дѣйствіи на магниій, даютъ магниій-органическія соединенія въ очень хорошихъ выходахъ, близкихъ къ теоретическимъ. Лишь очень небольшой процентъ ихъ идетъ при этомъ развѣ только на реакцію Würtz'a-Fittig'a. Въ диссертациі Grignard'a есть работы и съ вторичными іодюрами и, между прочимъ, и съ тѣмъ іодюромъ, съ которымъ произведено и все изслѣдованіе, а именно—съ іодистымъ изопропиломъ. Въ относящемся къ этому мѣстѣ я, однако, не нашелъ того, что дало мнѣ мое изслѣдованіе, точно также я не нашелъ этихъ данныхъ и въ главѣ «о побочныхъ реакціяхъ» диссертациі Grignard'a, равно какъ и въ работахъ другихъ авторовъ, занимавшихся этой реакціей. Наоборотъ, я встрѣтилъ у Grignard'a даже нѣкоторое указаніе, при опытѣ съ вторичнымъ гексиліодидомъ, на то, что, по его мнѣнію, при дѣйствіи вторичныхъ іодюровъ на магниій, помимо реакціи образованія магниій-органическихъ соединений, идетъ только реакція Würtz'a-Fittig'a, на которую тратится, по его указанію, около 50% іодюровъ. Моимъ изслѣдованіемъ это мнѣніе подвергается нѣкоторому сомнѣнію; впрочемъ, выясненіемъ реакціи съ вторичнымъ гексиліодидомъ я подробно не занимался, и заключаю о ней лишь по тѣмъ даннымъ, которыя мною получены при подробномъ изученіи реакціи съ іодистымъ изопропиломъ.

Въ то время, какъ при дѣйствіи первичныхъ іодюровъ, взятыхъ въ эквимолекулярныхъ количествахъ, почти весь магниій превращается въ магниій-органическое соединеніе, при первой-же работѣ съ іодистымъ изопропиломъ по методу Гриньяра я былъ удивленъ тѣмъ, что для полного растворенія взятаго количества

магнія мѣ пришлось взять іодюра болѣе, чѣмъ дважды-эквиво-
лекулярное количество. При этомъ наблюдалось обильное выдѣ-
леніе газа, который, при пропусканіи черезъ бромную воду съ
бромомъ, обезцвѣчивалъ послѣдній. Полученный при этомъ бро-
мюръ, послѣ обработки щелочью и сушенія хлористымъ кальці-
емъ, весь цѣликомъ перегонялся при 141°—142° при 764 мм. да-
вленія. Не было никакого сомнѣнія въ томъ, что это былъ ди-
бромпропанъ формулы $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$. Слѣдовательно, при
дѣйствіи іодистаго изопропила на магній шла реакція отщепленія,
которую можно было изобразить, въ первомъ приближеніи, урав-
неніемъ:



Для болѣе детальнаго изученія этой реакціи мною были по-
ставлены три опыта. Такъ какъ желательно было при этомъ по-
лучить количественное представленіе объ этой реакціи, то она
производилась во всѣхъ трехъ опытахъ въ возможно однород-
ныхъ условіяхъ: путемъ опускавія прибора, въ которомъ велась
реакція, въ баню съ холодной водой или путемъ обратнаго вы-
ниманія его изъ бани скорость теченія реакціи регулировалась
такимъ образомъ, чтобы поверхность эфира въ приборѣ въ те-
ченіе всей операціи была покрыта слабымъ, но тѣмъ не менѣе—
сплошнымъ слоемъ пузырьковъ.

І о п ы т ь. Для этого опыта іодистый изопропилъ и магній
были взяты вначалѣ въ эквиволекулярныхъ количествахъ, а
именно: на 12 гр. іодюра—1,7 гр. металлическаго магнія въ по-
рошкѣ, и помѣщены въ полу-литровую колбочку съ абсолютнымъ
эфиромъ.

Реакція велась, какъ было указано выше, медленнымъ тем-
помъ, и когда она окончилась, то оказалось, что около половины
всего количества магнія осталось не вошедшей въ реакцію. Тогда
мною было прибавлено еще 12 гр. іодюра; реакція опять пошла,
но по окончаніи ея все-таки осталось небольшое количество маг-
нія, для полнаго растворенія котораго пришлось прибавить еще
4 гр. іодюра. Такимъ образомъ, оказалось, что для введенія 1,7

гр. магнія въ реакцію съ іодистымъ изопропиломъ требуется 28 гр. послѣдняго. Выдѣлявшійся при этомъ газъ шель черезъ обратно-поставленный холодильникъ и пропускался черезъ дрекселевскія стклянки, наполненныя бромной водой съ бромомъ. Въ концѣ опыта, послѣ перегонки, вышеупомянутаго дибромпропана было получено 6,5 гр., отвѣчающихъ 5,5 гр. іодистаго изопропила, что составляетъ 19,6% общаго количества іодюра, взятаго для реакціи. Итакъ, этимъ опытомъ было установлено, что на образованіе пропилена при исчерпывающемъ дѣйствіи іодистаго изопропила на магній тратится 19,6% іодюра.

II о п ы т ь. Исслѣдовавши качественно и количественно часть газа, состоящую изъ непредѣльнаго углеводорода, я приступилъ въ этомъ опытѣ къ испытанію той части газа, которая проходила черезъ бромную воду не поглощаясь. На этотъ разъ на 1,7 гр. магнія было взято 24 гр. іодистаго изопропила, т. е. какъ разъ би-молекулярное количество, при чемъ по окончаніи реакціи небольшая часть магнія осталась въ избыткѣ. Изъ прибора, въ которомъ велась реакція, предварительно былъ вытѣсненъ токомъ углекислаго газа весь воздухъ. При реакціи непредѣльная часть газа, по прежнему, поглощалась бромной водой съ бромомъ; газъ же, проходившій черезъ бромную воду, собирался въ газометрѣ надъ 5%—растворомъ ѣдкаго кали. Испытаніе этой части газа показало мнѣ, что если въ ней и содержится водородъ, то все-таки главнымъ образомъ она состоитъ изъ какого-то предѣльнаго углеводорода. Констатировавши этотъ фактъ, я предпринялъ полный газовый анализъ всѣхъ газообразныхъ продуктовъ, выдѣляющихся при дѣйствіи іодистаго изопропила на магній.

III о п ы т ь. Для реакціи въ этомъ опытѣ было взято: магнія—1 гр., іодистаго изопропила—вначалѣ эквимолекулярное количество, т. е. 7 гр., затѣмъ—еще 7 гр. и, наконецъ, для полнаго растворенія магнія еще 2,5 гр. Воздухъ на этотъ разъ предварительно изъ прибора не вытѣснялся. Выдѣлявшіеся при реакціи газообразные продукты, вмѣстѣ съ находившимся въ приборѣ воздухомъ, пропускались черезъ стклянку съ этиловымъ алкоголемъ и черезъ двѣ стклянки съ водой и собирались въ небольшой стекляннй газометрѣ.

По окончаніи реакціи было собрано 1 L. 281 ссм. влажнаго

газа при 18° и 758 мм. давленія; приводя этотъ объемъ къ нормальнымъ условіямъ, получимъ:

$$1281 \cdot \frac{758-15,3}{760} \cdot \frac{1}{1+0,00367 \cdot 18} = 1 \text{ L. } 175 \text{ см.}$$

Мной было произведено два анализа этого газа, при чемъ были получены слѣдующіе результаты:

I анализъ.

Для анализа было взято 80 см. газа.

- a) Проба на поглощеніе ѣдкимъ кали дала отрицательные результаты.
- b) Пиросѣрная кислота поглотила..... 34,75%
- c) Пирогалловая кислота > 4,25%
- d) Для взрыва при пом. электрической искры было взято: 8,3 см. газа и 62,5 см. кислорода.

Сокращеніе объема послѣ взрыва 18,8 см.

Поглощеніе ѣдкимъ кали > 16,8 >

(Небольшое превышеніе цифры сокращенія надъ цифрой поглощенія можно объяснить, во-первыхъ—присутствіемъ водорода въ газѣ, во-вторыхъ—вступленіемъ при взрывѣ нѣкотораго количества азота въ соединеніе съ кислородомъ).

Вычисляя отсюда количество газа, оказавшагося пропаномъ, получимъ..... 41,17%

- e) Судя по кислороду, азота должно быть: 17,00%

Складывая найденныя цифры, получимъ: 97,17%

- f) Недостающіе до 100 проценты слѣдуетъ отнести на водородъ и неточности анализа.

II анализъ, болѣе подробный.

Для анализа, какъ и въ первомъ случаѣ, было взято 80 см. газа.

- a) Проба на поглощеніе ѣдкимъ кали дала точно также отрицательные результаты.
- b) Пиросѣрная кислота поглотила..... 34,50%
- c) Пирогалловая кислота > 4,25%

d) Для взрыва при пом. электрической искры было взято: 9,3 ссм. газа и 60,1 ссм. кислорода.
 Сокращение объема послѣ взрыва 21,1 ссм.
 Поглощение ѣдкимъ кали > 19,0 >
 Вычисляя отсюда количество пропана, получимъ:..... 41,69%.

e) Изъ оставшагося послѣ взрыва объема весь кислородъ былъ поглощенъ.
 Осталось 9,8 ссм. азота.
 Въ 60,1 ссм. кислорода взятыхъ для анализа, было 7,1 ссм. азота. Слѣдовательно въ 9,3 ссм. изслѣдуемаго газа, взятыхъ для анализа, было 2,7 ссм. азота; перечисляя это количество на первоначальный объемъ, получимъ: Азота..... 17,78%.

f) Определеніе количества воздуха было сдѣлано путемъ отдѣльнаго сожженія газа въ капиллярѣ съ платинированнымъ асбестомъ. Для этого было взято 18 ссм. газа, (изъ котораго предварительно были абсорбированы непредѣльный углеродъ и кислородъ), и 24,8 ссм. кислорода.
 При перечисленіи полученныхъ данныхъ на первоначальный объемъ газа, водорода оказалось..... 1,36%

Складывая найденныя цифры, получимъ: 99,58%

Если взять среднія изъ этихъ двухъ анализовъ, то получимъ слѣдующее представленіе о составѣ собраннаго въ третьемъ опытѣ газа:

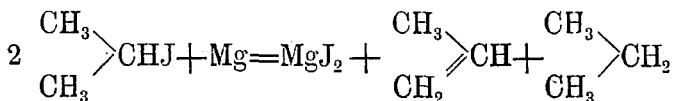
CO ₂	abs.
CH ₃ CH : CH ₂	34,63%
O ₂	4,25%
CH ₃ . CH ₂ . CH ₃	41,43%
H ₂	1,36%
N ₂	17,78%

Переводя проценты въ абсолютныя цифры, мы получимъ результаты, показывающіе, что изъ 16,5 гр. іодистаго изопропила образуется 406,9 см. или 0,76 гр. пропилена, что отвѣчаетъ 3,1 гр. іодюра. Отсюда ясно, что на основаніи произведеннаго анализа мы должны допустить, что на образованіе пропилена идетъ 18,8% іодистаго изопропила, что близко подходитъ къ цифрѣ, полученной при первомъ опытѣ.

Вычисляя подобнымъ-же образомъ количество пропана, мы найдемъ, что его образуется при реакціи 486,8 см. или 0,96 гр., что отвѣчаетъ 3,7 гр. іодюра. Такимъ образомъ, на образованіе пропана идетъ 22,4% общаго количества іодистаго изопропила.

Наконецъ, что касается водорода, то по полученному для него при анализѣ проценту—1,36%, можно заключить, что его образуется при реакціи 15,98 см. или 0,0014 гр., что соответствуетъ 0,24 гр. іодюра. Слѣдовательно, на образованіе водорода идетъ около 1,5% общаго количества іодистаго изопропила, которые, впрочемъ, уже зарегистрированы въ процентѣ іодюра, идущемъ на образованіе пропилена.

Изъ этихъ данныхъ можно видѣть, что реакція по вышеприведенному равенству, т. е. съ выдѣленіемъ свободнаго водорода, идетъ лишь въ очень ограниченномъ размѣрѣ; главнымъ-же образомъ водородъ въ моментъ его выдѣленія дѣйствуетъ возста-новляющимъ образомъ на пропиленъ, въ результатѣ чего половинное количество послѣдняго переходитъ въ пропанъ, такъ что въ общемъ реакція протекаетъ по уравненію:



Нѣкоторый избытокъ въ количествѣ пропана сравнительно съ пропиленомъ можно объяснить реакціей разложенія магній-органическаго соединенія слѣдами влаги, отъ которыхъ трудно вообще совершенно избавиться.

Складывая количество іодюра, идущее на образованіе пропилена, съ количествомъ его, идущимъ на образованіе пропана, можно видѣть, что при дѣйствіи іодистаго изопропила на магній на реакцію отщепленія элементовъ галондоводородной кислоты и со-

путствующую ей реакцію восстановления затрачивается около 41% общего количества іодюра. Если принять при этомъ еще во вниманіе, что при взаимодействіи галонидныхъ соединений съ магниемъ идетъ, кромѣ того, реакція Würtz'a-Fittig'a, то можно сказать, что при вторичныхъ іодюрахъ изученная нами реакція является весьма сильной соперницей реакціи образованія магній-органическихъ соединений, чѣмъ и объясняется большое пониженіе, наблюдаемое въ этихъ случаяхъ въ выходахъ полезныхъ магній-органическихъ соединений.

Та-же реакція должна наблюдаться, конечно, и при высшихъ вторичныхъ іодюрахъ и даже, можетъ быть, въ большемъ размѣрѣ, а въ частности—и при томъ вторичномъ гексиліодидѣ, съ которымъ оперировалъ Gignard; на этомъ основаніи я и думаю, что вышеупомянутое замѣчаніе Gignard'a о гексиліодидѣ не совсѣмъ точно.

Наличность этой-же реакціи отщепленія при третичномъ бутиліодидѣ, какъ было указано въ I главѣ, была отмѣчена и Gignard'омъ; позже та-же реакція была констатирована и Bouveault¹⁾ при третичныхъ бутил- и амил-хлоридахъ, но съ количественной стороны она ими совсѣмъ не была изслѣдована.

Что касается, далѣе, вліянія катализаторовъ—третичныхъ аминовъ, то въ большинствѣ случаевъ вполне хорошіе результаты даетъ диметиланилинъ; діэтиламинъ, насколько я могъ замѣтить, при жирныхъ іодюрахъ дѣйствуетъ гораздо слабѣе; жирные третичные амины въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напр. при бромидлахъ, дѣйствуютъ замѣтно энергичнѣе, но всѣ они—а мною были изслѣдованы въ этомъ отношеніи тріэтиламинъ, трипропиламинъ и триизоамиламинъ—не настолько ужь улучшаютъ выходы и увеличиваютъ скорость реакціи, чтобы заслуживали исключительнаго предпочтенія передъ диметиланилиномъ; хотя возможно, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ, даже и въ условіяхъ метода Гриньяра, они могутъ оказаться цѣнными средствами въ смыслѣ возбужденія и ускоренія нѣкоторыхъ реакцій. Со стороны химической динамики тутъ остается широкое поле для изслѣдованій.

¹⁾ Compt. Rend. 138, 1108 [1904].

Въ качествѣ среды, въ которой производилась реакція, я чаще всего бралъ бензолъ, но послѣдній можетъ быть замѣненъ также и другими индифферентными растворителями. Опыты, для которыхъ брались, кромѣ ароматическихъ, также жирные, циклическіе и терпены углеводороды, показали, что отъ измѣненія растворителя дѣло по существу не измѣняется. Всѣ эти опыты я производилъ въ совершенно одинаковыхъ условіяхъ при одинаковыхъ пропорціяхъ компонентовъ, при чемъ никакихъ затратъ, въ родѣ: іода, іодистаго водорода, трехлористаго алюминія и т. д., примѣняемо не было; въ качествѣ же катализатора брался одинъ и тотъ-же третичный аминъ, а именно—диметиланилинъ. Оказалось, что въ зависимости отъ растворителя находится только скорость реакціи. Такъ, въ ксилолѣ и толуолѣ она приблизительно такова-же, какъ и въ бензолѣ; въ петролейномъ эфирѣ реакція начинается быстрѣе; въ жирномъ углеводородѣ—гексанѣ скорость немного меньше, чѣмъ въ ксилолѣ; въ бензинѣ—еще меньше; наконецъ, въ терпентинѣ реакція начинается лишь черезъ очень продолжительный промежутокъ времени по прибавленіи катализатора и идетъ всего медленнѣе. Скорость реакціи въ этихъ опытахъ, повидимому, находится въ зависимости отъ вязкости растворителя, что, можетъ быть, обуславливается исключительнымъ вліяніемъ вязкости на скорость диффузіи галоидныхъ соединений при ихъ дѣйствіи на металлическій магній. По крайней мѣрѣ, скорость реакціи, по изслѣдованіямъ Th o v e r t ' a ¹⁾, вообще находится въ вполне опредѣленной зависимости отъ вязкости растворителя.

Разсмотрѣвши вліяніе на образованіе индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений галоидныхъ соединений, катализаторовъ и растворителей, мы переходимъ къ описанію физическихъ свойствъ и нѣкоторыхъ характерныхъ химическихъ отношеній самихъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений.

По своему внѣшнему виду индивидуальные галоидныя магній-органическія соединения представляютъ изъ себя твердыя вещества, получающіяся въ вышеупомянутыхъ средахъ въ видѣ бѣлыхъ рыхлыхъ массъ, по объему превышающихъ объемъ взятаго

¹⁾ Compt. Rend. 138, 481 [1904].

для ихъ приготовленія порошка магнія разъ въ шесть и болѣе; чѣмъ тяжелѣе входящій въ ихъ составъ радикаль, тѣмъ объемистѣе ихъ масса. При нагрѣваніи, они отчасти растворяются въ бензолѣ, а при охлажденіи—обратно выпадаютъ изъ бензола въ видѣ мелкихъ кристалликовъ, друзами покрывающихъ стѣнки сосуда. Подъ слоемъ бензола индивидуальныя магній-органическія соединенія могутъ быть сохранены какъ угодно долго; препаратъ, сохранявшійся у меня три года, не обнаруживалъ никакихъ измѣненій ни въ химическихъ отношеніяхъ, ни въ своихъ физическихъ свойствахъ; онъ имѣлъ такой-же снѣжно-бѣлый цвѣтъ, какъ и при приготовленіи. По отгонкѣ бензола, они могутъ быть получены въ совершенно сухомъ видѣ и въ такомъ состояніи могутъ быть примѣняемы, между прочимъ, для различныхъ лекціонныхъ опытовъ.

При постепенномъ нагрѣваніи до 200° и выше индивидуальныя магній-органическія соединенія, не плавясь, медленно начинаютъ разлагаться, выдѣляя газъ и превращаясь въ темную твердую массу.

Для большаго уясненія свойствъ индивидуальныхъ галоидныхъ магній-органическихъ соединеній интересно ихъ сравнить со свойствами полныхъ или діалкильныхъ магній-органическихъ соединеній. Главнѣйшія черты сходства и различія между этими двумя классами магній-органическихъ соединеній могутъ быть резюмированы въ слѣдующей таблицѣ:

Свойства смѣшанныхъ
Mg-орг. соед. типа $RMgX$.

1. Соединенія—твердыя, при высокой температурѣ разлагающіяся, не плавясь.

2. Соед., — хорошо растворяющіяся какъ отдѣльно въ эфирѣ, такъ и въ смѣси эфира съ бензоломъ, но не поддающіяся обратному выдѣленію изъ нихъ въ индивидуальномъ состояніи.

3. Соед.,—реагирующія съ

Свойства полныхъ Mg-
орг. соед. типа $RMgR$.

1. Соединенія—твердыя, при высокой температурѣ разлагающіяся, не плавясь.

2. Соед.,—не растворяющіяся отдѣльно ни въ эфирѣ, ни въ бензолѣ, но хорошо растворяющіяся въ ихъ смѣси и легко обратно изъ нихъ выдѣляющіяся въ индивидуальномъ состояніи.

3. Соед., — разлагающіяся

водой, углекислотой и кислородомъ воздуха съ разогрѣваніемъ, но безъ воспламененія.

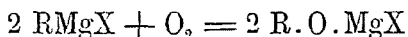
4. Соед., — образующія съ кетонами, альдегидами, сложными эфирами и т. д. — сложныя вещества, разлагающіяся водой безъ выдѣленія углеводовъ, соответствующихъ радикаламъ R.

водой, углекислотой и кислородомъ воздуха со взрывомъ и воспламененіемъ.

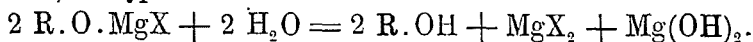
4. Соед., — образующія съ кетонами, альдегидами, сложными эфирами и т. д. — сложныя вещества, разлагающіяся водой съ выдѣленіемъ углеводовъ, соответствующихъ радикаламъ R.

Въ средѣ бензола индивидуальныя магній-органическія соединения, повидному, во всѣхъ случаяхъ реагируютъ такъ-же, какъ ихъ эфирные комплексы въ эфирныхъ растворахъ. Но въ совершенно сухомъ состояніи они обнаруживаютъ нѣкоторыя такія свойства, какія у эфирныхъ комплексовъ въ эфирныхъ растворахъ не наблюдаются.

Если взять платиновой ложечкой немного индивидуальнаго магній-органическаго соединения, пропитаннаго бензоломъ, и положить на пористую глиняную тарелочку, то, высыхая отъ бензола, вещество на воздухѣ начинаетъ постепенно измѣняться. По внѣшнему виду это измѣненіе сказывается прежде всего въ цвѣтѣ вещества: начиная съ краевъ прижатата къ тарелочкѣ слоя магній-органическаго соединения и постепенно приближаясь къ центру, быстро появляется нѣжная розовая окраска, вслѣдъ за которой, черезъ 5—10 минутъ, также начиная съ краевъ, постепенно появляется желтоватая окраска. При этомъ, индивидуальное магній-органическое соединеніе, надо полагать, превращается въ алкогольъ, по уравненію:



который затѣмъ разлагается влагой воздуха съ образованіемъ алкоголя, по уравненію:



При долгомъ стояніи на воздухѣ этотъ порошокъ расплывается, вѣроятно, вслѣдствіе образованія гидратовъ солей магнія. То-же самое наблюдается и при разложеніи магній-органическаго соединенія обыкновеннымъ воздухомъ на часовомъ стеклѣ. Но если

вещество, быстро высушенное на пористой тарелочкѣ, лучше — въ атмосферѣ водорода, помѣстить на клѣтчатку, въ видѣ кружка, вырѣзаннаго изъ листа фильтровальной бумаги, и прижать его къ этой клѣтчаткѣ,—то наблюдается слѣдующее явленіе: черезъ нѣсколько моментовъ надъ веществомъ появляется дымокъ, который быстро увеличивается, окрашиваясь, вмѣстѣ съ тѣмъ, въ густой бурый цвѣтъ, а затѣмъ — начинаютъ выдѣляться клубы фіолетовыхъ паровъ; кружокъ изъ клѣтчатки при этомъ обугливается, а потомъ, при свертываніи, рассыпается въ порошокъ. Если-же подъ слой магній-органическаго соединенія положить не одинъ кружокъ клѣтчатки, а пять-шесть кружковъ, расположивши ихъ одинъ надъ другимъ на часовомъ стеклѣ или на днѣ опрокинутаго кристаллизатора, то по окончаніи опыта на поверхности стекла оказываются выдѣленными прекрасные кристаллы іода. Въ сосудѣ, черезъ который циркулировалъ токъ водорода, магній-органическое соединеніе, даже въ присутствіи целлюлозы и въ продолженіе большого промежутка времени, нисколько не измѣнялось; но, будучи вынуто изъ сосуда, оно на воздухѣ тотчасъ-же обнаруживало то-же самое явленіе, которое, слѣдуетъ добавить, сопровождается выдѣленіемъ громаднаго количества тепла.

Это явленіе можно себѣ объяснить, если предположить, что при происходящемъ здѣсь, вѣроятно—очень сложномъ, процессѣ окисленія, такъ или иначе образуется перекись водорода или озонъ, которые затѣмъ и разрушаютъ магній-органическое соединеніе съ выдѣленіемъ іода. При этомъ окисленіи нѣкоторое участіе принимаетъ, можетъ быть, и сама клѣтчатка, въ которой, по изслѣдованіямъ Cross'a и Bevan'a ¹⁾, Ditz'a ²⁾ и Heinke ³⁾, содержится нѣкоторое количество кислорода въ перекисной формѣ.

Этотъ опытъ, въ виду его простоты и эффе́ктивности, можетъ быть рекомендованъ для лекцій—и какъ интересный окислительный процессъ и какъ поучительный экспериментъ, прямо и эффе́ктивно показывающій въ индивидуальныхъ магній-органическихъ

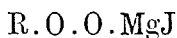
¹⁾ Zeitschr. f. angew. Ch. 20, 570.

²⁾ Chem. Zeitung 31, 833.

³⁾ Chem. Zeitung 31, 974.

соединеніяхъ, полученныхъ изъ органическихъ іодуровъ, присутствіе іода, который при этомъ выдѣляется прямо въ кристаллахъ.

Если сухое іодистое магній-органическое соединеніе окислять въ струѣ чистаго кислорода, то при слабомъ токѣ послѣдняго магній-органическое соединеніе съ поверхности окрашивается въ нѣжно-зеленый цвѣтъ; при болѣе сильномъ дѣйствіи кислорода цвѣтъ его переходитъ въ синій, напоминающій мѣдный купоросъ. Получающійся при этомъ препаратъ можетъ быть продолжительное время сохраненъ безъ всякаго измѣненія его окраски. При дѣйствіи абсолютнаго эфира, онъ постепенно растворяется съ образованіемъ раствора оранжеваго цвѣта, изъ котораго, спустя нѣсколько минутъ, начинаютъ выпадать на дно тяжелые хлопья темно-желтаго цвѣта, а при стояніи на стѣнкахъ сосуда появляются кристаллы. Происходящіе здѣсь процессы ближе пока не были изслѣдованы, но весьма возможно, что при такомъ окисленіи образуются перекисныя соединенія формулы:



которые затѣмъ съ эфиромъ даютъ комплексныя соединенія, хотя удивительную игру цвѣтовъ, наблюдаемую при этихъ процессахъ, этими предположеніями еще трудно объяснить. Вообще, до болѣе детальнаго изслѣдованія приходится ограничиться описаніемъ только внѣшней стороны этихъ фактовъ.

При очень сильномъ токѣ кислорода твердыя магній-органическія соединенія весьма сильно разогрѣваются, при чемъ изъ нихъ, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, начинается выдѣляться іодъ, который при этомъ возгоняется. Мѣстное разогрѣваніе при этомъ опытѣ бываетъ такъ сильно, что стеклянный сосудъ, въ которомъ производится опытъ, часто лопається.

Въ атмосферѣ углекислаго газа сухое магній-органическое соединеніе также весьма сильно разогрѣвается; но, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, процессъ проходитъ безъ воспламененія. При легкой смоченности бензоломъ магній-органическое соединеніе въ атмосферѣ углекислаго газа сильно дымитъ, но никакихъ особенностей при этомъ, повидимому, не обнаруживаетъ.

Описанные выше факты показывают, что хотя индивидуальныя смѣшанныя магній-органическія соединенія въ большинствѣ случаевъ реагируютъ какъ ихъ эфирные комплексы, однако въ нѣкоторыхъ случаяхъ ихъ изученіе можетъ дать такія данныя и привести къ наблюденію такихъ явленій, которыя при опытахъ съ эфирными комплексами магній-органическихъ соединеній, по-видимому, совсѣмъ не наблюдаются.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

ГЛАВА V.

Превращеніе индивидуальных магній - органических соединений въ Grignard-Baeyer'овскіе эфирные комплексы и его термохимическое изслѣдованіе.

Полученныя по моему методу галондныя магній-органическія соединенія по своему внѣшнему виду совсѣмъ не походили на тѣ соединенія, которыя были получены Grignard'омъ — какъ непосредственно въ эфирныхъ растворахъ, такъ и въ вакуумѣ, при попыткѣ выдѣленія изъ этихъ комплексовъ путемъ элиминирования эфира свободныхъ магній-органическихъ соединеній.

На магній-органическія соединенія, получающіяся въ эфирной средѣ, эти новыя соединенія не походили прежде всего въ томъ отношеніи, что они представляли изъ себя твердыя бѣлыя массы, почти не растворяющіяся въ бензолѣ, тогда-какъ Гриньяровскія магній - органическія соединенія, какъ извѣстно, представляютъ изъ себя густыя жидкости, не измѣняющіяся въ своемъ видѣ при нагреваніи до 120° — 150° , а выше—совершенно разлагающіяся. Отъ тѣхъ-же соединеній, которыя были получены Grignard'омъ при продолжительномъ нагреваніи эфирныхъ комплексовъ въ сильно разрѣженномъ пространствѣ, эти соединенія отличались какъ по виду, такъ и по своимъ свойствамъ, среди которыхъ особенно можно указать на ихъ отношеніе къ эфиру.

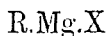
Въ виду коренныхъ различій между полученными нами соединеніями, съ одной стороны, и тѣми эфирными комплексами и

твердыми или мастикообразными веществами, которые были получены Grignard'омъ изъ этихъ комплексовъ и которые были приняты имъ за чистыя галоидныя магниій-органическія соединенія, съ другой стороны,—возникъ вопросъ о томъ, въ какой генетической связи находятся между собою все эти соединенія?

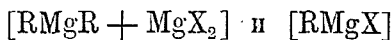
Такъ-какъ эфирные комплексы галоидныхъ магниій-органическихъ соединеній, а также лежація въ ихъ основѣ самыя галоидныя магниій-органическія соединенія въ свободномъ состояніи, судя по даннымъ Grignard'a, какъ-бы были уже имъ получены и до извѣстной степени охарактеризованы, то на первыхъ порахъ можно было сдѣлать предположеніе, не представляютъ-ли изъ себя полученные нами новыя магниій-органическія соединенія полныхъ или діалкильных магниій-органическихъ соединеній, описанныхъ Lohr'омъ ¹⁾, общей формулы:



Но первое-же испытаніе ихъ, обнаружившее ихъ невоспламеняемость на воздухѣ и въ атмосферѣ углекислаго газа, ихъ особое отношеніе при окисленіи и ихъ замѣчательное превращеніе при дѣйствіи эфира, показало, что они во многихъ отношеніяхъ отличаются отъ соединеній, полученныхъ Lohr'омъ и должны быть построены не по выше-указанной формулѣ, а скорѣе по формулѣ:



Однако, вслѣдствіе чувствительности этихъ соединеній ко всевозможнымъ воздѣйствіямъ какъ со стороны влаги, кислорода воздуха и углекислаго газа, такъ и со стороны различныхъ органическихъ веществъ, при одинаковости процентныхъ отношеній элементовъ въ системахъ:



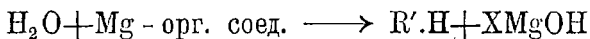
рѣшеніе этого вопроса путемъ обычнаго анализа представляло громадныя затрудненія. Вслѣдствіе этого, сдѣлавши выше-упомя-

¹⁾ Loc. cit.

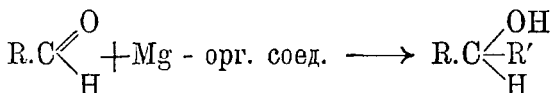
нѣкое заключеніе о бѣльшей вѣроятности для полученныхъ нами соединеній формулы $R\text{MgX}$, мы стали искать методы, которыя-бы позволили намъ установить связь полученныхъ нами соединеній съ Гриньяровскими магниій-органическими соединеніями. Такимъ полезнымъ средствомъ для рѣшенія этого вопроса оказалось дѣйствіе на полученные нами магниій-органическія соединенія простого эфира и послѣдующее изученіе всѣхъ этихъ продуктовъ и происходящихъ между ними превращеній съ термохимической стороны, которое въ концѣ концовъ привело насъ къ установленію полной идентичности между эфирами Гриньяра и эфирами, образующимися изъ полученныхъ нами магниій-органическихъ соединеній при дѣйствіи на нихъ эфира.

Опыты, поставленныя въ этомъ направленіи, показали, что при простомъ приведеніи въ соприкосновеніе полученныхъ нами индивидуальныхъ магниій-органическихъ соединеній съ простымъ эфиромъ уже при обыкновенныхъ условіяхъ наступаетъ очень энергичная, всегда бѣстро—иногда почти моментально—протекающая реакція превращенія этихъ соединеній въ соединенія, какъ по составу, такъ и по своимъ свойствамъ совершенно тождественныя съ Гриньяровскими эфирами. При нагрѣваніи до высокой температуры эти эфирные растворы точно такъ-же весьма энергично, вплоть до разложенія магниій-органическихъ соединеній, удерживали въ своемъ составѣ эфиръ и вообще обнаруживали всѣ тѣ свойства, которыя были констатированы *Grignard*’омъ при изученіи его эфирныхъ комплексовъ. При дѣйствіи на нихъ различныхъ органическихъ соединеній они реагировали совершенно такъ-же, какъ и эфирные комплексы Гриньяра и въ тѣхъ же количественныхъ отношеніяхъ, напр.:

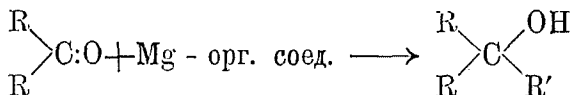
1. Съ водой давали углеводороды по схемѣ:



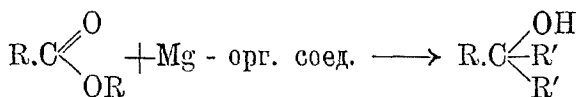
2. Съ альдегидами давали вторичные спирты по схемѣ:



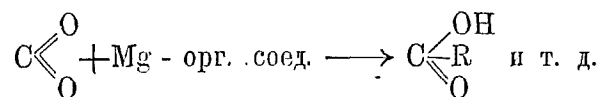
3. Съ кетонами давали третичные алкоголи по схемѣ:



4. Съ сложными эфирами реагировали по схемѣ:

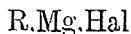


5. Съ углекислымъ газомъ давали кислоты по схемѣ:



Изъ этихъ отношеній можно было заключить, что эти эфирные растворы совершенно тождественны съ эфирными растворами Grignard'a. Правильность этого заключенія была во всей своей полнотѣ подтверждена далѣе путемъ термехимическаго изученія реакцiи разложенiя тѣхъ и другихъ эфиратовъ водой и опредѣленiя теплотъ ихъ образованiя изъ элементовъ, что нами будетъ изложено въ III части даннаго труда.

На основанiи приведенныхъ фактовъ можно утверждать, во-первыхъ, что полученные нами магниiй-органическiя соединенiя и есть тѣ индивидуальныя галоидныя магниiй-органическiя соединенiя, отвѣчающiя формулѣ:



которыя пытались, но тщетно, получить Grignard и Blaise изъ эфирныхъ комплексовъ и которыя, дѣйствительно, лежатъ въ основѣ этихъ послѣднихъ, а во-вторыхъ — что полученные при высокой температурѣ Grignard'омъ мастикообразныя вещества, принятыя имъ за свободныя галоидныя магниiй-органическiя соединенiя, суть не магниiй-органическiя соединенiя, а какiе-то

продукты ихъ распада, ибо эти вещества не растворялись въ эфирѣ.

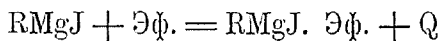
Установивши связь между полученными нами магній - органическими соединениями и Гриньяровскими эфирами и опредѣливши, что первыя лежатъ въ основѣ вторыхъ, мы предприняли изученіе превращенія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединенийъ въ ихъ эфирные комплексы съ термохимической стороны. Такъ-какъ эти эфирные комплексы были получены впервые Grignard'омъ, а со стороны ихъ строения были разсмотрѣны впервые A. v. - Baeyer'омъ, то мы назвали эти соединения «Grignard-Baeyer'овскими комплексами». Наше термохимическое изслѣдованіе, изложенное въ данной главѣ, состояло въ опредѣленіи теплого эффекта указаннаго превращенія для различныхъ магній-органическихъ соединенийъ. На основаніи только-что сдѣланнаго замѣчанія тѣ величины, опредѣленіе которыхъ являлось ближайшей цѣлью этого изслѣдованія, должны были представлять изъ себя теплоты образованія Grignard - Baeyer'овскихъ эфирныхъ комплексовъ изъ ихъ ближайшихъ компонентовъ, считая послѣдними съ одной стороны—индивидуальныя галогидныя магній-органическія соединения, съ другой стороны—простые эфиры.

Изъ сравненія указаннаго превращенія, поставленнаго предметомъ нашего изученія, съ тѣмъ превращеніемъ, которое пытались осуществить Grignard и Blaise въ вакуумѣ при повышенной температурѣ, но которое имъ осуществить не удалось, можно видѣть, что мы имѣемъ дѣло въ обоихъ этихъ случаяхъ съ однимъ и тѣмъ же процессомъ, но взятомъ съ двухъ діаметрально-противоположныхъ концовъ. Такимъ образомъ, величины, къ описанію полученія которыхъ мы перейдемъ ниже, будучи взяты съ обратнымъ знакомъ, будутъ выражать собою термическій эффектъ и того превращенія, передъ которымъ стояли Grignard и Blaise, но который, судя по изслѣдованіямъ этихъ авторовъ, не поддается осуществленію въ томъ направленіи, въ которомъ желали его осуществить упомянутые авторы.

Съ теоретической стороны, если смотрѣть на эфирные комплексы, какъ на системы, происшедшія на счетъ дополнительныхъ

атомностей кислорода эфирныхъ молекулъ, эти величины должны быть тѣсно связаны съ переходомъ кислорода въ этихъ молекулахъ изъ двухатомнаго въ четырехатомный, ибо изучаемый нами термическій эффектъ, съ этой точки зрѣнія, является слѣдствиемъ внутренней работы дополнительныхъ средствъ кислорода.

Указанное превращеніе, которое нами изучено для различныхъ индивидуальныхъ магниій-органическихъ соединений и въ двухъ различныхъ средахъ, а именно—въ бензолѣ и въ бензинѣ, можетъ быть выражено въ общей формѣ слѣдующимъ термическимъ уравненіемъ:



гдѣ подъ Q слѣдуетъ разумѣть тотъ термическій эффектъ, который сопровождается это превращеніе.

Переходя къ описанію этихъ опытовъ, мы должны сказать вѣсколько словъ, во-первыхъ, о томъ, какъ приготовлялось вещество для этихъ опытовъ, во-вторыхъ — въ какихъ условіяхъ производились опыты, и въ-третьихъ—какъ вычислялись результаты этихъ опытовъ.

Индивидуальныя магниій-органическія соединенія, служившія для изслѣдованій, вслѣдствіе ихъ склонности легко разлагаться на воздухѣ, приготовлялись для каждаго опыта отдѣльно и при этомъ—непосредственно въ той камерѣ, въ которой производился опытъ. Для приготовленія ихъ я бралъ: во-первыхъ—отъ въ $\frac{1}{20}$ до $\frac{1}{40}$ граммагома магниія въ порошокъ; во-вторыхъ—раза въ $1\frac{1}{2}$ больше, чѣмъ слѣдовало по теоріи, іодюра, въ третьихъ—около 6—8 молекулъ растворителя, въ одной серіи опытовъ—бензола, въ другой—бензина; и въ-четвертыхъ—катализатора, въ качествѣ котораго фигурировалъ диметиланилинъ, въ количествѣ 5 капель, что составляло около 0,1 гр. или $\frac{1}{1200}$ гр.-мол. диметиланилина.

Точно отвѣшенные, непосредственно въ калориметрической камерѣ, исходные продукты подвергались далѣе нагрѣванію на масляной банѣ съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ въ атмосферѣ водорода до начала реакціи, а затѣмъ, смотря по силѣ и быстротѣ реакціи, камера или слабо подогревалась, или охлажда-

лась холодной водой. Для гарантіи полноты реакціи, подь-копонець камера опять нагрѣвалась на масляной банѣ въ теченіе въ каждомъ случаѣ особо опредѣленнаго времени. Детали приготовленія каждого изъ веществъ, подлежащихъ моему изслѣдованію, были выработаны ранѣе, при чемъ для сужденія о количественной сторовѣ реакціи я пользовался дѣйствіемъ на полученный продуктъ абсолютнаго эфира: твердое магній-органическое соединеніе при этомъ почти моментально растворяется, и если реакція проходила количественно, то на днѣ почти совсѣмъ не оставалось крупинокъ магнія. Въ виду важности этой стороны дѣла для достиженія болѣе совершенныхъ результатовъ, вещество въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ было подвергаемо самой тщательной обработкѣ.

Какъ было упомянуто выше, реакція въ средѣ бензола идетъ лучше, чѣмъ въ средѣ бензина или гексана; далѣе—при самомъ опытѣ, т. е. при прибавленіи эфира въ случаѣ бензола получается идеальный растворъ, въ случаѣ-же бензина и гексана—два несмѣшивающихся слоя. Что касается іодуровъ, то съ $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ реакція въ указанныхъ условіяхъ идетъ настолько трудно, что пришлось отъ этого іодура отказаться; съ $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ реакція можетъ быть проведена почти количественно, по крайней мѣрѣ въ средѣ бензола; съ норм. $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ реакція идетъ еще лучше, какъ въ средѣ бензола, такъ и въ средѣ бензина; съ изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ реакція идетъ почти такъ-же, какъ съ $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$; и, наконецъ, съ изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$ реакція идетъ почти съ такими-же выходами, какъ и съ $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$.

Опыты были начаты въ серебряной камерѣ Berthelot, которая, однако-жь, затѣмъ была замѣнена оказавшейся болѣе для моихъ опытовъ удобной прозрачной стеклянной камерой, позволявшей слѣдить за ходомъ приготовленія вещества. Камера эта имѣла цилиндрической видъ и была снабжена стекляннымъ-же змѣевикомъ, нисходящимъ вокругъ камеры внизъ и оканчивающимся цилиндрическимъ расширеніемъ съ длинной отводной трубкой. Эта камера закрывалась пробкой съ двумя отверстіями, въ одно изъ которыхъ при помощи стеклянной трубочки и запирающаго каучука была вставлена платиновая мѣшалка для перемѣшиванія реакціонной смѣси, въ другое — капательная воронка для введенія въ камеру эфира, съ термометромъ, погружавшимся въ

эфиръ для регистраціи его температуры. Самый опытъ производился въ водяномъ калориметрѣ, состоявшемъ изъ латуннаго, внутри вызолоченнаго цилиндра, ёмкостью въ 700 куб. см., который утверждался на изолирующемъ деревянномъ трехугольникѣ, внутри защитительной водяной оболочки Berthelot. Температура системы измѣрялась точнымъ термометромъ, фирмы Baudin'a съ дѣленіями на $\frac{1}{50}^{\circ}$, позволявшими отсчитывать тысячныя доли градуса съ точностью до 0,002, при чемъ отсчитываніе совершалось при помощи визирной трубки, находившейся на разстояніи приблизительно 1 метра отъ калориметра.

Температура калориметра устанавливалась на 1° или $1,5^{\circ}$ ниже температуры окружающаго воздуха, что обуславливало легкое паденіе температуры въ начальномъ періодѣ, длившемся 5 минутъ. Вода калориметра за 5—10 мин. до опыта и затѣмъ въ теченіе всего опыта перемѣшивалась латунной вызолоченной мѣшалкой, двигавшейся вверхъ и внизъ вокругъ камеры и приводимой въ движеніе небольшимъ электромоторомъ; этимъ достигались равномерность и быстрота передачи тепла. Весь эфиръ, который брался въ количествѣ около 4 молекулъ на каждую молекулу магній органическаго соединенія, вводился, тотчасъ-же по истеченіи начальнаго періода, въ одинъ приемъ, послѣ чего содержимое камеры тщательно перемѣшивалось платиновой мѣшалкой. Главный періодъ, начинавшійся съ этого момента, обыкновенно длился отъ 4 до 8 минутъ, при чемъ отсчитываніе производилось черезъ каждыя 30 секундъ. Конечный періодъ, начинавшійся съ момента паденія температуры, длился, подобно начальному періоду, тоже 5 минутъ, послѣ чего опытъ считался законченнымъ.

Для моихъ опытовъ служили исключительно первичные іодуры, чѣмъ значительно было облегчено вычисленіе результатовъ, ибо первичные іодуры: C_2H_5J , C_3H_7J , C_4H_9J и $C_5H_{11}J$, какъ было указано въ гл. IV, въ противоположность вторичнымъ и третичнымъ галогиднымъ соединеніямъ, реагируютъ съ магниемъ, особенно въ условіяхъ моего метода, можно сказать, почти количественно въ смыслѣ образованія смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній, что можетъ быть доказано при низшихъ іодурахъ учетомъ

количества углеводородовъ, выдѣляющихся при разложеніи послѣднихъ водой или алкоголемъ.

Примѣси къ металлическому магнію около 0,7%, приходящихся на SiO_2 , С, Fe и Al, приняты во вниманіе, такъ-что цифры рассчитаны на дѣйствительное количество магнія. Бензолъ, бензинъ и эфиръ были абсолютно чистые: передъ опытами они перегонялись надъ металлическимъ натріемъ.

Вліяніе катализатора по моимъ подсчетамъ оказалось такъ ничтожно, что оно совсѣмъ не принималось во вниманіе при вычисленіяхъ. Теплота смѣшенія эфира въ одной серіи опытовъ—съ бензоломъ, въ другой—съ бензиномъ, вслѣдствіе ея незначительности ¹⁾, также не могла замѣтно повліять на цифры, что мною въ одномъ случаѣ и было констатировано съ положительностью.

Что касается, далѣе, цифръ теплоемкости, участвовавшихъ въ опытахъ веществъ, то онѣ были приняты равными: для магнія—0,25 для іодуровъ—отъ 0,15 до 0,25; для бензола—0,42; для бензина, кипящаго около 80°,—0,49; для эфира—0,52. Теплоемкости другихъ частей калориметрической системы были приняты равными: для стекла камеры и термометра—0,198; для латуни калориметра и его мѣшалки—0,093; для платины внутренней мѣшалки—0,032; для ртути термометра—0,032. Теплоемкость эфирата, согласно закону Neuman'a и Corra'a, принималась величиной аддитивной по отношенію къ теплоемкостямъ магнія, іодюра и эфира.

Поправка на лучеиспусканіе вычислялась по формулѣ Pfaundler'a - Усова:

$$\Delta t = \nu v + \frac{v_1 - v}{g_1 - g} \left[\sum^{n-1} t + \frac{t_0 + t_n}{2} - n\theta \right]$$

Имѣя въ виду всѣ эти данныя, я получилъ изъ опытовъ настолько совпадающія величины, что въ ниже-приведенныхъ табли-

¹⁾ Ср. В. Ф. Тимофеевъ — „О теплотѣ образованія неводныхъ растворовъ“. Изв. Кіев. Политехн. Инст., кн. 4 [1904].

цахъ даю ихъ значенія не только въ большихъ калоріяхъ, но и— слѣдую предположенію W. Ostwald'a—въ болѣе мелкихъ единицахъ—въ килоджауляхъ.

Слѣдующія ниже таблицы, содержація результаты этихъ опытовъ, составлены такимъ образомъ, что въ первой трети ихъ указаны количества магнія, іодюра и растворителя-бензола или бензина, служившія для приготовления индивидуальнаго магній-органическаго соединенія, во второй трети — количество эфира, которое бралось въ опытѣ и экспериментальныя калориметрическія данныя: въ рубрикѣ, обозначенной буквой <W>, — водное значеніе всей калориметрической системы, слагавшейся изъ соответствующихъ значеній стеклянной камеры, платиновой и латунной мѣшалки, термометра, латуннаго цилиндра, веществъ, бывшихъ въ камерѣ, и воды; въ рубрикѣ, обозначенной знакомъ $\langle t_n - t_0 (+ t_v) \rangle$, — подъемъ температуры, наблюдавшійся послѣ прибавленія эфира, съ поправкой на радіацію; въ рубрикѣ, обозначенной буквой <q>, — количество тепла, которое случайно вносилось извнѣ съ эфиромъ, выраженное въ малыхъ калоріяхъ; наконецъ, въ послѣдней трети таблицъ приведены результаты опытовъ, т.-е., во-первыхъ — количество тепла, непосредственно полученное въ опытѣ и выраженное въ единицахъ малыхъ калорій, во-вторыхъ — количество тепла, выражающее термическій эффектъ реакціи, вычисленный на грамм-молекулу вещества въ большихъ калоріяхъ и килоджауляхъ ¹⁾.

Опыты въ средѣ бензола были произведены для четырехъ соединеній, а именно: для C_2H_5MgJ , C_3H_7MgJ , C_4H_9MgJ и $C_5H_{11}MgJ$, въ средѣ-же бензина, опыты въ которомъ носили контрольный характеръ, — для двухъ соединеній, а именно: C_3H_7MgJ и $C_5H_{11}MgJ$, образованіе которыхъ шло въ бензинѣ чище и полнѣе.

¹⁾ Таблицы, которыя слѣдуютъ дальше,—въ другихъ главахъ этой части а также и въ третьей части, въ которыхъ только вмѣсто эфира будутъ фигурировать другія вещества,—составлены точно такъ-же, а поэтому для нихъ остаются въ силѣ тѣ-же самыя обозначенія.

I
Опыты въ средѣ бензола.

ТАБЛИЦА I.

№№ оп.	C ₂ H ₅ MgJ			(C ₂ H ₅) ₂ O	W	$t_n - t_0$ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₂ H ₅ J	C ₆ H ₆					Опыт. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
1	0.5501	6.0	25.2	7.18	742.4	0.394	+1.9	290.5	12.67	53.00
2	0.6644	9.4	16.3	7.18	740.7	0.472	-2.7	352.1	12.72	53.19
								Среднее	12.70	53.09

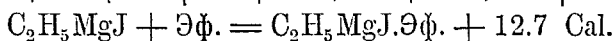


ТАБЛИЦА II.

№№ оп.	C ₃ H ₇ MgJ			(C ₂ H ₅) ₂ O	W	$t_n - t_0$ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆					Опыт. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
3	0.7981	13.0	14.6	14.36	741.0	0.560	-3.4	418.5	12.58	52.63
4	1.2010	13.2	16.2	14.36	742.4	0.850	-0.5	631.7	12.62	52.79
								Среднее	12.60	52.71

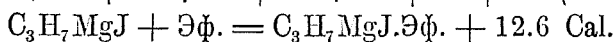


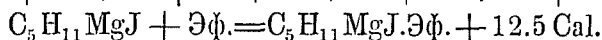
ТАБЛИЦА III.

№№ оп.	C ₄ H ₉ MgJ			(C ₂ H ₅) ₂ O	W	$t_n - t_0$ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₄ H ₉ J	C ₆ H ₆					Опыт. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
5	0.6729	8.7	14.9	7.18	740.1	0.519	+1.1	382.7	13.65	57.09
6	0.8719	9.5	12.6	7.18	740.4	0.641	-1.1	476.0	13.10	54.80
								Среднее	13.37	55.94



ТАБЛИЦА IV.

№№ оп.	C ₅ H ₁₁ MgJ			(C ₅ H ₁₁) ₂ O	W	t _n - t ₀ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₅ H ₁₁ J	C ₆ H ₆					Опыт.	Gr.-Mol.	
									cal.	Cal.
7	0.7470	9.8	13.6	7.18	739.9	0.526	+1.5	387.3	12.44	52.04
8	0.6763	10.6	13.0	7.18	741.0	0.480	+2.7	353.2	12.53	52.42
								Среднее	12.48	52.23



II

Опыты въ средѣ бензина.

ТАБЛИЦА V.

№№ оп.	C ₃ H ₇ MgJ			(C ₃ H ₇) ₂ O	W	t _n - t ₀ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆					Опыт.	Gr.-Mol.	
									cal.	Cal.
9	0.6347	7.8	13.1	7.18	737.9	0.439	+0.7	323.0	12.21	51.08
10	0.6642	7.0	13.0	7.18	739.6	0.459	+2.8	336.6	12.19	51.00
								Среднее	12.20	51.04

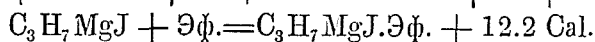
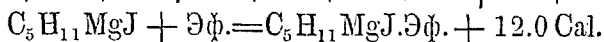


ТАБЛИЦА VI.

№№ оп.	C ₅ H ₁₁ MgJ			(C ₅ H ₁₁) ₂ O	W	t _n - t ₀ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₅ H ₁₁ J	C ₆ H ₆					Опыт.	Gr.-Mol.	
									cal.	Cal.
11	0.8433	10.2	12.1	7.18	740.1	0.574	+1.9	422.8	12.03	50.32
12	0.5915	8.6	11.7	7.18	739.8	0.395	-3.4	295.8	12.00	50.20
								Среднее	12.02	50.26



Небольшая разница между цифрами, полученными в бензолѣ, и цифрами, полученными в бензинѣ, обуславливается, по моему мнѣнію, двумя факторами: во-первыхъ — небольшою растворимостью индивидуальных магній-органическихъ соединений в бензолѣ до опыта, во-вторыхъ — растворимостью получаемыхъ эфировъ в бензолѣ во время самаго опыта. Бензинъ-же, съ точки зрѣнія вліянія на термическій эффектъ, является средой совершенно индифферентной, что мною в одномъ случаѣ, а именно при іодистомъ пропиленѣ, доказано непосредственнымъ опытомъ: получивши магній-органическое соединеніе в средѣ бензина, я отогналъ послѣдній и дѣйствовалъ эфиромъ в калориметрической камерѣ на сухое магній-органическое соединеніе; при этомъ была получена цифра, почти тождественная съ цифрой, полученной в опытахъ съ бензиномъ, что видно изъ слѣдующихъ данныхъ:

Для приготовл. C_3H_7MgI в этомъ опытѣ было взято:

Mg —0,6726 гр. C_3H_7I —7,28 гр. Бензина—12,8 гр.

Затѣмъ — бензинъ былъ весь отогнанъ, а къ сухому магній-орг. соедин. было введено в камеру $(C_2H_5)_2O$ — 7,18 гр.

Водное значеніе всей калориметрической системы оказалось равнымъ: 733,4.

Подъемъ температуры, съ поправкой на радіацію, равнялся: 0,4650.

Добавочное тепло, введенное съ эфиромъ, было равно: — 0,7 кал.

Вычисленный изъ этихъ данныхъ термическій эффектъ оказался равнымъ = 341,8 мал. кал.

Отсюда молекулярный термическій эффектъ равенъ:

12,19 больш. кал. или 51,02 килоджауля.

(Аналогичные опыты в средѣ бензина даны в табл. 5, опыты № 9 и 10).

Наконецъ, что касается вліянія на термическій эффектъ избытка эфира, то незначительность цифръ, которыя можно было получить при данныхъ опытахъ, прибавляя избытокъ эфира, показываетъ, что эфиръ, приходящійся сверхъ того количества, которое было взято в опытахъ на каждую молекулу индивидуального магній-органическаго соединенія, играетъ роль лишь простаго растворителя, ничѣмъ не отличаясь в этомъ случаѣ, напр., отъ бензина.

Въ дальнѣйшихъ своихъ сообщенiяхъ я покажу, что и при косвенномъ способѣ опредѣленiя выше-изложенныхъ величинъ, а именно—при термическомъ изслѣдованiи реакцiи разложенiя водой, съ одной стороны — индивидуальныхъ магнiй-органическихъ соединенiй, съ другой стороны—ихъ эфиратовъ, получаются тѣ-же самыя цифры.

Вышеприведенные результаты показываютъ, что реакцiя при соединенiи простого этиловаго эфира къ магнiй-iod-алкxламъ сопровождается довольно значительнымъ выдѣленiемъ энергiи. Это обстоятельство если еще не даетъ полнаго объясненiя невозможности обратнаго отдѣленiя эфира, при нагрѣванiи, отъ этихъ эфиратовъ безъ разрушенiя самихъ магнiй-органическихъ соединенiй, то въ значительной степени освѣщаетъ причину неудачи попытокъ Blaise'a и Grignard'a перейти отъ этихъ эфиратовъ къ лежащимъ въ основѣ ихъ индивидуальнымъ смѣшаннымъ металлоорганическимъ соединенiямъ.

Далѣе, если Grignard'у удалось доказать, что извѣстная реакцiя Barbier ¹⁾ — реакцiя сложная, то мои опыты дѣлаютъ очевиднымъ, что и реакцiя Grignard'a состоитъ собственно изъ двухъ реакцiй: 1) образованiя магнiй-галогидалкиловъ и 2) превращенiя этихъ соединенiй въ эфиры.

Наконецъ, полученные результаты свидѣтельствуютъ о томъ, что мы имѣемъ здѣсь дѣло, во-первыхъ, съ точно-опредѣленными соединенiями, во-вторыхъ — съ соединенiями, хотя и возникающими изъ компонентовъ, способныхъ къ самостоятельному существованiю, тѣмъ не менѣе характеризующимися, съ энергетической стороны, прочными связями, ничѣмъ не отличающимися отъ связей типичныхъ химическихъ соединенiй.

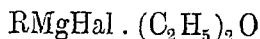
¹⁾ Compt. Rend. 128, 110.

Г Л А В А VI.

Синтезъ моно-эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединенийъ и новый рядъ ді-эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединенийъ.

Въ опытахъ превращенія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединенийъ въ эфирные комплексы, описанныхъ въ предыдущей главѣ, мы брали эфиръ въ количествѣ отъ 4-хъ до 8-ми молекулъ на каждую молекулу индивидуальнаго магній-органическаго соединения, при чемъ замѣтили, что избытокъ эфира, приходящійся сверхъ первыхъ 4-хъ молекулъ его, не производитъ уже никакого вліянія на термическій эффектъ этого превращенія. Но интересно было прослѣдить, какое вліяніе окажетъ на этотъ термическій эффектъ уменьшеніе количества эфира, молекулы за молекулой. Исслѣдованіе, предпринятое въ этомъ направленіи, съ одной стороны — обнаружило неправильность въ господствовавшемъ до 1905 г. взглядѣ на составъ этихъ комплексовъ, а съ другой стороны — привело насъ къ установленію истиннаго состава Гриньяровскихъ эфиратовъ.

Составъ магній-органическихъ эфиратовъ, получаемыхъ по методу Гриньяра, послѣ анализовъ Blaise'a ¹⁾, обыкновенно выражался формулой:



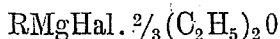
Это былъ единственный до 1905 г. извѣстный рядъ эфиратовъ галогидныхъ магній-органическихъ соединенийъ, существованіе

¹⁾ Compt. Rend. 132, 839.

которыхъ признавалось въ томъ эфирномъ растворѣ, который мы имѣемъ подъ руками при полученіи магній-органическихъ соединений по методу Гриньяра. Этотъ типъ эфиратовъ, какъ извѣстно, нашель къ тому времени свое выраженіе и съ точки зрѣнія теоріи строенія—въ конституціонной формулѣ Ваеуег'а ¹⁾ и въ формулахъ, принятыхъ другими авторами, напр., Grignard'омъ ²⁾, Векшанп'омъ ³⁾ и др.

Но нетрудно было видѣть, что въ представленіи этого ряда заключалась нѣкоторая гипотетичность. Если мы обратимся къ работамъ Blaise'a и Grignard'a, то увидимъ, что изслѣдованные ими эфираты были индивидуализированы ими при помощи вакуума и довольно высокой температуры. Такимъ образомъ, принимая, что и при обыкновенныхъ условіяхъ, какія имѣются при методѣ Гриньяра, мы имѣемъ подъ руками тотъ же рядъ эфиратовъ, мы дѣлали нѣкоторое произвольное допущеніе, ибо при высокой температурѣ и при содѣйствіи вакуума могли получиться эфираты, совсѣмъ отличные отъ тѣхъ, которые образуются при обыкновенныхъ условіяхъ, чему мы имѣемъ многочисленныя примѣры въ области аналогичныхъ эфиратамъ соединений, а именно—въ области гидратовъ.

Такимъ образомъ, несмотря на работы Grignard'a Blaise'a и замѣтку объ этихъ соединеніяхъ А. v.-Ваеуег'а, былъ вполне уместенъ вопросъ о томъ, дѣйствительно-ли существуютъ моно-эфирные комплексы магній-органическихъ соединеній, тѣмъ болѣе, что по анализамъ Grignard'a, какъ было упомянуто въ I главѣ, этимъ комплексамъ соотвѣтствовала какая-то неопредѣленная формула, приближавшаяся къ отношенію:



Установленіе опредѣленныхъ формулъ для этихъ комплексовъ было сдѣлано впервые собственно Blaise'омъ, но и его способъ изолированія этихъ соединеній, мало чѣмъ отличавшійся

¹⁾ Berl. Ber. 35, 1201 [1902].

²⁾ Compt. Rend. 136, 1260; Bull. Soc. Chim [3] 29, 944.

³⁾ Berl. Ber. 38, 905 [1905].

отъ способа Grignard'a, не могъ быть совершенно свободенъ отъ упрековъ въ случайности полученія именно такого, а не иного состава проанализированныхъ имъ веществъ. Для полного установленія существованія комплексовъ этого состава требовался синтезъ ихъ, который, однако, сдѣлался возможнымъ лишь послѣ полученія нами индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений.

Этотъ синтезъ былъ осуществленъ нами слѣдующимъ образомъ: въ сосудѣ, въ которомъ находилось индивидуальное магній-органическое соединеніе и который былъ погруженъ въ холодную воду, медленно, по частямъ, прибавлялся абсолютный эфиръ, который для этого былъ точно отвѣшенъ непосредственно въ той капательной воронкѣ, изъ которой онъ выпускался во время опыта, въ количествѣ одной молекулы на молекулу магній-органическаго соединенія. По мѣрѣ приливанія эфира твердое магній-органическое соединеніе постепенно растворялось, и оказалось, что для полного его растворенія потребовалось какъ разъ эквивалентное количество эфира, ибо послѣднія его крупинки растворились какъ разъ съ послѣдними каплями отвѣшеннаго количества эфира. Такимъ образомъ, аналитическія данныя Blaise'a относительно существованія опредѣленныхъ моно-эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединений этимъ синтезомъ были вполне подтверждены.

За опредѣленіемъ состава этихъ комплексовъ могъ быть поставленъ вопросъ и о механизмѣ ихъ образованія изъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений и простыхъ эфировъ—вопросъ, неразрывно связанный съ вопросомъ о конституціи этихъ интересныхъ соединений.

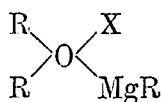
Первыми изслѣдователями, высказавшимися по этому вопросу были Grignard ¹⁾ и Blaise ²⁾, которые охарактеризовали ихъ, какъ соединенія, аналогичныя гидратамъ солей, высказавши взглядъ на эфиръ въ этихъ соединеніяхъ, какъ на кристаллизационный. Этимъ опредѣленіемъ эфираты магній-органическихъ соединений, какъ отдѣльный классъ, были отнесены къ обширной

¹⁾ Диссертація, стр. 15.

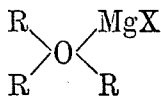
²⁾ Loc. cit.

группы соединений, въ сущности неизвѣстнаго строенія, но объединенныхъ между собою нѣкоторыми общими свойствами, главнѣйшее изъ которыхъ состоитъ въ ясно-выраженной тенденціи ихъ—при извѣстныхъ условіяхъ терять какъ-называемый «кристаллизационный» придатокъ, безъ нарушенія химическихъ свойствъ основной части. Нельзя не согласиться съ принципиальной стороной этой аналогіи, хотя слѣдуетъ замѣтить, что полная опредѣленность состава этихъ соединений и необыкновенно-прочная связь между магній-галондалкилами и эфиромъ въ нихъ, на что было указано въ гл. I, приближаетъ ихъ къ обыкновеннымъ атомистическимъ соединеніямъ.

Вскорѣ послѣ этого А. v.-Ваеуег¹⁾, получивши вмѣстѣ съ Villiger'омъ большое количество подобныхъ эфиратамъ комплексовъ различныхъ кислородныхъ органическихъ соединений, хорошо укладываемыхся въ структурныя формулы при допущеніи четырехатомности кислорода, высказалъ болѣе опредѣленный взглядъ на строеніе эфиратовъ магній-органическихъ соединений. Принявши во вниманіе только-что упомянутыя особенности этихъ соединений, Ваеуег предложилъ разсматривать ихъ, какъ соединенія съ четырехатомнымъ кислородомъ, чѣмъ отнесъ ихъ къ типу оксоніевыхъ соединений. Формула, предложенная Ваеуег'омъ, была слѣдующая:



а нѣсколько позже на ряду съ ней была предложена Grig-pa r d'омъ²⁾ и другая формула, въ сущности не противорѣчающая принципу оксоніевыхъ соединений и нѣкоторыми авторами, напр. Вескthап'омъ³⁾, повидимому, даже смѣшиваемая съ первой, а именно:



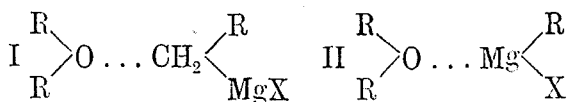
¹⁾ Berl. Ber. **35**, 1201; [1905].

²⁾ Compt. Rend. **136**, 1260; Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 944.

³⁾ Berl. Ber. **38**, 905 [1905].

но для сужденія о томъ, какая изъ этихъ формулъ заслуживала ббльшаго предпочтенія, въ 1905 г. не было никакихъ данныхъ, за исключеніемъ только нѣкоторыхъ аналогій, которыя, однако, до нашихъ работъ тоже не были никѣмъ указаны.

Предложеніе А. Ваеуег'а, впрочемъ, нисколько не шло въ разрѣзъ съ первоначальнымъ воззрѣніемъ Grignard'a: оно только ставило предложеніе послѣдняго въ болѣе опредѣленныя рамки, въ предѣлахъ которыхъ была дана и структурная формула Grignard'a. Но относительно строенія эфиратовъ магній-органическихъ соединеній, вообще говоря, можетъ быть выдвинуто и еще третье представленіе, отличное отъ воззрѣній Ваеуег'а и Grignard'a, а именно—представленіе, вытекающее изъ теоріи А. Вегнер'а. Впервые на то, какимъ образомъ по этой теоріи должны быть построены формулы строенія магній-органическихъ комплексовъ, было указано нами, а черезъ годъ этого-же вопроса коснулись и англійскіе химики Рискардъ и Кепуон ¹⁾. Съ точки зрѣнія теоріи Вегнер'а строеніе эфиратовъ магній-органическихъ соединеній должно быть регламентировано въ смыслѣ одной изъ слѣдующихъ двухъ схемъ:

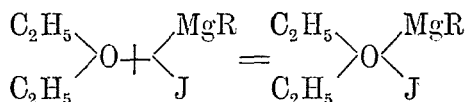


но относительно каждой изъ этихъ схемъ могутъ быть два различныя представленія: если подъ условнымъ рядомъ точекъ въ этихъ формулахъ разумѣть силы, ничего общаго не имѣющія съ химическими атомностями, то такое представленіе едва-ли будетъ имѣть какое-нибудь преимущество передъ представленіемъ, которымъ удовлетворялась гидратная теорія; если-же этому ряду точекъ приписать характеръ одной или нѣсколькихъ атомностей, хотя-бы и не равнозначныхъ по силѣ первымъ двумъ атомностямъ кислорода, то это было бы равносильно взгляду на кислородъ въ этихъ соединеніяхъ, какъ на элементъ, могущій быть трехъ-, четырехъ-, пяти и т. д. атомнымъ, хотя нѣсколько и не въ обычномъ смыслѣ этого слова, и соотвѣтственно такому-же взгляду на магній и углеродъ.

¹⁾ Journ. of. the Chem. Soc. 89, 262 [1906].

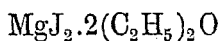
Не разрѣшая здѣсь общаго вопроса о конституціи кислородныхъ комплексовъ вообще и не подвергая переоцѣнкѣ довольно удовлетворительную до сихъ поръ теорію строенія аммоніевыхъ соединеній, вполнѣ аналогичныхъ кислороднымъ соединеніямъ по существу, нельзя не видѣть, что возрѣніе В а е у е г'а въ этой области было единственнымъ опредѣленнымъ шагомъ впередъ и его, хотя и вскользь-брошенное, но необыкновенно-плодотворное и глубокое замѣчаніе о конституціи Гриньяровскихъ комплексовъ придадо этимъ комплексамъ живой интересъ и большое теоретическое значеніе.

Принимая для магній-органическихъ эфирныхъ комплексовъ формулу В а е у е г'а, на поставленный выше вопросъ о механизмѣ описаннаго нами синтеза можно дать отвѣтъ въ смыслѣ слѣдующаго уравненія:



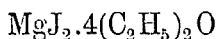
Возвращаясь теперь къ разбору тѣхъ эфирныхъ комплексовъ, которые получаются въ обыкновенныхъ условіяхъ при приготовленіи магній-органическихъ соединеній по методу Гриньяра, на основаніи высказанныхъ нами выше соображеній мы должны сказать, что ни данныя, полученные другими авторами, ни результаты нашего синтеза еще нисколько не предрѣшали вопроса о томъ, каковы эти комплексы — моно-эфирные или какіе-нибудь иные? Вопросъ о томъ, возможны-ли кромѣ этихъ моно-эфирныхъ комплексовъ еще какіе-нибудь другіе эфирные комплексы, съ другимъ отношеніемъ составныхъ частей, — былъ, такимъ образомъ, совершенно открытымъ.

На вышеприведенныя размышленія натокнули насъ изслѣдованія эфиратовъ неорганическихъ соединеній магнія, а именно MgJ_2 . Пока въ этой области былъ извѣстенъ только одинъ эфиратъ, а именно — эфиратъ индивидуализированный и проанализированный Н. Д. Зелинскимъ¹⁾, формулы:

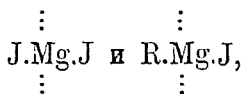


¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. 35, 393.

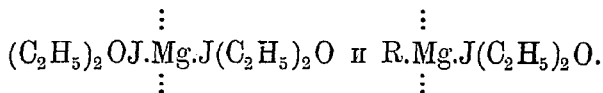
затѣмъ—болѣе подробно изслѣдованный Б. Н. Меншуткинымъ ¹⁾ и наконецъ, спустя около двухъ лѣтъ, — вновь полученный Ahren'sомъ и Stapler'омъ ²⁾, но ими не проанализированный и поэтому, вѣроятно, ошибочно выраженный предположительной формулой $MgJ_2 \cdot 1(C_2H_5)_2O$, до тѣхъ поръ не могло быть сомнѣній и въ составѣ эфираговъ голоидныхъ магниій-органическихъ соединеній. Но въ 1906 г. мнѣ удалось констатировать, что при нѣкоторомъ нагреваніи въ избыткѣ эфира іодистый магниій даетъ эфиратъ, въ два раза болѣе богатый эфиромъ, а именно—эфиратъ состава:



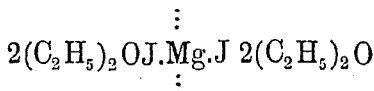
Описаніе этого эфираго будетъ сдѣлано мною въ III части; здѣсь-же я упоминаю объ этомъ, лишь какъ объ исходномъ пунктѣ, послужившемъ побужденіемъ къ данной работѣ. Въ самомъ дѣлѣ, если сопоставить эти соединенія съ магниій-органическими соединеніями, различая въ тѣхъ и другихъ мысленно двѣ половины, какъ можно показать схемами:



то между этими соединеніями въ одной ихъ половинѣ резонно было предположить существованіе полнѣйшей аналогіи. Аналогія эта оправдывалась и на извѣстныхъ до сихъ поръ эфирагохъ того и другого соединенія, что можно видѣть изъ схемъ:



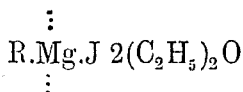
Полученіемъ-же новаго эфира для іодистаго магниія—схемы:



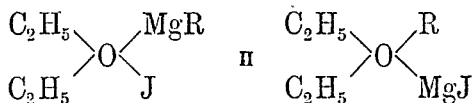
¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. 35, 610.

²⁾ Berl. Ber. 38, 3259. [1905].

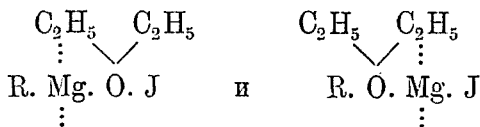
былъ выдвинуть вопросъ, не существуетъ ли и для магній-органическихъ соединеній аналогичныхъ-же эфиратовъ, т.-е. эфиратовъ схемы:



Съ теоретической точки зрѣнія выясненіе этого вопроса было важно въ томъ смыслѣ, что полная аналогія въ эфиратахъ J Mg J и R Mg J давала-бы, по моему мнѣнію, нѣкоторый матеріалъ для выбора между формулой В а е у е' га и Villiger' а и формулой, принятой Grignard' омъ и упоминаемой въ работѣ В е с к т а н' а, а именно:

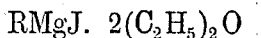


ибо существованіе такой аналогіи въ значительной степени указывало-бы на то, какой половинѣ своей молекулы индивидуальныя магній-органическія соединенія обязаны способностью присоединять эфиръ. Разница-же между приведенными конституціонными формулами состоятъ ни въ чемъ иномъ, какъ именно въ различномъ рѣшеніи этого вопроса, что видно изъ схемъ:



Данныя этого изслѣдованія не претендовали на окончательное рѣшеніе вопроса о строеніи индивидуализированныхъ В l a i s е' омъ моно-эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединеній, но ихъ можно было разсматривать все-таки, какъ довольно важный матеріалъ для рѣшенія этого вопроса.

Имѣя въ виду вышеприведенныя теоретическія соображенія, для рѣшенія вопроса о томъ, даютъ-ли магній-органическія соединенія эфираты типа:



я предпринялъ двоякаго рода изслѣдованія: препаративно-аналитическія и термохимическія.

Въ виду необыкновенно-легкой разлагаемости магній-органическихъ соединеній при дѣйствіи кислорода воздуха и влаги и трудности ихъ анализированія, вслѣдствіе этого, обычнымъ путемъ, я приготовлялъ ихъ съ особенными предосторожностями, въ атмосферѣ водорода, и для анализированія ихъ примѣнилъ методъ, не требующій выемки вещества изъ сосуда, въ которомъ вещество приготовлялось, что требуется при обычномъ методѣ анализа. Мнѣ удалось осуществить это слѣдующимъ образомъ: въ небольшомъ цилиндрическомъ толкостѣнномъ сосудѣ съ боковой отводной кверху трубкой, предназначенной для пропусканія водорода и припаянной въ верхней части сосуда, были отвѣшены магній и іодуръ; затѣмъ, по прибавленіи избытка эфира, сосудъ соединялся съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ, оканчивающимся хлоркальціевой трубкой, и черезъ его отводную трубочку пропускался токъ водорода изъ Кипповскаго аппарата, съ промывалками и осушительными стеклянками; почти тотчасъ-же начиналась обычная Гриньяровская реакція, которая въ своемъ темпѣ регулировалась путемъ опусканія сосуда въ холодную водяную баню, а подъ-конецъ при помощи нагреванія доводилась до полного исчезновенія крупинокъ магнія. Въ результатъ получался эфирный растворъ магній-органическаго эфира, который мы обычно имѣемъ подъ руками при полученіи магній-органическихъ соединеній. По охлажденіи вещества, вмѣсто обратнопоставленнаго холодильника, къ сосуду присоединялся прямой холодильникъ, и при не прекращающемся токѣ водорода изъ сосуда отгонялся избытокъ эфира. Эфиръ начинаетъ лѣгѣть около 40° и почти весь его избытокъ перегоняется до 55° ; отъ 55° до 60° переходитъ лишь нѣсколько капель; выше-же 60° и до 80° ,— такимъ образомъ, на протяженіи цѣлыхъ двадцати градусовъ,— не наблюдается почти никакихъ измѣненій. [Во избѣжаніе улетучиванія избытка іодуровъ, я бралъ послѣднія съ высокими точками кипѣнія, а именно *n*- C_3H_7J и *n*- $C_5H_{11}J$]. Послѣ этого вещество охлаждалось; по охлажденіи приборъ разнимался и сосудъ съ веществомъ, закупоренный каучуковыми пробками, взвѣшивался. Зная вѣсъ сосуда, взятыхъ магнія и іодюра, этимъ

путемъ я опредѣлилъ количество эфира, присоединяющагося къ магній-органическому соединенію, и оно оказалось равнымъ двумъ молекуламъ эфира на каждую молекулу магній-органическаго соединенія, что можно видѣть изъ слѣдующихъ двухъ анализовъ:

I. Эфиратъ $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$.

Было взято: Mg 0,6190 гр. $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ —7,2770 (избытокъ).

На образование $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$ іодюра должно было пойти: 4,3846

Эфира, по взвѣшиванію, присоединилось 4,0228, т.-е. 44,17%

По теоріи для $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ} \cdot 1(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ эфира требуется 27,61%

для $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ " " 43,26%

II. Эфиратъ $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ}$.

Было взято: Mg 0,6293 гр. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$ —7,500 (избытокъ).

На образование $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ}$ іодюра должно было пойти: 5,1917

Эфира, по взвѣшиванію, присоединилось 4,0665, т.-е. 41,12%

По теоріи для $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ} \cdot 1(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ эфира требуется 25,00%

для $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ " " 40,00%

Принимая во вниманіе характеръ изслѣдуемыхъ веществъ и способъ ихъ приготовленія, слѣдуетъ признать, что найденныя цифры довольно хорошо согласуются съ цифрами, требуемыми теоріей.

Термохимическое изслѣдованіе, предпринятое для рѣшенія этого же вопроса, еще рѣзче подчеркнуло существованіе этого новаго ряда магній-органическихъ эфиратовъ. Разсуждая теоретически, слѣдовало предположить, что если къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ, дѣйствительно, присоединяются двѣ молекулы эфира, то какъ первая молекула, такъ и вторая молекула при присоединеніи должны были дать болѣе или менѣе значительный термическій эффектъ, третья-же, пятая и т. д., какъ молекулы, идущія лишь на раствореніе, въ противоположность первымъ двумъ молекуламъ, должны были дать лишь весьма малый эффектъ, свойственный вообще смѣшенію не реагирующихъ между собою органическихъ веществъ. Такимъ образомъ, практически, надлежало измѣрить термическіе эффекты отъ послѣдовательнаго введенія къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ первой второй, третьей, четвертой и т. д. молекулъ эфира. Малыя количества эфира, которыя мнѣ пришлось при этомъ брать, отвѣщи-

вались почти точно непосредственно въ той дѣлительной воронкѣ, изъ которой эфиръ выпускался въ опытѣ, при чемъ стѣнки воронки, послѣ спусканія эфира, омывались небольшимъ количествомъ абсолютнаго бензола. Въ результатѣ оказалось, что при введеніи первой молекулы эфира и наблюдаемомъ при этомъ переходѣ всей массы твердыхъ магниій-органическихъ соединеній въ индивидуализированныя Blais e'омъ эфира, растворимые въ бензолѣ, выдѣляется лишь около половины всего тепла, которое вообще выдѣляется при приливаніи сразу большого количества эфира; при введеніи второй молекулы эфира—тепла выдѣляется лишь немного меньше, чѣмъ при введеніи первой, при чемъ главный періодъ заканчивается очень рѣзко и паденіе температуры послѣ этого совершается такъ-же опредѣленно, какъ и въ конечномъ періодѣ опыта введенія первой молекулы; наоборотъ, третья молекула, даже вмѣстѣ съ четвертой, даетъ столь ничтожный термическій эффектъ, что его едва лишь удастся измѣрить. Такимъ образомъ, термическое изслѣдованіе вполне подтвердило то, чего требовали вышеприведенныя теоретическія соображенія, что можно видѣть изъ слѣдующихъ таблицъ:

Опыты съ C_3H_7MgJ .

№ оп.	C_3H_7MgJ			$(C_2H_5)_2O$	W	$t_n - t_0$ (+ t_r)	q	Q		
	Mg	C_3H_7J	C_6H_6					Оп. cal.	Gr.-Mol. Cal.	J.
$C_3H_7MgJ + 1(C_2H_5)_2O$										
1.	0.6008	6.5	18.6	1.91	742.7	0.227	+2.1	166.1	6.63	27.76
$C_3H_7MgJ \cdot (C_2H_5)_2O + 1(C_2H_5)_2O$										
2.	"	"	19.5	1.90	743.7	0.133	+2.0	141.6	5.66	23.67
$C_3H_7MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O + 2(C_2H_5)_2O$										
3.	"	"	20.3	3.70	744.7	0.016	-1.0	12.61	0.50	2.11

Опыты съ $C_3H_{11}MgJ$.

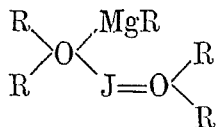
№№ оп.	$C_3H_{11}MgJ$			$(C_2H_5)_2O$	W	$\frac{t_0}{t_0 + t_1}$	q	Q		
	Mg	$C_3H_{11}J$	C_6H_6					Оп. cal.	Gr.-Mol. Cal.	J.
$C_3H_{11}MgJ + 1(C_2H_5)_2O$										
1.	0.5341	8.3	16.5	1.70	742.8	0.196	+0.1	145.2	6.52	27.29
$C_3H_{11}MgJ \cdot (C_2H_5)_2O + 1(C_2H_5)_2O$										
2.	"	"	18.3	1.72	743.7	0.163	+0.1	121.0	5.45	22.78
$C_3H_{11}MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O + 2(C_2H_5)_2O$										
3.	"	"	20,0	3,42	744,3	0,025	+3,5	15,11	0,67	2,84

Эти изслѣдованія, какъ аналитическія, такъ въ особенности—термическія, мнѣ думается, вполне доказываютъ, что къ тому ряду моно-эфирныхъ комплексовъ, который былъ изученъ Blais e'омъ, Grignard'омъ и относительно строенія котораго высказали свои мысли Baeyer и Векманн, слѣдуетъ прибавить новый рядъ ді-эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединений и что обычно, при полученіи магній-органическихъ соединений по методу Гриньяра, мы имѣемъ подъ руками эфирные комплексы не съ одной,—какъ это прежде принималось,—а съ двумя молекулами эфира.

Такимъ образомъ, между MgJ_2 и $RMgJ$ вполне подтвердилась ожидаемая аналогія, что даетъ нѣкоторое право думать, что во вновь индивидуализированныхъ эфирныхъ комплексахъ магній-органическихъ соединений, можетъ быть, обѣ частицы эфира присоединены въ той половинѣ ихъ молекулы, гдѣ находится галогидъ.

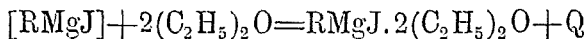
Переходя къ вопросу о болѣе детальномъ представленіи внутренняго строенія молекулы этихъ комплексовъ, и дѣлая такое-же логическое расширеніе нашихъ представленій относительно іода въ этихъ соединеніяхъ, какое допустилъ Baeyer относительно

кислорода, строение этих соединений довольно удовлетворительно можно представить слѣдующей формулой:



Такой родъ присоединенія второй молекулы эфира тѣмъ болѣе вѣроятенъ, что въ настоящее время мы имѣемъ не мало соединений, пониманіе которыхъ возможно не иначе, какъ при допущеніи увеличенія валентностей у галоидовъ.

Полученные результаты показываютъ, что величины, полученные въ результатѣ опытовъ, изложенныхъ въ предыдущей главѣ относятся, слѣдовательно, къ уравненію съ двумя молекулами эфира:



Г Л А В А VII.

Вліяніє радикаловъ на характеръ дополнительныхъ валентностей кислорода.

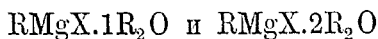
Въ предыдущихъ двухъ главахъ были изложены изслѣдованія такихъ эфирныхъ комплексовъ, въ которыхъ одна часть, представленная индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніемъ, мѣнялась, другая часть, представленная простымъ эфиромъ, во всѣхъ опытахъ оставалась безъ измѣненія.

Этой второй частью во всѣхъ описанныхъ выше комплексахъ являлся простой этиловый эфиръ. Интересно было знать, какое вліяніе окажетъ на комплексообразованіе и наблюдаемые при этомъ тепловые эффекты перемѣна этой второй части, т. е. простого эфира. Если перемѣна первой части указывала на измѣненія, происходящія съ перемѣной радикала въ нѣдрахъ молекулъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, то перемѣна второй части должна была свидѣтельствовать о тѣхъ измѣненіяхъ, которыя совершаются подъ вліяніемъ аналогичнаго же измѣненія радикаловъ въ нѣдрахъ молекулъ простыхъ эфировъ.

Вмѣстѣ съ тѣмъ, какія-бы формулы строенія мы не давали какъ для моно-эфирныхъ, такъ и для ді-эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединеній, формулы-ли Ваегера и Villiger'a, или формулы Grignard'a и Векшанна, или, наконецъ;—формулы, предложенныя нами, а также—формулы, вытекающія изъ теоріи Wepner'a — присоединеніе простыхъ эфировъ къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ должно быть объяснено не иначе, какъ при участіи дополнительныхъ атомностей кислорода въ простыхъ эфирахъ, а поэтому — ясно, что изслѣдованіе, предпринятое въ этомъ направленіи,

должно было, вмѣстѣ съ тѣмъ, освѣтити вопросъ о вліяніи радикаловъ на дополнительные атомности кислорода.

Изъ предыдущей главы видно, что на основаніи нашихъ изслѣдованій среди эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединеній слѣдуетъ различать два ряда этихъ комплексовъ, а именно—рядъ моно-эфиратовъ и рядъ ді-эфиратовъ:



Такія-же комплексныя соединенія наблюдаются у простыхъ эфировъ и съ различными другими соединеніями, изъ которыхъ мы можемъ указать, напр., какъ на комплексы наиболѣе близкіе къ изученнымъ нами комплексамъ, на комплексы этилового эфира съ галондородными кислотами и іодистой солью магнія, среди которыхъ отмѣчены аналогичные-же два ряда. Для простѣйшихъ эфирныхъ комплексовъ галондородныхъ кислотъ, судя по изслѣдованіямъ Friedel'а ¹⁾, Juttner'a ²⁾, Archibald'a и Mc-Intosch'a ³⁾, Messinger'a и Engels'a ⁴⁾ можно дать слѣдующія формулы:



Для комплексовъ іодистаго магнія, какъ было указано въ предыдущей главѣ, могутъ быть даны аналогичныя-же формулы:



и т. д., но ни для одного изъ этихъ рядовъ не было изслѣдовано вліяніе на комплексообразованіе и, слѣдовательно, на дополнительные атомности кислорода связанныхъ съ нимъ органическихъ радикаловъ. А между тѣмъ этотъ вопросъ, по нашему мнѣнію, является весьма важнымъ вопросомъ въ дѣлѣ изученія вообще комплексовъ, и, естественно, онъ не ограничивается только об-

¹⁾ Bull. Soc. Chim. [2] 24, 160 и 241.

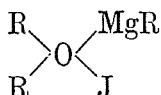
²⁾ Zeitschr. phys. Ch. 38, 56.

³⁾ Proceed. Chem. Soc. 20, 139; Journ. Chem. Soc. 85, 919.

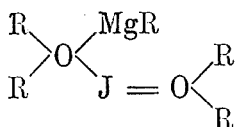
⁴⁾ Berl. Ber. 21, 327.

ластью эфирныхъ комплексовъ, а можетъ быть перенесенъ и на всѣ другія кислородныя комплексы, законы образованія которыхъ, зависящiе отъ дополнительныхъ атомностей кислородныхъ атомовъ, должны быть общими съ законами образованія, въ частности, эфирныхъ комплексовъ. Такимъ образомъ, тѣ вліянія, которыя обнаруживаются со стороны радикаловъ въ простыхъ эфирахъ, конечно, должны имѣть общій характеръ для всѣхъ кислородныхъ комплексовъ.

На основаніи аналогіи комплексовъ индивидуальныхъ іодистыхъ магній-органическихъ соединенийъ съ комплексами іодистаго магнія и галоидоводородныхъ кислотъ, а также и на основаніи тѣхъ положеній, которыя были высказаны вначалѣ Collie и Tickle ¹⁾, а затѣмъ Ваеуег'омъ и Villiger'омъ ²⁾ и которыя, конечно, могутъ подлежать дальнѣйшему развитію въ ихъ естественномъ направленіи, мы должны дать для моно-эфиратовъ органическихъ соединенийъ формулы схемы:



для діэ-эфиратовъ — формулы схемы:



но для вопроса о вліяніи органическихъ радикаловъ, непосредственно связанныхъ съ кислородомъ, на дополнительные атомности послѣдняго строеніе этихъ комплексовъ — вопросъ второстепенный; для успѣха-же этого изслѣдованія требовалось только, чтобы та часть этихъ комплексовъ, которая состоитъ изъ индивидуальнаго магній-органическаго соединенія, во всѣхъ опытахъ этого рода оставалась постоянной.

О вліяніи радикаловъ на характеръ дополнительныхъ атомностей кислорода въ простыхъ эфирахъ мы судили по тѣмъ из-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 710.

²⁾ Berl. Ber. 35, 1201.

мѣненіямъ въ тепловыхъ эффе́ктахъ присоеди́ненія ихъ къ индивидуальнымъ магни́й-органическимъ соедине́ніямъ, которыя наблюдались при измѣненіи радикаловъ въ простыхъ эфирахъ. Получающіяся при этомъ цифры, конечно, не могутъ выражать собой степень основности кислороднаго атома, но онѣ должны быть тѣсно связаны съ измѣненіемъ этой основности въ зависимости отъ сопутствующихъ органическихъ радикаловъ, и въ этомъ смыслѣ являются нѣкоторымъ выраженіемъ вліянія радикаловъ на характеръ дополнительныхъ атомностей кислорода.

Приготовленіе индивидуальнаго магни́й-органическаго соедине́нія, постановка опытовъ и особенности вычисленія результатовъ были тѣ-же, что и при ранѣе произведенныхъ мною изслѣдованіяхъ, описанныхъ въ предыдущихъ главахъ. Здѣсь же слѣдуетъ упомянуть только, что при изслѣдованіи теплового эффе́кта присоеди́нія первой молекулы эфира, я бралъ точно количество, соответствующее одной молекулѣ эфира на молекулу магни́й-органическаго соедине́нія; при изслѣдованіи-же реакціи присоеди́ненія второй молекулы эфира вначалѣ также бралась точно одна молекула эфира на каждую молекулу моно-эфирата, а по измѣреніи происходящаго отъ присоеди́ненія ея теплового эффе́кта къ полученному продукту приливалась еще одна молекула эфира и производилось третье измѣреніе, въ результатѣ котораго получался весьма мало-значительный тепловой эффе́ктъ, который объясняется тѣмъ, что третья молекула своей массой способствовала болѣе полному присоеди́ненію второй молекулы, и поэтому онъ прикладывался къ теплomu эффе́кту присоеди́ненія второй молекулы. Параллельно, для контро́ля, были поставлены опыты, въ которыхъ на каждую молекулу индивидуальнаго магни́й-органическаго соедине́нія брались сразу двѣ съ половиной молекулы эфира; эти опыты давали непосредственно тотъ суммарный эффе́ктъ, который отвѣчаетъ присоеди́ненію обѣихъ молекулъ эфира. Въ качествѣ магни́й-органическаго соедине́нія служилъ іодистый магни́й-пропилъ, какъ соедине́ніе наиболѣе хорошо получающееся; самыя-же опыты велись въ средѣ бензола, такъ-какъ бензолъ, растворяя магни́й-органическіе эфи́раты, позволялъ провести реакцію наиболѣе идеально въ количественномъ отноше́ніи.

Эфиры, которые служили для этихъ опытовъ, были слѣдующіе: діэтил-эфиръ, норм. пропил-этил-эфиръ, изобутил-этил-эфиръ, изоамил-этил-эфиръ, днзоамил-эфиръ, фенил-метил-эфиръ или анизолъ и фенил-этил-эфиръ или фенетолъ.

Въ виду полного сходства этихъ опытовъ съ опытами, описанными въ предыдущихъ главахъ, мы не приводимъ для нихъ полныхъ таблицъ, а ограничиваемся лишь сообщеніемъ полученныхъ при этомъ результатовъ, при чемъ для краткости магній-пропил-йодидъ обозначаемъ черезъ RMgJ .

Таблица I.

		<u>$\text{R}_2\text{O} + \text{RMgJ}$</u>			
I.	C_2H_5	>	$\text{O} + \text{RMgJ}$	6.63 Cal.
	C_2H_5				
II.	C_3H_7	>	$\text{O} + \text{RMgJ}$	6.15 >
	C_2H_5				
III.	C_4H_9	>	$\text{O} + \text{RMgJ}$	5.84 >
	C_2H_5				
IV.	C_5H_{11}	>	$\text{O} + \text{RMgJ}$	6.17 >
	C_2H_5				
V.	C_5H_{11}	>	$\text{O} + \text{RMgJ}$	5.91 >
	C_5H_{11}				
VI.	C_6H_5	>	$\text{O} + \text{RMgJ}$	0 >
	CH_3				
VII.	C_6H_5	>	$\text{O} + \text{RMgJ}$	0 >
	C_2H_5				

Таблица II.

		<u>$\text{R}_2\text{O} + \text{RMgJ} \cdot \text{R}_2\text{O}$</u>			
I.	C_2H_5	>	$\text{O} + \text{RMgJ} \cdot \text{O}$	<	C_2H_5
	C_2H_5				C_2H_5
					C_3H_5
				
					6.16 Cal.

II.	$\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ} \cdot \text{O} \left\langle \begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$	5.93	Cal.
III.	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ} \cdot \text{O} \left\langle \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$	5.37	>
IV.	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ} \cdot \text{O} \left\langle \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix}$	5.47	>
V.	$\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ} \cdot \text{O} \left\langle \begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	4.54	>
VI.	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ} \cdot \text{O} \left\langle \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	0	>
VII.	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ} \cdot \text{O} \left\langle \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	0	>

Таблица III.

2 R₂O + RMgJ

I. 2	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ}$	12.60	Cal.
II. 2	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ}$	12.12	>
III. 2	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ}$	11.40	>
IV. 2	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ}$	11.73	>
V. 2	$\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ}$	10.31	>
VI. 2	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ}$	0	>
VII. 2	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\rangle \text{O} + \text{RMgJ}$	0	>

При сравненіи цифръ, непосредственно найденныхъ при дѣйствіи избытка эфировъ на индивидуальныя магній-органическія соединенія и приведенныхъ въ таблицѣ III, съ цифрами, полученными путемъ сложенія термическихъ эффектовъ отдѣльныхъ присоединеній первой, а затѣмъ-второй молекулъ эфировъ, приведенныхъ въ таблицахъ I и II, было получено вполне удовлетворительное совпаденіе, что можно видѣть изъ слѣдующихъ сопоставленій:

Формулы простыхъ эфировъ:	Q вычисл. изъ цифръ I и II табл.	Q непосредств. найден. изъ опытовъ.
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	12.79 Cal.	12.60 Cal.
$C_3H_7 \cdot O \cdot C_2H_5$	12.08 "	12.12 "
$C_4H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$	11.21 "	11.40 "
$C_3H_{11} \cdot O \cdot C_2H_5$	11.64 "	11.73 "
$C_3H_{11} \cdot O \cdot C_3H_{11}$	10.45 "	10.31 "
$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$	0 "	0 "
$C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	0 "	0 "

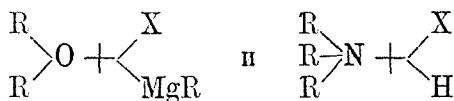
Такимъ образомъ, при замѣнѣ въ эфирахъ однихъ жирныхъ радикаловъ другими, наблюдается очень небольшое измѣненіе характера дополнительныхъ валентностей кислорода, хотя, напр., изоамил-радикалъ всетаки уже довольно замѣтно понижаетъ тепловой эффектъ присоединенія сравнительно съ этил-радикаломъ; но если перейти къ ароматическимъ эфирамъ, то мы встрѣчаемся здѣсь съ такимъ сильнымъ отрицательнымъ вліяніемъ фенил-радикала, что, судя по ничтожеству теплового эффекта, можно сказать, что имъ, повидимому, совершенно погашается способность эфира къ соединенію съ смѣшанными магній-органическими соединеніями.

Интересно отмѣтить, что точно таково-же вліяніе радикаловъ и на дополнительные валентности азота, что можно видѣть изъ

слѣдующихъ данныхъ J. Thomsen'a ¹⁾, H. Gautier ²⁾ и L. Vignon'a ³⁾, относящихся къ теплотѣ соединенія третичныхъ аминовъ съ кислотами:

Формулы трет. аминовъ	HCl	H ₂ SO ₄	1/2H ₂ SO ₄
N(C ₂ H ₅) ₃	9,6	—	—
N(CH ₃) ₃	8,9	21,8	10,9
N(C ₆ H ₅)(CH ₃) ₂	6,8	15,2	7,6
N(C ₆ H ₅) ₃	0	0	0

Принимая во вниманіе, что кислородъ и азотъ—аналогичные элементы двухъ сосѣднихъ группъ Менделѣвской системы, на основаніи вышеразвитыхъ представленій между приведенными двумя рядами, дѣйствительно, должна быть полнѣйшая аналогія, что видно изъ схемъ:



Такимъ образомъ ясно, что одни и тѣ же факторы, какъ можно видѣть изъ сопоставленія полученныхъ нами данныхъ съ данными Thomsen'a, Gautier и Vignon'a, измѣняютъ характеръ дополнительныхъ валентностей азота и кислорода въ одномъ и томъ-же направленіи. Слѣдовательно, если правильны наши теоретическія представленія, то полученные результаты доказываютъ, что характеръ этихъ дополнительныхъ валентностей одинъ и тотъ-же; разница-же между дополнительными валентностями кислорода и дополнительными валентностями азота, не касаясь вопроса о ихъ пространственномъ направленіи, надо полагать, состоитъ только въ силѣ, съ какой надѣленные этими валентностями атомы кислорода и азота соединяются съ различными элементами и группами.

¹⁾ J. Thomsen—„Thermochemische Untersuchungen“, I, s. 398.

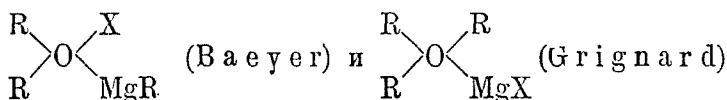
²⁾ H. Gautier—v. M. Berthelot—„Thermochimie“. Т. II, p. 638.

³⁾ L. Vignon—Compt. Rend. 106, 1723 [1888].

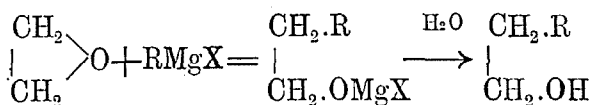
Г Л А В А VIII.

Случаи изомерии среди Grignard-Ваеуег'овских оксониевых соединений.

Полагая въ основаніе нашихъ представленій обычную теорію строения и разсматривая съ этой точки зрѣнія простѣйшіе эфирные комплексы магній-органическихъ соединений, какъ оксоніевыя соединенія, мы все-таки встрѣчаемся здѣсь съ двумя структурными вариациями, представителемъ одной изъ которыхъ является Ваеуег¹⁾, другой—Grignard²⁾; вариации эти слѣдующія:



Въ пользу второй изъ этихъ формулъ ко времени нашего изслѣдованія, описаннаго въ данной главѣ, Grignard'омъ приводилось единственное доказательство, основанное на дѣйствіи магній-органическихъ соединеній на окись этилена. По поводу этого слѣдуетъ сказать, что еще раньше Blaise'омъ³⁾ было найдено, что при дѣйствіи магній-органическихъ соединеній на окись этилена и послѣдующемъ разложеніи водой, хотя и образуются высшіе первичные алкоholes, по уравненію:

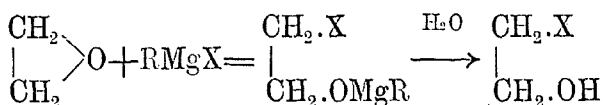


¹⁾ Berl. Ber. **35**, 1201.

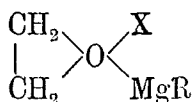
²⁾ Compt. Rend. **136**, 1260; Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 944.

³⁾ Compt. Rend. **134**, 551.

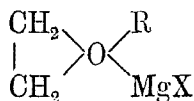
однако, главными продуктами реакціи являются галогидрины, откуда Blaise заключилъ, что эта реакція протекаетъ преимущественно по уравненію:



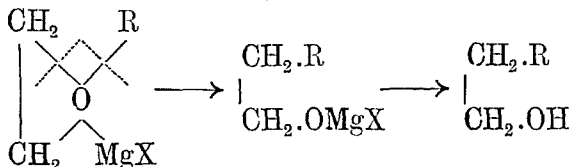
Этотъ фактъ разсматривался, какъ доказательство въ пользу допущенія при этой реакціи промежуточныхъ продуктовъ схемы:



Но при повтореніи этихъ опытовъ въ нѣсколько иныхъ условіяхъ Grignard ¹⁾ нашелъ, что эта реакція протекаетъ главнымъ образомъ по первому изъ приведенныхъ уравненій и въ результатѣ даетъ хорошіе выходы первичныхъ алкоголей, вслѣдствіе чего онъ счелъ болѣе вѣроятной для образующихся при этомъ промежуточныхъ продуктовъ формулу:



и высказалъ мнѣніе, что только при допущеніи такого строенія для промежуточныхъ продуктовъ, будто-бы, и возможно объяснить образованіе первичныхъ алкоголей по схемѣ:

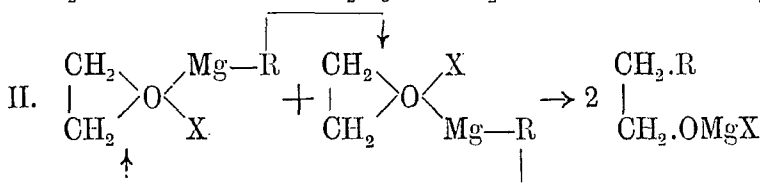
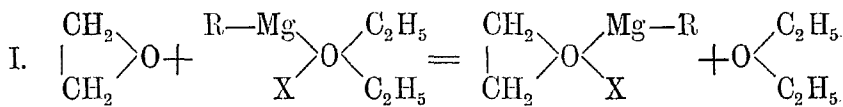


Но, во-первыхъ, какъ позже показалъ Ненгу ²⁾, эта реакція можетъ усложняться вслѣдствіе способности окисей къ изомеризаціи въ альдегиды, а во-вторыхъ—теченіе реакціи и при образованіи первичныхъ алкоголей можетъ быть выражено при по-

¹⁾ Loc. cit.

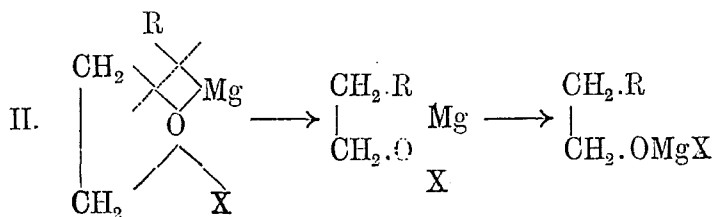
²⁾ Compt. Rend. 145, 154.

моши и иныхъ промежуточныхъ продуктовъ, совсѣмъ не требую- щихъ измѣненія формулы В а е у е r'a, напр.:



или:

I. Первая стадія та-же, что и въ предыдущемъ случаѣ.



Первая изъ этихъ стадій совершается при низкой температу- рѣ, вторая наступаетъ при нагреваніи.

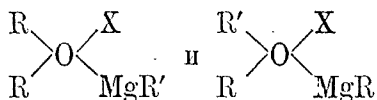
Къ этой-же категоріи явленій слѣдуетъ отнести, по моему мнѣнію, и фактъ аналогичнаго-же дѣйствія магниій-органическихъ соединений на тебаинъ, наблюденный *Fr e u n d'o m'омъ* ¹⁾. Такимъ образомъ, сами по себѣ эти факты едва-ли могутъ указывать на строеніе, которое долженъ имѣть промежуточный продуктъ, а ка- кихъ-нибудь прямыхъ доказательствъ въ пользу второй изъ при- веденныхъ выше формулъ въ работахъ *G r i g n a r d'a* мы не встрѣчаемъ.

Оставляя въ сторонѣ это дѣйствіе магниій-органическихъ эфи- ратовъ на окись этилена, которое, какъ мы видѣли, можно толко- вать различно, всѣ другіе—имѣющіеся до сихъ поръ—доводы, какъ-то: аналогія этихъ соединений съ аммоніевыми соединениями, аналогія ихъ съ эфирными комплексами іодистаго магнія и га- лловодородныхъ кислотъ, а также—исключительная активность

¹⁾ Berl. Ber. 38, 3234.

при дѣйствіи на различныя карбонильныя соединенія того радикала, который былъ въ іодурѣ,—говорять въ пользу перваго изъ этихъ представленій и противъ второго.

Кромѣ того, основываясь на первомъ представленіи, впервые высказанномъ Ваеуег'омъ, можно было предвидѣть, что среди моноэфиратовъ магній-органическихъ соединеній должны быть интересныя въ теоретическомъ отношеніи изомеры, а именно:



тогда—какъ по представленію, основанному на формулѣ Grig-пагd'a, соединенія только-что указаннаго рода должны быть идентичны.

Опыты разложенія этихъ соединеній водой, описанныя далѣе, показываютъ, что соединенія этого рода, дѣйствительно, изомерны, а не идентичны.

Получивши нѣсколько такихъ изомерныхъ соединеній, я предпринялъ ихъ термохимическое изслѣдованіе.

Въ то время, какъ передъ изслѣдованіями, изложенными въ предыдущихъ главахъ, стояла задача—выясненіе вліянія состава радикаловъ на термическій эффектъ образованія магній-органическихъ комплексовъ, при этомъ изслѣдованіи имѣлось въ виду—выясненіе вліянія положенія радикаловъ на связи въ этихъ соединеніяхъ, поскольку, конечно, на это могли дать указанія описанныя ниже термохимическія изслѣдованія реакціи разложенія этихъ комплексовъ водой.

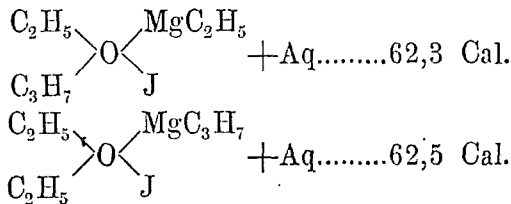
Во всѣхъ ниже приведенныхъ изомерныхъ соединеніяхъ R означаетъ — C₂H₅, а R' означаетъ въ различныхъ соединеніяхъ разные радикалы, а именно: *n*- C₃H₇—, изо- C₄H₉—, изо- C₅H₁₁— и C₆H₅—. Общій способъ полученія этихъ соединеній состоялъ въ томъ, что вначалѣ—по описанному уже мною методу, въ средѣ бензола, получалось индивидуальное магній-органическое соединеніе въ количествѣ отъ 1/40 до 1/20 гр.-мол., которое затѣмъ, путемъ приливанія точно отвѣскаго количества эфира, соответствующаго одной молекулѣ эфира на молекулу индивидуальнаго магній-органическаго соединенія, переводилось въ рас-

творимое въ бензолѣ комплексное магній-органическое соединеніе. Для этого эфиръ отвѣшивался непосредственно въ капательной воронкѣ, съ точностью до 0,01 гр., и приливался къ твердому магній-органическому соединенію, находящемуся подъ слоемъ бензола, при охлажденіи камеры холодной водой; послѣ прибавленія всего эфира, капательная воронка тщательно омывалась бензоломъ. При этомъ, одинъ и тотъ-же радикаль R' былъ попеременно то въ молекулѣ индивидуальнаго магній-органическаго соединенія, то въ молекулѣ эфира, который присоединялся къ индивидуальному магній-органическому соединенію.

Мною изслѣдованы слѣдующія соединенія этого рода:

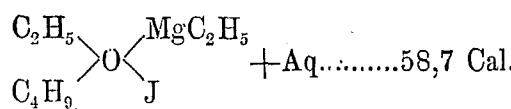
I. Іодистый этил-пропил-магнійэтил-оксоній и іодистый діэтил-магнійпропил-оксоній.

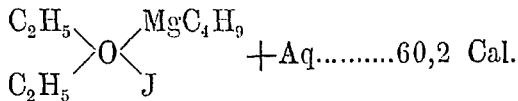
Первый изъ нихъ былъ полученъ изъ этилпропиловаго эфира и іодистаго магній-этила, второй—изъ діэтиловаго эфира и іодистаго магній-пропила. Теплоты разложенія ихъ водой оказались очень близкими между собою, что видно изъ слѣдующихъ данныхъ:



II. Іодистый этил-изобутил-магнійэтилоксоній и іодистый діэтил-магнійизобутилоксоній.

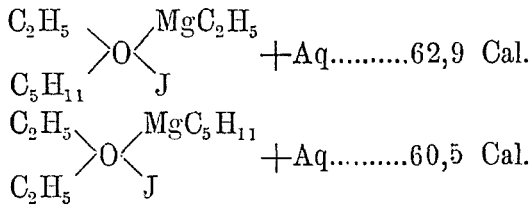
Первый изъ нихъ былъ полученъ изъ этилизобутиловаго эфира и іодистаго магній-этила, второй — изъ діэтиловаго эфира и іодистаго магній-изобутила. Теплоты разложенія ихъ водой нѣсколько больше разнятся между собою, но эта разница все-таки, — можно сказать—лежитъ почти въ предѣлахъ ошибки опытовъ. Изъ этихъ опытовъ получены слѣдующія цифры:





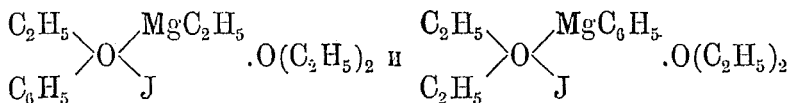
III. Іодистый этил-изоамил-магнійэтил-оксоній и іодистый діэтил-магнійизоамил-оксоній.

Первый изъ нихъ былъ полученъ изъ этилизоамилового эфира и іодистаго магній-этила, второй — изъ діэтилового эфира и іодистаго магній - изоампла. Разложеніе этихъ соединеній водой идетъ совершенно различно: въ то время, какъ первое выдѣляетъ при этомъ газъ—этанъ и въ этомъ отношеніи походитъ на предыдущія соединенія, второе, при разложеніи водой, не выдѣляетъ никакого газа: такъ и должно быть по формулѣ Ваеуег'а и Villiger'а, если принять во вниманіе, что въ этомъ случаѣ долженъ выдѣляться жидкій углеводородъ—изопентанъ. Изъ этихъ опытовъ получены слѣдующія цифры:

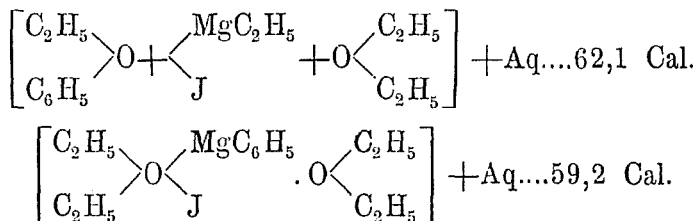


Эти опыты, по нашему мнѣнію, прямо указываютъ, какаѧ изъ выше-приведенныхъ формулъ заслуживаетъ предпочтенія съ точки зрѣнія болѣе правильнаго предвидѣнія явленій.

IV. При всѣхъ выше-изложенныхъ случаяхъ мы имѣли дѣло съ жирными радикалами; интересно было знать вліяніе ароматическихъ радикаловъ, но при полученіи соединеній, аналогичныхъ предыдущимъ, здѣсь встрѣтились затрудненія: оказалось, что въ средѣ бензола, въ присутствіи пяти капель диметиланилина, іодбензолъ довольно трудно реагируетъ съ магніемъ, такъ-что о количественномъ ходѣ реакціи тутъ не можетъ быть и рѣчи. Наоборотъ, въ эфирной средѣ, по методу Гриньяра, іодбензолъ, по моимъ изслѣдованіямъ, реагируетъ съ магніемъ почти совершенно количественно; вслѣдствіе этого мнѣ пришлось обратиться къ двуэфиратамъ. Хотя изъ изслѣдованія двуэфиратовъ:

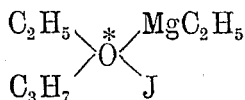


и нельзя было получить цифръ, столь-же хорошо отвѣчающихъ на поставленный нами вопросъ, какъ предыдущія цифры, ибо эти цифры выражали-бы болѣе сложныя явленія, однако и онѣ были-бы, можетъ-быть, близки къ искомымъ; но и тутъ встрѣтились затрудненія: оказалось, что фенетоль ни при обыкновенныхъ условіяхъ, ни при нагрѣваніи, повидимому, не присоединяется къ іодистому магній-этилу. Вслѣдствіе этого все, что я могъ здѣсь получить, сводится къ слѣдующему:

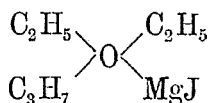


При этомъ въ первомъ случаѣ, при разложеніи, выдѣлялся газъ — этанъ, во второмъ случаѣ никакого газа не выдѣлялось—выдѣлялся бензолъ. Добавлю еще къ этому, что если дѣйствовать іодистымъ этиломъ на магній въ средѣ фенетола при нагрѣваніи, то по исчезновеніи всего магнія получается продуктъ, состоящій изъ смѣси MgJ_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$. Итакъ, изъ всѣхъ возможныхъ здѣсь комплексовъ съ фенильнымъ радикаломъ мнѣ удалось получить оксоніевое соединеніе, исходя только изъ іодбензола, почему полной аналогіи въ опредѣленіяхъ я не могъ здѣсь достичь, хотя формальная аналогія и соблюдена.

Къ характеристикѣ изслѣдованныхъ соединеній слѣдуетъ еще добавить,—какъ признакъ, отличающій одни изомеры отъ другихъ,—что по формулѣ Ваеуег'а тѣ изъ этихъ изомеровъ, которые получены изъ смѣшанныхъ эфировъ, могутъ обладать асимметрическимъ атомомъ кислорода, что видно, напр., изъ формулы:



тогда-какъ по формулѣ Grignard'a, наоборотъ, кислородъ этихъ соединеній не можетъ имѣть указанныхъ свойствъ, ибо тогда, напр., предыдущее соединеніе имѣло-бы строеніе:



въ которомъ кислородный атомъ уже не можетъ быть асимметрическимъ. Но подойти къ экспериментальному разрѣшенію этого вопроса оказалось слишкомъ труднымъ.

Отвѣтъ изъ данныхъ опытовъ на поставленный нами вначалѣ вопросъ таковъ: вліяніе положенія радикаловъ на величину теплого эффекта разложенія этихъ соединеній водой среди исключительно жирныхъ комплексовъ такъ ничтожно, что на полученныя цифры едва-ли можно смотрѣть, какъ на несомнѣнные доказательства въ пользу изомеріи этихъ соединеній. Но за то самый ходъ разложенія этихъ соединеній водою и получающіеся при этомъ продукты ясно показываютъ, что въ зависимости отъ исходныхъ веществъ эфирные магній-органическіе комплексы могутъ являться въ изомерныхъ формахъ.



Г Л А В А IX.

Превращеніе индивидуальных магній-органическихъ соединеній въ аминные комплексы и его термохимическое изслѣдованіе.

При дѣйствіи на индивидуальныя магній-органическія соединенія простого эфира, какъ было сообщено выше, происходитъ очень бурная реакція, въ результатъ которой образуются извѣстные Гриньяровскіе комплексы, имѣющіе—по моимъ изслѣдованіямъ—составъ, выражающійся формулой $\text{RMgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. На основаніи цѣлаго ряда соображеній этимъ соединеніямъ, по моему мнѣнію, слѣдуетъ приписать строеніе оксоніеваго типа, какъ это въ общей формѣ было развито въ предыдущихъ главахъ; что же касается деталей ихъ строенія, то вопросъ объ этомъ нуждается еще въ дальнѣйшемъ экспериментальномъ освѣщеніи. Къ этому вопросу я возвращусь еще въ III части; теперь же только отмѣчу, что въ пользу оксоніевой теоріи говоритъ и аналогія только-что упомянутыхъ соединеній съ полученными мною новыми соединеніями аммоніеваго типа, описанію которыхъ посвящена эта глава.

На склонность индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній къ образованію аммоніевыхъ соединеній, подобныхъ эфирнымъ оксоніевымъ соединеніямъ, было указано мною уже въ первыхъ моихъ изслѣдованіяхъ въ 1904 г. Съ тѣхъ поръ литература этого вопроса пополнилась нѣкоторыми новыми данными: такъ—F. Sachs и L. Sachs ¹⁾ показали, что магній-органическія соединенія даютъ комплексы съ пиридиномъ и хинолиномъ;

¹⁾ Berl. Ber. 37, 3088 [1904].

одновременно съ ними объ образованіи близкихъ къ этимъ комплексамъ сообщиль и В. Oddo ¹⁾, полемика котораго съ F. и L. Sachs о ближайшемъ составѣ этихъ соединеній еще до сихъ поръ, однако, не разрѣшена; затѣмъ J. Нouben ²⁾ описаль еще болѣе сложные комплексы магній-органическихъ соединеній съ соединениями Meunier, а М. Н. Поповъ ³⁾ сообщил о комплексахъ тѣхъ-же магній-органическихъ соединеній Meunier съ первичными аминами; наконецъ, можетъ быть, этого же рода соединенія, хотя и болѣе сложные, полученные изъ акридина, были описаны Senier, Austin'омъ и Clark'e'омъ ⁴⁾. Но всѣ упомянутые авторы получали магній-аммоніевыя соединенія изъ эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединеній, т.-е. путемъ реакціи замѣщенія эфира въ послѣднихъ азотистыми органическими соединениями; въ монхъ-же опытахъ соединенія аммоніеваго типа получались прямо изъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, т.-е., слѣдовательно, путемъ реакціи прямого присоединенія къ этимъ послѣднимъ азотистыхъ веществъ. Преимущество послѣдняго метода передъ первымъ заключается, во-первыхъ, въ томъ, что онъ позволяетъ получать не только такіе комплексы, теплота образованія которыхъ изъ ближайшихъ компонентовъ больше теплоты образованія эфирныхъ комплексовъ, но и такіе, теплота образованія которыхъ меньше теплоты образованія послѣднихъ; во вторыхъ—въ томъ, что при употребленіи этого метода мы имѣемъ больше шансовъ относительно чистоты получаемаго продукта, ибо при одновременномъ присутствіи эфира и амина, по крайней мѣрѣ—въ нѣкоторыхъ случаяхъ, мы можемъ ожидать явленія распредѣленія индивидуальнаго магній-органическаго соединенія между эфиромъ и аминомъ, въ результатѣ чего можетъ получиться смѣсь оксоніевыхъ и аммоніевыхъ соединеній.

Для полученія магній-аммоніевыхъ соединеній я взялъ вначалѣ какъ простѣйшія азотистыя соединенія типа NR_3 , гдѣ R—жирные

¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13, II, 100; Chem. Centr.-Bl. 1904, II, 836.

²⁾ Berl. Ber. 38, 3017.

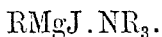
³⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. 38, 681.

⁴⁾ Proc. Chem. Soc. 21, 227; Journ. Chem. Soc. 87, 1469.

или ароматическіе радикалы, такъ и болѣе сложныя азотистыя соединенія, но также третичнаго характера, въ родѣ пиридина и хинолина, но такъ-какъ отношенія послѣднихъ къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ,—особенно при термохимическомъ изслѣдованіи,—совсѣмъ отличаются отъ отношеній простѣйшихъ третичныхъ аминовъ, то мнѣ пришлось выдѣлать ихъ въ особую группу, вслѣдствіе чего я останавливаюсь въ данной главѣ исключительно на комплексахъ съ простѣйшими третичными аминами типа NR_3 , азотный атомъ которыхъ отличается болѣе опредѣленными функціями.

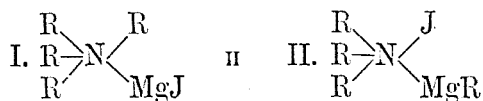
Аминные комплексы этого рода образуются, также какъ и эфирные комплексы, при простомъ дѣйствіи въ обыкновенныхъ условіяхъ на индивидуальныя магній-органическія соединенія третичныхъ аминовъ. По своему внѣшнему виду они представляютъ изъ себя твердыя рыхлыя бѣлыя вещества.—въ случаѣ низшихъ жирныхъ аминовъ—хорошо растворимыя въ бензолѣ и нерастворимыя въ бензинѣ, въ случаѣ-же высшихъ жирныхъ и ароматическихъ аминовъ—трудно растворимыя или совсѣмъ не растворимыя ни въ бензинѣ, ни въ бензолѣ. Ихъ химическія свойства, въ смыслѣ дѣйствія ихъ на карбонильныя органическія соединенія, на воду и т. д., повидному, ничѣмъ не отличаются отъ подобнаго-же дѣйствія эфирныхъ комплексовъ, чѣмъ и доказывається ихъ принципиальная аналогія съ послѣдними. Это ихъ сходство можно отмѣтить и въ ихъ номенклатурѣ, если дать аминнымъ комплексамъ названіе, аналогичное названію эфирныхъ комплексовъ; если удержать для послѣднихъ названіе «эфираты», то первымъ слѣдуетъ дать названіе «аминаты».

Но между тѣми и другими комплексами есть и нѣкоторыя различія, и прежде всего — различіе въ составѣ. Въ то время, какъ простые эфиры при обыкновенныхъ условіяхъ присоединяются къ молекулѣ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній въ количествѣ какъ одной, такъ и двухъ молекулъ, третичные амины при тѣхъ-же условіяхъ присоединяются въ количествѣ только одной молекулы, такъ-что составъ получающихся при этомъ аминатовъ выразится формулой:



Почему амина присоединяется меньше, чѣмъ эфира — сказать пока трудно, но нельзя не отмѣтить, что вообще при образованіи комплексовъ очень часто азотистыхъ соединеній присоединяется меньше, чѣмъ кислородныхъ; на этомъ именно основано и положеніе W e r n e r'a ¹⁾ объ опредѣленіи его «координаціоннаго числа» изъ состава амміачныхъ и аминныхъ комплексовъ, но не изъ состава, напр., гидратовъ, количество молекулъ воды въ которыхъ часто превышаетъ это «число».

Что касается строенія этихъ соединеній, то тутъ прежде всего выдвигаются двѣ возможности, выражающіяся схемами:



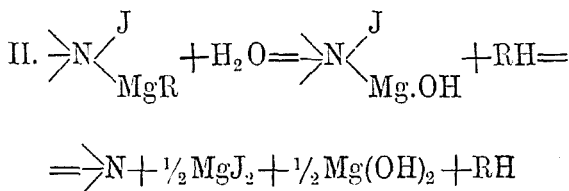
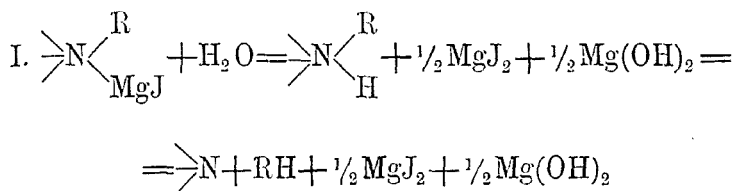
вполнѣ аналогичными схемамъ, которыя мы имѣли при моноэфиратахъ. Какъ и при эфиратахъ, это,—конечно, не единственныя теоретически возможныя формы присоединенія RMgJ къ третичнымъ аминамъ, по всетаки это,—по моему мнѣнію,—формы, наиболѣе вѣроятныя. Въ своихъ первыхъ изслѣдованіяхъ я воздержался отъ выраженія этихъ соединеній конституціонной формулой, а затѣмъ, когда по слѣдующимъ моимъ изслѣдованіямъ для эфирныхъ комплексовъ оказалась болѣе вѣроятной оксовіевая формула B a e y e r'a и V i l l i g e r'a, то по аналогіи съ послѣдними и для аминныхъ комплексовъ стала болѣе вѣроятной аммоніевая формула II типа. Такъ это и было понято, напр., г-омъ T i n g l e ²⁾, какъ это видно изъ его обзора моихъ работъ въ «Amer. Chem. Journ.»; тѣмъ не менѣе, занявшись изслѣдованіемъ эфирныхъ комплексовъ, я до 1907 г. не имѣлъ случая указать на это, вслѣдствіе чего и вызвалъ справедливое нареканіе со стороны B l a i s e'a ³⁾. Но я не согласенъ съ мнѣніемъ B l a i s e'a, что будто-бы выборъ между этими формулами можно сдѣлать на основаніи разложенія аминныхъ комплексовъ водой,

¹⁾ A. W e r n e r. „Nuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie“. 1905 г., стр. 110.

²⁾ Amer. Chem. Journ. **35**, 94.

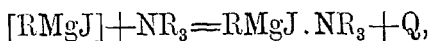
³⁾ Bull. Soc. Chim. [3] **35**, 90.

ибо разложение водой по объёмъ формуламъ должно насъ привести къ однимъ и тѣмъ-же продуктамъ:



и ни въ какомъ случаѣ не можетъ получиться, по моему мнѣнію, при этомъ $\text{R}_3\text{N.OH}$, какъ предполагаетъ Blaise. Несмотря на это, Blaise вполне правъ, говоря, что, по аналогіи съ оксоніевыми соединениями, магній-аммоніевымъ соединениямъ слѣдуетъ придать формулу II типа — это давнишнее мое мнѣніе я могу подтвердить въ настоящее время и опытами, которые будутъ описаны въ III части.

Съ точки зрѣнія принятой формулы процессъ присоединенія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений къ третичнымъ аминамъ будетъ состоять, во-первыхъ, въ разрывѣ магній-органическаго соединенія на группы J и MgR, а уже затѣмъ—въ присоединенія этихъ группъ къ азотному атому амина. Тепло, выделяющееся при этой операци, будетъ выражать «теплоту образования магній-аммоніевыхъ соединений изъ ихъ ближайшихъ компонентов». Если это тепло выразить черезъ Q, то весь процессъ выразится слѣдующимъ термическимъ уравненіемъ:



гдѣ R магній-органическаго соединенія выражаетъ во всѣхъ ниже-слѣдующихъ опытахъ одинъ и тотъ-же радикаль, а NR_3 — въ

различныхъ опытахъ различные амины какъ съ жирными, такъ и съ ароматическими радикалами.

Такимъ образомъ это изслѣдованіе должно было показать вліяніе радикаловъ на характеръ азотнаго атома амина; а сравненіе результатовъ даннаго изслѣдованія съ результатами ранѣе произведеннаго мною подобнаго-же изслѣдованія въ ряду оксоніевыхъ соединеній должно было выяснить, насколько далеко простирается аналогія между кислородными и азотистыми соединеніями въ смыслѣ вліянія на ихъ центральные атомы—кислородъ и азотъ,—различныхъ органическихъ радикаловъ, при проявленіи ихъ дополнительныхъ валентностей, а также—показать относительныя количества энергіи, выдѣляющейся въ формѣ тепла при образованіи аналогичныхъ оксоніевыхъ и аммоніевыхъ соединеній.

Процессъ превращенія индивидуальнаго магній-органическаго соединенія въ соединенія аммоніеваго типа происходилъ при наличности слѣдующихъ веществъ: 1) индивидуальнаго магній-органическаго соединенія, 2) третичнаго амина и 3) бензола. Для характеристики опытовъ необходимо сдѣлать нѣкоторыя замѣчанія о каждомъ изъ этихъ веществъ.

Въ качествѣ индивидуальнаго магній-органическаго соединенія, какъ уже было упомянуто выше, служило одно и то-же вещество, а именно C_3H_7MgJ ; выборъ этого вещества объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что оно изъ всѣхъ простѣйшихъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній получается наиболѣе легко и наиболѣе чисто; о количественной сторонѣ полученія C_3H_7MgJ можно судить по разложенію этого соединенія водой; слѣдующіе два анализа могутъ дать представленіе объ этой сторонѣ дѣла:

I. Для полученія C_3H_7MgJ было взято 0,6132 гр. Mg (съ поправкой на примѣси, въ кол. 0,7%).

По разложеніи магній-органическаго соединенія водой было получено 606 куб. см. сухого газа при 19° и 750 мм. давл.

Приведа газъ къ нормальнымъ условіямъ, получимъ 559,0 куб. см.

А по теоріи для выше-указ. колич. C_3H_7MgJ газа требуется 572,8 куб. см. Разница 2,4%.

II. Для полученія C_3H_7MgJ было взято: 0,6028 гр. Mg (съ поправкой на примѣси, въ кол. 0,7%).

По разложеніи водой магній-органическаго соединенія было получено 604 куб. см. сухого газа при 20° и 746 мм. давл.

Приведа газъ къ нормальнымъ условіямъ, получимъ 552,3 куб. см.

А по теоріи для выше-указаннаго количества C_3H_7MgJ газа требуется 563,1 куб. см. Разница 2,0%.

Но если не регулировать точно теченіе реакціи или при окончаніи реакціи продуктъ слишкомъ подгрѣвать, то эта разница повышается до 6% и даже до 8%.

Детали полученія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній мною были описаны раньше; здѣсь только слѣдуетъ замѣтить, что при этомъ брался избытокъ іодюра, что важно потому, что при изслѣдуемой реакціи въ калориметрическую камеру приливался третичный аминъ; слѣдовательно, является вопросъ, не могъ-ли болѣе или менѣе замѣтно вліять на термическій эффектъ остающійся при приготовленія магній-органическихъ соединеній избытокъ іодюра?

Можно было предполагать, что третичный аминъ при опытахъ будетъ замѣтно дѣйствовать на избытокъ іодюра, но непосредственное изслѣдованіе этого вопроса показало обратное: въ калориметрическую камеру, въ растворѣ бензола, помѣщался пропиіодидъ и къ нему приливались употреблявшіеся въ опытахъ амины, при чемъ наблюдалось только ничтожное замедленіе паденія температуры въ теченіе 1—2 мин., послѣ чего температура правильно продолжала понижаться прежнимъ темпомъ, и такъ продолжалось въ теченіе 15 минутъ и больше. Убѣдившись въ этомъ, я предположилъ, не мѣняется-ли описанная картина въ присутствіи C_3H_7MgJ , но опять-таки непосредственные опыты съ внесеніемъ въ камеру небольшихъ количествъ C_3H_7MgJ убѣдили меня, что магній-органическое соединеніе никакого взаимодѣйствія между іодюромъ и аминомъ въ замѣтной степени не вызываетъ. Этимъ устранялось и сдѣланное предположеніе. Такимъ образомъ, хотя третичные амины съ іодюрами несомнѣнно реагируютъ, однако скорость этой реакціи въ условіяхъ опытовъ такъ мала, что практически съ полнымъ правомъ можно было совершенно ее игнорировать.

Служившіе для опытовъ третичные амины передъ опытами тщательно перегонялись надъ металлическимъ натріемъ, при чемъ собирались погоны при строго-соотвѣтствующихъ каждому амину температурахъ. При дѣйствіи на магній-органическія соединенія

они совершенно не выдѣляли пузырьковъ газа, что можетъ вообще служить хорошимъ доказательствомъ ихъ чистоты.

Наконецъ, что касается бензола, то онъ также передъ опытами перегонялся надъ металлическимъ натріемъ.

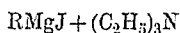
Въ тѣхъ случаяхъ, когда для опытовъ съ бензоломъ служили третичные амины, содержащіе въ своемъ составѣ исключительно простѣйшіе радикалы, по окончаніи операціи получался густой растворъ, ибо образующіеся при этомъ аминные комплексы хорошо растворимы въ бензолѣ; наоборотъ—въ случаѣ высшихъ жирныхъ (съ радикалами C_5H_{11}) и особенно ароматическихъ аминовъ, или точнѣе — жирно-ароматическихъ, ибо я бралъ такіе третичные амины, у которыхъ изъ трехъ радикаловъ было только по одному ароматическому, получались вещества нерастворимыя или трудно-растворимыя въ бензолѣ.

Самые опыты производились слѣдующимъ образомъ. Послѣ приготовленія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній непосредственно въ той камерѣ, въ которой производился опытъ, брался третичный аминъ и отвѣшивался непосредственно въ той капательной воронкѣ, изъ которой онъ выпускался во время опыта. Амина при этомъ я бралъ почти точно теоретическое количество, впрочемъ избытокъ его нисколько не измѣняетъ сущности дѣла, ибо въ реакцію вступаетъ всегда только одна молекула амина. Послѣ установки камеры въ калориметрѣ и десяти промежутковъ (5 мин.) начальнаго періода сразу вводилось въ камеру все количество третичнаго амина въ растворѣ бензола и реакціонная смѣсь подвергалась тщательному перемѣшиванію при помощи платиновой мѣшалки. Капательная воронка омывалась затѣмъ отвѣшеннымъ количествомъ абсолютнаго бензола, который уносилъ съ собой въ камеру послѣднія части амина. При этихъ условіяхъ главный періодъ длился отъ 4 до 6 минутъ, послѣ чего дѣлалось еще десять отсчитываній, которыя составляли конечный періодъ, и опытъ считался законченнымъ.

Результаты опытовъ представлены въ слѣдующихъ шести таблицахъ, въ которыхъ указаны: 1) количества Mg, іодора и бензола, которыя служили для приготовленія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній; 2) количество амина, которое бралось для опыта, при чемъ въ первыхъ трехъ таблицахъ пред-

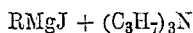
ставлены опыты съ аминами жирнаго ряда: тріэтиламино́мъ, трипропиламино́мъ и триизоамиламино́мъ, а въ послѣдующихъ трехъ — опыты съ аминами ароматическаго ряда: диметиланилино́мъ, диметил-*o*-толуидино́мъ и діэтилалинино́мъ: 3) водное значеніе калориметрической системы — *W*; 4) подъемъ температуры съ поправкой на радіацію $t_n - t_o (+t_r)$; 5) добавочное количество тепла, вносимое съ третичнымъ аминомъ и служившимъ для его растворенія бензоломъ — *q*; наконецъ 6) термическій эффектъ *Q*, какъ непосредственно найденный на взятое количество индивидуальнаго магній-органическаго соединенія, въ малыхъ калоріяхъ, такъ и вычисленный на граммолекулу, въ большихъ калоріяхъ и килоджауляхъ.

Т а б л и ц а I.



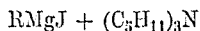
№№ опытовъ.	RMgJ			$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	<i>W</i>	$t_n - t_o$ ($+t_r$)	<i>q</i>	<i>Q</i>		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
1	0.6334	7.8	13.1	2.72	743.3	0.415	0	308.2	11.68	48.88
2	0.5747	7.0	12.3	2.47	741.1	0.378	-0.4	280.5	11.71	49.00
									11.70	48.94

Т а б л и ц а II.



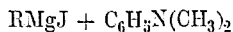
№№ опытовъ.	RMgJ			$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$	<i>W</i>	$t_n - t_o$ ($+t_r$)	<i>q</i>	<i>Q</i>		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
3	0.6198	7.3	14.9	3.73	742.5	0.364	0	269.9	10.45	43.71
4	0.6158	7.1	15.6	3.70	743.2	0.352	-0.1	261.5	10.19	42.63
									10.32	43.17

Т А Б Л И Ц А III.



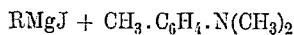
№№ опытовъ.	RMgJ			$(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}$	W	$\frac{t_0}{t_n + t_r}$	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
5	0.6255	8.3	11.9	6.00	746.5	0.308	-1.8	231.9	8.90	37.23
6	0.6344	7.4	13.4	6.21	742.3	0.325	+0.9	240.4	9.09	38.02
									9.00	37.62

Т А Б Л И Ц А IV.



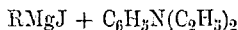
№№ опытовъ.	RMgJ			$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	W	$\frac{t_0}{t_n + t_r}$	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
7	0.6167	7.2	13.7	3.17	742.2	0.131	0	97.1	3.78	15.81
8	0.6106	7.6	12.9	3.10	743.1	0.131	0	97.6	3.83	16.02
									3.81	15.91

Т А Б Л И Ц А V.



№№ опытовъ.	RMgJ			$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	W	$\frac{t_0}{t_n + t_r}$	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
9	0,6100	7,2	13,3	3,48	742,6	0,034	+0,8	24,5	0,96	4,02
10	0,6255	7,9	12,7	3,58	744,8	0,035	0	26,1	1,00	4,18
									0,98	4,10

Т А Б Л И Ц А VI.



№№ опытов.	RMgJ			$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	W	$\frac{t_a - t_o}{t_r}$	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6					Опыт cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
11	0.6300	6.9	13.6	3.98	744.0	0.028	0	20.9	0.79	3.30
12	0.6254	7.4	13.2	3.95	743.0	0.027	0	20.4	0.78	3.26
									0.78	3.28

Данные опыты показывают, что индивидуальные магний-органическія соединенія способны давать съ третичными аминами комплексы, вполне аналогичные моноэфиратамъ, выделяя при этомъ болѣе или менѣе значительное количество тепла, но не даютъ, по крайней мѣрѣ при обыкновенныхъ условіяхъ, комплексовъ, аналогичныхъ двуэфиратамъ.

Въ виду того, что комплексныя соединенія съ третичными аминами сравнительно очень рѣдки ¹⁾, изслѣдованные комплексы пріобрѣтаютъ особый интересъ, указывая вмѣстѣ съ тѣмъ на повышенную способность у индивидуальныхъ магний-органическихъ соединеній къ образованію комплексныхъ соединеній вообще.

Что касается далѣе вліянія радикаловъ на термическій эффектъ присоединенія третичныхъ аминовъ, а слѣдовательно, говоря вообще, на характеръ азотнаго атома, то изъ полученныхъ цифръ можно видѣть, что въ жирномъ ряду съ увеличеніемъ массы радикаловъ характеръ азотнаго атома измѣняется такимъ образомъ, что термическій эффектъ присоединенія аминовъ медленно уменьшается; при переходѣ-же отъ жирныхъ къ ароматическимъ аминамъ сразу наблюдается сильное отрицательное вліяніе ароматическихъ радикаловъ, выражающееся въ рѣзкомъ пониженіи термическаго эффекта, нисходящемъ почти до нуля. Если сопоставить вліяніе радикаловъ на азотный атомъ съ вліяніемъ ихъ на кислородный

¹⁾ Ср. „Изслѣдованія въ области комплексныхъ соединеній“. Диссертация Л. А. Чугаева, стр. 140.

атомъ, что было описано въ гл. VII, поскольку объ этомъ можно заключить по термическимъ эффектамъ присоединенія къ одному и тому-же магній-органическому соединенію (C_3H_7MgJ) простыхъ эфировъ и третичныхъ аминовъ, то между этими вліяніями наблюдается замѣчательный параллелизмъ, что видно изъ слѣдующихъ сопоставленій:

Оксоніевые комплексы.	Аммоніевые комплексы.
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 \dots\dots 6,63 \text{ Cal.}$	$(C_2H_5)_3N \dots\dots\dots 11,70 \text{ Cal.}$
$C_3H_7 \cdot O \cdot C_2H_5 \dots\dots 6,15 \text{ „}$	$(C_3H_7)_3N \dots\dots\dots 10,32 \text{ „}$
$C_3H_{11} \cdot O \cdot C_2H_5 \dots\dots 5,91 \text{ „}$	$(C_3H_{11})_3N \dots\dots\dots 9,00 \text{ „}$
$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3 \text{ бл. къ } 0 \text{ „}$	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \dots\dots 3,81 \text{ „}$
$C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 \text{ бл. къ } 0 \text{ „}$	$C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 \dots\dots 0,78 \text{ „}$

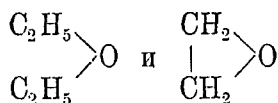
Изъ сравненія цифръ по горизонтальнымъ рядамъ видно также, что при образованіи аммоніевыхъ соединеній выдѣляется больше тепла, чѣмъ при образованіи соотвѣтствующихъ оксоніевыхъ соединеній. Этотъ выводъ съ качественной стороны можно было предвидѣть на основаніи всего того, что намъ извѣстно объ аммоніевыхъ и оксоніевыхъ соединеніяхъ, но данная таблица даетъ, кромѣ того, количественныя соотношенія, и при этомъ въ при-
мѣненіи къ такимъ легко-подвижнымъ въ химическомъ смыслѣ соединеніямъ, какъ магній-органическія соединенія, и въ такой средѣ, въ которой исключено вліяніе іонизаціи.

Въ заключеніе слѣдуетъ замѣтить, что данныя изслѣдованія стали возможны лишь съ полученіемъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, которыя, вслѣдствіе своего оригинальнаго положенія въ ряду солей, я надѣюсь, дадутъ возможность освѣтить и нѣкоторые другіе основныя вопросы изъ области комплексныхъ соединеній.

Г Л А В А X.

Отношеніе индивидуальных магній-органическихъ соединеній къ органическимъ окисямъ.

Вслѣдствіе сходства въ строеніи между простыми эфирами и органическими окисями, что можно видѣть, напр., изъ слѣдующихъ формулъ:

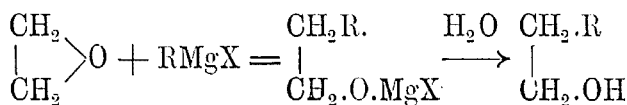


весьма естественно было предположить, что и органическія окиси будутъ давать съ индивидуальными магній-органическими соединеніями такіе-же комплексы, какіе даютъ простые эфиры.

Первымъ изслѣдователемъ дѣйствія магній органическихъ соединеній на органическія окиси, какъ было упомянуто въ гл. VIII, былъ *Blaise*¹⁾, который, однако-жъ, былъ заинтересованъ при своемъ изслѣдованіи не столько промежуточными комплексами, сколько конечными продуктами реакціи. Но, разбирая его изслѣдованіе, *Grignard*²⁾ показалъ, что если вести эту реакцію при температурахъ ниже 0°, около, напр.—15°, то въ первой стадіи этой реакціи образуются комплексы, при разложеніи водой которыхъ обратно регенерируются окиси въ свободномъ состояніи; при нагреваніи же до кипѣнія эфира эти комплексы превращаются въ новыя сложныя магній-органическія соединенія, которыя при дѣйствіи воды даютъ уже первичные спирты, по схемѣ:

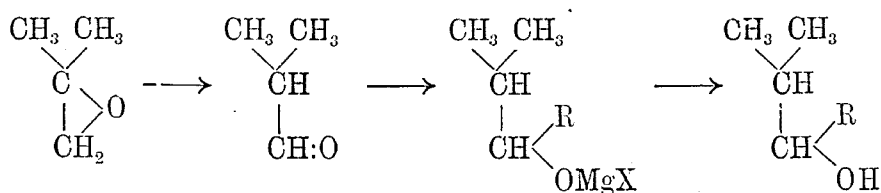
¹⁾ Compt. Rend. 134, 551

²⁾ Compt. Rend. 136, 1260; Bull. Soc. Chim. [3] 29, 944.



Но той температурной грани, при переходѣ черезъ которую совершается превращеніе комплексныхъ соединеній въ магnezіальныя алкоголяты, Grignard въ своихъ работахъ точно не указалъ, такъ-что осталось неизвѣстнымъ, могутъ-ли существовать эти комплексы при обыкновенной температурѣ, т. е. при 18°—20°, или нѣтъ.

Затѣмъ, болѣе подробнымъ изученіемъ дѣйствія магній-органическихъ соединеній на органическія окиси занялся Ненгу¹⁾. Въ первыхъ своихъ работахъ по этому вопросу онъ показалъ, что при дѣйствіи магній-органическихъ соединеній на окись несимметричнаго диметилэтлена или изобутилена и послѣдующемъ разложеніи водою получаютъ не первичные и не третичные алкоголи, которые по аналогіи съ предыдущимъ могли-бы при этомъ образоваться, а именно—вторичные алкоголи. На основаніи этихъ изслѣдованій необходимо было допустить, что при дѣйствіи магній-органическихъ соединеній на упомянутую органическую окись предварительно происходитъ изомеризація ея въ соответствующій альдегидъ, который уже затѣмъ съ магній-органическими соединеніями даетъ вторичные алкоголи, что можно выразить слѣдующей схемой:



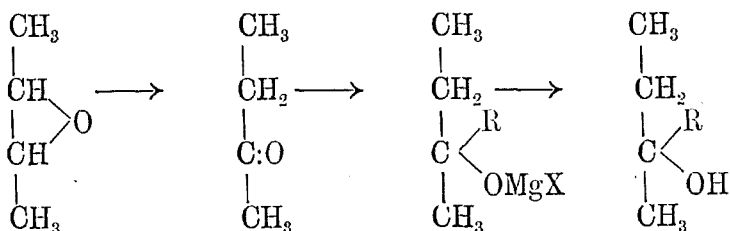
Такимъ образомъ результаты этого изслѣдованія какъ-будто противорѣчили тому, что было найдено Grignard'омъ; впрочемъ Ненгу²⁾ къ этимъ своимъ изслѣдованіямъ добавляетъ, что при дѣйствіи на магній-органическія соединенія непосред-

¹⁾ Compt. Rend. 145, 21.

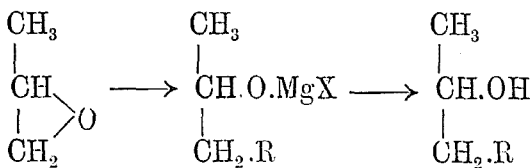
²⁾ Compt. Rend. 145, 154.

ственно газообразной окиси этилена, дѣйствительно, образуются первичные алкоholes.

При подобномъ-же дѣйствіи магній-органическихъ соединеній на окись симметричнаго диметилэтилена Ненгу¹⁾ получили исключительно третичный алкоhole. Результаты этого опыта требуютъ допущенія, аналогичнаго тому, какое было сдѣлано въ предыдущемъ случаѣ, а именно—подобной-же предварительной изомеризаціи этой окиси въ кетонъ, который съ магній-органическими соединеніями и долженъ былъ дать третичный алкоhole по схемѣ:



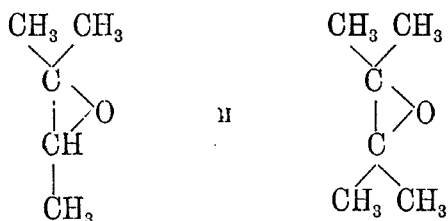
При дальнѣйшемъ изслѣдованіи оказалось, однако, что такой ходъ не является все-таки общимъ ходомъ для всѣхъ замѣщенныхъ окисей. Уклоненіе отъ этого хода было указано и выше, на примѣрѣ незамѣщенной окиси этилена, но Ненгу удалось обнаружить то-же самое, дальше, и при окиси метилэтилена или пропилена. По его изслѣдованіямъ оказалось, что окись пропилена при дѣйствіи на магній-органическія соединенія даетъ вторичный алкоhole такого рода, по которому можно судить, что въ этомъ случаѣ предварительной изомеризаціи окиси въ кетонъ или альдегидъ не было. Процессъ въ этомъ случаѣ долженъ быть выраженъ слѣдующимъ уравненіемъ:



Еще раньше, судя по конечнымъ продуктамъ дѣйствія магній-органическихъ соединеній на хлоризобутиральдегидъ и эфиръ

¹⁾ Compt. Rend. 145, 453.

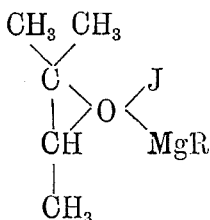
диметилхлоруксусной кислоты, а также—по дѣйствию магній-органическихъ соединеній на окись триметилэтилена, Непгу¹⁾ долженъ былъ допустить точно такой-же механизмъ превращеній для слѣдующихъ окисей:



Всѣ эти факты наводили на мысль, что дѣйствию магній-органическихъ соединеній на окиси, въ зависимости отъ строения послѣднихъ принимаетъ весьма разнообразныя виды, что исключало возможность подведенія ихъ подъ одну общую схему.

Что касается далѣе вопроса объ образованіи при этихъ процессахъ промежуточныхъ комплексовъ, то Непгу въ своихъ работахъ указываетъ, что при низкихъ температурахъ вначалѣ образуются продукты присоединенія, которые лишь при нагреваніи или продолжительномъ дѣйствиі въ теченіе нѣсколькихъ дней превращаются нацѣло въ алкоголяты.

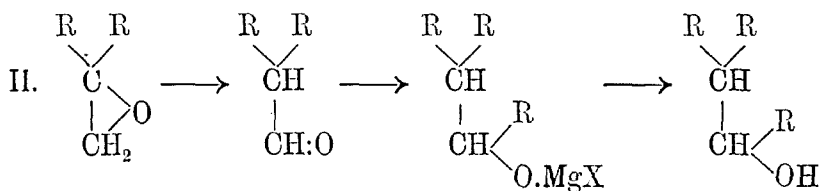
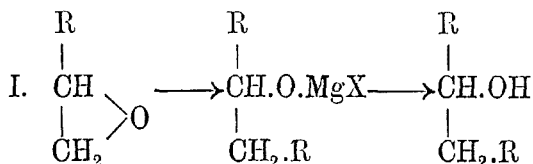
При изученіи дѣйствія магній-органическихъ соединеній на окись триметилэтилена Непгу болѣе опредѣленно замѣчаетъ, что это превращеніе совершается очень легко уже при обыкновенной температурѣ, такъ—что стадія истинныхъ комплексовъ, напр., формулы:



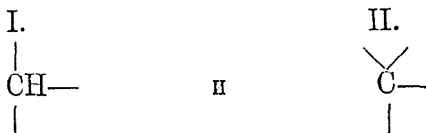
имѣть здѣсь такое кратковременное существованіе, что она представляется въ этихъ условіяхъ имѣющей скорѣе только мыслимое, чѣмъ реальное значеніе.

¹⁾ Bull. Acad. roy. Belgique 1907, 162; Centr.-Bl. 1907, II, 445; Compt. Rend. 144, 308.

Во всѣхъ этихъ, казавшихся очень разрозненными, фактахъ Fourneau и Tiffeneau ¹⁾ подмѣтили нѣкоторую законность, для установленія которой они воспользовались главнымъ образомъ выше-изложенными изслѣдованіями Ненгу. По ихъ мнѣнію, дѣйствіе магній-органическихъ соединеній на окиси, въ зависимости отъ того, является-ли окись моно-замѣщенной или ди-замѣщенной, въ послѣднемъ случаѣ — несимметрическаго сложения, совершается по слѣдующимъ двумъ схемамъ:



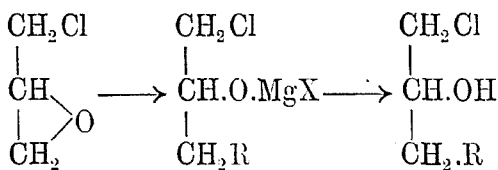
при первой изъ которыхъ не наблюдается предварительной изомеризаціи окиси въ альдегидъ или кетонъ, при второй — такая изомеризація является необходимой промежуточной стадіей. Эта разница въ отношеніяхъ окисей къ магній-органическимъ соединеніямъ можетъ быть поставлена въ связь съ характеромъ замѣщенія въ тѣхъ и другихъ соединеніяхъ углеродныхъ атомовъ, ибо въ первомъ случаѣ наиболѣе замѣщеннымъ звеномъ является углеродный радикалъ вторичнаго замѣщенія, во второмъ случаѣ — углеродный радикалъ третичнаго замѣщенія, что можно представить слѣдующими схемами:



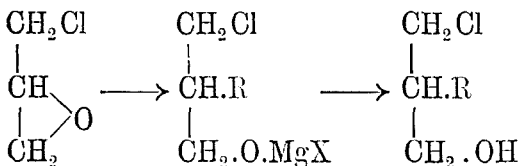
Насколько общій характеръ можетъ быть приписать этой законности — опредѣлить пока трудно, но нельзя при этомъ не ука-

¹⁾ Compt. Rend. 145, 437.

зять на одинъ фактъ, отношеніе котораго къ этой законности до сихъ поръ остается еще не совсѣмъ выясненнымъ. Мы имѣемъ въ виду отношеніе къ магній-органическимъ соединеніямъ эпихлоргидрина, изученію превращеній котораго въ данныхъ условіяхъ были посвящены работы Іодича ¹⁾, Kling'a ²⁾ Riedel'я ³⁾ и самихъ Фоугнеа и Тиффена ⁴⁾. Если образованіе въ результатѣ этого процесса побочнаго продукта, представляющаго изъ себя дигалонднй гидринъ глицерина, объяснить по Grignard'у послѣдующимъ дѣйствіемъ, при разложеніи водой, солей магнія на непрореагировавшую часть эпихлоргидрина, то весь процессъ при этомъ болѣе или менѣе правильно можно представить въ смыслѣ слѣдующихъ двухъ схемъ:



или:



при которыхъ не требуется допущенія предварительной изомеризаціи, что даетъ возможность подвести, хотя и съ нѣкоторыми оговорками, и этотъ фактъ подъ I типъ правилъ Фоугнеа и Тиффена ⁵⁾.

¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. О. 34, 96; 36, 6

²⁾ Compt. Rend. 137, 756; Bull. Soc. Chim. [3]. 31, 14.

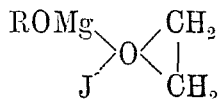
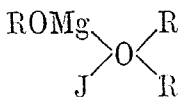
³⁾ Patent, Centr.-Bl. 1907, I, 1607

⁴⁾ Bull. Soc. Chim. [4] 1, 1227.

⁵⁾ Въ общихъ чертахъ таково-же отношеніе эпихлоргидрина и къ цинк-органическимъ соединеніямъ, что можно видѣть изъ работы, сдѣланной, подъ руководствомъ А. М. Зайцева, М. Ланаткинымъ (Ж. Р. Ф.-Х. О. 16, 732). Но что касается другихъ окисей, напр. окиси этилена и изобутилена, то по изслѣдованіямъ Каширскаго (Ж. Р. Ф.-Х. О. 13, 76) и Павлинова (Диссертация Е. Е. Вагнера стр. 66) оказалось, что подъ влияніемъ цинк-этила эти окиси не подвергаются никакимъ измѣненіямъ. Вопросъ-же объ отношеніи окисей, въ случаѣ промежуточнаго образованія

Изъ всего этого видно, что отношеніе отдѣльныхъ окисей къ магній-органическимъ соединеніямъ весьма разнообразно, по это разнообразіе выступаетъ только съ того момента, когда молекула окиси испытываетъ коренное конституціонное преобразованіе, въ первой-же стадіи, въ которой образуются истинные комплексы окисей съ магній-органическими соединеніями, но которая въ извѣстныхъ условіяхъ является почти мимолетной,—можно полагать, что всѣ окиси даютъ однородные комплексы, образующіеся на счетъ дополнительныхъ атомностей ихъ кислороднаго атома. Къ сожалѣнію, въ выше-упомянутыхъ работахъ не были точно указаны тѣ температурныя границы, въ которыхъ возможно существованіе этихъ комплексовъ, такъ-же, какъ не было указано дѣйствіе на магній-органическія соединенія избытка окисей, при которомъ, если-бы и образовались путемъ дѣйствія первой молекулы алкоголяты, то путемъ дѣйствія второй молекулы эти алкоголяты могли-бы все-таки дать истинные оксоніевые комплексы, аналогичные тѣмъ комплексамъ, которые были указаны Grig-paгd'омъ¹⁾ и Вгасһin'омъ²⁾ съ простыми эфирами, и которымъ можно дать слѣдующее строеніе:

Для простыхъ эфировъ: Для органическихъ окисей:



Отношеніе окисей къ магній-органическимъ соединеніямъ интересовало насъ въ нашемъ экспериментальномъ изслѣдованіи главнымъ образомъ съ точки зрѣнія образованія оксоніевыхъ комплексовъ, но, вмѣстѣ съ тѣмъ, на основаніи полученныхъ

ихъ при дѣйствіи цинкъ-органическихъ соединеній, напр., на галогидриды этиленгликоля и на галогид-замѣщенные ангидриды, былъ предметомъ обсужденія, кромѣ того, К. А. Красускаго („Изслѣдованіе изомерныхъ превращеній совершающихся при участіи органическихъ окисей“. Диссерт. 1902 г. стр. 93); сдѣланныя при этомъ теоретическія допущенія, благодаря вышеуказанному изученію дѣйствія на окиси магній-органическихъ соединеній, получили въ настоящее время богатое экспериментальное освѣщеніе.

¹⁾ Диссертация, стр. 21.

²⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 35, 1163.

нами данныхъ мы должны были остановиться и на тѣхъ ихъ болѣе глубокихъ превращеніяхъ, которыя, какъ это было указано выше, ведутъ къ образованію первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ алкоголей.

Наше изслѣдованіе, предпринятое нами совмѣстно съ А. Н. Тарутиной, состояло въ опредѣленіи тепловыхъ эффектовъ дѣйствія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений на слѣдующія окиси: окись этилена, окись хлорпропилена или эпихлоргидрина, окись изобутилена и окись изоамилена. Опыты эти производились въ общемъ такимъ-же образомъ, какъ и опыты изслѣдованія эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединений, съ той только разницей, что, вслѣдствіе болѣе энергичности этой реакціи, окиси вводились при этихъ опытахъ въ камеру съ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніемъ, въ качествѣ котораго служилъ пропила-магній-йодидъ, не сразу всей массой, а по частямъ, сравнительно небольшими порціями, и при этомъ—въ растворѣ абсолютнаго бензола. При введеніи каждой порціи содержимое камеры тщательно перемѣшивалось платиновой мѣшалкой, а вода вокругъ сосуда приводилась въ движеніе другой мѣшалкой, дѣйствовавшей при помощи электромотора. Опыты производились въ предѣлахъ 20°—22°.

Первый опытъ былъ произведенъ нами съ окисью этилена, которая, вслѣдствіе ея низкой точки кипѣнія (13°,5), была отвѣшена при низкой температурѣ въ растворѣ бензола, непосредственно въ той капательной воронкѣ, изъ которой она выпускалась во время опыта. Вслѣдствіе трудности ея точнаго отвѣшивания, она была взята въ количествѣ около 3 молекулъ на мол. индивидуальнаго магній-органическаго соединенія, но при ея прибавленіи по частямъ было замѣчено, что тепло выдѣляется не только при введеніи первой трети взятаго количества, но и при введеніи слѣдующей трети, откуда можно было заключить, что на магній-органическія соединенія дѣйствуютъ по крайней мѣрѣ—двѣ молекулы окиси этилена. При слѣдующихъ окисяхъ мы остановимся на этомъ вопросѣ подробнѣе, а здѣсь, вслѣдствіе указанной причины, приведемъ только тотъ суммарный тепловой эффектъ, который нами былъ при этомъ полученъ.

Для приготовл. Mg-орган. соед. было взято:

Mg — 0,643 гр. C₃H₇J — 6,9 гр. C₆H₆ — 11,1 гр.

Къ этому Mg-ор. соед. было прибавлено 3,4 гр. окиси этилена въ 10 гр. бензола.

Водное значеніе всей калориметрической системы оказалось равнымъ: 745.0

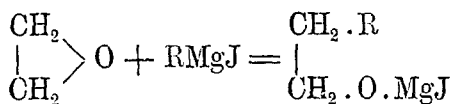
Подъемъ температуры, съ поправкой на радіацію, равнялся: 2.365°

Добавочное тепло, введенное съ бензолнымъ растворомъ окиси, было равно: + 6.0 cal.

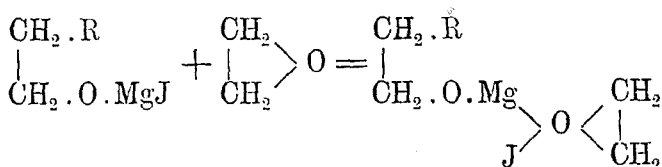
Вычисленный изъ этихъ данныхъ термическій эффектъ оказался равнымъ: 1761.7

Отсюда молекулярный термическій эффектъ равенъ: 65.53 Cal.

Уже по грандіозности этого теплового эффекта видно было, что при температурѣ нашихъ опытовъ дѣйствіе окиси этилена не ограничивается образованіемъ комплекса, а идетъ, несомнѣнно, глубже и сопровождается коренными измѣненіями въ молекулахъ реагирующихъ веществъ. И дѣйствительно, при разложеніи продукта реакціи водой оказалось, что онъ уже не выдѣлялъ никакого газа. Слѣдовательно, при этой температурѣ, окись этилена, минуя, практически, стадію оксоніеваго комплекса съ индивидуальными магниій-органическими соединеніями, непосредственно превращается въ алкогольатъ, по уравненію:



который затѣмъ при дѣйствіи избытка окиси, какъ это будетъ доказано при слѣдующихъ опытахъ, превращается, по всей вѣроятности, въ алкогольатный комплексъ вида:



такъ-что вышеприведенный термическій эффектъ представляетъ изъ себя, по нашему мнѣнію, правда—съ нѣкоторыми оговорками, суммарный термическій эквивалентъ этихъ двухъ реакцій. Болѣе интересной для насъ, съ точки зрѣнія оксоніевыхъ комплексовъ, была, конечно, вторая реакція, и, чтобы опредѣлить отдѣльно ея термическій эффектъ, мы попытались расчленивъ, при слѣдующихъ окислахъ, весь этотъ процессъ на отдѣльныя стадіи. Это дѣлалось такимъ образомъ, что въ калориметрическую камеру къ индивидуальному магній-органическому соединенію окиси вводились не сразу большой массой, а по частямъ — вначалѣ въ количествѣ, точно отвѣчающемъ одной молекулѣ ихъ, а затѣмъ, по измѣреніи выдѣляющагося при этомъ тепла, вводилось новое количество, отвѣчающее второй молекулѣ ихъ, и наконецъ,—количество, отвѣчающее третьей молекулѣ. При этомъ были получены отдѣльные термическіе эффекты, изъ которыхъ для насъ являются наиболѣе интересными тѣ эффекты, которые, по нашему мнѣнію, соотвѣтствуютъ образованію вышеуказанныхъ оксоніевыхъ комплексовъ, но мы приведемъ также и тѣ эффекты, которые нами были получены при введеніи первыхъ молекулъ оксидовъ и которые отвѣчаютъ, судя по вышеизложеннымъ изслѣдованіямъ Непгу, Фоуна и Тиффена, превращенію оксидовъ въ галондо-магнезіальные алкогольаты.

При этомъ необходимо отмѣтить, что главный періодъ въ опытахъ превращенія оксидовъ въ алкогольаты, при $\frac{1}{40}$ гр.-мол. вещества, длился всего лишь около 10 минутъ, послѣ чего наступала совершенно опредѣленная остановка въ поднятіи температуры, быстро смѣнявшаяся въ конечномъ періодѣ рѣзкимъ паденіемъ температуры. Это указываетъ на то, что при температурѣ 20° — 22° съ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніемъ указанное превращеніе совершается весьма легко и полно. Полученныя нами при этомъ результаты могутъ быть представлены въ слѣдующихъ таблицахъ:

I.

Дѣйствиe первой молекулы окисей на индивидуальныя магній-органическія соединенія.

(Превращеніе органическихъ окисей въ галоидо-магнезіальныя алкоголяты).

Т а б л и ц а I.

Опыты съ окисью хлорпропилена.

№№ опытовъ.	C ₃ H ₇ MgJ			C ₃ H ₅ Cl > O	W	t _n - t ₀ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
1	0,609	5,4	12,7	2,36	744,2	1,079	+2,5	800,5	31,55	131,88
2	0,618	6,1	13,8	2,38	746,5	1,108	-0,8	827,9	32,14	134,35
									31,84	133,12

Т а б л и ц а II.

Опыты съ окисью изобутилена.

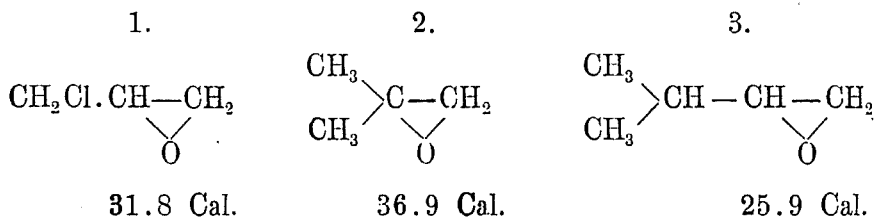
№№ опытовъ.	C ₃ H ₇ MgJ			C ₄ H ₈ > O	W	t _n - t ₀ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
3	0,513	5,4	12,8	1,55	744,2	1,076	+2,5	798,2	37,34	156,08
4	0,502	5,0	11,3	1,51	745,0	1,025	+2,0	761,8	36,42	152,24
									36,88	154,16

ТАБЛИЦА III.

ОПЫТЫ СЪ ОКИСЬЮ ИЗОАМИЛЕНА.

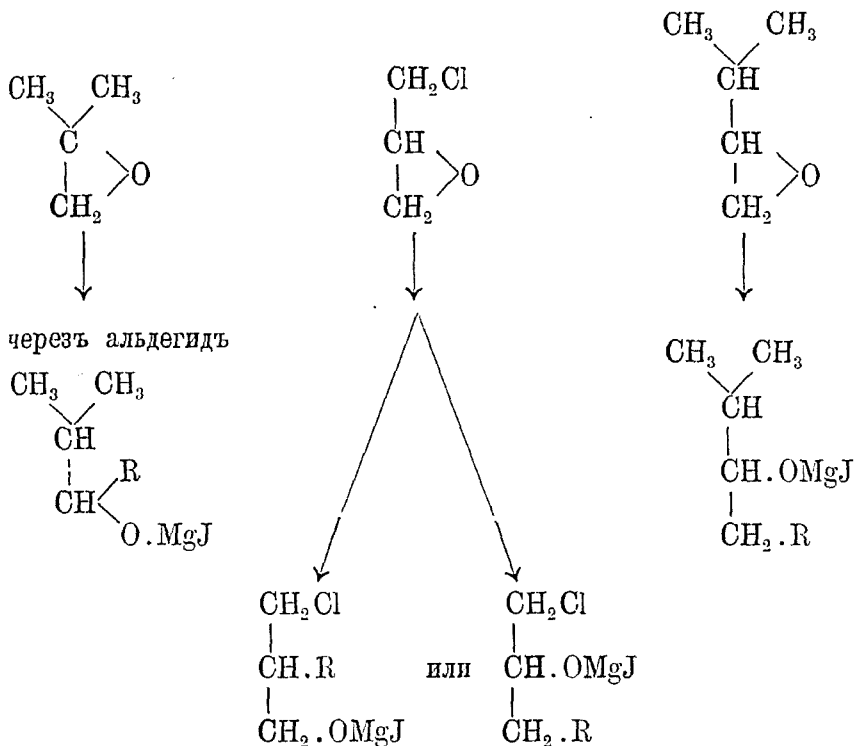
№№ опытовъ.	C ₃ H ₇ MgJ			C ₃ H ₁₀ > O	W	t _n - t ₀ (+ t ₇)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
5	0,510	5,1	12,8	1,84	746,3	0,734	+1,7	547,4	25,96	108,51
6	0,519	5,5	12,6	1,87	744,2	0,752	+1,6	558,4	25,83	107,96
									25,90	108,47

Располагая эти окиси въ рядъ въ порядкѣ возрастанія ихъ углеродистаго скелета, мы встрѣчаемся съ несоотвѣтствіемъ этого порядка съ тѣмъ порядкомъ, въ которомъ ихъ слѣдовало-бы расположить по термическимъ эффектамъ дѣйствія ихъ на индивидуальныя магниій-органическія соединенія, а именно:



Такое выдѣленіе окиси изобутилена изъ этого ряда было-бы непонятно, если-бы Ненгу не показали, что окись изобутилена превращается въ алкогольтъ, дѣйствительно, совсѣмъ инымъ путемъ, чѣмъ другія приведенныя окиси: въ то время, какъ окись хлорпропилена и окись изоамилена переходятъ при указанныхъ реакціяхъ непосредственно въ алкогольты, окись изобутилена, по Ненгу, претерпѣваетъ предварительное изомерное превращеніе въ альдегидъ, и ужъ только потомъ даетъ алкогольтъ. Отмѣтивши это интересное соотвѣтствіе полученныхъ термическихкихъ

эффѣктовъ съ наблюдаемыми химическими превращеніями, мы укажемъ, на основаніи изслѣдованій Непгу, Фоугнеау и Тиффенеау, тѣ процессы, которымъ должны соответствовать эти термическіе эффѣкты:



Получающіяся въ результатѣ этихъ реакцій вещества имѣютъ видъ бѣлыхъ хлопьевидныхъ массъ, отличающихся отъ индивидуальныхъ магний-органическихъ соединений только своей бѣльшей объемистостью. Ихъ внѣшній видъ вполне напоминаетъ видъ тѣхъ магнизальныхъ алкоголятовъ, которые получались нами съ Л. К. Бѣльскою ¹⁾ непосредственно изъ алкоголей и индивидуальныхъ магний-органическихъ соединений.

¹⁾ Изслѣдованіе наше съ Л. К. Бѣльскою, имѣющее свои самостоятельныя цѣли, еще не закончено. Вместе съ его результатами нами будутъ опубликованы и болѣе подробныя свѣдѣнія объ выше-упомянутыхъ оригинальныхъ алкоголятахъ.

Очертивши дѣйствіе первой молекулы окисей на индивидуальныя магниій - органическія соединенія, перейдемъ къ описанію опытовъ дѣйствія второй молекулы ихъ. Это дѣйствіе, на основаніи предыдущихъ свѣдѣній, будетъ состоять собственно въ присоединеніи окисей къ полученнымъ галоидо-магнезіальнымъ алкоголятамъ. Ни одинъ изъ упомянутыхъ выше авторовъ этого вопроса не касался, но уже при первыхъ опытахъ съ окисью этилена, какъ мы указывали выше, нами было замѣчено, что и вторая молекула окисей не остается при этомъ индифферентной: она дѣйствуетъ дальше и, какъ мы думаемъ, даетъ съ полученными алкоголями оксоніевые комплексы. Тепловые эффекты, полученные въ этой второй серіи опытовъ, могутъ быть представлены въ соотвѣствующихъ-же таблицахъ:

II.

Дѣйствіе второй молекулы окисей на индивидуальныя магниій-органическія соединенія.

(Превращеніе алкоголятовъ въ оксоніевые комплексы).

Т а б л и ц а IV.

Опыты съ окисью хлорпропилена.

№.№ опытовъ.	C ₃ H ₇ MgJ. C ₃ H ₇ Cl > O					W	$\frac{t_n - t_0}{(+ t_n)}$	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆	C ₃ H ₇ Cl O	C ₃ H ₇ Cl > O				Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
7	0,609	5,4	20,7	2,36	2,36	749,5	0,781	-1,5	588,1	23,17	96,85
8	0,618	6,1	19,3	2,38	2,38	750,8	0,762	-3,7	575,8	22,36	93,46
										22,76	95,15

Т а б л и ц а V.

Опыты съ окисью изобутилена.

№.№ опытовъ	$C_3H_7MgJ \cdot C_4H_8 > O$				$C_4H_8 > O$	W	$t_n - t_o$ ($+ t_r$)	q	Q		
	Mg	C_3H_7J	C_6H_6	C_4H_8O					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
9	0,513	5,4	22,8	1,55	1,55	749,0	0,708	+2,5	527,8	24,67	103,12
10	0,502	5,0	20,3	1,51	1,51	748,0	0,665	0	497,8	23,80	99,48
										24,23	101,80

Т а б л и ц а VI.

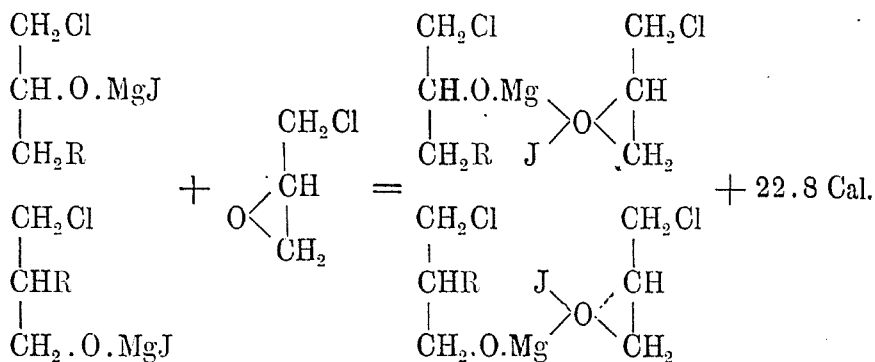
Опыты съ окисью изоамилена.

№.№ опытовъ	$C_3H_7MgJ \cdot C_5H_{10} > O$				$C_5H_{10} > O$	W	$t_n - t_o$ ($+ t_r$)	q	Q		
	Mg	C_3H_7J	C_6H_6	$C_5H_{10}O$					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
11	0,510	5,1	19,2	1,84	1,84	751,1	0,642	0	482,2	22,69	94,84
12	0,519	5,5	20,4	1,87	1,87	752,0	0,682	+1,2	511,6	23,66	98,90
										23,16	96,87

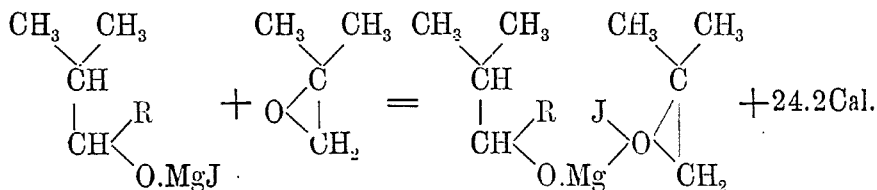
Термическіе эффекты дѣйствія второй молекулы окисей, какъ показываютъ полученныя цифры, оказались весьма близкими между собою. Нельзя не указать при этомъ, что и при присоединенія различныхъ простыхъ эфировъ жирнаго ряда къ индивидуальнымъ магниій-органическимъ соединеніямъ, о чемъ было ска-

зано въ гл. VII, были получены также очень близкія между собою величины. Полагая, что дѣйствіе второй молекулы состоитъ въ присоединеніи окисей къ галондомagneзіальнымъ алкоголятамъ по типу оксоніевыхъ соединений, мы, на основаніи полученныхъ результатовъ, можемъ написать слѣдующія термохимическія уравненія, въ которыхъ подъ R разумѣется пропил-радикаль.

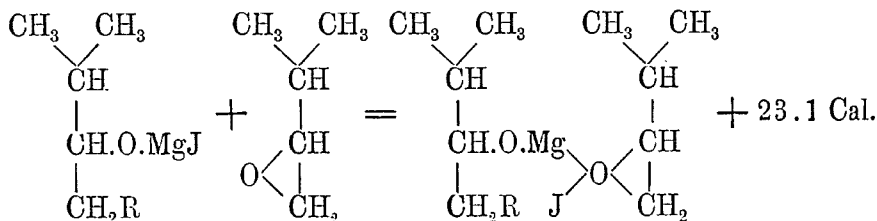
I.



II.



III.



Сравнивая эти эффекты съ соответствующими эффектами присоединенія къ индивидуальнымъ магни-органическимъ соеди-

неніямъ простыхъ эфировъ, нельзя не отмѣтить, что эффекты эти оказываются очень высокими. Вполнѣ-ли соотвѣтствуютъ эти эффекты приведеннымъ уравненіямъ—это, конечно, должны показать дальнѣйшія изслѣдованія, но при современныхъ нашихъ свѣдѣніяхъ они кажутся намъ наиболѣе вѣроятными.

Въ пользу этихъ уравненій говоритъ и аналогія этихъ комплексовъ съ эфирными комплексами тѣхъ-же алкоголятовъ, полученными, какъ было указано выше, Grignard'омъ и Власин'омъ.

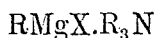
Эти моно-эфирные комплексы алкоголятовъ, по нашимъ изслѣдованіямъ, не способны болѣе присоединять эфиръ, такъ-что ді-эфирныхъ комплексовъ для нихъ неизвѣстно. Опыты, поставленные нами въ этомъ направленіи съ этими новыми—«окисными комплексами», показали то-же самое: оказалось, что третья молекула окисей не производитъ на эти комплексы никакого дѣйствія—термическій эффектъ этого дѣйствія равенъ почти нулю.

Этими нашими опытами впервые констатируется тотъ фактъ, что на индивидуальныя магній-органическія соединенія дѣйствуетъ не одна, а двѣ молекулы окисей, а также и не больше, чѣмъ двѣ, при чемъ первая молекула превращаетъ магній-органическія соединенія въ алкоголяты, а вторая молекула, какъ мы можемъ думать въ настоящее время, производитъ дальнѣйшее ихъ измѣненіе въ оксоніевые комплексы. Въ согласіи съ этимъ находятся и измѣненія, наблюдаемыя при этомъ во внѣшнемъ видѣ вещества: тѣ хлопьевидныя бѣлыя массы, которыя получаются, какъ мы указали выше, при дѣйствіи первой молекулы, — во второй стадіи, а именно—при дѣйствіи второй молекулы, почти совершенно растворяются, при дальнѣйшемъ-же прибавленіи окиси внѣшній видъ вещества не измѣняется. Такимъ образомъ въ результатѣ дѣйствія двухъ молекулъ окисей на твердыя индивидуальныя магній-органическія соединенія получаются растворы, хотя и нѣсколько мутные, но по своему внѣшнему виду весьма напоминающіе обычные эфирные растворы Гриньяровскихъ магній-органическихъ комплексовъ.

Г Л А В А XI.

Комплексы индивидуальных магній - органических соединений съ пиридиномъ и хинолиномъ F. и L. Sachs и B. Oddo и термохимическое исследование процесса ихъ образования.

При описаніи простѣйшихъ аминовыхъ комплексовъ типа:

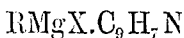


которое было сдѣлано нами въ главѣ IX, мы указывали, что отношеніе пиридина и хинолина къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ сильно отличается отъ отношенія къ тѣмъ-же соединеніямъ простѣйшихъ аминовъ—какъ жирнаго, такъ и ароматическаго ряла. Рѣзкая разница, которая была наблюдена нами между тѣми и другими соединеніями, совершенно непонятна при обычномъ включеніи тѣхъ и другихъ соединеній въ одинъ неразрывный рядъ. Но если принять во вниманіе тѣ положенія, которыя вытекаютъ изъ мысли объ аналогіи между кислородными и азотистыми органическими соединеніями—положенія, изложенныя нами въ главѣ II,—то фактъ различнаго отношенія тѣхъ и другихъ соединеній къ магній-органическимъ соединеніямъ становится гораздо яснѣе, ибо на основаніи этой аналогіи амины типа R_3N можно считать азотистыми простыми эфирами, тогда какъ пиридинъ и хинолинъ слѣдуетъ разсматривать какъ соединенія, аналогичныя альдегидамъ.

Комплексы магній-органическихъ соединеній съ пиридиномъ и хинолиномъ были описаны почти совершенно одновременно съ од-

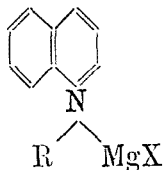
ной стороны F. и L. Sachs ¹⁾, съ другой стороны—B. Oddo ²⁾. Эти изслѣдователи работали въ нѣсколько разныхъ условіяхъ и пришли къ различнымъ результатамъ.

F. и L. Sachs при полученіи этихъ комплексовъ исходили изъ этил-магній-бромида и фенил-магній-бромида и на основаніи своего весьма несовершеннаго анализа заключили, что составъ полученныхъ ими хинолиновыхъ комплексовъ (пиридиновые комплексы они ближе не излѣдовали) отвѣчаетъ формулѣ:



Хотя эти сложныя соединенія, по ихъ изслѣдованіямъ, при дѣйствіи, напр., на Michler'овскій кетонъ и не давали малахитовой зелени, но за то при разложеніи водой давали обратно первоначальный хинолинъ, а съ другой стороны — при дѣйствіи на диметиламинобензальдегидъ реагировали какъ обыкновенныя магній-органическія соединенія. Эти факты дали основаніе F. и L. Sachs сдѣлать заключеніе, что полученныя ими соединенія представляютъ изъ себя, во-первыхъ, настоящіе комплексы, а во вторыхъ—комплексы необыкновенно прочныя.

Ссылаясь, далѣе, на высказанное нами въ 1904 г. положеніе, что третичныя амины могутъ становиться въ магній-органическихъ комплексахъ на мѣсто эфира и давать аналогичныя эфиратамъ комплексы аммоніеваго типа, F. и L. Sachs дали этимъ комплексамъ слѣдующее строеніе:



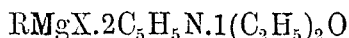
По этимъ изслѣдованіямъ выходило, что какъ-будто между третичными аминами типа R_3N и хинолиномъ и пиридиномъ при образованіи комплексовъ нѣтъ никакой разницы, но опубликов-

¹⁾ Berl. Ber. **37**, 3088 [1904].

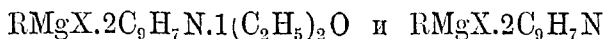
²⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13, II, 100; Centr.-Bl. 1904, II, 836.

ванныя почти въ то-же самое время изслѣдованія В. Oddo показали, что пиридинъ и хинолинъ могутъ давать съ магній-органическими соединеніями и такіе комплексы, какіе при простѣйшихъ третичныхъ аминахъ совершенно неизвѣстны.

В. Oddo исходилъ изъ эфирныхъ комплексовъ метил-магній-іодида и фенил-магній-бромиды и, дѣйствуя на нихъ пиридиномъ, получилъ комплексы ¹⁾, отвѣчающіе общей формулѣ:

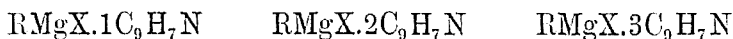


при аналогичномъ-же дѣйствіи хинолина имъ были получены комплексы:



Для характеристики этихъ комплексовъ В. Oddo добавляетъ, что при разложеніи водой они выдѣляютъ углеводороды, при дѣйствіи на бензальдегидъ даютъ спирты и изъ обычныхъ индифферентныхъ растворителей растворяются только въ эфирѣ.

Затѣмъ, послѣ нѣкоторой переписки ²⁾ съ F. и L. Sachs изъ-за приоритета на эти изслѣдованія, В. Oddo занялся болѣе подробнымъ изученіемъ этихъ комплексовъ ³⁾. При этомъ изученіи онъ нашелъ, что разница между его комплексами и комплексами F. и L. Sachs зависѣла отъ разницы въ количествахъ исходныхъ продуктовъ и что при осторожномъ послѣдовательномъ дѣйствіи хинолина, молекулы за молекулой, на фенил-магній бромидъ можно получить комплексы трехъ типовъ:



въ видѣ твердыхъ массъ свѣтло-желтаго цвѣта, которыя при

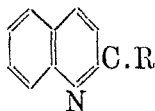
¹⁾ Подобные-же комплексы, по сообщенію Ф. Черевитинова, по всей вѣроятности, образуются и при дѣйствіи пиридиновыхъ растворовъ на амил-эфирные комплексы магній-органическихъ соединеній, что имѣетъ мѣсто при разработанномъ имъ методѣ опредѣленія гидроксильныхъ группъ въ органическихъ соединеніяхъ. (Berl. Ber. **40**, 2023 [1907]).

²⁾ Gazzetta Chim. Italiana **34**, II, 420; Berl. Ber. **38**, 1087; Gaz. Chim. Ital. **35**, I, 87.

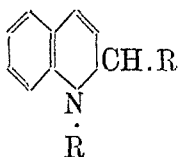
³⁾ Atti. R. Acad. dei Lincei Roma [5] **16**, I, 413, 538; Gazzetta Chim. Italiana **37**, I, 514 и 568; **37**, II, 356.

дальѣйшемъ дѣйствии хинолина превращаются въ желтовато-зеленое весьма густое масло.

Для полноты свѣдѣній о дѣйствии хинолина и пиридина на магній-органическія соединенія сообщимъ также, что при продолжительномъ воздѣйствии при высокой температурѣ обоихъ этихъ соединеній, по изслѣдованію В. О d d o, наблюдаются и болѣе глубокія измѣненія въ ихъ молекулахъ, ведущія къ образованію соединеній типа:



а при избыткѣ, кромѣ того, исходныхъ галоидныхъ соединеній, по изслѣдованіямъ М. F r e u n d'a ¹⁾, образуются также и дериваты дигидрохинолина, типа:



Но эти болѣе глубокія конституціонныя измѣненія наступаютъ лишь при вышеуказанныхъ исключительныхъ условіяхъ, при обыкновенныхъ-же условіяхъ, какъ это показываютъ и наши изслѣдованія, молекулы хинолина и пиридина существенно не измѣняются и все ихъ дѣйствіе при этомъ ограничивается лишь образованіемъ комплексовъ аммоніеваго типа.

При полученіи этихъ комплексовъ мы исходили изъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, а не изъ эфиратовъ, какъ дѣлалъ F. и L. S a c h s и В. O d d o, вслѣдствіе чего, по нашему мнѣнію, мы могли получить эти комплексы въ гораздо болѣе чистомъ видѣ и болѣе опредѣленнаго состава. Изъ эфирныхъ растворовъ, какъ это мы укажемъ въ гл. XIII и какъ это констатируетъ и В. O d d o, при дѣйствии какъ жирныхъ аминовъ, такъ и пиридина и хинолина, образуются и с м ѣ ш а н-

¹⁾ Berl. Ber. 37, 4666 [1904].

ны е аммоніево-оксоніевые комплексы, тогда-какъ изъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній получаютъ лишь одни опредѣленные комплексы исключительно аммоніеваго типа, и только при такомъ ихъ полученіи и можетъ быть увѣренность въ ихъ чистотѣ и индивидуальности.

Наше изслѣдованіе, произведенное нами совмѣстно съ Е. А. Репманъ, имѣло своей цѣлью опредѣленіе состава хинолиновыхъ и пиридиновыхъ комплексовъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній термохимическимъ путемъ и измѣреніе теплоты ихъ образованія изъ компонентовъ.

Принимая во вниманіе вліяніе избытка галоидныхъ соединеній на теченіе реакціи, указанное Freund'омъ, мы для приготовленія магній-органическихъ соединеній брали такія ихъ количества, которыя какъ разъ соотвѣтствовали-бы количеству металлическаго магнія, лишь съ небольшимъ расчетомъ на потери, и отвѣшивали ихъ совершенно точно, при чемъ пользовались для опытовъ исключительно іодистымъ пропиломъ, который даетъ, какъ мы указывали выше, наиболѣе совершенные выходы магній-органическихъ соединеній.

Пиридинъ и хинолинъ для этихъ опытовъ тщательно сушились глауберовой солью и окисью кальція при нагрѣваніи и по нѣскольку разъ фракціонировались при соотвѣтствующихъ имъ температурахъ кипѣнія. Очищенные такимъ образомъ продукты имѣли слѣдующія константы:

Пиридинъ: Уд. вѣсъ $d^{18}_{4^{\circ}} = 0,9812$

Рефракція $n = 1,5046$ при 18°

Хинолинъ: Уд. вѣсъ $d^{15,05}_{4^{\circ}} = 1.0917$

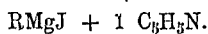
Рефракція $n = 1.6207$ при $15,05$

Опыты эти производились въ средѣ бензола, который, какъ мы убѣдились отдѣльнымъ опытомъ, не производитъ никакого вліянія на термическій эффектъ изучаемыхъ превращеній. Изъ этихъ опытовъ были получены слѣдующіе результаты:

I.

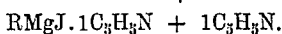
Опыты съ пиридиномъ.

Таблица I.



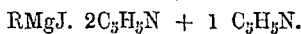
№№ опытовъ.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$			$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	W	$\frac{t_0}{t_n + t_r}$	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6					Gr.-Mol.		
								Опытъ cal.	Cal.	J.
1.	0.609	4.45	12.3	2.02	743.6	0.610	+ 0.9	453.7	17.88	74.74
2.	0.604	4.43	13.2	2.01	743.1	0.620	+ 1.1	459.6	18.26	76.33
									18.07	75.53

Таблица II.



№№ опытовъ.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ} \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}$				$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	W	$\frac{t_0}{t_n + t_r}$	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$					Gr.-Mol.		
									Опытъ cal.	Cal.	J.
3	0.609	4.45	15.3	2.02	2.02	745.7	0.556	+ 1.9	412.7	16.26	67.97
4	0.604	4.43	16.2	2.01	2.01	745.1	0.570	+ 0.3	424.4	16.86	70.47
										16.56	69.22

Таблица III.

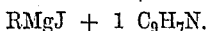


№№ опытовъ.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$				$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	W	$\frac{t_0}{t_n + t_r}$	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$					Gr.-Mol.		
									Опытъ cal.	Cal.	J.
5	0.609	4.45	18.3	4.04	2.02	747.7	0.369	+ 1.4	274.5	10.81	45.17
6	0.604	4.43	19.2	4.02	2.01	747.1	0.374	0	279.4	11.10	46.40
										10.95	45.79

II.

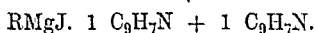
Опыты съ хинолиномъ.

Таблица IV.



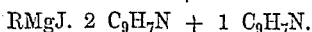
№№ опытовъ.	$\text{C}_9\text{H}_7\text{MgJ}$.			$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	W	$\frac{t_0}{t_n + t_r}$	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
7	0.649	6.50	11.2	3.51	742.6	0.572	+ 5.3	424.7	15.70	65.63
8	0.624	4.52	13.2	3.36	743.0	0.551	+ 5.0	404.4	15.55	65.00
									15.62	65.32

Таблица V.



№№ опытовъ.	$\text{C}_9\text{H}_7\text{MgJ} \cdot 1 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$				$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	W	$\frac{t_0}{t_n + t_r}$	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
9	0.649	6.50	14.2	3.51	3.51	746.1	0.322	+ 4.8	235.3	8.70	36.37
10	0.624	4.52	16.2	3.36	3.36	746.4	0.307	+ 4.1	225.1	8.65	36.16
										8.68	36.26

Таблица VI.

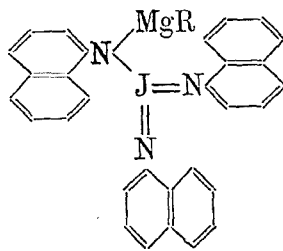
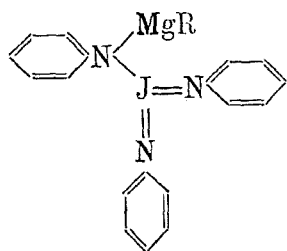


№№ опытовъ.	$\text{C}_9\text{H}_7\text{MgJ} \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.				$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	W	$\frac{t_0}{t_n + t_r}$	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
11	0.649	6.50	17.2	7.02	3.51	749.6	0.178	+ 4.7	128.4	4.75	19.86
12	0.624	4.52	19.2	6.72	3.36	749.7	0.163	+ 3.6	118.5	4.56	19.06
										4.65	19.46

При этихъ опытахъ наблюдаются весьма интересныя измѣненія въ окраскѣ какъ самихъ комплексовъ, представляющихъ изъ себя хлопьевидныя массы, такъ и находящагося надъ ними бензолнаго раствора: по прибавленіи первой молекулы пиридина магниій-органическое соединеніе, превращаясь въ моно-пиридиновый комплексъ, сохраняетъ свой приблизительно прежній бѣлый цвѣтъ, растворъ-же надъ нимъ окрашивается въ легкій желто-оранжевый цвѣтъ; по прибавленіи второй молекулы пиридина твердое вещество принимаетъ желтый оттѣнокъ, а бензольный растворъ становится коричневымъ; наконецъ, по прибавленіи третьей молекулы пиридина само вещество окрашивается въ свѣтло-шоколадный цвѣтъ, а растворъ надъ нимъ принимаетъ интенсивный вишнево-красный цвѣтъ.

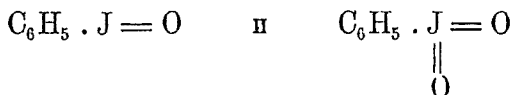
При образованіи хинолиновыхъ комплексовъ наблюдались подобныя же измѣненія въ окраскѣ: по прибавленіи первой молекулы хинолина получается прекрасный свѣтложелтый, какъ будто кристаллическій, осадокъ, а бензолъ надъ нимъ принимаетъ легкій оранжевый оттѣнокъ; по прибавленіи второй молекулы хинолина вещество принимаетъ густой желтый цвѣтъ, а растворъ надъ нимъ становится интенсивно-оранжевымъ; по прибавленіи третьей молекулы окраска вещества остается безъ измѣненія, а бензольный растворъ надъ нимъ переходитъ въ малиново-красный цвѣтъ.

Что касается строенія полученныхъ комплексовъ, то, развивая дальше тѣ начала, которыя были высказаны нами выше—въ главѣ VI, мы можемъ дать для этихъ комплексовъ слѣдующія предположительныя формулы строенія:

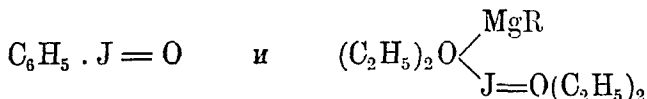


Такимъ образомъ, мы предполагаемъ, что при образованіи этихъ комплексовъ галогидъ изъ одновалентнаго послѣдовательно пере-

ходить въ трехвалентный и, наконецъ, въ пятивалентный, подобно тому, какъ это впервые было наблюдено Willgerodt'омъ ¹⁾, а затѣмъ V. Meyer'омъ ²⁾ при дѣйствіи хлора на іодистый фениль и послѣдующемъ превращеніи его въ іодозо- и іодо- соединенія, которымъ даны были ими слѣдующія формулы строенія:



Описанные нами выше, въ гл. V—VIII, эфирные комплексы вполнѣ, по нашему мнѣнію, построены по тому-же типу, съ той только разницей, что при образованіи соединеній V. Meyer'а принимаютъ участіе главныя атомности кислорода, тогда — какъ образованіе изслѣдованныхъ нами комплексовъ слѣдуетъ отнести насчетъ дополнительныхъ атомностей кислорода; галоидные-же атомы при этомъ испытываютъ совершенно одинаковыя измѣненія, что видно изъ сопоставленія схемъ:



А уже дальше, на основаніи аналогіи между кислородными и азотистыми соединеніями, не трудно допустить подобныя-же формулы строенія и для изученныхъ нами азотистыхъ комплексовъ магній-органическихъ соединеній съ пиридиномъ и хинолиномъ. Такимъ образомъ, базируя на свойствахъ этихъ соединеній, впервые описанныхъ F. и L. Sachs и B. Oddo, и въ то-же время не выходя изъ сферы тѣхъ атомистическихъ представленій, которыя были уже допущены въ области іодозо- и іодо- соединеній V. Meyer'омъ, мы полагаемъ, что данныя нами формулы вполнѣ могутъ отвѣчать своему назначенію.

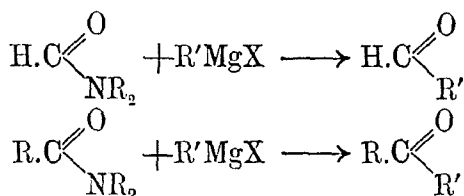
¹⁾ Journ. f. pr. Ch. [2], 33, 154 [1886]; Berl. Ber. 25, 3494 [1892] u. s. w.

²⁾ Berl. Ber. 25, 2632 [1892] и 26, 1354 [1893] u. s. w.

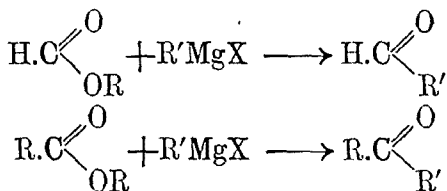
Г Л А В А XII.

Комплексы индивидуальных магний - органических соединений с амидами кислот **Ж. в.-Браун**'а, с имидами кислот и с уретанами.

Дѣйствіе смѣшанных магний - органических соединений на амиды кислот было изслѣдовано впервые **Weis'**омъ ¹⁾ и **Bouveault** ²⁾, по даннымъ которыхъ оказалось, что въ результатѣ этой реакціи образуются альдегиды и кетоны по схемамъ:



что вполне соответствовало первой стадіи дѣйствія магний-органических соединений на аналогичные амидамъ—сложные эфиры, которые при этомъ реагируютъ по схемамъ:



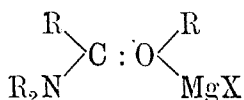
Но почти въ то же самое время **Ж. в.-Браун** ³⁾ сообщилъ,

¹⁾ Compt. Rend. **137**, 575.

²⁾ Compt. Rend. **137**, 387.

³⁾ Nachr. K. Gesell. Wiss. Götting. 1903, 331; Centr.-Bl. 1904, I, 867.

что при дѣйствии магній-органическихъ соединеній на амиды кислотъ имъ были получены, съ выдѣленіемъ значительнаго количества тепла, какія-то сложныя, не растворяющіяся въ эфирѣ, соединенія, по разложеніи которыхъ водой выдѣлялся газъ и регенерировались въ совершенно неизмѣненномъ видѣ первоначальные амиды. На основаніи послѣдняго, J. v.-W a u n принялъ эти новыя соединенія за комплексы магній-органическихъ соединеній съ амидами кислотъ и далъ имъ строеніе вида:



Это наблюденіе какъ-будто стояло въ противорѣчій съ вышеупомянутыми наблюденіями Weis'a и Bouveault, что, въ связи съ нѣкоторыми нашими личными наблюденіями и желаніемъ нашимъ ближе ознакомиться съ этими комплексами, заставило насъ заняться поподробнѣ выясненіемъ вопроса объ отношеніи магній-органическихъ соединеній къ амидамъ кислотъ, а также-имидамъ кислотъ и уретанамъ.

Въ нашихъ изслѣдованіяхъ, предпринятыхъ нами совмѣстно съ Ю. М. Гефтеръ, наблюденіе за дѣйствиемъ магній-органическихъ соединеній на всѣ соединенія указаннаго рода совершалось путемъ учета газа, собираемаго какъ при введеніи къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ тѣхъ или другихъ амидовъ и имидовъ, такъ и при послѣдующемъ разложеніи полученныхъ продуктовъ водой. Для этого въ колбѣ въ 200 ссм. съ обратнымъ холодильникомъ, оканчивающимся хлоркальціевой трубкой, на масляной банѣ (во избѣжаніе влаги) приготавлилось изъ извѣстнаго точно-отвѣскаго количества металлическаго магнія и іодистаго этила въ бензолѣ, въ отсутствіи эфира, съ нѣсколькими каплями диметиланилина, индивидуальное магній-органическое соединеніе, при чемъ каждый разъ при приготвленіи соблюдались строго-однородныя условія. Путемъ предварительныхъ опытовъ было опредѣлено, сколько выдѣлялось изъ приготвленнаго такимъ образомъ магній-органическаго соединенія, при разложеніи водой, сырого газа.

При опытахъ испытываемое вещество растворялось въ бензолѣ въ колбочкѣ ёмкостью также въ 200 ссм., которая затѣмъ соединялась при помощи широкой каучуковой трубки съ вертикальнымъ колѣномъ колѣнчатого фюрштосса, вставленнаго въ первую колбочку; когда опытъ велся при повышенной температурѣ, то эта вторая колбочка нагрѣвалась на особой масляной банѣ до соотвѣтствующей температуры, а затѣмъ поднималась и наклонялась, вслѣдствіе чего растворъ испытываемаго вещества маленькими порціями переливался изъ нея въ колбочку съ магній-органическимъ соединеніемъ. Къ этому времени верхній конецъ холодильника соединялся трубкой съ газометромъ и при приливаніи вещества дѣлалось наблюденіе относительно выдѣленія при этомъ газа. Очевидно, что послѣднее могло происходить въ описанныхъ условіяхъ только вслѣдствіе дѣйствія магній-органическаго соединенія на $-\text{NH}_2$ и $=\text{NH}$ -группы.

Послѣ введенія всего вещества, которое бралось въ каждомъ опытѣ въ такомъ количествѣ, чтобы на каждую карбонильно-амидную группу приходилось 2 молекулы магній-органическаго соединенія, газометръ отнимался и температура банъ понижалась до 20°. Затѣмъ, въ освободившуюся колбочку помѣщалась вода и тѣмъ-же образомъ производился слѣдующій опытъ—опытъ разложенія водой полученнаго продукта, при чемъ опять дѣлалось наблюденіе относительно выдѣленія газа, объемъ котораго по окончаніи опыта такъ-же измѣрялся. Отсюда, въ связи съ предыдущимъ опытомъ, можно было сдѣлать заключеніе и о томъ, подѣйствовало-ли магній-органическое соединеніе при предыдущемъ опытѣ на карбонильную группу введеннаго къ нему вещества.

Для опытовъ нами были взяты соединенія, содержащія по сосѣдству съ карбонильной группой какъ $-\text{NH}_2$, такъ и $=\text{NH}$ -группы, а именно: ацетамидъ, ацетанилидъ, бензанилидъ, оксамидъ, сукцинимидъ, мочевины, дифенилтіомочевина и этилуретанъ. Опыты съ каждымъ изъ поименованныхъ веществъ производились при трехъ разныхъ температурахъ, а именно: при 20°, при 60° и при 100°, при чемъ въ послѣднемъ случаѣ въ качествѣ растворителя, вмѣсто бензола, употреблялся ксилолъ. Передъ изслѣдованіемъ амидовъ мы для пробы нашего метода испытали отно-

шеніе къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ сложныхъ эфировъ, въ качествѣ каковыхъ мы взяли уксусноэтиловый эфиръ и бензойноэтиловый эфиръ, и нашли, что какъ при введеніи ихъ къ магній-органическимъ соединеніямъ, въ отношеніи 1 : 2, при 20°, такъ и по разложеніи полученныхъ продуктовъ водой никакого газа не выдѣляется; этимъ было установлено, что уже при 20° въ условіяхъ нашего экспериментированія сложные эфиры реагируютъ съ магній-органическими соединеніями, какъ и слѣдовало ожидать, нацѣло въ отношеніи 2-хъ мол. RMgJ на 1 мол. сложнаго эфира.

Испытавши нашу постановку опытовъ на приведенныхъ двухъ примѣрахъ, мы подвергли изслѣдованію въ тѣхъ-же условіяхъ упомянутые выше амиды и имиды, имѣющіе слѣдующія строенія:

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$
3. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$
 $\text{CO} \cdot \text{NH}_2$
4. $\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array}$
5. $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NH}$
6. $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$
7. $\text{CS} \begin{array}{l} \diagup \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$
8. $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$

При этомъ изслѣдованіи мы получили нѣкоторые весьма интересные результаты.

Судя по выдѣленію газа, оказалось, что при 20° изъ всѣхъ изслѣдованныхъ веществъ вступаютъ въ реакцію съ магній-органическими соединеніями, и то не полно, только бензанилидъ и дифенилтіомочевина, при чемъ дѣйствию первыхъ подвергаются

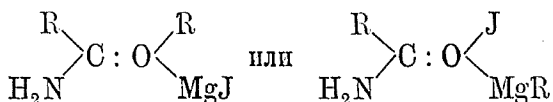
собственно только $=\text{NH}$ -группы, карбонильныя-же группы этихъ соединений остаются инактивными, какъ и въ молекулахъ всѣхъ другихъ изслѣдованныхъ соединений. При 60° во всѣхъ веществахъ, кромѣ мочевины, которая—слѣдуетъ упомянуть—вслѣдствіе ея трудной растворимости, употреблялась во взвѣшенномъ въ бензолѣ состояніи, происходило полное замѣщеніе одного водороднаго атома въ группахъ— NH_2 и $=\text{NH}$ на $-\text{MgJ}$; карбонильная-же группа подвергалась дѣйствию магній-органическихъ соединений только въ одномъ уретанѣ, который, какъ это видно и по его формулѣ, представляетъ переходъ отъ истинныхъ амидовъ къ сложнымъ эфирамъ; во всѣхъ-же другихъ соединеніяхъ эта группа попрежнему осталась безъ измѣненія. И только при 100° эти соединенія испытываютъ болѣе глубокія измѣненія, распространяющіяся какъ на амидныя, такъ и на карбонильныя группы.

Такимъ образомъ, по сравненію этихъ опытовъ съ упомянутыми выше опытами со сложными эфирами, оказывается, что замѣщеніе алкоксильной группы, т. е. группы— OR въ сложныхъ эфирахъ на амидную группу— NH_2 или— NHR кореннымъ образомъ измѣняетъ свойства сосѣдней карбонильной группы въ томъ отношеніи, что значительно уменьшаетъ ея активность даже по отношенію къ такимъ энергичнымъ реагентамъ, какъ магній-органическія соединенія. Это вліяніе напоминаетъ намъ случаи изъ области отрицательнаго катализа, описанные *Bischoff*-омъ ¹⁾, съ тѣмъ, однако, отличіемъ отъ послѣднихъ, что каталитическій агентъ здѣсь заключается въ той-же самой молекулѣ, въ которой находится и подвергающаяся его вліянію группа.

Возвращаясь къ опытамъ *Weis*'а и *Boveault*, мы заключаемъ, что для этихъ опытовъ главными факторами, при избыткѣ магній-органическаго соединенія, являются время и повышенная температура. При невысокихъ-же температурахъ и непродолжительномъ дѣйствиіи получаютъ результаты, согласные съ наблюденіемъ *J. v. Graup*'а. Мы думаемъ, что и въ опытахъ *Weis*'а и *Boveault* вначалѣ получаютъ комплексы, которые при ами-

¹⁾ Berl. Ber. 38, 2078 [1905].

дахъ кислотъ можно выразить одной изъ слѣдующихъ двухъ схемъ:



В г а и ц, какъ было указано выше, придерживается первой изъ этихъ формъ, мы болѣе склонны принять вторую.

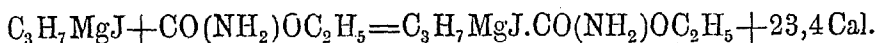
Такимъ образомъ, мы имѣемъ передъ собой здѣсь новый рядъ комплексовъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений, удивительныхъ по своему виду въ томъ отношеніи, что въ нихъ другъ подлѣ друга стоятъ двѣ такія сильныя въ реакціонномъ смыслѣ группы, какъ СО и RМgJ. Изъ этихъ комплексовъ комплексы съ уретанами мы констатируемъ впервые. Весьма возможно, что ближайшее изслѣдованіе этихъ сложныхъ соединений— какъ въ аналитическомъ, такъ и термодимическомъ отношеніяхъ,— покажетъ, что среди этихъ комплексовъ существуютъ также нѣсколько типовъ соединений, какъ и среди другихъ комплексовъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений, но пока, при трудности изученія этихъ соединений, мы изслѣдовали ближе только комплексы съ уретаномъ. Благодаря сравнительно хорошей растворимости этилуретана, при нѣкоторомъ нагреваніи, въ бензолѣ, изслѣдованіе этихъ послѣднихъ комплексовъ не представляло такихъ техническихъ затрудненій, съ которыми весьма сильно приходится считаться при полученіи комплексовъ съ другими изъ упомянутыхъ выше веществъ. При опредѣленіи теплого эффекта процесса образованія комплекса съ этилуретаномъ, этотъ послѣдній отвѣшивался въ количествѣ, точно соответствующемъ одной его молекулѣ на молекулу индивидуального магній-органическаго соединения, и при слабомъ нагреваніи до 30°—35° совершенно растворялся въ абсолютномъ бензолѣ, въ которомъ онъ и вводился, послѣ охлажденія до 24°—25°, въ камеру съ индивидуальнымъ пропи-л-магній-йодидомъ.

Полученные при этомъ результаты могутъ быть представлены въ видѣ слѣдующей таблицы:

Опыты съ этилуретаномъ.

№№ опытовъ.	C ₃ H ₇ MgJ			CO(NH ₂)OC ₂ H ₅	W	t _n - t ₀ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆					Gr.-Mol.		
								Опытъ cal.	Cal.	J.
1	0.608	4.8	12.0	2.26	744.6	0.828	+29.4	587.4	23.18	96.89
2	0.604	5.0	11.5	2.24	746.2	0.836	+29.2	594.1	23.61	98.69
									23.39	97.79

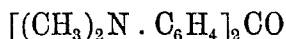
На основаніи этихъ результатовъ мы можемъ написать слѣдующее термохимическое уравненіе:



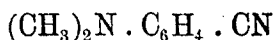
Получающійся при этомъ продуктъ имѣетъ видъ стекловидной весьма вязкой массы, которую мы при опытѣ старались разбивать платиновой мѣшалкой на отдѣльныя части, дабы дать реакціи возможность совершеннѣе дойти до конца. Прибавленіе слѣдующей молекулы этилуретана, а также и простого эфира показало намъ, что полученные комплексы еще далеко не насыщены, но точное измѣреніе происходящаго при этомъ теплого эффекта, вслѣдствіе указанныхъ свойствъ вещества, было уже невозможно.

Къ характеристикѣ полученнаго комплекса слѣдуетъ замѣтить, что онъ представляетъ изъ себя довольно прочное соединеніе, при стояніи медленно выдѣляющее пузырьки газа, вѣроятно—водорода, происходящаго отъ дѣйствія магній-галонд-алкила на NH₂-группу уретана, но сохраняющееся все-таки больше, чѣмъ на половину, даже и по истеченіи 3—4 дней послѣ приготвленія.

Если къ нашимъ изслѣдованіямъ, изложеннымъ на протяженіи послѣднихъ восьми главъ, прибавить еще замѣтку М. Fгeund'a и F. Maуег'a ¹⁾ объ отношеніи къ магній-органическимъ соединеніямъ Michler'овскаго кетона:



а также замѣтку F. Sachs'a и L. Sachs'a ²⁾ объ отношеніи къ магній-органическимъ соединеніямъ p-диметиламинобензонитрила:



показывающія, что и эти соединенія способны, повидимому, образовывать комплексы, аналогичные изученнымъ нами комплексамъ, — то этимъ будутъ исчерпаны всѣ извѣстные до сихъ поръ оксоніевые и аммоніевые комплексы индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній.

Желая, далѣе, выяснить отношенія изученныхъ выше комплексовъ между собою, мы предприняли изученіе ихъ взаимныхъ превращеній съ точки зрѣнія принципа распредѣленія. Наше изслѣдованіе, осуществленное на примѣрѣ наиболее типичныхъ изъ этихъ соединеній, а именно—эфиратовъ и аминатовъ, изложено нами въ слѣдующей—послѣдней главѣ данной части. Результаты его, представляющіе и самостоятельный научный интересъ, въ то же время показываютъ на то важное значеніе, которое должно быть приписано, по крайней мѣрѣ—въ практическомъ отношеніи, выше описаннымъ термохимическимъ константамъ.

¹⁾ Berl. Ber. 39, 1117 [1906].

²⁾ Berl. Ber. 37, 3088 [1904].

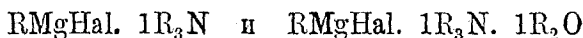
Г Л А В А XIII.

О взаимныхъ превращеніяхъ между магній-аммоніевыми и магній-оксоніевыми комплексными соединеніями.

Описанные нами до сихъ поръ эфирные комплексы магній-органическихъ соединеній могутъ быть выражены слѣдующими двумя схемами:



аминные-же комплексы, какъ это показано въ предыдущихъ главахъ, для простѣйшихъ аминовъ типа R_3N могутъ быть получены только въ формѣ соединеній, аналогичныхъ первой схемѣ, т. е. съ одной молекулой третичнаго амина, но такіе комплексы, какъ оказалось, способны далѣе присоединять эфиръ и образовывать смѣшанные «аминно-эфирные» комплексы, такъ-что къ указаннымъ комплексамъ слѣдуетъ прибавить еще слѣдующіе два ряда:



Если при полученіи этихъ комплексовъ исходить изъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, то процессъ, которымъ они при этомъ будутъ образовываться, есть «прямое присоединеніе», что съ термодимической стороны для комплексовъ первыхъ трехъ родовъ было изучено нами въ предыдущихъ главахъ; если-же одни изъ этихъ комплексовъ получать исходя изъ другихъ, то при этомъ будетъ совершаться «вытѣ-

сненіе» и «замѣщеніе». Исслѣдуя явленія послѣдняго рода, я нашелъ, что этимъ путемъ можно переходить какъ отъ аммоніевыхъ къ оксоніевымъ комплексамъ, такъ и обратно—отъ оксоніевыхъ къ аммоніевымъ комплексамъ, а также—изъ однихъ аммоніевыхъ соединеній получать другія аммоніевыя-же соединенія и изъ однихъ оксоніевыхъ соединеній получать другія оксоніевыя-же соединенія. Эти реакціи вытѣсненія въ области комплексныхъ соединеній, повидимому, вполне аналогичны обыкновеннымъ реакціямъ замѣщенія въ области атомныхъ соединеній.

При этихъ превращеніяхъ мы въ правѣ ожидать въ болѣе или менѣе ясно выраженной формѣ явленіе распредѣленія. Послѣднее, вообще говоря, несомнѣнно должно при этихъ процессахъ имѣть мѣсто, но практически, судя по термическимъ эффектамъ, комплексообразованіе всегда довольно полно идетъ въ сторону того комплекса, теплота образованія котораго изъ ближайшихъ компонентов—наибольшая; слѣдовательно, равновѣсіе наступаетъ, повидимому, при подавляющемъ превосходствѣ одного изъ ингредиентов системы.

Опыты велись слѣдующимъ образомъ: въ стеклянной калориметрической камерѣ, съ обратнымъ холодильникомъ, въ токѣ водорода получалось индивидуальное магній-органическое соединеніе, къ которому, затѣмъ, прибавлялось точно отвѣшенное количество эфира или амина для полученія желаемого комплекса; по полученіи послѣдняго, камера устанавливалась въ калориметръ, и здѣсь, путемъ приливанія къ полученному комплексу эфира или амина, въ точно отвѣшенномъ количествѣ, изъ капательной воронки, которая затѣмъ тщательно омывалась абсолютнымъ бензоломъ, данный комплексъ, при сильномъ помѣшиваніи платиновой мѣшалкой, переводился въ новый комплексъ; происходящій при этомъ термическій эффектъ измѣрялся чувствительнымъ термометромъ совершенно такъ-же, какъ и въ предыдущихъ моихъ термохимическихъ изслѣдованіяхъ, а по нему, зная теплоты присоединенія эфировъ и аминовъ, можно было судить о ходѣ изучаемаго процесса.

Для тѣхъ комплексовъ, опыты съ которыми описаны въ данной главѣ, въ моихъ прежнихъ работахъ были найдены слѣдующія теплоты образованія изъ ближайшихъ компонентов:

Эфирные комплексы.

Аминные комплексы.

$C_3H_7MgJ + 1(C_2H_5)_2O \dots$	6,63 Cal.	$C_3H_7MgJ + (C_2H_5)_3N \dots \dots \dots$	11,70 Cal.
" + $2(C_2H_5)_2O \dots$	12,60 "	" + $(C_3H_7)_3N \dots \dots \dots$	10,32 "
" + $1(C_5H_{11})_2O \dots$	5,91 "	" + $(C_5H_{11})_3N \dots \dots \dots$	9,00 "
" + $2(C_5H_{11})_2O \dots$	10,31 "	" + $C_6H_5N(CH_3)_2 \dots$	3,81 "
		" + $CH_3.C_6H_4N(CH_3)_2 \dots$	0,98 "

Съ приведенными девятью комплексами мною и были осуществлены всѣ тѣ четыре типа превращеній, о которыхъ сказано выше. Таблицы, въ которыхъ представлены результаты этихъ изслѣдованій, составлены такимъ-же образомъ, какъ и таблицы, помещенныя въ моихъ предыдущихъ работахъ, при чемъ, для большей систематичности, онѣ разбиты по типамъ превращеній.

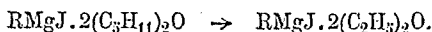
I.

Превращеніе однихъ эфирныхъ комплексовъ въ другіе.

Не задаваясь вопросомъ о томъ, какимъ образомъ къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ присоединены молекулы эфира, мы, однако-же, зная, что молекулъ этихъ присоединяется двѣ, можемъ различать въ молекулахъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній два мѣста. Положенія эти могутъ быть или одинаковы, или различны. Если они одинаковы, то, несмотря на различный порядокъ ихъ замѣщенія двумя разными молекулами, мы должны получить въ обоихъ случаяхъ путемъ реакціи прямого присоединенія одно и то-же комплексное соединеніе. Если-же эти положенія различны, то мы должны ожидать, что при различномъ порядкѣ замѣщенія ихъ двумя различными группами или должны получиться изомеры, или-же въ одномъ изъ этихъ случаевъ предварительно должно произойти вытѣсненіе первой группы второй, а затѣмъ—обратное присоединеніе вытѣсненной группы, но уже на другое мѣсто. То обстоятельство, что простѣйшіе третичные амины становятся только на одно изъ этихъ мѣстъ, по моему мнѣнію, показываетъ, что мѣста эти различны; поэтому мы можемъ обозначить ихъ, какъ мѣста: А и В. Съ этой точки зрѣнія при превращеніи однихъ эфирныхъ комплексовъ въ другіе мы должны ожидать явленій второго рода.

Но на моноэфиратахъ, въ виду небольшой разницы въ теплотахъ ихъ образованія, нельзя было съ достаточной убѣдительною выяснитъ ходъ этого процесса; это показано ниже, на превращеніяхъ другихъ типовъ. Здѣсь-же лишь констатировано, и при этомъ—въ примѣненіи только къ двуэфиратамъ, что вытѣсненіе одного эфира другимъ въ этихъ комплексахъ, даже при незначительной разницѣ въ теплотахъ образованія, идетъ довольно полно въ одну сторону, такъ-что изъ одного эфирата, напр., изъ $\text{RMgJ} \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$ почти нацѣло получается другой эфиратъ— $\text{RMgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Опыты опредѣленія термическаго эффекта вытѣсненія изоамиловаго эфира этиловымъ эфиромъ представлены въ слѣдующей таблицѣ:

Т а б л и ц а I.



№. ОПЫТОВЪ.	$\text{RMgJ} \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$				$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	W	$t_n - t_0$ (+tr)	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	C_6H_6	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$					Op. cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
1	0.6192	6.7	17.2	12.1	5.8	746.0	0.070	+1.5	53.5	2.07	8.65
2	0.6020	6.0	16.3	11.8	5.4	743.2	0.068	-2.0	52.7	2.10	8.78
										2.09	8.72

Изъ приведенныхъ въ общей части цифръ видно, что на процессъ собственно выдѣленія изъ данного комплекса изоамиловаго эфира должно было пойти 10,31 Cal, одно-же присоединеніе этиловаго эфира должно было дать 12,60 Cal.; такимъ образомъ при полномъ вытѣсненіи должно было получиться 2,29 Cal. Опытъ далъ 2,09 Cal.

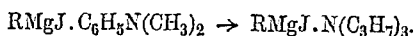
II.

Превращеніе однихъ аминныхъ комплексовъ въ другіе.

Вслѣдствіе бѣльшей простоты состава аминатовъ, сравнительно съ эфиратами, процессъ вытѣсненія одного амина другимъ протекаетъ гораздо проще, чѣмъ процессъ превращенія одного эфирата въ другой. Но здѣсь возникаетъ вопросъ, на какое изъ двухъ отмѣченныхъ нами мѣстъ въ молекулѣ индивидуальнаго магній-органическаго соединенія становится аминъ,—на мѣсто А или на мѣсто В и при какихъ условіяхъ онъ элиминируется? Вопросъ этотъ мы разберемъ нѣсколько дальше.

Для изученія даннаго типа превращеній магній-органическихъ комплексовъ нами произведены опыты замѣщенія: 1) диметиланилина трипропиламиноиъ и 2) диметил-о-толуидина тріизоамиламиноиъ, результаты которыхъ представлены въ слѣдующихъ таблицахъ:

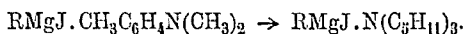
Т а б л и ц а II.



№№ опытовъ.	RMgJ · C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂					W	$t_{\text{N}} - t_0$ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ N (CH ₃) ₂	N(C ₃ H ₇) ₃				Оп. cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
3	0.6167	5.4	13.7	3.17	3.74	743.6	0.223	0	165.7	6.46	27.01
4	0.6102	5.1	12.2	3.08	3.65	742.0	0.219	+0.2	162.7	6.40	26.76
										6.43	26.89

Изъ приведенныхъ въ общей части цифръ видно, что на вытѣсненіе C₆H₅N(CH₃)₂ должно было пойти 3,81 Cal.; присоединеніе-же N(C₃H₇)₃ должно было дать 10,32 Cal.; слѣдовательно, при полномъ замѣщеніи должно было выдѣлиться 6,51 Cal. Опытъ далъ 6,43 Cal.

Т а б л и ц а III.



№. № опытов.	RMgJ · CH ₃ C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂				N(C ₅ H ₁₁) ₃	W	t _n - t ₀ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆	CH ₃ · C ₆ H ₄ · N(CH ₃) ₂					Оп. cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
5	0.6150	5.2	12.4	3.47	5.83	742.8	0.277	0	206.0	8.06	33.71
6	0.6022	5.0	13.0	3.40	5.70	743.0	0.270	+0.7	199.8	7.96	33.29
										8.01	33.50

Изъ приведенныхъ въ общей части цифръ видно, что на вытѣсненіе CH₃ · C₆H₄N(CH₃)₂ должно было пойти 0,98 Cal.; присоединеніе же N(C₅H₁₁)₃ должно было дать 9,00 Cal.; слѣдовательно, при полномъ замѣщеніи должно было выдѣлиться 8,02 Cal. Опытъ далъ 8,01 Cal.

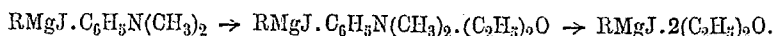
III.

Превращеніе аминныхъ комплексовъ въ аминно-эфирные и въ чисто-эфирные.

При дѣйствіи простыхъ эфировъ на аминаты теоретически мы можемъ ожидать три случая: во-первыхъ, въ первой стадіи—вытѣсненіе амина первой молекулой эфира, а затѣмъ присоединеніе второй молекулы эфира; во-вторыхъ—вначалѣ присоединеніе первой молекулы эфира, а затѣмъ вытѣсненіе второй эфирной молекулой амина; въ третьихъ—только одно присоединеніе безъ замѣтнаго дальнѣйшаго вытѣсненія амина, несмотря на избытокъ эфира. Поставленные мною опыты, несмотря на глубокую разницу въ исходныхъ аминатахъ, показали, что механизмъ превращеній этого типа совпадаетъ то со второй схемой, то съ третьей схемой, но ни въ одномъ изъ изученныхъ мною случаевъ процессъ не идетъ по первой схемѣ.

Въ первой серіи опытовъ этого рода было изучено дѣйствіе вначалѣ первой молекулы, а затѣмъ второй молекулы этиловаго эфира, наконецъ—сразу двухъ молекулъ этого эфира на аминатъ, содержащій въ своемъ составѣ диметиланилинъ; при этомъ были получены слѣдующіе результаты:

Т А Б Л И Ц А IV.



№. ОПЫТОВЪ.	RMgJ. C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂				(C ₂ H ₅) ₂ O	W	$t_n - t_0$ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆	C ₃ H ₇ N(CH ₃) ₂					Оп.	Gr.-Mol.	
									cal.	Cal.	J.
RMgJ. C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂ + 1(C ₂ H ₅) ₂ O.											
7	0.6106	7.6	12.9	3.10	1.93	743.6	0.179	+0.4	132.9	5.22	21.83
RMgJ. C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂ · (C ₂ H ₅) ₂ O + 1(C ₂ H ₅) ₂ O.											
8	"	"	"	"	2.90	744.5	0.122	0	90.5	3.56	14.88
RMgJ. C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂ + 2(C ₂ H ₅) ₂ O.											
9	1.2450	10.2	16.1	9.65	7.60	747.7	0.600	-0.6	449.2	8.66	36.21

Такъ-какъ при присоединеніи къ магній-органическимъ соединеніямъ первой молекулы этиловаго эфира выдѣляется 6,63 Cal., а при присоединеніи диметиланилина выдѣляется 3,81 Cal., то въ томъ случаѣ, если-бы въ только-что приведенномъ опытѣ при дѣйствіи первой молекулы эфира шло замѣщеніе, то получился бы термическій эффектъ, равный 2,82 Cal.. Въ дѣйствительности же получается 5,22 Cal.. Ясно, что это указываетъ на то, что въ первую очередь здѣсь идетъ присоединеніе. Мы знаемъ уже, что вступленіе второй молекулы эфира въ составъ эфирнаго ком-

плекса сопровождается выдѣленіемъ 5,97 Cal.; найденная цифра довольно близка къ данной, совершенно-же равной она быть и не должна, ибо въ одномъ случаѣ мы имѣемъ здѣсь дѣло съ эфирнымъ комплексомъ, въ другомъ—съ аминнымъ.

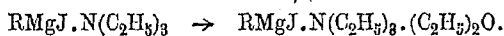
Изученіе дѣйствія на полученный комплексъ второй молекулы эфира подтверждаетъ сдѣланное заключеніе. Въ самомъ дѣлѣ, если-бы первая молекула шла на вытѣсненіе амина, то вторая молекула эфира пошла-бы на присоединеніе къ моноэфирату, и въ этомъ случаѣ должна-бы была выдѣлить 5,97 Cal. Въ дѣйствительности-же получается всего лишь 3,56 Cal., что очень близко къ той цифрѣ, которая и должна была получиться при замѣщеніи амина второй молекулой эфира.

Эти-же опыты, какъ это можно видѣть изъ приведенныхъ цифръ, вполне согласуются съ сдѣланнымъ выше выводомъ, что третичный аминъ въ молекулѣ индивидуальнаго магній-органическаго соединенія становится лишь на одно изъ тѣхъ мѣстъ, на которыя становятся при дѣйствіи на индивидуальныя соединенія молекулы эфира, и что мѣста эти различны. Обозначая мѣсто, куда становится замѣщаемая аминомъ молекула эфира, буквой А, мы должны принять, что и третичный аминъ становится именно на мѣсто А.

Что касается совмѣстнаго дѣйствія двухъ молекулъ эфира, то для нихъ мы получимъ въ среднемъ 8,72 Cal. Прикладывая къ этому, выдѣляющемуся при опытахъ, количеству тепла то тепло, которое затрачивается на вытѣсненіе диметиланилина, т. е. 3,81 Cal., мы получимъ 12, 53 Cal., а при прямомъ присоединеніи двухъ молекулъ эфира къ индивидуальному магній-органическому соединенію мы имѣли 12,60 Cal. Слѣдовательно, фактъ полного превращенія аминнаго комплекса въ совершенно эфирный не можетъ подлежать послѣ этого никакому сомнѣнію.

Для второй серіи опытовъ этого-же рода были взяты комплексы, содержащіе въ своемъ составѣ тріэтиламинъ, трипропил-аминъ и тріизоамиламинъ и подвергнуты точно также дѣйствію этиловаго эфира. Результаты этихъ опытовъ представлены въ слѣдующихъ таблицахъ:

Т А Б Л И Ц А V.



№.№ опытовъ.	RMgJ.N(C ₂ H ₅) ₃				(C ₂ H ₅) ₂ O	W	$\frac{t_0}{t_n} - \frac{t_0}{t_r}$ ($\frac{+}{-}$)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆	N(C ₂ H ₅) ₃					Gr.-Mol.		
									Op. cal.	Cal.	J.
RMgJ.N(C ₂ H ₅) ₃ + 1(C ₂ H ₅) ₂ O.											
10	0.6334	7,8	13.1	2.72	1.99	734.3	0.138	+0.5	103.1	3.91	16.35
RMgJ.N(C ₂ H ₅) ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O + 1(C ₂ H ₅) ₂ O.											
11	"	"	"	"	1.98	745.2	—	—	—	0	0
RMgJ.N(C ₂ H ₅) ₃ + 2(C ₂ H ₅) ₂ O.											
12	0.5747	7,0	12.3	2.47	3.58	742.3	0.130	+0.9	95.3	3.98	16.64

Т А Б Л И Ц А VI.



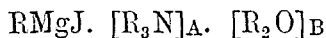
№.№ опытовъ.	RMgJ.N(C ₃ H ₇) ₃				(C ₂ H ₅) ₂ O	W	$\frac{t_0}{t_n} - \frac{t_0}{t_r}$ ($\frac{+}{-}$)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆	N(C ₃ H ₇) ₃					Gr.-Mol.		
									Op. cal.	Cal.	J.
RMgJ.N(C ₃ H ₇) ₃ + 1(C ₂ H ₅) ₂ O.											
13	0,6158	7.1	15.6	3.70	1.92	743.0	0.131	—0.6	98.0	3.82	15.98
RMgJ.N(C ₃ H ₇) ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O + 1(C ₂ H ₅) ₂ O.											
14	"	"	"	"	1.94	743.9	—	—	—	0	0
RMgJ.N(C ₃ H ₇) ₃ + 2(C ₂ H ₅) ₂ O.											
15	0.6167	7.2	13.7	3.74	3.62	745.1	0.134	0	99.7	3.88	16.22

Т А Б Л И Ц А VII.



№.№ ОПЫТОВЪ.	RMgJ.N(C ₃ H ₁₁) ₃				(C ₂ H ₅) ₂ O	W	$t_n \xrightarrow{t_0}$ (+t _r)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆	N(C ₃ H ₁₁) ₃					Оп. cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
RMgJ.N(C ₃ H ₁₁) ₃ + 1(C ₂ H ₅) ₂ O.											
16	0.6255	8.3	11.9	6.00	1.95	749.3	0.132	+0.4	99,5	3.82	15.98
RMgJ.N(C ₃ H ₁₁) ₃ ·(C ₂ H ₅) ₂ O + 1(C ₂ H ₅) ₂ O.											
17	"	"	"	"	1.97	750.3	—	—	—	0	0
RMgJ.N(C ₃ H ₁₁) ₃ + 2(C ₂ H ₅) ₂ O.											
18	0.6344	7.4	13.4	6.21	3.94	745.2	0.141	+0.9	104.1	3.94	16.47

Данные опыты показываютъ, что при дѣйстви первой молекулы эфира, какъ и въ опытахъ первой серии этого типа превращеній, происходитъ только присоединеніе, въ результатъ чего образуются аминно-эфирные комплексы общей схемы:



но которые затѣмъ, при избыткѣ эфира, почти совершенно не измѣняются, въ чемъ и состоитъ ихъ отличіе отъ выше-описанныхъ комплексовъ этого-же рода съ ароматическими аминами.

Индифферентное отношеніе къ этимъ комплексамъ второй молекулы эфира вполне подтверждаетъ правильность сдѣланнаго выше вывода относительно порядка вступленія молекулъ эфира въ комплексъ магній-органическаго соединенія, ибо, если-бы при дѣйстви первой молекулы эфира шло замѣщеніе, то вторая молекула эфира, присоединяясь къ образуемому моноэфирату, дала бы опредѣленный термическій эффектъ, что въ дѣйствительности не наблюдается.

IV.

Превращеніе эфирныхъ комплексовъ въ аминно-эфирные.

Передъ превращеніями этого типа, какъ было сообщено выше, стояли всѣ тѣ изслѣдователи, которые пытались дѣйствовать третичными аминами на магній-органическія соединенія, полученныя въ условіяхъ метода Гриньяра, а именно: Meunier¹⁾ во Франціи, F. и L. Sachs²⁾ въ Германіи, Sudborough и Hibbert³⁾ въ Англіи, B. Oddo⁴⁾ въ Италіи и др.

Что касается комплексовъ съ хинолиномъ и пиридиномъ, то о полученіи ихъ изъ эфирныхъ комплексовъ было сказано выше. Комплексы-же съ простѣйшими третичными аминами изъ эфира-товъ совсѣмъ не были получены упомянутыми изслѣдователями; да они, оказывается, въ этихъ условіяхъ едва-ли и образуются, какъ это можно видѣть изъ слѣдующихъ данныхъ: если пригото-вить въ калориметрической камерѣ двуэфиратъ по методу Гриньяра и подѣйствовать на него трипропиламиноиъ, то получается столь малый термическій эффектъ, что его можно считать равнымъ нулю. Можетъ быть, при этомъ и образуется ничтожное количество аминно-эфирнаго комплекса до извѣстнаго состоянія равновѣсія между обоими комплексами, но количество его, вслѣд-ствіе малаго термическаго эффекта (0,3—0,4 Cal.), трудно опре-дѣлить съ точностью. Такимъ образомъ ясно, что совершенно аминный комплексъ этимъ путемъ получить нельзя; въ лучшемъ случаѣ здѣсь образуется смѣсь продуктовъ.

Если-же теперь обратимся къ моноэфиратамъ, которые можно получить по описанному мною методу изъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, то передъ нами открывается совершенно иная картина. Такъ-какъ аминъ, съ принятой выше точки зрѣнія, можетъ встать въ молекулѣ индивидуальнаго маг-

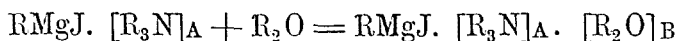
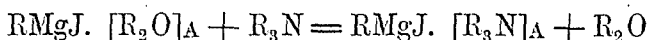
1) Compt. Rend. 136, 758; Bull. Soc. Chim. [3] 29, 314.

2) Berl. Ber. 37, 3088.

3) Proc. Chem. Soc. 20, 165.

4) Atti R. Accad. dei Lin. Roma [5] 13, II, 100; Gaz. chim. Ital. 34, II, 420.

ний-органическаго соединенія только на мѣсто А, а это мѣсто въ моноэфиратѣ занято эфиромъ, то при дѣйствиі жирнаго амйна должно идти въ первой фазѣ замѣщеніе эфира аминомъ; выдѣлившійся-же эфиръ, какъ мы знаемъ, не останется въ свободномъ состояніи, а будетъ стремиться встать на мѣсто В, въ результатѣ чего должны образоваться аминно-эфирные комплексы, описанные уже выше, по уравненіямъ:



Опыты дѣйствиія трипропиламина на моно-этилэфиратъ дали слѣдующіе результаты:

Т а б л и ц а VIII.



№№ опытовъ.	RMgJ.(C ₂ H ₅) ₂ O				N(C ₃ H ₇) ₃	W	$t_n - t_0$ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	C ₆ H ₆	(C ₂ H ₅) ₂ O					Оп. cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
19	0.6097	7.3	12.3	1.90	3.65	745.5	0.245	+0.9	183.5	7.22	30.19
20	0.6100	7.1	13.4	1.91	3.68	744.4	0.244	+0.5	181.0	7.12	29.78
										7.17	29.98

То, что теперь мѣсто В замѣщено, доказывается тѣмъ обстоятельствомъ, что избытокъ эфира теперь уже не производитъ никакого дѣйствиія на полученный комплексъ. Кромѣ того, если процессъ совершается, дѣйствительно, по начертанной уравненіями схемѣ, то при вытѣсненіи этиловаго эфира трипропиламиномъ должно выдѣлиться 3,69 Cal., ибо теплота присоединенія перваго равна 6,63 Cal., а теплота присоединенія второго равна 10,32 Cal., да при вступленіи этиловаго эфира на мѣсто В, какъ видно изъ опытовъ превращенія III типа, должно было

выдѣлиться 3,85 Cal., а въ суммѣ 7,54 Cal. Опытъ далъ 7,17 Cal., тѣмъ еще разъ доказывается справедливость вышеизложеннаго представленія о ходѣ даннаго процесса.

Описанные выше опыты даютъ намъ возможность сдѣлать слѣдующія заключенія:

На основаніи того факта, что къ аминатамъ амина больше не присоединяется, между тѣмъ какъ эфиръ продолжаетъ присоединяться, можно думать, что въ молекулѣ индивидуальнаго магній-органическаго соединенія существуетъ два совершенно различныхъ мѣста, на которыя при дѣйствіи эфира становятся двѣ молекулы эфира, но изъ которыхъ только одно способно замѣщаться простѣйшимъ третичнымъ аминомъ.

Взаимныя вытѣсненія аминовъ эфирами и эфировъ аминами обуславливаются не столько тѣмъ, что въ составъ однихъ входитъ N, а въ составъ другихъ входитъ O, сколько входящими въ составъ аминовъ и эфировъ радикалами.

Среди вытѣсненій эфировъ эфирами и аминовъ аминами то изъ соединеній, теплота присоединенія котораго къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ наибольшая, вытѣсняетъ соединеніе съ меньшей теплотой присоединенія почти нацѣло, но, конечно, тутъ возможно и нѣкоторое распределеніе.

При дѣйствіи эфировъ на аминаты съ ароматическими аминами въ первой стадіи происходитъ присоединеніе, во второй— замѣщеніе; при жирныхъ аминатахъ идетъ только присоединеніе и на полученіи аминно-эфирныхъ комплексовъ процессъ останавливается. При дѣйствіи аминовъ на моноэфиры можетъ идти только замѣщеніе, а вытѣсняемый съ мѣста А эфиръ вновь присоединяется, но становясь уже на мѣсто В, при чемъ образуются аминно-эфирные комплексы, тождественные съ предыдущими.

Изложенныя наблюденія, сдѣланныя на примѣрѣ наиболѣе типичныхъ изъ изученныхъ нами магній-аммоніевыхъ и магній-оксоніевыхъ соединеній, въ той или другой степени повторяются, конечно, и при изученіи всѣхъ другихъ комплексовъ этого рода, но съ принципиальной стороны это изученіе едва ли могло бы что-нибудь прибавить къ сдѣланнымъ заключеніямъ.

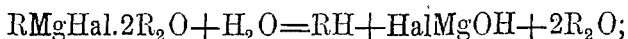
ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ.

Г Л А В А XIV.

Термохимическое изслѣдованіе реакціи разложе- нія водой эфирныхъ комплексовъ магній-органи- ческихъ соединеній.

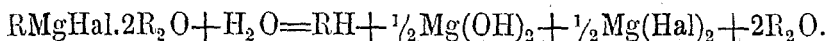
Установивши по реакціямъ тождество въ свойствахъ съ одной стороны—между эфирами, полученными изъ индивидуальныхъ смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній, съ другой стороны—эфирами, полученными прямо въ эфирной средѣ по методу Гриньяра, я подвергъ тѣмъ и другіе сравнительно-термическому изслѣдованію, надѣясь и этимъ путемъ подтвердить ихъ тождество. Для этой цѣли я избралъ реакцію разложенія тѣхъ и другихъ эфиратовъ водою, имѣя въ виду, что помимо указанной цѣли термическое изслѣдованіе этой реакціи можетъ быть интересно и въ нѣкоторыхъ другихъ отношеніяхъ.

Принимая во вниманіе данныя моихъ изслѣдованій о составѣ эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединеній, но въ то-же время оставаясь на почвѣ общепринятаго изображенія ихъ разложенія, реакція эта можетъ быть выражена уравненіемъ:



Въ дѣйствительности-же это можетъ имѣть мѣсто развѣ только при теоретическихъ отношеніяхъ реагирующихъ веществъ, при избыткѣ-же воды, какъ показываетъ анализъ, въ результатѣ этой реакціи получается не HalMgOH, а нацѣло Mg(OH)₂ и Mg(Hal)₂. А такъ-какъ при разложеніи я всегда употреблялъ большой избытокъ воды (больше 40 мол. на каждую молекулу RMgHal · 2R₂O), то въ описанныхъ мною опытахъ процессъ разложенія магній-

органических эфиратов совершался всецѣло по слѣдующей схемѣ:



Изъ этого уравненія можно видѣть, что процессъ этотъ состоитъ изъ двухъ явленій: во первыхъ—изъ разложенія собственно магній-органическаго соединенія, во-вторыхъ—изъ регенерирования свободнаго эфира. Но въ указанныхъ условіяхъ опытовъ къ этимъ двумъ явленіямъ присоединяется третье,—съ термохимической точки зрѣнія—не менѣе важное, а именно—явленіе растворенія образующагося при реакціи $Mg(Hal)_2$ въ водѣ. Изъ этихъ трехъ явленій первое и послѣднее—явленія экзотермическія, второе—количественно изслѣдованое въ моихъ работахъ, изложенныхъ въ гл. V,—явленіе эндотермическое.

Ниже, въ экспериментальной части этой работы, мною приведены таблицы, въ которыхъ даны цифры, выражающія этотъ суммарный термическій эффектъ для эфирныхъ комплексовъ различныхъ магній-органическихъ соединеній, полученныхъ какъ по способу Гриньяра, такъ и изъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, и при этомъ въ различныхъ индифферентныхъ растворителяхъ.

I.

Эфираты, полученные изъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній.

Данные эфираты получались изъ магнія, іодуровъ и эфира въ двѣ фазы: вначалѣ при помощи каталитическаго дѣйствія третичныхъ аминовъ, въ средѣ индифферентныхъ растворителей, а именно—бензола, бензина и жирнаго углеводорода — гексана, получались индивидуальные магній-органическія соединенія въ видѣ твердыхъ бѣлыхъ массъ, которыя уже затѣмъ во вторую, совершенно самостоятельную фазу, при помощи избытка эфира почти моментально превращались въ эфираты, которые и подвергались изслѣдованію.

Я не привожу здѣсь описанія метода приготовленія индивидуальных магній-органическихъ соединеній, ибо это было сдѣлано мною въ первой части даннаго труда. Количественныя отношенія, въ которыхъ вещества брались для опытовъ, остались тѣ-же. Въ случаѣ бензола; какъ мною тоже уже было указано, эфиръ растворялся въ послѣднемъ и давалъ вполне однородную жидкость, въ случаѣ-же бензина и гексана опыту подлежали два несмѣшивающихся между собою жидкихъ слоя, изъ которыхъ нижній состоялъ изъ раствора эфира въ эфирѣ, а верхній—изъ бензина или гексана, съ примѣсью эфира.

Самая постановка опытовъ точно также осталась безъ измѣненія; только вмѣсто эфира въ этихъ опытахъ въ капательную воронку надъ калориметрической камерой помѣщалась вода и выпускалась она не сразу, какъ эфиръ, а по 3—4 капли черезъ каждыя 30 секундъ, и только подъ конецъ разложенія—быстрѣе. Такая быстрота введенія въ камеру воды давала довольно ровное повышение температуры, безъ вскипанія эфира въ камерѣ. При тщательномъ перемѣшиваніи реакціонной смѣси платиновой мѣшалкой разложеніе происходило ровнымъ темпомъ и главный періодъ продолжался отъ 6 до 12 минутъ, послѣ чего наблюдалось паденіе температуры, начинавшее собою конечный періодъ.

При вычисленіи результатовъ были приняты во вниманіе всѣ тѣ замѣчанія, которыя были указаны въ предыдущихъ изслѣдованіяхъ. Новой особенностью при этихъ опытахъ являлось только выдѣленіе газообразныхъ углеводородовъ при трехъ низшихъ іодурахъ: C_2H_5J , C_3H_7J и C_4H_9J и такъ-какъ размѣры ошибки, которая могла быть вызвана этимъ обстоятельствомъ, трудно было точно вычислить теоретически, то я предпринялъ ихъ выясненіе непосредственно экспериментальнымъ путемъ. Для этого черезъ обыкновенную калориметрическую камеру, наполненную соответствующимъ растворителемъ, или смѣсью растворителей при тѣхъ же самыхъ условіяхъ, которыя имѣли мѣсто въ опытахъ разложенія,—черезъ трубку, погруженную въ жидкость, пропускался токъ свѣтильнаго газа, какъ газа, близкаго по составу къ газамъ, выдѣляющимся при разложеніи магній-органическихъ соединеній, и измѣрялось то пониженіе температуры, которое при этомъ наблюдалось. Такъ-какъ въ опытахъ разложенія я бралъ по $\frac{1}{40}$

грам.-мол. магній-органическихъ соединеній, то и въ этихъ опытахъ я измѣрялъ эффектъ, происходящій отъ пропусканія черезъ жидкость 0,55 л. свѣтильнаго газа. При этомъ оказалось, что вызываемое этимъ обстоятельствомъ пониженіе температуры на опытъ, при водномъ значеніи калориметрической системы 741—743, колеблется слѣдующимъ образомъ:

для этиловаго эфира	отъ	0 ^о ,170	до	0 ^о ,171
„ бензина, кип. ок. 80 ^о ,	отъ	0 ^о ,029	до	0 ^о ,038
„ бензола	отъ	0 ^о ,022	до	0 ^о ,023
„ смѣси эфира съ бензоломъ или бензиномъ	—отъ	0 ^о ,050	до	0 ^о ,060,

или, если выразить эти величины въ малыхъ калоріяхъ и отнести ихъ къ термическому эффекту, наблюдаемому въ опытахъ разложенія, то получимъ:

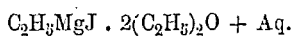
для этиловаго эфира	—отъ	126,1	до	127,3 cal.,	т. е. ок. 8,5 ^о / _о
„ бензина	отъ	21,9	до	28,2 cal.,	„ „ 1,5 ^о / _о —2 ^о / _о
„ бензола	отъ	16,3	до	17,0 cal.,	„ „ 1 ^о / _о
„ смѣси эфира съ бензоломъ или бензиномъ	—отъ	37,2	до	44,5 cal.,	т. е. ок. 3 ^о / _о

Эти данныя заставили ввести новую поправку въ вычисленія, которая ниже, въ таблицахъ, фигурируетъ какъ «поправка на испареніе растворителя». Поправки на теплоту растворенія эфира въ водѣ и внѣшнюю работу выдѣляющагося газа, въ виду ихъ ничтожности и противоположности въ знакахъ, не принимались во вниманіе.

Количество воды, которое употреблялось для разложенія, было таково, что отъ дальнѣйшаго приливанія воды не наблюдалось замѣтнаго разогрѣванія.

Въ нижеприведенныхъ таблицахъ указаны: 1) количества магнія, іодюра, растворителя и эфира, которыя служили для приготовления эфирата, 2) количество взятой для разложенія воды, 3) подъ W—водное значеніе всей калориметрической системы, 4) подъ $t_n - t_o + (t_r + t_c)$ —подъемъ температуры въ опытъ, съ поправкой на радіацію, вычисленной по формулѣ Pfaundler'a—Усова, и съ поправкой на испареніе растворителя, указанной выше, 5) подъ q—добавочное количество тепла, внесенное съ водой, и 6) подъ Q—термическій эффектъ, а) найденный въ опытъ, въ малыхъ калоріяхъ, и б) вычисленный на граммолекулу эфирата, въ большихъ калоріяхъ и килоджауляхъ.

ТАБЛИЦА I.

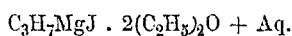


№. оп.	$C_2H_5MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O.$				H_2O	W	$t_n - t_0$ ($+t_r + t_a$)	q	Q		
	Mg	C_2H_5J	Раств.	$(C_2H_5)_2O$					Op. cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
1	0.6644	9.5	Бензолъ 16.3	7.18	10	744.4	2.067	-10.4	1549.2	55.96	234.03
2	0.6725	7.2	18.5	7.18	10	743.9	2.122	- 1.3	1575.1	56.25	235.24
3	0.8236	10.3	Бензинъ 14.5	7.18	20	744.5	2.679	-26.9	2021.4	58.90	246.32
4	0.6008	8.5	Гексанъ 7.2	7.18	10	740.9	1.964	- 3.4	1458.9	58.28	243.74

Въ среднемъ: въ бензолъ: 56.1 Cal.

„ бензинъ и гексанъ: 58.6 „

ТАБЛИЦА II.

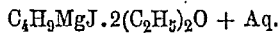


№. оп.	$C_3H_7MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$				H_2O	W	$t_n - t_0$ ($+t_r + t_a$)	q	Q		
	Mg	C_3H_7J	Раств.	$(C_2H_5)_2O$					Op. cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
5	0.6726	7.3	Бензолъ 14.2	7.18	10	744.7	2.131	-18.0	1604.7	57.26	239.48
6	0.6801	8.0	12.1	7.18	20	743.5	2.202	- 5.0	1641.8	57.94	242.32
7	0.6347	7.8	Бензинъ 13.1	7.18	10	742.9	2.150	-13.5	1604.0	60.65	253.66
8	0.6021	6.2	Гексанъ 12.4	7.18	10	743.1	2.027	-15.1	1522.1	60.67	253.74

Въ среднемъ: въ бензолъ. 57.6 Cal.

„ бензинъ и гексанъ. 60.6 „

ТАБЛИЦА III.

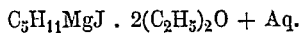


№№ оп.	$C_4H_9MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$				H_2O	W	$t_n - t_0$ $(+t_r + t_c)$	q	Q		
	Mg	C_4H_9J	Раств.	$(C_2H_5)_2O$					Op. cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
9	0.6685	8.3	Бензолъ 19.0	7.18	10	744.3	2.925	— 3.6	1515.8	54.42	227.60
10	0.6063	7.2	20.2	7.18	10	745.6	1.790	—21.8	1356.6	53.70	224.59
11	0.8333	9.3	Бензинъ 13.9	7.18	20	740.8	2.659	—12.6	1992.4	57.38	240.01

Въ среднемъ: въ бензолъ . . . 54.1 Cal.

„ бензинъ . . . 57.4 „

ТАБЛИЦА IV.



№№ оп.	$C_3H_{11}MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$				H_2O	W	$t_n - t_0$ $(+t_r + t_c)$	q	Q		
	Mg	$C_3H_{11}J$	Раств.	$(C_2H_5)_2O$					Op. cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
12	0.7470	9.8	Бензолъ 13.6	7.18	10	743.7	2.287	—19.0	1720.1	55.26	231.12
13	0.7126	10.0	12.4	7.18	10	744.7	2.184	—16.8	1643.5	55.35	231.50
14	0.6266	8.0	Бензинъ 10.5	7.18	10	743.5	2.048	—13.9	1536.8	53.86	246.19

Въ среднемъ: въ бензолъ . . . 55.3 Cal.

„ бензинъ . . . 58.2 „

Такимъ образомъ, между цифрами, полученными въ опытахъ съ бензоломъ, и цифрами, полученными въ опытахъ съ бензиномъ и гексаномъ, наблюдается небольшая разница, повидимому превосходящая теплоту растворенія магниій-органическихъ эфиратовъ въ бензолъ, но относительно которой пока трудно сказать что-нибудь опредѣленное.

II.

Эфираты, полученные непосредственно въ эфирной средѣ по методу Grignard'a

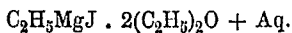
Эти эфираты приготовлялись точно такъ-же, какъ и выше описанные, непосредственно въ той камерѣ, въ которой производился опытъ, при чемъ магниій и іодюръ отвѣшивались до приготовления, а эфиръ—послѣ приготовления магниій-органическаго соединенія. Реакція всегда начиналась тотчасъ-же по прибавленіи эфира и вначалѣ требовала охлажденія, но безъ нагрѣванія, несмотря на избытокъ іодюра, никогда не доходила до конца.

Съ самаго начала реакціи и до полного охлажденія камеры послѣ реакціи эфирный растворъ эфирата находился въ атмосферѣ водорода, которая поддерживалась медленнымъ токомъ послѣдняго изъ Кипповскаго аппарата; проходя черезъ промывалки и осушительный аппаратъ, водородъ поступалъ въ предохранительную трубку и змѣевикъ калориметрической камеры, которая, въ свою очередь, была соединена съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ, оканчивающимся хлоркальціевой трубкой.

Постановка опытовъ и вычисленіе результатовъ были во всѣхъ деталяхъ совершенно таковы-же, какъ и въ вышеописанныхъ опытахъ. Размѣры поправки на испареніе эфира, при выдѣленіи C_2H_6 , C_3H_8 и C_4H_{10} , указаны выше.

Слѣдующія ниже таблицы даютъ цифры разложенія водой Гриньяровскихъ магниій-органическихъ эфиратовъ изъ тѣхъ-же четырехъ іодуровъ, которые служили исходными веществами при полученіи эфиратовъ, изслѣдованныхъ въ вышеописанныхъ опытахъ.

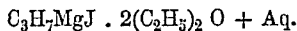
ТАБЛИЦА V.



№№ оп.	$C_2H_3MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$			H_2O	W	$t_n - t_0$ ($+t_r + t_e$)	q	Q		
	Mg	C_2H_5J	$(C_2H_5)_2O$					Op. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
15	0.6648	7.5	12.5	10	740.5	2.177	- 3.5	1616.7	58.36	244.09
16	0.5452	6.2	16.2	10	746.7	1.773	+ 7.2	1316.5	57.95	242.37
17	0.6470	7.3	12.4	20	741.6	2.071	-27.7	1563.8	58.01	242.61

Въ среднемъ: 58.1 Cal.

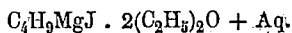
ТАБЛИЦА VI.



№№ оп.	$C_3H_7MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$			H_2O	W	$t_n - t_0$ ($+t_r + t_e$)	q	Q		
	Mg	C_3H_7J	$(C_2H_5)_2O$					Op. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
18	0.6115	7.2	11.0	10	739.3	2.117	- 7.2	1572.1	61.69	258.05
19	0.5732	7.1	15.7	10	744.5	1.939	0	1443.5	60.44	252.77
20	0.6190	7.2	4.2	12	737.4	2.105	-22.0	1574.3	61.04	255.28

Въ среднемъ: 61.0 Cal.

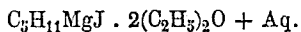
ТАБЛИЦА VII.



№№ оп.	$C_4H_9MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$			H_2O	W	$t_n - t_o$ ($+t_r + t_o$)	q	Q		
	Mg	C_4H_9J	$(C_2H_5)_2O$					Op. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
21	0.6538	8.1	14.2	10	740.9	2.012	-11.9	1502.9	55.17	230.74
22	0.5940	7.3	15.8	10	744.6	1.903	+ 3.8	1413.5	57.11	238.85
23	0.6950	8.1	15.2	20	745.5	2.138	-46.8	1640.8	56.66	236.97

Въ среднемъ: 56.3 Cal.

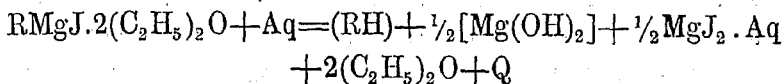
ТАБЛИЦА VIII.



№№ оп.	$C_5H_{11}MgJ \cdot (C_2H_5)_2O$			H_2O	W	$t_n - t_o$ ($+t_r + t_o$)	q	Q		
	Mg	$C_5H_{11}J$	$(C_2H_5)_2O$					Op. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
24	0.6473	8.3	11.4	10	739.7	2.137	- 0.4	1580.7	58.62	245.21
25	0.5287	7.3	17.8	10	747.9	1.708	+ 6.6	1270.5	57.67	241.20
26	0.6293	7.7	4.0	20	737.8	2.042	-34.2	1540.7	58.76	245.75

Въ среднемъ: 58.3 Cal.

Всѣ полученные результаты, выражающіе величину Q въ термическомъ уравненіи:



гдѣ R означаетъ попеременно: C₂H₅, *n*-C₃H₇, изо-C₄H₉ и изо-C₅H₁₁, могутъ быть резюмированы въ видѣ слѣдующей таблицы, составленной изъ цифръ, выражающихъ искомую величину исключительно въ большихъ калоріяхъ:

Соединенія.	Q		
	I Въ бензолѣ.	II Въ бензинѣ и гексанѣ.	III Въ эфирѣ.
C ₂ H ₅ MgJ.2(C ₂ H ₅) ₂ O	56.1	58.6	58.1
<i>n</i> -C ₃ H ₇ MgJ.2(C ₂ H ₅) ₂ O	57.6	60.6	61.0
изо-C ₄ H ₉ MgJ.2(C ₂ H ₅) ₂ O	54.1	57.4	56.3
изо-C ₅ H ₁₁ MgJ.2(C ₂ H ₅) ₂ O	55.3	58.8	58.3

Изъ этой таблицы можно видѣть, что цифры, выражающія теплоту разложенія эфиратовъ, полученныхъ изъ индивидуальныхъ магниій-органическихъ соединений (столб. I и II), и цифры, выражающія теплоту разложенія эфиратовъ, полученныхъ по методу Гриньяра (столб. III), необыкновенно точно согласуются между собою; степень совпаденія цифръ II и III столбцовъ превзошла всякія оживанія, если принять во вниманіе характеръ изслѣдуемыхъ веществъ, хотя слѣдуетъ замѣтить, что между отдѣльными опытами колебанія гораздо шире.

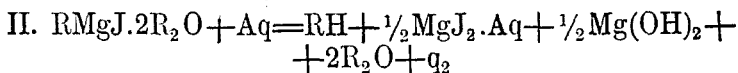
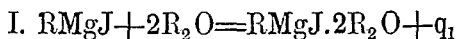
Такимъ образомъ можно считать, что данное сравнительно-термическое изслѣдованіе вполне подтвердило тождество между эфиратами, полученными изъ индивидуальныхъ смѣшанныхъ магниій-органическихъ соединений по описанному мною методу, и эфиратами, полученными непосредственно изъ магнія, іоджуровъ и эфира по методу Гриньяра.

Этотъ выводъ находится въ согласіи со всѣмъ предыдущимъ, но, кромѣ того, найденныя термическія константы представляють интересъ для насъ въ томъ отношеніи, что на основаніи ихъ, какъ будетъ указано въ слѣдующихъ главахъ, можно опредѣлить цѣлый рядъ въ высшей степени интересныхъ величинъ, нѣкоторыя изъ которыхъ нами уже опредѣлены, другія будутъ опредѣлены въ ближайшемъ будущемъ. Работы этого послѣдняго рода мы предполагаемъ продолжить въ различныхъ направленіяхъ; въ настоящее-же время, дополнивши только-что изложенное изслѣдованіе аналогичнымъ-же изслѣдованіемъ разложенія водой индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, результаты котораго будутъ изложены въ слѣдующей главѣ, мы покажемъ дальше, какъ исходя изъ найденныхъ нами цифръ можно опредѣлить теплоты образованія изъ элементовъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній и ихъ эфиратовъ, затѣмъ—теплоты образованія солей магнія и ихъ комплексовъ, далѣе—теплоты образованія изъ элементовъ органическихъ іодуровъ и наконецъ—тепловой эффектъ Гриньярской реакціи.

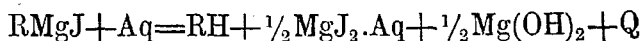
Г Л А В А XV.

Термохимическое изслѣдованіе реакціи разложенія водой индивидуальныхъ смѣшанныхъ магній-орга- ническихъ соединенийъ.

Изслѣдованіе термического эффекта разложенія водой индивидуальныхъ смѣшанныхъ магній-органическихъ соединенийъ типа RMgHal , интересное само-по-себѣ, вмѣстѣ съ тѣмъ должно было дать данныя, важныя въ смыслѣ контроля цифръ, найденныхъ въ моихъ предыдущихъ термохимическихъ изслѣдованіяхъ. Въ самомъ дѣлѣ, на основаніи принципа начального и конечнаго состояній, тепло, выдѣляющееся при реакціяхъ:



должно быть равно теплу, выдѣляющемуся при реакціи:



т.-е. данныя количества тепла должны быть связаны равенствомъ:

$$Q = q_1 + q_2.$$

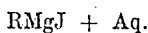
Въ практическомъ отношеніи это было важно въ томъ смыслѣ, что устраняло необходимость лишнихъ повтореній одного и того же измѣренія; на этомъ основаніи я счелъ вполне достаточнымъ привести въ ниже-помѣщенныхъ таблицахъ всего лишь по одному опыту для каждаго магній-органическаго соединенія, при чемъ опыты съ $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$ и $\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ}$ были продѣланы какъ въ средѣ бензола, такъ и въ средѣ бензина.

Разложение водой безэфирныхъ магниій-органическихъ соединенийъ производилось совершенно въ тѣхъ же самыхъ условіяхъ, какъ и разложение эфиратовъ; а также и при вычисленіяхъ были приняты во вниманіе тѣ-же самыя соображенія, которыя были приведены при ранѣе описанныхъ мною термическихъ изслѣдованіяхъ.

Въ слѣдующихъ далѣе таблицахъ указаны: 1) подѣ знакамъ C_2 , C_3 , C_4 и C_5 — радикалы, входящіе въ составъ магниій-органическихъ соединенийъ: этиль, норм. пропиль, изобутиль и изоамиль; 2) количества магниія, іодюра и растворителя, которыя служили для приготовленія исходнаго вещества; 3) количество взятой для разложенія воды; и наконецъ 4) всѣ тѣ калориметрическія данныя, которыя были указаны и въ предыдущихъ таблицахъ. Къ этому слѣдуетъ прибавить, что поправка на испареніе растворителя— t_c относится только къ первымъ тремъ соединеніямъ; последнее же—іодистый магниій-изоамиль—какъ соединеніе, дающее при разложеніи жидкій углеводородъ, конечно, не требуетъ этой поправки.

Т а б л и ц а I.

Опыты въ средѣ бензола.



R	RMgJ			H_2O	W	$t_n - t_o$ $(+ t_r + t_c)$	q	Q		
	Mg	RJ	C_6H_6					Оп. cal.	Gr.-Mol. Cal.	J.
C_2	0.6256	9.1	16.7	10	741.2	2.312	— 20.2	1734.3	66.53	278.27
C_3	0.6588	7.9	18.3	10	741.4	2.551	— 7.2	1898.2	69.15	289.20
C_4	0.5695	9.2	14.2	10	740.8	2.052	— 13.4	1533.4	64.62	270.26
C_5	0.6338	10.8	16.6	10	743.1	2.386	— 19.0	1791.7	67.84	283.75

Т А Б Л И Ц А II.

Опыты въ средѣ бензина.

RMgJ + Aq:

R	RMgJ			H ₂ O	W	$\frac{t_n - t_0}{(+t_r + t_e)}$	q	Q		
	Mg	RJ	Бензинъ					Оп. сѣл.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
C ₃	0.6097	7,5	14.1	10	742.9	2.461	-17.8	1846.3	72.67	303.96
C ₃	0.6068	10.4	12.6	10	741.9	2.405	-14.0	1798.2	71.10	297.42

Между цифрами, полученными въ опытахъ съ бензиномъ, и цифрами, полученными въ опытахъ съ бензоломъ, несмотря на самое тщательное очищеніе бензола, остается приблизительно та же разница, которая была наблюдаена и при разложеніи эфиратовъ.

Что-же касается отношенія полученныхъ цифръ къ цифрамъ, полученнымъ въ моихъ предыдущихъ работахъ, то, дѣйствительно, между суммой теплотъ образованія эфиратовъ изъ ихъ ближайшихъ компонентовъ и теплотъ ихъ разложенія водой, т.-е. между $q_1 + q_2$ — съ одной стороны, и величинами, изслѣдованными въ данной работѣ, т.-е. Q — съ другой стороны, оказалась довольно точная согласованность, что можно видѣть изъ слѣдующихъ сопоставленій:

I. Для C₂H₅MgJ въ бензолѣ: $q_1 = 12,7$ Cal. или 53,1 J.

$q_2 = 56,1$ > > 234,6 >

Въ суммѣ: 68,8 Cal. или 287,7 J.

Непосред. найд. Q = 66,5 > > 278,3 >

II. Для *n*-C₃H₇MgJ въ бензолѣ: $q_1 = 12,6$ Cal. или 52,7 J.

$q_2 = 57,6$ > > 240,9 >

Въ суммѣ: 70,2 Cal. или 293,6 J.

Непосред. найд. Q = 69,2 > > 289,2 >

III. Для $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$ въ бензинѣ: $q_1=12,2$ Cal. или 51,0 J.
 $q_2=60,6$ > > 253,7 >

Въ суммѣ: 72,8 Cal. или 304,7 J.

Непосред. найд. $Q=72,6$ > > 303,9 >

IV. Для изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgJ}$ въ бензолѣ: $q_1=13,3$ Cal. или 55,9 J.
 $q_2=54,1$ > > 226,1 >

Въ суммѣ: 67,4 Cal. или 282,0 J.

Непосред. найд. $Q=64,6$ > > 270,3 >

V. Для изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ}$ въ бензолѣ: $q_1=12,5$ Cal. или 52,5 J.
 $q_2=55,3$ > > 231,3 >

Въ суммѣ: 67,8 Cal. или 283,8 J.

Непосред. найд. $Q=67,8$ > > 283,8 >

VI. Для изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ}$ въ бензинѣ: $q_1=12,0$ Cal. или 50,3 J.
 $q_2=58,8$ > > 246,2 >

Въ суммѣ: 70,8 Cal. или 296,5 J.

Непосред. найд. $Q=71,1$ > > 297,4 >

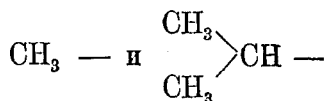
Изъ приведенныхъ цифръ можно видѣть, что разница между изслѣдованными тепловыми эффектами для различныхъ магній-органическихъ соединений, съ жирными радикалами въ составѣ, очень незначительна. На этомъ основаніи, а также принимая во вниманіе характеръ подлежащихъ изслѣдованію веществъ, изъ этихъ цифръ едва-ли можно вывести въ окончательной формѣ какія-нибудь законности относительно соотношенія между величиной изслѣдованнаго теплового эффекта и составомъ магній-органическихъ соединений.

Тѣмъ не менѣе, полученныя цифры показываютъ, что радикалы изслѣдованныхъ магній-органическихъ соединений въ этомъ отношеніи располагаются въ слѣдующій рядъ:

- I. $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{—}$
 II. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{ > CH.CH}_2.\text{CH}_2\text{—}$
 III. $\text{CH}_3.\text{CH}_2\text{—}$
 IV. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{ > CH.CH}_2\text{—}$

если представить ихъ въ порядкѣ убыванія цифръ, выражающихъ тепловой эффектъ разложенія водой соответствующихъ магній-органическихъ соединений.

Если всмотрѣться въ этотъ рядъ и обратить вниманіе на указываемое имъ соотношеніе группъ:



то нельзя не признать, что этотъ рядъ представляетъ изъ себя нѣчто правильное. Интересно при этомъ отмѣтить, что какъ разъ въ томъ-же порядкѣ убываетъ и скорость реакціи соответствующихъ этимъ радикаламъ іодуровъ съ магниемъ въ средѣ бензола или бензина при каталитическомъ воздѣйствіи третичныхъ аминовъ, на что было указано въ гл. IV.

Такъ - какъ вліяніе радикаловъ на скорость реакціи между іодурами и магниемъ, — измѣняющееся какъ разъ въ выше—указанномъ порядкѣ, — не можетъ подлежать, въ виду громадной разницы въ этихъ скоростяхъ, никакому сомнѣнію, то можно думать, что, несмотря на небольшую разницу между тепловыми эффектами и на нестойкость магній-органическихъ соединений, полученные цифры, тѣмъ не менѣе, указываютъ на вполне реальное соотношеніе между изслѣдованными магній-органическими соединениями, и, слѣдовательно, даютъ нѣкоторый матеріалъ для сужденія о зависимости между величиной теплового эффекта разложенія магній-органическихъ соединений и входящими въ ихъ составъ радикалами.

Г Л А В А XVI.

Теплота образования изъ элементовъ индивидуальных смѣшанныхъ магній-органическихъ соединенийъ.

Изложенныя въ предыдущихъ главахъ изслѣдованія теплотъ разложенія водой смѣшанныхъ галлоидныхъ магній-органическихъ соединенийъ даютъ право поставить на очередь вопросъ о теплотѣ образования этихъ соединений изъ элементовъ. Благодаря тому, что теплоты образования изъ элементовъ всѣхъ другихъ членовъ уравненія реакціи разложенія водой магній-органическихъ соединенийъ, за исключеніемъ только собственно магній-органическихъ соединенийъ, уже извѣстны, то остается только воспользоваться найденными цифрами, подставивши ихъ въ это уравненіе, чтобы путемъ простаго вычисленія найти интересующія насъ величины.

Для соединенийъ, принимающихъ участіе въ реакціи:



гдѣ RH означаетъ попеременно: C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , извѣстны слѣдующія теплоты образования изъ элементовъ, выраженные въ большихъ калоріяхъ ¹⁾:

Для H_2O 69,0 Cal.

Для $MgJ_2 \cdot Aq$ 133,8 Cal.

Для $Mg(OH)_2$ 217,8 Cal.

Теплоты образования углеводовъ, вычисленныя изъ теплотъ ихъ горѣнія, опредѣленныхъ съ одной стороны Томсономъ,

¹⁾ M. Berthelot—„Thermochimie, Données et lois numeriques“.

съ другой—Berthelot и Matignon'омъ, выраженные точно также въ большихъ калоріяхъ, представляютъ слѣдующія величины ¹⁾:

	по Thomsen'y	по Berthelot и Matignon'y	Среднее:
Для C_2H_6	24,6	23,3	23,9 Cal.
Для C_3H_8	28,8	30,5	29,6 Cal.
Для C_4H_{10} ²⁾	33,8	—	33,8 Cal.
Для C_5H_{12} ³⁾	36,9	—	36,9 Cal.

Такимъ образомъ мы имѣемъ подъ руками весь матеріалъ, необходимый для рѣшенія выше-поставленнаго вопроса.

Что касается, наконецъ, теплотъ разложенія водой магній-органическихъ соединений, то изъ найденныхъ для нихъ значений слѣдуетъ считать наиболѣе правильными цифры, найденныя въ опытахъ съ бензиномъ, ибо въ этихъ опытахъ было устранено влияніе теплотъ растворенія магній-органическихъ соединений, что наблюдалось въ опытахъ съ бензоломъ. Эти цифры, какъ видно изъ опытовъ съ C_2H_7J и $C_5H_{11}J$, приблизительно на 3,5 Cal. больше для опытовъ съ бензиномъ, чѣмъ для опытовъ съ бензоломъ; поэтому и для C_2H_5MgJ и C_4H_9MgJ , для которыхъ эти цифры не могли быть получены непосредственно въ опытахъ съ бензиномъ, цифры увеличены на эту разность.

Теплота образованія изъ элементовъ



Подставивши въ вышешприведенное уравненіе общаго типа соотвѣтствующія C_2H_5MgJ цифры, измѣнивши ихъ знаки на об-

¹⁾ В. Ф. Лугининъ—„Описаніе различныхъ методовъ опредѣленія теплотъ горѣнія органическихъ соединений“.

²⁾ и ³⁾ Теплоты образованія C_4H_{10} и C_5H_{12} вычислены изъ теплотъ горѣнія триметилметана и тетраметилметана, такъ-какъ теплоты горѣнія изобутана и изопентана непосредственно не были опредѣлены; возможность такого вычисленія основывается на томъ, что теплоты горѣнія изомеровъ, какъ извѣстно, очень близки между собою.

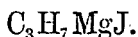
Кромѣ того, слѣдуетъ добавить, что всѣ эти цифры отнесены не къ аморфному углю, а къ алмазу; поэтому и всѣ дальнѣйшія наши цифры будутъ выражать теплоты образованія органическихъ соединений изъ алмаза.

ратные, мы приходимъ къ слѣдующему уравненію съ однимъ неизвѣстнымъ, отвѣчающимъ теплотѣ образованія изъ элементовъ этил-магній-іодида:

$$-x-69,0=-23,9-66,9-108,9+70,0$$

откуда $x=60,7$ Cal.

Теплота образованія изъ элементовъ



При соотвѣтствующемъ этому соединенію преобразованію того же общаго уравненія разложенія водой индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, мы приходимъ къ уравненію:

$$-x-69,0=-29,6-66,9-108,9+72,7$$

откуда $x=63,7$ Cal.

Теплота образованія изъ элементовъ



При аналогичномъ преобразованіи того-же общаго уравненія соотвѣтственно соединенію C_4H_9MgJ , мы получимъ уравненіе:

$$-x-69,0=-33,8-66,9-108,9+68,1$$

откуда $x=72,5$ Cal.

Теплота образованія изъ элементовъ



Дѣлая подстановку такъ-же, какъ въ предыдущихъ случаяхъ, соотвѣтственно соединенію $C_5H_{11}MgJ$, мы отъ общаго уравненія приходимъ къ слѣдующему числовому уравненію:

$$-x-69,0=-36,9-66,9-108,9+71,1$$

откуда $x=72,6$ Cal.

Всѣ полученные результаты могутъ быть представлены въ видѣ слѣдующей таблицы:

Соединенія.	Теплоты образованія изъ элементовъ.
$C_2H_5 MgJ$	60,7 Cal.
$C_3H_7 MgJ$	63,7 >
$C_4H_9 MgJ$	72,5 >
$C_5H_{11} MgJ$	72,6 >

Если сравнить эти цифры съ цифрами, выражающими теплоты разложенія водой этихъ соединеній, то можно видѣть, что измѣненія цифръ того и другого ряда не параллельны. Отсутствіе здѣсь параллелизма объясняется тѣмъ обстоятельствомъ, что въ эти послѣднія величины вошли, между прочимъ, теплоты образованія изъ элементовъ радикаловъ: C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 и C_5H_{11} , тогда — какъ на теплотахъ разложенія водой сказалась только разница въ силѣ ихъ связи съ группой— MgJ , сравнительно со связью присоединяющимся къ нимъ, по разложеніи водой, атомомъ водорода.

На ряду съ теплотами образованія изслѣдованныхъ магній-органическихъ соединеній изъ элементовъ, интересно было бы знать также теплоты ихъ образованія изъ компонентовъ: магнія, іода и радикаловъ, такъ-какъ эти послѣднія величины могли-бы дать намъ представленіе о теплотахъ присоединенія радикаловъ въ этихъ соединеніяхъ къ магнію или, по крайней мѣрѣ, объ ихъ относительной градаціи. Хотя нѣкоторыя основанія для подобнаго рода вычисленій мы и находимъ у *Thomson*'а ¹⁾, однако—въ виду того, что намъ пришлось бы при нашихъ вычисленіяхъ опредѣлять теплоты образованія изъ элементовъ радикаловъ, вопросъ о которыхъ требуетъ еще дальнѣйшей разработки положенныхъ *Thomson*'омъ основаній,—

¹⁾ *J. Thomson*—„Thermochemische Untersuchungen“ 4; *Zeitschr. f. physik. Chem.* 51, 657 и 52, 343.

мы принуждены ограничиться только сопоставленіемъ найденныхъ нами величинъ съ теплотой образованія изъ элементовъ MgJ_2 . Эта послѣдняя величина опредѣлена Н. Н. Бекетовымъ ¹⁾; по его изслѣдованіямъ:

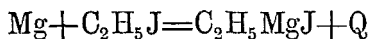
Теплота образ. изъ элементовъ $MgJ=84,0$ Cal.

Возьмемъ для сравненія простѣйшее изъ изслѣдованныхъ магній-органическихъ соединеній: C_2H_5MgJ ; для него:

Теплота образ. изъ элементовъ $C_2H_5MgJ=60,7$ Cal.

Вычитая одну величину изъ другой, мы узнаемъ разницу въ теплотахъ образованія этихъ соединеній, но не получаемъ желаемого представленія о теплотѣ присоединенія радикала къ магнию въ магній-органическомъ соединеніи, что было-бы крайне интересно съ теоретической точки зрѣнія, въ виду необыкновенной реакціонной способности магній-органическихъ соединеній.

Какъ теплоты разложенія водой магній-органическихъ соединеній дали намъ возможность опредѣлить теплоты образованія ихъ изъ элементовъ, такъ эти послѣднія даютъ возможность опредѣлить ту теплоту, которая выдѣляется при взаимодействіи іодуровъ съ магниемъ при полученіи смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній—какъ по методу Гриньяра, такъ и по нашему методу, основанному на каталитическомъ дѣйствіи третичныхъ аминовъ. Въ самомъ дѣлѣ, если мы возьмемъ реакцію, напр., іодистаго этила съ магниемъ, результатомъ которой является іодистый магній-этиль, то для нее мы можемъ написать слѣдующее термохимическое уравненіе:



Въ этомъ уравненіи, послѣ опредѣленія теплоты образованія изъ элементовъ C_2H_5MgJ , остаются неизвѣстными только двѣ величины — C_2H_5J и Q . Слѣдовательно, если бы еще была извѣстна теплота образованія изъ элементовъ C_2H_5J , то на основаніи приведеннаго термохимическаго уравненія уже легко было

¹⁾ Н. Н. Бекетовъ—Bullet. St.-Petersb. Acad. 34 [1892].

бы вычислить и Q , т.-е. теплоту взаимодействія между галоидными органическими соединеніями и металлическимъ магніемъ.

То-же самое, конечно, можно отнести и къ другимъ изученнымъ нами индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ, а именно—къ C_3H_7MgJ , C_4H_9MgJ и $C_5H_{11}MgJ$, для опредѣленія тепловыхъ эффектовъ образованія которыхъ требуется знать соответственно теплоты образованія изъ элементовъ C_3H_7J , C_4H_9J и $C_5H_{11}J$. Но тутъ мы встрѣчаемся съ большимъ затрудненіемъ: оказывается, что изъ всѣхъ упомянутыхъ іодуровъ теплота образованія изъ элементовъ опредѣлена только для C_2H_5J , да для $C_5H_{11}J$ можетъ быть приблизительно вычислена на основаніи изученія реакціи присоединенія іодистаго водорода къ амилену, для другихъ-же іодуровъ она совершенно неизвѣстна. Да и для C_2H_5J двумя почти одинаково-крупными и авторитетными столпами термохиміи, а именно: М. Berthelot и J. Thomson'омъ, даны настолько различныя величины, что въ сущности осталось неизвѣстнымъ, какая-же величина, дѣйствительно, соотвѣтствуетъ теплотѣ образованія изъ элементовъ этого іодура?

По J. Thomson'у теплота образованія изъ элементовъ
 $C_2H_5J=9.9$ Cal.

По М. Berthelot теплота образованія изъ элементовъ
 $C_2H_5J=24.7$ Cal.

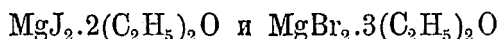
Это обстоятельство побудило насъ попытаться, съ одной стороны—провѣрить величину теплоты образованія іодистаго этила, съ другой стороны—опредѣлить соотвѣтствующія величины и для другихъ выше-упомянутыхъ іодуровъ. Обычно величины этого порядка опредѣляются при помощи калориметрической бомбы, но мы нашли для опредѣленія ихъ новый путь, пользуясь для этой цѣли опять-таки магній-органическими соединеніями—какъ индивидуальными, такъ и комплексными. Въ послѣднемъ случаѣ только дѣло оказалось нѣсколько сложнѣе и для опредѣленія этихъ величинъ изъ опытовъ съ эфиромъ потребовалось, въ свою очередь, предварительно опредѣлить теплоту образованія эфирныхъ комплексовъ неорганическихъ солей магнія, на чемъ мы, поэтому, подробнѣе остановимся въ слѣдующей—XVII главѣ, а уже за-

тѣмъ, базируя на найденныхъ цифрахъ, изложимъ въ XVIII главѣ наши опыты опредѣленія теплотъ образованія изъ элементовъ и органическихъ іодуровъ. А то и другое вмѣстѣ дасть намъ, наконецъ, возможность подойти къ рѣшенію поставленной нами выше нашей главной задачи — опредѣленія теплового эффекта взаимодѣйствія органическихъ іодуровъ съ металлическимъ магніемъ при образованіи смѣшанныхъ магній-органическихъ соединений, а въ частности — и теплового эффекта Гриньярской реакціи.

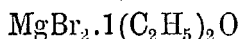
Г Л А В А XVII.

Теплота образованія изъ компонентовъ эфирныхъ комплексовъ іодистаго и бромистаго магнія.

Эфирные комплексы галогидныхъ солей магнія впервые были предметомъ изученія Н. Д. Зелинскаго ¹⁾. Дѣйствуя іодомъ и бромомъ на металлическій магній въ эфирной средѣ, т.-е., слѣдовательно, въ тѣхъ условіяхъ, которыя еще въ 60-хъ годахъ были указаны Nickles'омъ ²⁾, Зелинскій получилъ слѣдующіе комплексы:



при чемъ замѣтилъ, что послѣдній изъ нихъ при стояніи въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой постепенно превращается въ комплексъ менѣе богатый эфиромъ, а именно:



Затѣмъ, изученіемъ этихъ комплексовъ занимались Б. Н. Меншуткинъ, Sudborough, Hibbert и Beard, Ahrens и Stapler и, наконецъ, Blaise.

Б. Н. Меншуткинъ ³⁾ вначалѣ въ отдѣльныхъ статьяхъ, а затѣмъ въ своей диссертациі показалъ, что іодистый магній, дѣйствительно, даетъ діэфиратъ, а бромистый магній, по его наблю-

¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. Общ. 35, 399.

²⁾ Compt. Rend. 52, 396 и 869.

³⁾ Ж. Р. Ф.-Х. Общ. 35, 610; „Извѣстія С.-Петербургск. Политехн.“ 4, 101; Zeitschr. f. anorg. Ch. 49, 207; Ж. Р. Ф.-Х. Общ. 38, 554; Диссерт.—„Объ эфиратахъ и другихъ молекулярныхъ соединеніяхъ бромистаго и іодистаго магнія“ Спб. 1907 г.

деніямъ, способенъ образовывать только діэфиратъ. и моноэфиратъ:



такъ-что триэфиратъ, констатированный Зелинскимъ, имъ не былъ полученъ.

Затѣмъ для бромистаго-же магнія английскими химиками *Sudborough*, *Hibbert*омъ и *Beard*омъ ¹⁾ были получены аналогичные-же комплексы съ амиловымъ эфиромъ, а для іодистаго магнія, кромѣ того, *Blaise*омъ ²⁾ были изучены комплексы съ амил-метил-эфиромъ, амил-эфиромъ и анвезоломъ. При этомъ, послѣдній изъ упомянутыхъ авторовъ пытался опредѣлить и молекулярный вѣсъ этихъ комплексовъ, и при опредѣленіи въ бензольномъ растворѣ нашель, что эфираты іодистаго магнія даютъ цифры, настолько превосходящія вышеуказанныя формулы, что ихъ молекулы, по его мнѣнію, слѣдуетъ считать удвоенными. Намъ важно отмѣтить это наблюденіе *Blaise*'а, какъ доказательство въ пользу того, что простой діэфиратъ іодистаго магнія въ эфирной средѣ является, повидямому, соединеніемъ еще далеко ненасыщеннымъ, и, слѣдовательно, способнымъ далѣе комплексоваться или путемъ соединенія его молекулъ между собою, или путемъ дальнѣйшаго соединенія съ молекулами эфира.

Наконецъ, кромѣ діэфирата для іодистаго магнія *Ahrens*омъ и *Stapler*омъ ³⁾ былъ указанъ также и моноэфиратъ, но, какъ въ свое время было отмѣчено мною ⁴⁾, а также и *Blaise*омъ ⁵⁾, это указаніе оказалось ошибочнымъ, вслѣдствіе того, что для полученнаго продукта ими не было сдѣлано анализа; въ рукахъ этихъ изслѣдователей былъ не моноэфиратъ, а тотъ-же, упомянутый уже выше,—діэфиратъ.

Вотъ всѣ тѣ свѣдѣнія, которыя имѣлись въ литературѣ относительно эфирныхъ комплексовъ іодистаго и бромистаго магнія до нашихъ термохимическихъ изслѣдованій. Въ этихъ изслѣдова-

1) *Proceed. Chem. Soc.* **20**, 165 [1904].

2) *Compt. Rend.* **139**, 1211,

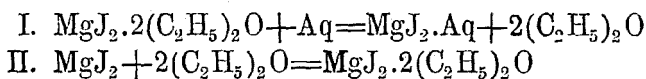
3) *Berl. Ber.* **38**, 3259 [1905].

4) *Berl. Ber.* **39**, 773 [1906]; *Ж. Р. Ф.-Х. Общ.* **38**, 579 [1906].

5) *Bull. Soc. Chim.* [3] **35**, 90.

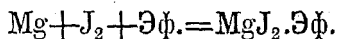
дїяхъ мы останавливаемся главнымъ образомъ на комплексахъ іодистаго магнія, какъ на соединенїяхъ, знаніе теплоты образованія которыхъ было необходимо для тѣхъ цѣлей, которыя были поставлены нами выше; эфиратовъ-же бромистаго магнія мы коснемся при этомъ лишь попутно.

Въ виду важности точнаго знанія этой цифры для нашихъ дальнѣйшихъ вычисленій, а также вслѣдствіе наблюденныхъ при этомъ нѣкоторыхъ осложняющихъ дѣло обстоятельствъ, мы шли къ рѣшенію поставленной выше задачи всеми путями, какіе только были въ нашемъ распоряженіи. Мы производили наши термохимическія опредѣленія, во-первыхъ, путемъ разложенія водой эфирныхъ комплексовъ, а во-вторыхъ—путемъ прямого присоединенія эфира къ индивидуальному іодистому магнію, и при этомъ — какъ всѣхъ молекулъ вмѣстѣ, такъ и отдѣльно, впередъ—первой молекулы, затѣмъ—второй и т. д. Эти процессы можно выразить слѣдующими уравненіями:

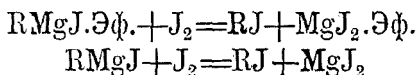


изъ которыхъ по второму уравненію эта величина получается непосредственно, по первому же—путемъ сравненія получающагося при этомъ тепловаго эффекта съ тепловымъ эффектомъ растворенія въ водѣ индивидуальнаго іодистаго магнія.

Вещество для опытовъ приготовлялось точно также различными путями: 1) по способу Nickles'a-Зелинскаго ¹⁾, т.-е. путемъ дѣйствія кристаллическаго іода на металлическій магній въ эфирной средѣ, по уравненію:



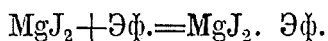
2) по реакціи Bodroux ²⁾, т. е. путемъ дѣйствія іода на магній-органическія соединенія—какъ комплексныя, такъ и индивидуальныя, по уравненіямъ:



¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Compt. Rend. 135, 1350.

и 3) путемъ дѣйствія на готовый іодистый магній, полученный тѣмъ или другимъ способомъ, эфира, по уравненію:



Все опыты этого рода могутъ быть разбиты на двѣ серіи: опыты съ избыткомъ эфира и опыты съ точно отмѣреннымъ количествомъ эфира, соответствующимъ двумъ его молекуламъ на каждую молекулу индивидуальнаго іодистаго магнія.

I.

Опыты съ избыткомъ эфира.

A.

Вещество для этихъ опытовъ приготовлялось непосредственно изъ металлическаго магнія и кристаллическаго іода въ избыткѣ эфира, при нагрѣваніи и тщательномъ перемѣшиваніи. При этомъ требуемый продуктъ получался въ видѣ густого маслянистаго слоя подъ слоемъ эфира, который при энергичномъ взбалтываніи платиновой мѣшалкой нѣкоторое еще время постепенно увеличивался въ своемъ объемѣ. Мы старались нагрѣвать и перемѣшивать нижній слой до тѣхъ поръ, пока его объемъ не переставалъ увеличиваться. При стояніи такого продукта въ теченіе нѣсколькихъ сутокъ не выдѣляется никакихъ кристалловъ, тогда-какъ вещество, недостаточно перемѣшанное съ эфиромъ и не нагрѣтое подъ конецъ реакціи какъ слѣдуетъ на водяной банѣ, при остываніи сравнительно очень быстро выдѣляетъ кристаллы. Вещество послѣдняго рода было непригодно для этихъ опытовъ, ибо оно было, какъ мы покажемъ дальше, не совсѣмъ однородно. Упомянутыя детали приготовленія вещества оказываютъ весьма существенное вліяніе на получающіяся цифры.

Опыты разложенія водой приготовленнаго такимъ образомъ продукта дали слѣдующіе результаты:

№№ опытовъ.	MgJ ₂ . Эф.			H ₂ O	W	$\frac{t_n - t_0}{t_r}$ ($\frac{+}{-}$)	q	Q		
	Mg	J	Эф.					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
1.	0.451	4.84	12.1	30	745.5	0.896	-59.0	726.7	38.67	161.64
2.	0.527	5.93	17.3	30	746.9	1.004	-96.5	843.4	38.73	161.89
									38.70	161.76

В.

Вещество для опытовъ этого рода приготовлялось изъ кристаллическаго діэфирата іодистаго магнія путемъ дѣйствія на него избытка эфира въ тѣхъ-же условіяхъ, какъ было указано выше, т.-е. при тщательномъ перемѣшиваніи и продолжительномъ нагреваніи на водяной банѣ.

Опыты разложенія водой полученнаго продукта въ этомъ случаѣ дали слѣдующіе результаты:

№№ опытовъ.	MgJ ₂ . Эф.		H ₂ O	W	$\frac{t_n - t_0}{t_r}$ ($\frac{+}{-}$)	q	Q		
	MgJ ₂ . 2 Эф.	Эф.					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
								Cal.	J.
3.	4.567	7.8	20	746.0	0.566	+4.0	418.2	39.00	163.02
4.	4.542	7.4	20	742.2	0.577	+6.1	422.4	39.61	165.57
								39.30	164.29

С.

При приготовленіи эфирата іодистаго магнія по Водгоу х имѣются всѣ условія для полученія болѣе однороднаго продукта, ибо въ этомъ случаѣ при медленномъ прибавленіи іода этотъ эфиратъ образуется постепенно подъ вліяніемъ сильнаго разогрѣванія отъ дѣйствія іода на магній-органическія соединенія. Для перваго изъ нижеприведенныхъ опытовъ вещество было получено изъ изобутил-магній-іодида, для втораго — изъ изоамил-магній-іодида.

Эти опыты дали слѣдующіе результаты:

№№ опытовъ.	MgJ ₂ . Эф.				H ₂ O	W	$t_n - t_0$ (+ t _r)	q	Q		
	Mg	RJ	Эф.	J					Опыт cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
5.	0.429	6.3	11	4.56	30	744.2	0.957	+21.0	691.6	38.69	161.72
6.	0.455	5.7	12	4.82	30	743.7	0.973	+0.3	723.3	38.19	159.63
										38.44	160.67

II.

Опыты безъ избытка эфира.

A.

Въ первомъ рядѣ этой серіи опытовъ мы готовили вещество для опыта, исходя такъ-же изъ магнія, іода и эфира, какъ и въ первомъ рядѣ предыдущей серіи опытовъ, но нѣсколько въ иныхъ условіяхъ, а именно—безъ нагрѣванія и безъ особеннаго перемѣшиванія. Затѣмъ давали полученному діэфирату іодистаго магнія выкристаллизоваться и этотъ кристаллическій продуктъ, выдѣленный и высушенный въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой, и под-

вергали далѣе разложенію при помощи воды, въ средѣ бензола, слѣдовательно,—безъ избытка эфира.

Эти опыты дали слѣдующіе результаты:

№№ опытовъ.	MgJ ₂ . 2 Эф.		H ₂ O	W	$\frac{t_n - t_0}{t_r}$ (+)	q	Q		
	MgJ ₂ . 2 Эф.	C ₆ H ₆					Gr.-Mol.		
							Опытъ cal.	Cal.	J.
7.	4.930	18	20	746.5	0.527	+4.0	389.1	33.62	140.53
8.	9.265	12	20	747.8	0.997	+2.6	743.1	34.17	142.83
								33.89	141.68

В.

Затѣмъ, діэфиратъ іодистаго магнія приготавлился изъ діэфирата магній-органическаго соединенія, а именно — этил-магній-іодида путемъ предварительной отгонки всего избыточнаго эфира, что совершалось при нагрѣваніи указаннаго продукта до 70°, и путемъ послѣдующей обработки магній-органическаго соединенія іодомъ въ бензолномъ растворѣ въ токѣ водорода.

Опыты разложенія продукта, полученнаго этимъ путемъ, дали слѣдующіе результаты:

№№ опытовъ.	MgJ ₂ . 2 Эф.				H ₂ O	W	$\frac{t_n - t_0}{t_r}$ (+)	q	Q		
	Mg	C ₂ H ₅ J	Эф.						Gr.-Mol.		
			Эф.	J					Опытъ cal.	Cal.	J.
9.	0.497	6.0	3.06	5.36	20	744.7	0.916	-20.0	702.3	33.91	141.74
10.	0.434	5.8	2.68	4.78	20	746.2	0.784	-22.0	607.6	33.60	140.45
										33.75	141.10

С.

При подобной-же обработкѣ индивидуальнаго магній-органическаго соединенія, въ качествѣ котораго былъ взятъ пропилмагній-іодидъ, былъ полученъ индивидуальный іодистый магній, который затѣмъ при помощи точно-отвѣшеннаго количества эфира былъ переведенъ въ діэфиратъ, который далѣе и подвергался разложенію водой.

Эти опыты дали слѣдующіе результаты:

№№ опытовъ.	MgJ ₂ . 2 Эф.				H ₂ O	W	$\frac{t_n - t_0}{t_r}$	q	Q		
	Mg	C ₃ H ₇ J	J	Эф.					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
										Cal.	J.
11.	0.435	5.6	4.75	2.68	20	743.6	0.788	--32.1	618.3	34.11	142.58
12	0.452	5.7	4.82	2.80	20	744.2	0.805	--28.0	627.4	33.81	141.33
										33.96	141.96

Итакъ, въ первой серіи опытовъ мы получили цифры, весьма существенно отличающіяся отъ цифръ второй серіи опытовъ.

Подсчитывая цифры первой серіи опытовъ, мы получимъ:

38.70 39.30 38.44

Въ среднемъ:

38.8 Cal.

Вторая-же серія опытовъ даетъ не менѣе согласованныя между собою, но уже совсѣмъ инныя цифры, а именно:

33.89 33.75 33.96

Въ среднемъ:

33.9 Cal.

Если мы обратимся къ характеру вещества, подлежавшаго нашему изслѣдованію, то замѣтимъ, что во второй серіи опытовъ мы пользовались опредѣленнымъ діэфиратомъ іодистаго магнія, въ первой-же серіи опытовъ—маслянистымъ продуктомъ, получающимся изъ предыдущаго путемъ дѣйствія на него избытка эфира при нагрѣваніи и тщательномъ перемѣшиваніи. Для выясненія дѣла мы попытались проанализировать это послѣднее вещество и получили слѣдующіе результаты:

I. Изъ 0,6592 гр. Mg и 6,9765 гр. J должно было получиться MgJ_2 —7.6358 гр.

При избыткѣ эфира, при нагрѣваніи и тщательномъ перемѣшиваніи, и послѣдующей отгонкѣ избытка эфира при 60°, было получено жидкаго эфирата—15,0373 гр.

Вычитая изъ этой послѣдней цифры вѣсъ чистаго іодистаго магнія, получимъ вѣсъ оставшагося съ MgJ_2 эфира—7.4016 гр., что представляетъ—49.2% общей массы полученнаго продукта.

II. Изъ 0.4200 гр. Mg и 4.5600 гр. J должно было получиться MgJ_2 —4.8650 гр. и остаться J—0,115 гр.

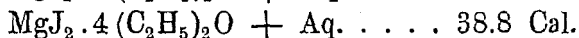
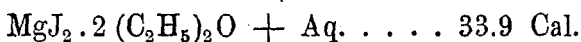
При избыткѣ эфира и обработкѣ, подобной предыдущему, было получено жидкаго эфирата—9.9133 гр.

Вычитая изъ этой послѣдней цифры вѣсъ чистаго іодистаго магнія и не вошедшаго въ реакцію избытка іода, получимъ вѣсъ оставшагося съ MgJ_2 эфира—4.9333 гр., что представляетъ—49.7% общей массы полученнаго продукта.

По теоріи для $MgJ_2 \cdot 2 (C_2H_5)_2O$ эфира требуется 34.7%
 для $MgJ_2 \cdot 4 (C_2H_5)_2O$ > > 50.1%.

Въ виду полученныхъ аналитическихъ результатовъ, почти совершенно совпадающихъ съ тѣми процентными отношеніями, которыя требуются по теоріи для тетраэфирата іодистаго магнія, а также и въ виду вышеупомянутыхъ данныхъ Blaise'a, указывающихъ на способность діэфирата іодистаго магнія—комплексироваться дальше, мы полагаемъ, что въ нашей первой серіи опытовъ у насъ подъ руками былъ именно этотъ тетраэфиратъ. Этимъ обстоятельствомъ мы и объясняемъ вышеуказанную разницу въ результатахъ опытовъ первой и второй серіи.

На основаніи этого, мы можемъ выразить полученные результаты слѣдующимъ образомъ:



Для вычисленія изъ этихъ данныхъ теплоты присоединенія къ іодистому магнію эфира требуется знать теплоту растворенія чистаго іодистаго магнія въ водѣ. Эта величина была опредѣлена впервые Н. Н. Бекетовымъ¹⁾; по его даннымъ она равна 49.8 Cal.

Но мы попытались опредѣлить эту цифру и сами, для чего взяли индивидуальный пропил-магній-іодидъ, обработали его іодомъ и на полученный чистый іодистый магній подѣйствовали въ калориметрической камерѣ водой.

Для полученія магній-органич. соед. было взято:

Mg—0.4790 гр. C₃H₇J—5.9 гр. C₆H₆—10,2 гр.

Для разложенія его было взято: J—5.11 гр.

Для растворенія полученнаго MgJ₂ было взято дистиллированной воды—30 гр.

Водное значеніе калориметрич. системы было равно: 742.6.

Подъемъ температуры въ опытѣ, съ поправкой на радіацію, равнялся: 1.2601°.

Количество теплоты, внесенной съ водой, было равно:—32.0 cal.

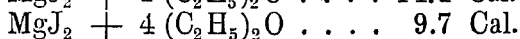
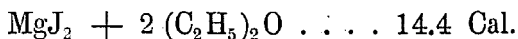
Отсюда, искомая величина равна: 48.49 Cal.

Такимъ образомъ, по нашему опредѣленію:



что весьма близко согласуется съ цифрой, полученной Н. Н. Бекетовымъ; найденной цифрой мы и воспользовались для нашихъ вычисленій.

Путемъ вычитанія изъ этой послѣдней величины выше-приведенныхъ данныхъ мы получимъ, наконецъ, и интересующія насъ ближайшимъ образомъ величины, которыя можно выразить слѣдующимъ образомъ:



Изъ сравненія этихъ двухъ цифръ видно, что присоединеніе первыхъ двухъ молекулъ—явленіе экзотермическое, присоединеніе двухъ другихъ молекулъ—явленіе эндотермическое. Этимъ объясняется, почему для полученія тетраэфирата требуется нагрѣваніе, тогда—какъ присоединеніе первыхъ двухъ молекулъ совершается безъ всякаго подогрѣванія. Но мы не можемъ смотрѣть на тетраэфиратъ, какъ на растворъ діэфирата въ

¹⁾ Bull. St.-Petersb. Acad. 34 [1892].

эфиръ, кромѣ высказанныхъ соображеній, еще и потому, что это вещество при долгомъ стояннн при обыкновенной температурѣ не даетъ кристалловъ дэфирата. Нельзя, однако, не замѣтить, что при такихъ соединеніяхъ мы стоимъ почти на границѣ между истинными соединеніями и растворами.

Зная, далѣе, что теплота образованія изъ элементовъ для MgJ_2 равна 84.0 Cal., для $(C_2H_5)_2O = 70.5$ Cal., мы на основаннн полученныхъ результатовъ можемъ опредѣлить и теплоты образованія изъ элементовъ изучаемыхъ эфиратовъ. Подставляя эти величины въ соотвѣтствующія термохимическія уравненія, получимъ:

Теплота образов. изъ элементовъ $MgJ_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O \dots 239.4$ Cal.

Теплота образов. изъ элементовъ $MgJ_2 \cdot 4(C_2H_5)_2O \dots 375.7$ Cal.

Этими цифрами мы воспользуемся далѣе при опредѣленнн теплоты образованія изъ элементовъ органическихъ іодуровъ, что нами будетъ изложено въ слѣдующей главѣ; здѣсь-же укажемъ еще, что цифры присоединенія эфира къ іодистому магнію, полученные нами путемъ разложенія его эфирныхъ комплексовъ водой, подтвердились и при опытахъ прямого присоединенія эфира—молекулы за молекулой—къ индивидуальному іодистому магнію, полученному изъ индивидуальнаго-же пропила-магній-іодида.

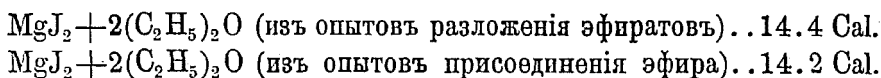
Эти опыты дали слѣдующіе результаты:

№№ опытовъ.	MgJ ₂ .			(C ₂ H ₅) ₂ O	W	$t_n - t_0$ (+ t_r)	q	Q.		
	Mg	C ₃ H ₇ J	J					Gr.-Mol.		
								Cal.	J.	
Присоединеніе I мол. эфира.										
1.	0.458	5.1	4.87	1.42	741.0	0.185	+ 0.4	136.3	7.15	29.89
Присоединеніе II мол. эфира.										
2.	0.458	5.8	4.87	1.42	742.4	0.183	+ 0.7	135.2	7.09	29.64

Присоединеніе двухъ другихъ молекулъ при обыкновенной температурѣ, несмотря на энергичное перемѣшиваніе, идетъ лишь очень медленно, и поэтому—не могло быть измѣрено непосредственнымъ опытомъ, но изъ предыдущихъ опытовъ ясно, что при этомъ присоединеніи поглощается тепло въ количествѣ 4.7 Cal., такъ-что



Такимъ образомъ, опыты прямого присоединія первыхъ двухъ молекулъ эфира вполне подтверждаютъ цифры, найденныя при разложеніи эфирныхъ комплексовъ водой, что видно изъ слѣдующаго сопоставленія:



Опыты съ MgBr_2 . Эф.

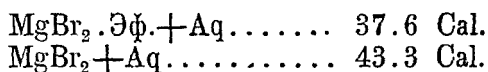
Теплота образованія изъ компонентовъ эфиратовъ бромистаго магнія, не являвшаяся такой необходимой частью въ системѣ нашихъ построений, какъ теплота образованія описанныхъ эфиратовъ іодистаго магнія, была опредѣлена нами лишь путемъ разложенія этихъ комплексовъ водой. Вещество для этихъ опытовъ приготовлялось по способу Nickles'a-Зелинскаго, т.-е. путемъ дѣйствія чистаго сухого брома на металлическій магній въ эфирной средѣ, и затѣмъ, по приготовленіи, тщательно перемѣшивалось платиновой мѣшалкой съ избыткомъ эфира при нагреваніи до тѣхъ поръ, пока густой тяжелый слой полученнаго комплекса не переставалъ болѣе увеличиваться въ своемъ объемѣ.

Опыты разложенія водой полученнаго такимъ образомъ вещества дали слѣдующіе результаты:

MgBr₂. Эф. + Aq.

№№ опытовъ.	MgBr ₂ . Эф.			H ₂ O	W	$t_n - t_0$ ($+t_r$)	q	Q		
	Mg	Br	Эф.					Опытъ cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
1	0.570	7.9	8.2	20	739.0	1.189	-10.0	888.4	37.41	156.37
2	0.622	9.3	9.2	20	741.2	1.311	-10.0	981.7	37.88	158.34
									37.64	157.36

Сопоставляя полученную величину съ соотвѣтствующей величиной растворенія въ водѣ индивидуальнаго бромистаго магнія, опредѣленной Н. Н. Бекетовымъ, мы получимъ:



Отсюда, путемъ вычитанія одной цифры изъ другой, можно уже опредѣлять и теплоту образования изъ компонентовъ эфирныхъ комплексовъ бромистаго магнія.

Желая придать этому термохимическому уравненію болѣе опредѣленное значеніе, мы опять столкнулись съ разногласіемъ, существующимъ во взглядахъ на составъ изучаемыхъ эфирныхъ комплексовъ—между Н. Д. Зелинскимъ ¹⁾ и Б. Н. Меншуткинымъ ²⁾. Это обстоятельство побудило насъ обратиться къ ихъ анализу, который далъ намъ слѣдующіе результаты:

I. Изъ 0.5547 гр. Mg и 7.9531 гр. Br должно было получиться MgBr₂—4.2527 гр. и остаться Br—4.2551 гр., при чемъ остатокъ Br долженъ былъ превратиться въ диэфиратъ (C₂H₅)₂O.Br₂, на что должно было пойти—1.9679 гр. эфира.

При указанной обработкѣ въ избыткѣ эфира и послѣдующей его отгонкѣ до 60° было получено жидкаго продукта—15.2820 гр.

¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. Общ. 35, 399.

²⁾ Диссертація, стр. 11 и 29.

Вычитая изъ этой послѣдней цифры вѣсъ чистаго бромистаго магнія и не вошедшаго въ реакцію избытка брома съ присоединившимся къ нему эфиромъ, мы получимъ вѣсъ присоединившагося къ $MgBr_2$ эфира — 4.8063 гр., что представляетъ — 53.0% общей массы полученнаго комплекса.

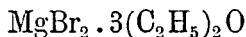
II. Изъ 0.5382 гр. Mg и 6.5285 гр. Br должно было получиться $MgBr_2$ — 4.1262 гр. и остаться Br — 2.9405 гр., при чемъ остатокъ Br долженъ былъ превратиться въ диэфиръ $(C_2H_5)_2O.Br_2$, на что должно было пойти—1.3600 гр. эфира.

При избыткѣ эфира и обработкѣ, подобной предыдущему, было получено жидкаго продукта—13.1694 гр.

Вычитая изъ этой послѣдней цифры вѣсъ чистаго бромистаго магнія и не вошедшаго въ реакцію избытка брома съ присоединившимся къ нему эфиромъ, мы получимъ вѣсъ присоединившагося къ $MgBr_2$ эфира — 4.7427 гр., что представляетъ — 53.4% общей массы полученнаго комплекса.

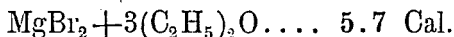
По теоріи для $MgBr_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ эфира требуется	44.5%
для $MgBr_2 \cdot 3(C_2H_5)_2O$	> > 54.6%
для $MgBr_2 \cdot 4(C_2H_5)_2O$	> > 61.7%

Изъ этихъ анализовъ видно, что составъ подлежавшаго нашему изслѣдованію вещества отвѣчаетъ формулѣ:



и на тѣхъ-же основаніяхъ, которыя нами были приведены при установленіи состава тетраэфирата іодистаго магнія, мы склонны думать, что и здѣсь мы имѣемъ дѣло съ триэфиратомъ бромистаго магнія, хотя, можетъ быть, стоящимъ также на границѣ между истинными прочными химическими соединеніями и растворами.

На этомъ основаніи полученные нами результаты мы можемъ выразить слѣдующей термохимической схемой:



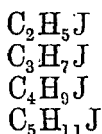
Этой послѣдней величины мы коснулись лишь попутно и поэтому—не останавливаясь на опредѣленіи теплоты присоединенія отдѣльныхъ молекулъ эфира къ бромистому магнію, перейдемъ, въ слѣдующей главѣ, къ описанію другихъ, не менѣе для насъ важныхъ величинъ, а именно — теплоты образованія органическихъ іодуровъ.

Г Л А В А XVIII.

Теплота образования изъ элементовъ органическихъ іодуровъ.

Для опредѣленія теплого эффекта Гриньяровской реакціи необходимо знать, какъ мы указывали выше,—съ одной стороны—теплоту образования эфираговъ іодистаго магнія, съ другой стороны—теплоту образования изъ элементовъ органическихъ іодуровъ. Разсмотрѣвши въ предыдущей главѣ первыя изъ этихъ величинъ, перейдемъ теперь къ описанію вторыхъ, которыя, кромѣ указанной цѣли, могутъ имѣть и самостоятельный интересъ.

Въ виду трудности опредѣленія теплотъ сгаранія органическихъ іодуровъ въ калориметрической бомбѣ, теплоты образования ихъ изъ элементовъ въ обыкновенныхъ термохимическихъ таблицахъ М. Berthelot и J. Thomsen'a, изъ всѣхъ четырехъ іодуровъ:



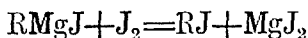
даны лишь для перваго. изъ нихъ, но и для него, какъ было указано въ гл. XVI, въ упомянутыхъ таблицахъ приведены столь различныя величины, что ими для нашихъ цѣлей почти нельзя было пользоваться. Въ самомъ дѣлѣ —

По опредѣл. J. Thomsen'a тепл. образ. изъ элементовъ
 $C_2H_5J=9.9 \text{ Cal.}$

По опредѣл. M. Berthelot тепл. образ. изъ элементовъ
 $C_2H_5J=24.7 \text{ Cal.}$

Это обстоятельство заставило насъ, для достиженія поставленной выше цѣли, заняться болѣе подробно вопросомъ о теплотахъ образованія изъ элементовъ органическихъ іодуровъ.

Для этого, прежде всего, мы занялись выработкой новаго метода опредѣленія этихъ величинъ, воспользовавшись для этой цѣли реакціей дѣйствія іода на магній-органическія соединенія, описанной впервые Водгоух¹⁾ и протекающей по уравненію:

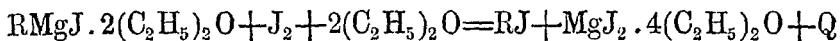


Реакція эта, съ одной стороны, совершается почти количественно, а съ другой стороны, при извѣстности теплоты образованія изъ элементовъ смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній и іодистаго магнія, даетъ возможность легко и просто вычислить интересующія насъ величины. Предварительные опыты съ индивидуальными магній-органическими соединеніями показали, однако, что, вслѣдствіе образованія при этомъ вязкой массы индивидуальнаго іодистаго магнія, реакція эта въ указанныхъ условіяхъ, несмотря на энергичное перемѣшиваніе платиновой мѣшалкой, приближаясь къ концу, сильно замедляется, вслѣдствіе чего главный періодъ длится слишкомъ долго.

Въ виду этого, мы обратились къ эфирнымъ комплексамъ магній-органическихъ соединеній, при дѣйствіи іода на которые, какъ мы указывали въ предыдущей главѣ, образуются жидкіе эфиры, вслѣдствіе чего, казалось, должно было-бы быть совершенно устранено только-что упомянутое неудобство. Послѣ нѣсколькихъ предварительныхъ опытовъ, показавшихъ, что съ эфирами и при избыткѣ эфира эта реакція, дѣйствительно, протекаетъ гораздо быстрѣе и полнѣе, мы, несмотря на нѣкоторое усложненіе, вносимое примѣненіемъ эфиратовъ, тѣмъ не менѣе, остановились именно на нихъ, и, пользуясь ими, какъ исходными веществами, и опредѣлили интересующія насъ величины.

¹⁾ Compt. Rend. 135, 1350.

Для эфирной среды выше-приведенное уравнение должно быть измѣнено въ уравнение слѣдующаго вида:

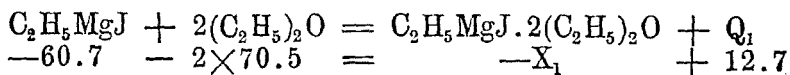


изъ котораго видно, что для рѣшенія нашей задачи намъ необходимо знать, въ этомъ случаѣ, термохимическія константы, отвѣчающія величинамъ:

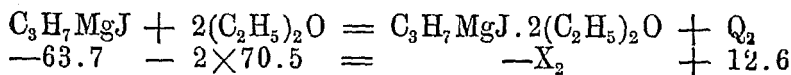
- I. $RMgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$
- II. $(C_2H_5)_2O$
- III. $MgJ_2 \cdot 4(C_2H_5)_2O$
- IV. Q

Что касается теплоты образованія изъ элементовъ діэфира-товъ магній-органическихъ соединеній, то, опредѣливши изъ предыдущихъ опытовъ теплоты образованія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній и зная соответствующую величину для простаго этиловаго эфира, а также теплоту присоединенія этого эфира къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ, мы можемъ вычислить эти величины по слѣдующимъ уравненіямъ:

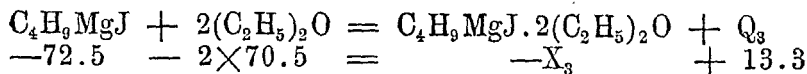
I.



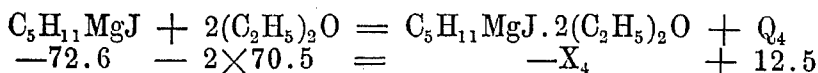
II.



III.



IV.



Теплоты образования изъ элементовъ изученныхъ нами четырехъ простѣйшихъ магній-органическихъ комплексовъ на основаніи приведенныхъ уравненій будутъ слѣдующія:

$$\begin{array}{l} X_1 = 214.4 \\ X_2 = 217.3 \\ X_3 = 226.8 \\ X_4 = 226.1 \end{array}$$

Далѣе, теплота образования изъ элементовъ простого этилового эфира, на основаніи сожженія въ бомбѣ, какъ мы ее принимали и при предыдущихъ вычисленіяхъ, равна 70,5 Cal.

Теплота образования изъ элементовъ тетраэфирата іодистаго магнія ¹⁾ по нашимъ опредѣленіямъ, приведеннымъ въ предыдущей главѣ, равна 375.7 Cal.

Наконецъ, что касается термическаго эффекта реакціи дѣйствія кристаллическаго іода на магній-органическіе эфиры, или, короче говоря, термическаго эффекта реакціи *Wolgoix*, то эти величины были опредѣлены нами особыми опытами, результаты которыхъ изложены ниже. Служившій для этихъ опытовъ кристаллическій іодъ предварительно измельчался въ мелкій порошокъ, который, затѣмъ, въ точно-отвѣшенномъ количествѣ изъ маленькаго цилиндрика небольшими порціями постепенно вводился въ реакцію. Для этой послѣдней операціи служила воронка съ вытянутой трубкой, вставлявшейся въ калориметрическую камеру и затыкавшейся тѣсно-входящей въ нее стеклянной палочкой съ запиравшимъ ее каучуковымъ кольцомъ.

Эти опыты дали слѣдующіе результаты:

¹⁾ Слѣдуетъ замѣтить, что для послѣдующихъ вычисленій безразлично, въ сущности, будетъ-ли соединеніе іодистаго магнія, получающееся въ эфирѣ, тетраэфиратомъ или растворомъ діэфирата въ эфирѣ; для этихъ вычисленій имѣетъ значеніе лишь абсолютная величина теплоты образования этого комплекса въ избыткѣ эфира.

Т А Б Л И Ц А I.

$C_2H_3MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$ въ изб. эф. + J_2 .

№№ оп.	$C_2H_3MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$			J	W	$\frac{t_n - t_0}{(+ t_r)}$	q	Q		
	Mg	C_2H_3J	Эф.					Оп. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
1	0.481	5.1	13.1	5.10	745.0	1.128	0	840.6	41.94	175.31
2	0.421	5.0	11.0	4.48	743.0	0.959	0	712.8	40.64	169.88
									41.29	172.59

Т А Б Л И Ц А II.

$C_3H_7MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$ въ изб. эф. + J_2 .

№№ оп.	$C_3H_7MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$			J	W	$\frac{t_n - t_0}{(+ t_r)}$	q	Q		
	Mg	C_3H_7J	Эф.					Оп. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
3	0.464	5.8	13.4	4.92	745.8	1.032	0	769.7	39.80	166.36
4	0.480	5.9	14.2	5.10	744.1	1.084	0	806.3	40.30	168.45
									40.05	167.40

Т А Б Л И Ц А III.

$C_4H_9MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$ въ изб. эф. + J_2 .

№№ оп.	$C_4H_9MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$			J	W	$\frac{t_n - t_0}{(+ t_r)}$	q	Q		
	Mg	C_4H_9J	Эф.					Оп. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
5	0.451	6.1	12.1	4.79	744.8	0.951	0	708.5	37.70	157.59
6	0.429	6.3	12.7	4.56	743.7	0.925	0	688.2	33.50	160.93
									38.10	159.26

Т А Б Л И Ц А IV.

$C_3H_{11}MgJ.2(C_2H_5)_2O$ въ изв. эф. + J_2 .

№№ оп.	$C_3H_{11}MgJ.2(C_2H_5)_2O$			J	W	$t_n - t_0$ (+ t_r)	q	Q		
	Mg	$C_3H_{11}J$	эф.					Оп. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
7	0.455	5.7	13.0	4.82	743.2	0.934	0	693.8	36.63	153.11
8	0.426	6.5	12.8	4.52	743.8	0.859	0	636.7	36.00	150.48
									36.32	151.79

Такимъ образомъ, намъ извѣстны теперь всѣ величины, которыя требовались для опредѣленія теплотъ образованія органическихъ iodуровъ по приведенному выше уравненію.

Подставляя найденныя величины въ это общее уравненіе, мы придемъ къ слѣдующимъ числовымъ уравненіямъ:

I.

$$\begin{aligned} C_2H_5MgJ.2(C_2H_5)_2O + J_2 + 2(C_2H_5)_2O &= \\ = C_2H_5J + MgJ_2.4(C_2H_5)_2O + Q_1 & \\ -214,4 - O - 2 \times 70,5 &= -X_1 - 375,7 + 41,3 \end{aligned}$$

II.

$$\begin{aligned} C_3H_7MgJ.2(C_2H_5)_2O + J_2 + 2(C_2H_5)_2O &= \\ = C_3H_7J + MgJ_2.4(C_2H_5)_2O + Q_2 & \\ -217,3 - O - 2 \times 70,5 &= -X_2 - 375,7 + 40,0 \end{aligned}$$

III.

$$\begin{aligned} C_4H_9MgJ.2(C_2H_5)_2O + J_2 + 2(C_2H_5)_2O &= \\ = C_4H_9J + MgJ_2.4(C_2H_5)_2O + Q_3 & \\ -226,8 - O - 2 \times 70,5 &= -X_3 - 375,7 + 38,1 \end{aligned}$$

IV.

$$\begin{aligned} C_5H_{11}MgJ.2(C_2H_5)_2O + J_2 + 2(C_2H_5)_2O &= \\ = C_5H_{11}J + MgJ_2.4(C_2H_5)_2O + Q_4 & \\ -226,1 - O - 2 \times 70,5 &= -X_4 - 375,7 + 36,3 \end{aligned}$$

На основаніи этихъ уравненій нами были опредѣлены теплоты образованія изъ элементовъ іодистаго этила, іодистаго пропила, іодистаго изобутила и, наконецъ, іодистаго изоамила. Ихъ значенія можно видѣть изъ слѣдующей таблицы:

Теплоты образованія изъ элементовъ.	
C_2H_5J	21.0 Cal.
C_3H_7J	22.6 >
C_4H_9J	30.2 >
$C_5H_{11}J$	27.7 >

Сопоставляя теплоту образованія изъ элементовъ іодистаго этила, найденную нами, съ величинами, найденными J. Thomsen'омъ и M. Berthelot, можно видѣть, что наша цифра гораздо ближе приближается къ цифрѣ M. Berthelot, чѣмъ къ цифрѣ J. Thomsen'a, что можно представить слѣдующимъ образомъ:

По J. Thomsen'у . . .	9.9 Cal.
По M. Berthelot . . .	24.7 >
По нашему опредѣл. . . .	21.0 >

Теплоты-же образованія другихъ іодуровъ опредѣлены нами впервые и поэтому мы не могли сравнить ихъ съ соотвѣтствующими величинами другихъ авторовъ, но только-что приведенное сопоставленіе величинъ при іодистомъ этилѣ показываетъ, по нашему мнѣнію, что описанный нами методъ, при помощи котораго были получены всѣ эти величины, заслуживаетъ полнаго вниманія и, поэтому, при дальнѣйшихъ вычисленіяхъ мы полагаемся на эти величины, какъ на вполне надежныя, думая, что онѣ ничуть не уступаютъ цифрамъ, получающимся изъ опытовъ сожженія органическихъ соединеній въ калориметрической бомбѣ.

Г Л А В А XIX.

Количество энергии, выделяющейся в видѣ тепла при образованіи индивидуальных магній-органическихъ соединеній, и тепловой эффектъ Grignard'овской реакціи.

Опредѣленіе теплоты образованія изъ элементовъ индивидуальных смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній и теплоты ихъ превращенія въ эфирные комплексы, вмѣстѣ съ опредѣленіемъ теплоты образованія эфирныхъ комплексовъ іодистаго магнія, дало намъ возможность опредѣлить теплоту образованія изъ элементовъ органическихъ іодуровъ. А эти послѣднія величины даютъ намъ теперь, въ свою очередь, возможность опредѣлить тепловой эффектъ взаимодействія галоидныхъ органическихъ соединеній съ металлическимъ магніемъ, а въ частности—и тепловой эффектъ Гриньяровской реакціи.

Въ самомъ дѣлѣ, реакція взаимодействія галоидныхъ органическихъ соединеній съ магніемъ въ общей формѣ выражается уравненіемъ:



изъ котораго видно, что для опредѣленія числового значенія Q , являющагося въ данномъ случаѣ искомой величиной для насъ, необходимо знать теплоты образованія изъ элементовъ двухъ величинъ: $R.Nal$ и $R.Mg.Nal$.

Конечно, теоретически мыслимъ и другой путь для опредѣленія теплового эффекта приведенной реакціи, — а именно—путь прямого опредѣленія этой величины въ ледяномъ калориметрѣ, но уже разсмотрѣніе самаго характера этой реакціи, иду-

щей хорошо лишь при нѣскольکو повышенной температурѣ, съ выкипаніемъ при этомъ части растворителя, и требующей для полнаго своего завершенія довольно продолжительнаго времени и подъ-конецъ значительнаго нагрѣванія, показываетъ, что путь прямого опредѣленія здѣсь совершенно непримѣнимъ.

На этомъ основаніи мы думаемъ, что путь, избранный нами, — есть единственный путь для болѣе совершеннаго рѣшенія поставленной задачи, и послѣ тѣхъ термохимическихъ опредѣленій, которыя были описаны выше, этотъ путь даетъ возможность опредѣлить интересующія насъ величины путемъ простаго вычисления.

Вышеприведенное уравненіе показываетъ, что для рѣшенія поставленной нами задачи, въ случаѣ, напр., простѣйшихъ іодюровъ жирнаго ряда, необходимо знать теплоты образованія изъ элементовъ, во-первыхъ—ихъ самихъ, во-вторыхъ—получающихся изъ нихъ индивидуальныхъ смѣшанныхъ магній-органическихъ соединений. Изъ изслѣдованій, изложенныхъ въ предыдущихъ главахъ, явствуетъ, что образованію изъ элементовъ простѣйшихъ органическихъ іодюровъ соотвѣтствуютъ слѣдующія термохимическія величины:

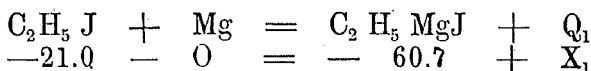
C_2H_5J	21.0 Cal.
C_3H_7J	22.6 >
C_4H_9J	30.2 >
$C_5H_{11}J$	27.7 >

Образованію-же изъ элементовъ отвѣчающихъ этимъ іодюрамъ индивидуальныхъ смѣшанныхъ магній-органическихъ соединений соотвѣтствуютъ величины:

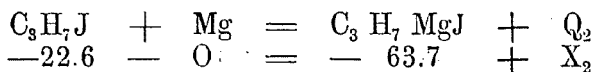
C_2H_5MgJ	60.7 Cal.
C_3H_7MgJ	63.7 >
C_4H_9MgJ	72.5 >
$C_5H_{11}MgJ$	72.6 >

Въ этихъ строкахъ заключаются всѣ данныя, необходимыя для опредѣленія теплоты взаимодѣйствія органическихъ іодюровъ съ металлическимъ магниемъ. Подставляя эти величины въ вышеприведенное общее уравненіе, мы получимъ слѣдующія частныя уравненія:

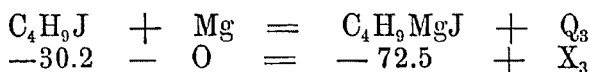
I.



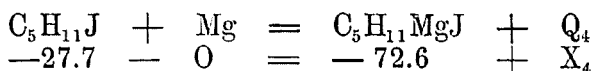
II.



III.



IV.



Рѣшая эти уравненія, мы найдемъ, что количество энергій, выделяющейся въ видѣ тепла при взаимодействіи простѣйшихъ органическихъ іодуровъ съ металлическимъ магниемъ—тѣхъ іодуровъ, которые чаще всего употребляются и при органическихъ синтезахъ—можно выразить слѣдующими величинами:

$$\begin{array}{rcl} \text{Q}_1 & = & 39.7 \text{ Cal.} \\ \text{Q}_2 & = & 41.1 \text{ } > \\ \text{Q}_3 & = & 42.3 \text{ } > \\ \text{Q}_4 & = & 44.9 \text{ } > \end{array}$$

Эти количества энергій отвѣчаютъ тѣмъ эффектамъ, какіе наблюдаются при реакціи полученія индивидуальныхъ магниіорганическихъ соединеній въ индифферентныхъ растворителяхъ, т. е., слѣдовательно, въ условіяхъ описаннаго мною метода. Въ условіяхъ-же метода Grignard'a, т. е. при избыткѣ эфира, къ этимъ эффектамъ прибавляются еще теплоты, отвѣчающія превращеніямъ индивидуальныхъ магниіорганическихъ соединеній въ эфирные комплексы. Съ этой точки зрѣнія, реакція Grignard'a является лишь частнымъ случаемъ вообще взаимодействія галогидныхъ органическихъ соединеній съ металлическимъ магниемъ,—того же, напр., характера, какъ и реакція между этими веществами въ избыткѣ третичныхъ аминовъ. На этомъ

основаніи, слѣдуетъ только увеличить найденныя нами цифры на величины, соответствующія тѣмъ усложненіямъ, которыя наблюдаются при указанномъ взаимодействіи въ средѣ эфира, какъ мы получимъ и термическій эффектъ реакціи Grignard'a. Изъ изслѣдованій, изложенныхъ во II части нашего труда, извѣстно, что теплоты превращенія въ эфирные комплексы равны:

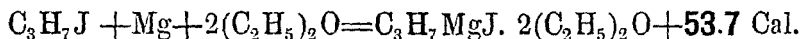
для C_2H_5MgJ	12.7 Cal.
› C_3H_7MgJ	12.6 ›
› C_4H_9MgJ	13.3 ›
› $C_5H_{11}MgJ$	12.5 ›

Прикладывая эти величины къ найденнымъ нами термическимъ эффектамъ, мы можемъ написать слѣдующія термохимическія уравненія реакціи Grignard'a для изученныхъ нами случаевъ съ простѣйшими органическими іодюрами:

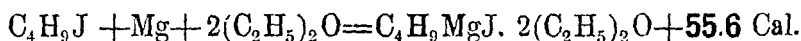
I.



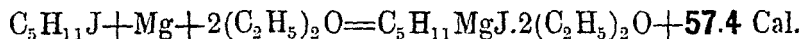
II.



III.



IV.



Если принять во вниманіе, что при взрывѣ гремучаго газа выдѣляется всего лишь 69.0 Cal. и только при взаимодействіи металловъ первой группы Менделѣевской системы съ свободными фторомъ и хлоромъ термическій эффектъ повышается до 90—100 Cal., то становится яснымъ, какое громадное количество энергій выдѣляется при изученномъ нами взаимодействіи. Это количество энергій, съ извѣстной точки зрѣнія, выражаетъ собою какъ-бы то напряженіе, которое заключается въ системѣ состоящей изъ

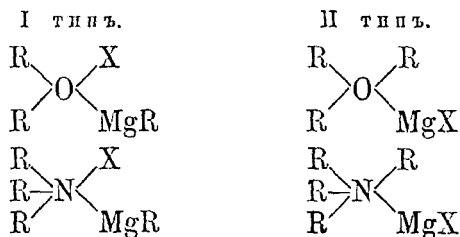
галонидныхъ органическихъ соединеній и металлическаго магнiя, и которое, вслѣдствiе какихъ-то, ближе намъ неизвѣстныхъ пока причинъ, способно сохраняться неопредѣленно долгое время, безъ всякаго измѣненiя въ своемъ состоянiи.

Но именно дѣйствиємъ силъ, производящихъ этотъ громадный тепловой эффектъ и объясняется, почему, при внесенiи въ указанную систему катализаторовъ—эфира въ опытахъ Grignard'a и третичныхъ аминовъ въ описанныхъ мною опытахъ, какъ веществъ, способствующихъ этой системѣ преодолѣть ея, такъ-сказать, пассивное сопротивленiе,—начинается та энергичная реакцiя, въ результатъ которой образуются смѣшанныя магнiй-органическiя соединенiя.

Г Л А В А XX.

Мысли и эксперименты къ вопросу о конституціи оксоніевыхъ и аммоніевыхъ комплексовъ магній-органическихъ соединеній.

Послѣ замѣтки А. в.-Ваеуег'а и Villiger'а ¹⁾, статей Grignard'а ²⁾ и нашихъ изслѣдованій, изложенныхъ нами во II части даннаго труда, въ литературѣ существовало два типа формулъ строенія для магній-органическихъ комплексовъ, а именно:



Такъ это было констатировано и Комиссией Французской Академіи Наукъ ³⁾, дававшей отзывъ о работахъ Grignard'а и состоявшей изъ проф. Troost'а, Gautier, Ditte, Lemoine'я, Haller'а, Schloesing'а, Berthelot, Maquenne'а и Moissan'а. Но въ послѣднее время Grignard ⁴⁾, разсмотрѣвши вновь всѣ эти формулы, пришелъ къ за-

¹⁾ Berl. Ber. 35, 1201.

²⁾ Compt. Rend. 136, 1260; Bull. Soc. Chim. [3] 29, 944.

³⁾ Compt. Rend. 143, 1023.

⁴⁾ Bull. Soc. Chim. [4], 1, 256 [1907].

ключенію, что формулы перваго типа будто-бы не выдерживаютъ научной критики и что для упомянутыхъ комплексовъ единственно возможны и рациональны только формулы втораго типа. Въ подкрѣпленіе своего взгляда авторъ приводитъ рядъ доводовъ, кажущихся ему наиболѣе убѣдительными, базируя попрежнему, однако, главнымъ образомъ на фактъ взаимодействія магній-органическихъ комплексовъ съ окисью этилена, чего мы уже касались въ главѣ VІІІ.

По поводу этой работы Grignard'a мы должны замѣтить, что вопросъ о строеніи магній-органическихъ комплексовъ находится, конечно, въ связи съ общимъ вопросомъ о строеніи вообще комплексныхъ соединеній, пока еще только ожидающимъ своего рѣшенія, но и въ настоящее время мы имѣемъ не мало основаній сомнѣваться въ правильности приведенныхъ Grignard'омъ доводовъ и предпочитать формуламъ II-го типа формулы I-го типа. Наши разсужденія мы изложимъ въ двухъ частяхъ, изъ которыхъ въ первой представимъ возраженія противъ доводовъ Grignard'a, а во-второй, на основаніи полученныхъ нами новыхъ фактовъ, укажемъ причины, заставляющія насъ предпочитать формулы I-го типа формуламъ II типа, на нѣкоторыя изъ которыхъ мы уже не разъ указывали и раньше, вмѣстѣ съ Baeyer'омъ и Villiger'омъ, а также и Blaise'омъ, въ нашихъ работахъ, опубликованныхъ въ «Журналѣ Русск. Физ.-Химическаго Общ.» и въ «Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences» ¹⁾

I.

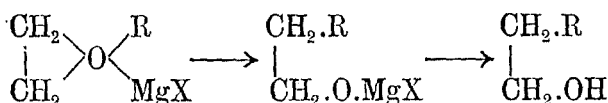
Въ упомянутой статьѣ Grignard, полемизируя съ высказанными мною взглядами, затрагиваетъ такъ много разныхъ вопросовъ, что для ихъ разбора ихъ необходимо расчлениить, въ цѣляхъ большей ясности, на отдѣльные параграфы.

§ 1. Главнымъ доводомъ въ пользу формулъ II типа, насколько можно понять изъ упомянутой статьи, Grignard считаетъ реакцію магній-органическихъ эфиратовъ съ окисью этилена;

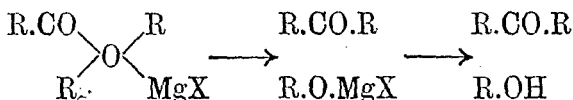
¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. Общ. 39, 1015, 1019 [1907]; Compt. Rend. 143, 1237, и 144, 88.

поэтому и мы начнем наши возражения именно съ разбора этой реакціи.

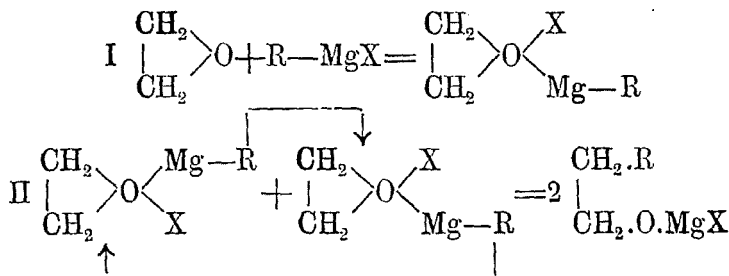
Grignard полагаетъ, что разъ при дѣйствіи магній-органическихъ эфиратовъ на окись этилена получаютъ алкоholes, содержащіе радикалы на два углеродныхъ атома болѣе высокаго порядка, сравнительно съ радикалами, заключающимися въ магній-органическихъ соединеніяхъ, то должно думать, что промежуточно при этомъ образуются комплексы II типа, которые потомъ распадаются съ образованіемъ алкоholes по схемѣ:



Параллельно этой схемѣ Grignard рисуетъ подобную-же схему и для механизма образованія кетоновъ изъ сложныхъ эфировъ:



Но, хотя къ работѣ съ окисью этилена въ послѣдніе два года прибавились еще работы и съ другими окисями—Ненгу¹⁾, Фоггера и Тиффера²⁾, однако очевидно, что схемы эти нисколько не могутъ служить орудіемъ противъ формуль I типа, по которымъ, какъ мы указывали выше, теченіе этихъ реакцій можно представить хотя-бы слѣдующимъ образомъ:

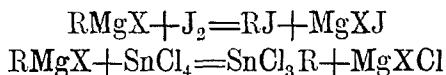


¹⁾ Compt. Rend. 145, 21, 154, 406, 453.

²⁾ Compt. Rend. 145, 437; Bull. Soc. Chim. [4] 1, 1227.

т. е., слѣдовательно, совсѣмъ безъ тѣхъ промежуточныхъ мало-вѣроятныхъ, по нашему мнѣнію, соединеній, которыя приводитъ G r i g n a r d и въ допущеніи которыхъ, если принять во вниманіе слабость связи между радикаломъ и магниемъ въ RMgX , въ сущности, нѣтъ никакой необходимости. На основаніи термохимическихъ соображеній можно считать весьма вѣроятнымъ, что при соединеніи R къ Mg сопровождается поглощеніемъ тепла; при такомъ соединеніи эта связь должна быть очень слабой, готовой нарушиться при первомъ подходящемъ поводѣ, какъ это вообще наблюдается въ эндотермическихъ соединеніяхъ. Этимъ я и объясняю, почему магниій-органическія соединенія при реакціяхъ промежуточно всегда расщепляются на R и MgX .

Съ другой стороны, слѣдуетъ указать, что для реакцій, напр., съ галогенами—бромомъ и іодомъ, а также и съ солями металловъ, какъ PbCl_4 , SnCl_4 , HgCl_2 , AuCl_3 и т. д., идущихъ, напр., по слѣдующимъ уравненіямъ:



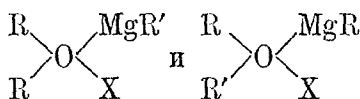
выше-приведенныя схемы G r i g n a r d'a съ промежуточными продуктами даже совершенно не примѣнимы, а между тѣмъ эти реакціи, по существу, конечно, нисколько не отличаются отъ предыдущихъ. При нашемъ объясненіи эти реакціи понимаются такъ-же, какъ и предыдущія.

Обращеніе къ промежуточнымъ продуктамъ, конечно, очень естественно, но ихъ «простота», которую нѣсколько разъ подчеркиваетъ въ своей работѣ G r i g n a r d, не можетъ имѣть никакого значенія въ смыслѣ ихъ оправданія, ибо главное дѣло при ихъ обсужденіи заключается не въ «простотѣ» или «сложности» ихъ, а въ ихъ соотвѣтствіи съ фактами.

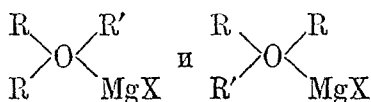
Мы не хотимъ этимъ сказать, что схема G r i g n a r d'a приведенными доводами совершенно рушится, а имѣемъ въ виду только замѣтить, что при объясненіи дѣйствія окиси этилена, какъ и другихъ окисей, на магниій-органическія соединенія можно обойтись и безъ нея, а при объясненіи многихъ другихъ реакцій эта схема даже совсѣмъ не приложима.

Противъ схемы Grignard'a возражаетъ и Blaise¹⁾, указывая, что дѣйствіе окиси этилена на магній-органическія соединенія, при повышенной температурѣ, которая необходима для этой реакціи, ровно ничего не доказываетъ ни въ смыслѣ подтвержденія, ни въ смыслѣ опроверженія тѣхъ или другихъ формулъ.

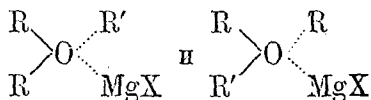
§ 2. Открытый нами, описанный въ главѣ VIII, фактъ изомеріи между соединеніями:



приводился нами, какъ одно изъ доказательствъ въ пользу формулъ I-го типа, ибо по этимъ формуламъ указанная изомерія сама по себѣ очевидна, тогда какъ по формуламъ II-го типа:



она, повидимому, невозможна, такъ какъ — въ этомъ случаѣ всѣ три радикала по отношенію къ кислороду находятся въ одинаковыхъ положеніяхъ. Пытаясь выйти изъ этого затрудненія, Grignard предположилъ, что связи кислорода—главныя и дополнительныя совершенно различны между собою, такъ-что собственно его представленіе вѣрнѣе слѣдовало-бы выразить схемами:



Это добавочное предположеніе, если-бы оно было вѣрно и не оспоримо, конечно, позволило-бы объяснить указанную изомерію и при помощи формулъ Grignard'a, но въ томъ-то и вопросъ: правильно-ли это предположеніе? Blaise отрицаетъ необходимость такого допущенія, но, конечно, этимъ оно еще не устраняется, между тѣмъ какъ вопросъ о правильности или неправильности

¹⁾ Bull. Soc. Chim. [4] 1. 610.

такого представленія отодвигаетъ возможность рѣшенія нашего частнаго вопроса до рѣшенія общаго вопроса о характерѣ главныхъ и дополнительныхъ атомностей. Отсюда видно, что это допущеніе, хотя и спасаетъ въ данномъ случаѣ представленія Grignard'a, но опять-таки нисколько не можетъ служить орудіемъ противъ формулъ I-го рода, ибо и послѣднія хорошо объясняютъ указанную изомерию.

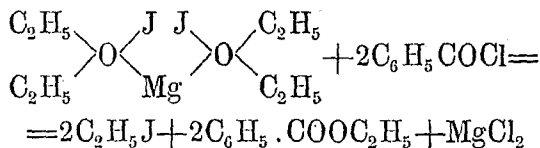
Къ этому можно прибавить, что Grignard не совсѣмъ правъ, думая, что при нашемъ обсужденіи его схемъ было будто-бы увлеченіе плоскостными формулами, ибо мы считались только съ тѣмъ, что было въ литературѣ; если онъ и раньше думалъ, что главные и дополнительные атомности отличаются другъ отъ друга, то, во избѣжаніе недоразумѣній, слѣдовало бы это отмѣтить и въ формулахъ такъ, какъ это дѣлаетъ, напр., W e p n e r и какъ это сдѣлали для формулы Grignard'a теперь мы. Наши-же представленія основываются не на томъ или другомъ увлеченіи, а на общихъ принципіальныхъ взглядахъ на атомности и на распредѣленіе между ними всей наличной энергіи атомовъ.

§ 3. Въ пользу формулъ I типа какъ мною, такъ и Blaise'-омъ приводился, дальше, тотъ фактъ, что въ реакціяхъ магній-органическихъ комплексовъ съ различными другими соединениями всегда принимаетъ участіе только тотъ радикаль, который былъ въ $RMgX$, а не радикаль эфировъ или третичныхъ аминовъ, входящихъ въ комплексы. Разъ, дѣйствительно, во всѣхъ изученныхъ случаяхъ дѣло обстоитъ именно такъ, то казалось-бы, что этотъ доводъ долженъ заслуживать серьезнаго вниманія.

Если при присоединеніи іодуровъ, напр., къ аминамъ образуются соединенія, при извѣстномъ составѣ расщепляющіяся дальше съ образованіемъ новыхъ іодуровъ, то, при утверженіи подобнаго-же и для магній-органическихъ соединеній, слѣдуетъ привести хотя-бы одинъ фактъ въ пользу этого положенія. До тѣхъ-же поръ, пока это не будетъ сдѣлано, мы въ правѣ думать, что нашъ доводъ остается въ силѣ, ибо онъ базируется на массѣ фактовъ съ различными галоидными соединеніями и эфирами, а также съ нѣкоторыми аминами, при неизвѣстности ни одного факта противоположнаго характера.

§ 4. Далѣе Grignard указываетъ на фактъ, наблюденный

Blaise'омъ ¹⁾ при дѣйствии хлорангидрида бензойной кислоты на эфиратъ іодистаго магнія, которое, какъ извѣстно, протекаетъ по уравненію:

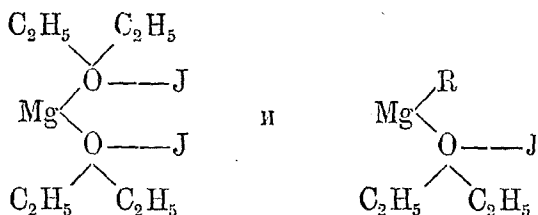


какъ на фактъ перемѣщенія между главными и дополнительными атомностями.

Мы бы сказали, во-первыхъ, что это не перемѣщеніе, а простое соединеніе и послѣдующее разложеніе полученнаго продукта, какъ цѣлаго, изъ котораго нельзя почерпнуть никакого указанія на разницу между главными и дополнительными атомностями.

Во-вторыхъ, Grignard, повидимому, упускаетъ изъ виду, что это соединеніе построено какъ разъ по тому типу, противъ котораго онъ возстаетъ, и ходъ расщепленія этого соединенія доказываетъ, что ему дѣйствительно соотвѣтствуютъ формулы I типа, предполагающія присоединеніе эфира между галоидами и магниемъ, да иначе и невозможно было-бы представить строеніе этого комплекса.

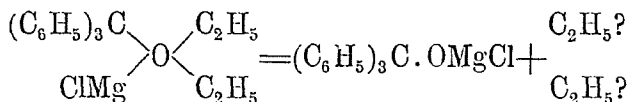
Проводя теперь аналогію между $\text{MgJ}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и $\text{RMgJ} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, на которую мы уже указывали и раньше, въ главѣ VI, нельзя не видѣть, что на основаніи этой аналогіи возможно только такое представленіе о конститудіи магній-органическихъ комплексовъ, которое-бы предполагало присоединеніе эфира въ той части магній-органическихъ соединеній, гдѣ стоитъ галоидъ, а не въ той, гдѣ помѣщается радикаль, ибо только тогда нами и была бы подчеркнута та аналогія, которая, очевидно, должна существовать между этими соединеніями, а именно:



¹⁾ Compt. Rend. 139, 1211.

Но, кромѣ этого, можно еще указать, и на то, что по давнымъ Б. Н. Меншуткина¹⁾, реакція эта, повидимому, протекаетъ и не такъ просто, какъ предполагалъ Blaise и предполагаетъ Grignard; впрочемъ, для нашихъ цѣлей достаточно и тѣхъ указаній, которыя мы сдѣлали выше. Такимъ образомъ, этотъ пунктъ, какъ и предыдущій, пока категорично говоритъ противъ представленій Grignard'a.

§ 5. Для подкрѣпленія своихъ представленій Grignard ссылается также на опыты Schmidlin'a²⁾, по которымъ, какъ извѣстно, изъ трифенилметил-магній-хлорида невыясненнымъ пока путемъ, но, какъ утверждаетъ авторъ, въ отсутствіи кислорода воздуха, получается трифенил-карбиноль. Grignard беретъ и этотъ—еще не изученный, и по мнѣнію Schmidlin'a—фактъ, какъ доказательство въ пользу формулъ II типа. Но тогда теченіе реакціи слѣдуетъ представить уравненіемъ:



въ результатъ чего долженъ былъ-бы побочно образоваться бутанъ или смѣсь этана съ этиленомъ, но ни того, ни другого, какъ сознается и самъ Grignard, ему не удалось при этомъ констатировать. Послѣ этого мы въ правѣ поставить вопросъ: можно-ли пользоваться такимъ фактомъ, какъ доказательствомъ въ пользу той или другой формулы?

А если, сверхъ того, принять во вниманіе, что трифенилкарбиноль образуется только при употребленіи «обыкновеннаго» эфира,—при употребленіи же абсолютнаго эфира изъ трифенилметил-магній-хлорида получается уже не алкоголь, а трифенилметанъ,—то указанный фактъ становится еще загадочнѣе, ибо и при приготовленіи трифенилметана, до дѣйствія соляной кислоты, магній-органическое соединеніе было въ средѣ эфира, и потомъ, при дѣйствіи соляной кислоты, надо полагать, въ рукахъ Schmidlin'a находился не индивидуальный трифенилметил-магній-хлоридъ, а его комплексъ также съ эфиромъ, такъ какъ

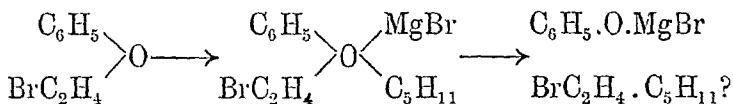
¹⁾ Диссертация, стр. 235—236.

²⁾ Berl. Ber. 39, 628 и 4183 [1906].

совершенно удалить эфиръ изъ магниій-органическихъ комплексовъ, какъ уже показали Grignard и Blaise, невозможно. Итакъ, помимо отрицательныхъ результатовъ при попыткѣ изолированія побочныхъ продуктовъ, требуемыхъ вышеприведеннымъ уравненіемъ, остается непонятнымъ, почему, по мнѣнію Grignard'a, кислородъ можетъ элиминироваться только изъ нечистаго эфира, а изъ чистаго — нѣтъ?

Въ одной изъ послѣднихъ своихъ работъ самъ Schmidlin¹⁾ замѣчаетъ, какъ легко на влажномъ воздухѣ трифенил-хлорметанъ и тритолл-хлорметанъ, совершенно безъ всякаго участія магниій-органическихъ соединений, превращаются въ соответствующіе спирты. Не въ этомъ-ли заключается разгадка вышеупомянутого загадочнаго явленія? Можно думать, что при реакціи во влажномъ и нечистомъ эфирѣ эти хлориды лишь очень неполно входятъ въ соединеніе съ магниемъ, а затѣмъ, при послѣдующей обработкѣ, совершающейся уже на воздухѣ, окисляются въ спирты, которые, слѣдовательно, могутъ происходить совсѣмъ не тѣмъ путемъ, какъ предполагаетъ Grignard.

§ 6. При дѣйствіи изоамил-магниій-бромидъ на бром-фенетолъ Grignard²⁾ получилъ фенолъ, изъ чего онъ опять дѣлаетъ выводъ въ пользу формулъ II типа, а самое дѣйствіе рисуетъ себѣ по схемѣ:



Если при этой реакціи получается, дѣйствительно, фенолъ, то его образованіе мы объяснили - бы себѣ аналогично тому, какъ мы объяснили дѣйствіе магниій-органическихъ соединений на окиси (см. § 1). Но, во-первыхъ, самъ Grignard сознается, что ему не удалось получить при этомъ побочныхъ продуктовъ, которые необходимо должны были-бы получиться по приведенному уравненію, а именно: бромизогептанъ или смѣсь декана съ ди-

¹⁾ Berl. Ber. 41, 438 [1908].

²⁾ Compt. Rend. 138, 1048.

бромбутаномъ, а во-вторыхъ—какъ показалъ при своихъ изслѣдованіяхъ С. Н. Реформатскій ¹⁾—ни анизоль, ни фенетоль, даже при очень продолжительномъ воздѣйствіи на нихъ цинк-органическихъ соединеній при повышенной температурѣ,—совершенно не пзмѣняются. Вышеуказанныя данныя Grignard'a, по нашему мнѣнію, во-первыхъ—не совсѣмъ согласуются съ приведеннымъ уравненіемъ, а во-вторыхъ—стоятъ въ нѣкоторомъ несоотвѣтствіи съ упомянутыми опытами С. Н. Реформатскаго; а поэтому, до выясненія дѣла, едва-ли можно опираться на нихъ такъ, какъ это дѣлаетъ Grignard.

Кромѣ того, на основаніи моихъ термохимическихъ наблюденій, изложенныхъ въ главѣ VII, можно сомнѣваться, существуютъ-ли вообще такіе комплексы съ фенетоломъ, а если они и существуютъ, то, во всякомъ случаѣ, они не могли быть получены, изъ Гриньяровскихъ эфиратовъ; ихъ можно было-бы получить только изъ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній, ибо фенетоль, какъ показываютъ опыты, не можетъ вытѣснить этилового эфира изъ магній-органическихъ эфиратовъ.

§ 7. Опыты Feun d'a ²⁾ съ тебанномъ, на которые я указывалъ и раньше, и на которые ссылается теперь и Grignard, а также и опыты Guot и Catey'a ³⁾ съ фенилфталидомъ, почему-то выдѣленные Grignard'омъ изъ массы аналогичныхъ опытовъ со сложными эфирами, о которыхъ была рѣчь въ § 1, ничего, по моему мнѣнію, не прибавляютъ къ тѣмъ доводамъ Grignard'a, о которыхъ было упомянуто въ вышеприведенныхъ параграфахъ.

При нашемъ объясненіи реакцій магній-органическихъ соединеній, базирующемъ на признаніи слабой связи между R и MgX въ RMgX, нѣтъ никакой надобности въ допущеніи тѣхъ гипотетическихъ промежуточныхъ продуктовъ, о которыхъ говоритъ Grignard. А вѣдь «необходимость», будто-бы, такого допущенія и является главнымъ основаніемъ для построеній Grignard'a.

Такимъ образомъ, и съ этой стороны формулы II типа не могутъ претендовать на какое-бы то ни было превосходство.

¹⁾ Ж. Р. Ф.-Х. Общ. 37, 885 [1905].

²⁾ Berl. Ber. 38, 3234 [1905].

³⁾ Bull. Soc. Chim. 1906, 1125.

§ 8. Наконецъ еще, оставляя опыты, G r i g n a r d обращается къ теоріи объ амфотерномъ характерѣ радикаловъ, развитой A b e g g'омъ¹⁾, принимая, что радикалы даже жирнаго ряда могутъ пріобрѣтать кислотный или отрицательный характеръ. Съ этой точки зрѣнія G r i g n a r d находитъ вполне естественными формулы II типа, ибо тогда оказывается, что къ основнымъ дополнительнымъ атомностямъ кислорода и азота присоединяются одна кислотная (—R) и одна основная группа (—MgX), параллельно тому, что происходитъ при присоединеніи, напр., HCl къ эфирамъ и аминамъ.

Но искусственность такого построенія очевидна сама по себѣ: въ самомъ дѣлѣ, если ужъ проводить параллель между RMgCl, напр., и HCl, то, конечно, H— долженъ соответствовать остатокъ RMg, а Cl будетъ соответствовать Cl-же, что приводитъ насъ опять-таки къ формуламъ I типа.

Съ другой стороны, если CH₃—, C₂H₅—, C₃H₇— и т. п. жирные радикалы при кислородѣ и азотѣ способны играть роль отрицательныхъ группъ, то тогда не должно было-бы быть препятствія и къ полученію, напр., соединеній типовъ:



А между тѣмъ, всѣ попытки къ полученію такихъ соединеній, даже при вхожденіи въ ихъ составъ дѣйствительно кислотныхъ радикаловъ, какъ C₆H₅—, до сихъ поръ были совершенно тщетны. Нельзя не видѣть, что формулы, принимаемыя G r i g n a r d'омъ, по своему характеру, того-же самаго типа, ибо въ нихъ также двѣ основныхъ группы:—R и—MgX оказываются соединенными дополнительными атомностями съ кислородомъ и азотомъ простыхъ эфировъ и третичныхъ аминовъ.

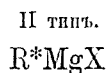
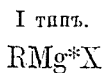
Этимъ замѣчаніемъ, по вашему мнѣнію, исчерпываются всѣ доводы, приведенные G r i g n a r d'омъ въ пользу формулъ II типа. Мы указали на ихъ недостаточность и слабость, какъ со стороны экспериментальной, такъ и со стороны логической; теперь перей-

¹⁾ Berl. Ber. 38, 4112 [1905].

демъ къ описанію нашихъ послѣднихъ опытовъ, которые дадутъ намъ возможность сдѣлать по интересующему насъ вопросу еще болѣе рѣшительные выводы.

II.

Желая имѣть побольше фактическаго матеріала для окончательнаго выбора между указанными выше формулами двухъ разныхъ типовъ, мы, кромѣ изслѣдованія изомеріи среди этихъ соединений, предприняли еще рядъ опытовъ съ предварительнымъ замѣщеніемъ одного изъ тѣхъ мѣстъ въ молекулѣ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений, которыя имѣются въ виду въ выше-приведенныхъ формулахъ, ибо весь вопросъ о строеніи этихъ комплексовъ только къ тому и сводится, на какое изъ этихъ двухъ мѣстъ становятся молекулы эфировъ и аминовъ, какъ это видно изъ слѣдующихъ схемъ, гдѣ эти мѣста обозначены звѣздочками:



Наши разсужденія сводились къ слѣдующему: если правильны формулы II типа, т. е. если эфиры и амины, присоединяясь къ магній-органическимъ соединеніямъ, становятся на мѣсто между R и MgX, то, въ случаѣ предварительнаго занятія этого мѣста какой-нибудь группой или какимъ-нибудь элементомъ, напр., кислородомъ или сѣрюю, послѣдующее присоединеніе эфировъ или аминовъ къ полученнымъ продуктамъ не должно болѣе наблюдаться.

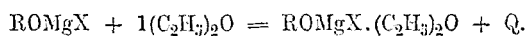
Извѣстно, что кислородъ, окисляя магній-органическія соединенія, становится именно на это мѣсто; но, практически еще проще, можно было подѣйствовать на магній-органическое соединеніе алкогалемъ съ тѣмъ-же самымъ радикаломъ, какой находится въ магній-органическомъ соединеніи. Этимъ послѣднимъ путемъ очень легко, напр., изъ $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$ получить $\text{C}_3\text{H}_7\text{O.MgJ}$, который будетъ отличаться отъ исходнаго продукта какъ разъ только тѣмъ, что въ немъ между R и MgX будетъ стоять кислородъ. Для приготовленія этого соединенія на молекулу $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$ бралась какъ

разъ молекула алкоголя, ибо избытокъ алкоголя даетъ съ соединеніями этого ряда алкогольные комплексы, полученіе которыхъ не входило въ нашу данную задачу.

На полученный продуктъ мы, совмѣстно съ Л. К. Б ѣ л ь с к о й, дѣйствовали этиловымъ эфиромъ и трипропиламиноиъ и наблюдали, пользуясь термохимическимъ методомъ—не происходитъ-ли, послѣ указаннаго измѣненія въ молекулѣ магній-органическаго соединенія, образованія съ выше-указанными веществами эфирныхъ и аминныхъ комплексовъ.

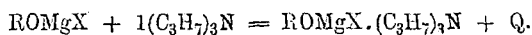
Результаты этихъ опытовъ можно представить въ слѣдующихъ таблицахъ:

Т а б л и ц а I.



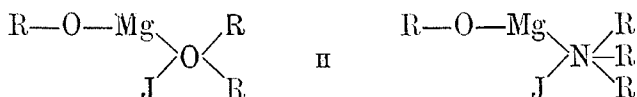
№№ оп.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OMgJ}$			$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	W	$\frac{t_0 - t_n}{(+ t_r)}$	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$					Оп. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
1	0.578	5.9	1.42	1.79	742.1	0.161	- 3.1	122.6	5.09	21.28
2	0.602	5.8	1.52	1.87	745.2	0.165	- 2.8	125.8	5.01	20.94
									5.05	21.22

Т а б л и ц а II.

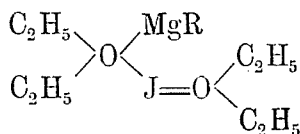


№№ оп.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OMgJ}$			$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$	W	$\frac{t_0 - t_n}{(+ t_r)}$	q	Q		
	Mg	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$					Оп. cal.	Gr.-Mol.	
									Cal.	J.
3	0.607	6.2	1.53	3.65	745.2	0.227	+ 3.3	165.9	6.56	27.42
4	0.598	6.0	1.49	3.57	745.1	0.223	0	166.2	6.67	27.88
									6.62	27.65

Изъ этихъ таблицъ видно, что и къ алкоголятамъ эфиры и третичные амины продолжаютъ присоединяться, хотя при этомъ присоединеніи выдѣляется нѣсколько меньше тепла, чѣмъ при присоединеніи ихъ къ первоначальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ типа RMgX . Такимъ образомъ, мы получаемъ новый рядъ комплексовъ, которымъ, по аналогіи съ предыдущими комплексами, можно дать слѣдующія формулы строенія:



при чемъ мы оставляемъ пока совершенно открытымъ вопросъ о томъ, соединяются-ли или нѣтъ дальше іодные атомы съ алкогольными кислородными атомами. Мы дѣлаемъ эту оговорку потому, что, во-первыхъ, на основаніи состава комплексовъ MgJ_2 съ алкоголями, изслѣдованныхъ Б. Н. Меншуткинымъ ¹⁾, а во-вторыхъ, исходя изъ данной нами раньше формулы для магній-органическихъ ді-эфиратовъ вида:

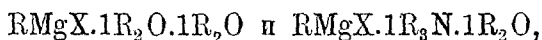


слѣдовало-бы предположить, что іодные атомы, какъ и алкогольные кислородные атомы, не останутся въ указанномъ полусвободномъ состояніи, а будутъ стремиться къ такому дальнѣйшему взаимному сочетанію, при которомъ ихъ дополнительныя атомности были-бы насыщены.

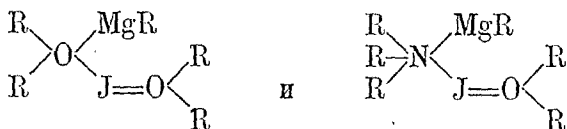
Этими опытами, на нашъ взглядъ, мы окончательно устанавливаемъ, что въ аминныхъ комплексахъ и моноэфирныхъ комплексахъ третичные амины и простые эфиры присоединены въ той половинѣ индивидуальныхъ магній-органическихъ соединеній типа RMgX , гдѣ стоитъ галондъ. Такимъ образомъ, послѣ этихъ опытовъ болѣе категорично, по нашему мнѣнію, можно утверждать, что конституціи изучаемыхъ нами комплексовъ болѣе соответствуютъ именно формулы I типа.

¹⁾ Диссертація, стр. 28.—78.

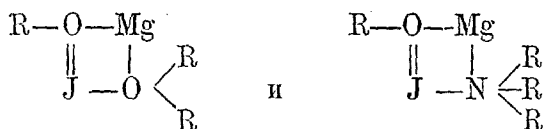
Но помимо этихъ комплексовъ, нами установлены были еще ді-эфирные и аминно-эфирные комплексы вида:



которымъ, по высказанному нами мнѣнію, для іодистыхъ, напр., соединений слѣдуетъ дать слѣдующія формулы строенія:



Интересно-бы было для выясненія конституціи этихъ болѣе сложныхъ комплексовъ воспользоваться также методомъ предварительнаго замѣщенія, давшимъ выше столь цѣнныя указанія, но тутъ, пользуясь алкоголятами, мы должны были встрѣтиться съ тѣмъ явленіемъ, о которомъ было сказано выше, а именно: съ стремленіемъ іода въ упомянутыхъ алкоголятахъ къ сочетанію съ алкогольнымъ кислородомъ. Вслѣдствіе этого между алкогольнымъ кислороднымъ атомомъ и кислороднымъ атомомъ простаго эфира долженъ былъ возникнуть антагонизмъ, который по всѣмъ извѣстнымъ фактамъ, конечно, долженъ былъ разрѣшиться въ пользу алкогольнаго кислорода. Моноэфирные и аминные комплексы магній-іодъ-алкоголятовъ должны группироваться, по этому предположенію, въ такія соединенія, въ которыхъ іодъ былъ-бы насыщенъ сродствомъ кислородныхъ атомовъ той-же или сосѣдней молекулы, напр., по схемамъ:

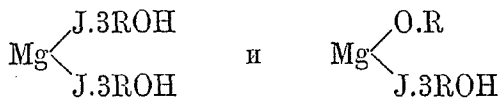


Дальнѣйшее присоединеніе эфира къ такимъ эфирнымъ или аминнымъ комплексамъ могло-бы совершаться только въ томъ случаѣ, если-бы эфиръ способенъ былъ вытѣснить алкогольный атомъ изъ соединенія съ іоднымъ атомомъ, а такъ-какъ дополнительныя атомности кислородныхъ атомовъ алкоголей, какъ извѣстно, сильнѣе дополнительныхъ атомностей кислородныхъ ато-

мовъ простыхъ эфировъ, то такое вытѣсненіе не должно было имѣть мѣста.

Опыты подтвердили это: термическіе эффекты при приливаніи эфира какъ къ моноэфирнымъ, такъ и къ аминнымъ комплексамъ магній-іод-алкоголятовъ оказались равными нулю. Если вопросъ о мѣстѣ присоединенія амина к одной молекулы эфира на основаніи вышеописанныхъ опытовъ можно считать окончательно рѣшеннымъ, то вопросъ о мѣстѣ присоединенія второй молекулы эфира только-что упомянутыми опытами еще не можетъ считаться исчерпаннымъ и можетъ быть даже вновь поднятъ въ интересахъ формулъ II-го типа, но уже, послѣ изложенныхъ опытовъ, лишь въ суженномъ масштабѣ, а именно—съ исключеніемъ аминныхъ комплексовъ.

Изъ только-что приведенныхъ разсужденій можно сдѣлать и еще другой выводъ, а именно: если на упомянутые алкоголяты дѣйствовать веществами съ болѣе сильными дополнительными атомностями при кислородномъ атомѣ, каковыми являются, напр., свободные алкоголи, то іодный атомъ можетъ быть вытѣсненъ изъ соединенія съ кислородомъ алкоголята, чему можетъ способствовать также уничтоженіе при этомъ, можетъ быть, существующаго въ выше-приведенныхъ молекулахъ натяженія. И дѣйствительно, алкоголи, какъ это явствуетъ изъ нашихъ работъ, выходящихъ по существу за предѣлы даннаго труда, но которыя будутъ опубликованы нами въ ближайшемъ-же будущемъ, способны присоединяться къ упомянутымъ алкоголятамъ въ количествѣ трехъ молекулъ на каждую молекулу послѣднихъ. Такъ и слѣдовало ожидать по аналогіи съ MgJ_2 , къ которому присоединяется шесть молекулъ алкоголей:



Итакъ, къ доводамъ въ пользу формулъ I типа этимъ изслѣдованіемъ присоединяется еще новый доводъ и при этомъ чисто-экспериментальнаго характера.

На этомъ основаніи мы думаемъ, что конституціонныя формулы оксоніевыхъ и аммоніевыхъ комплексовъ, приведенныя нами

въ нашемъ трудѣ, при современномъ состояніи нашихъ знаній о комплексахъ не только могутъ выдерживать серьезную критику, но и, въ виду ихъ полной согласованности съ основными нашими химическими представленіями, весьма выгодно отличающей ихъ и отъ такихъ формулъ, какъ формулы, напр., *W e g n e r*'а, являются формулами, заслуживающими, по нашему мнѣнію, наибольшаго вниманія.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

ТЕЗИСЫ.

1. Въ реакціяхъ между кислородными и азотистыми органическими соединеніями наблюдается полная аналогія, которая съ особенной наглядностью можетъ быть констатирована на отношеніяхъ той и другой группы веществъ къ магній-органическимъ соединеніямъ.
2. Сдѣланное на основаніи этой аналогіи заключеніе о возможности замѣны эфирной среды при полученіи магній-органическихъ соединеній средой изъ третичныхъ аминовъ подтвердилось на опытѣ, показавшемъ, что третичные амины, дѣйствительно, могутъ отправлять функціи простыхъ эфировъ.
3. Реакція полученія смѣшанныхъ магній-органическихъ соединеній въ эфирной средѣ, т.-е.—«реакція Grignard'a»—типично-каталитическая; роль катализатора въ ней играетъ простой эфиръ; ту-же роль можетъ играть и третичный аминъ, напр., диметиланилинъ, на каталитическомъ дѣйствіи котораго, въ средѣ бензола или бензина, основанъ мой методъ полученія магній-органическихъ соединеній.
4. Взаимодѣйствіе между галогенными органическими соединеніями и магниемъ, вопреки мнѣнію Blaise'a, можетъ идти и въ совершенно индифферентныхъ растворителяхъ, каковы, напр., углеводороды жирнаго, ароматическаго, полиметиленоваго и терпенаго ряда, но не иначе, какъ при сильномъ нагреваніи или каталитическомъ воздѣйствіи простыхъ эфировъ и третичныхъ аминовъ.

5. Въ то время, какъ методъ Grignard'a ведетъ къ полученію эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединений, переходъ отъ которыхъ, судя по опытамъ Grignard'a и Blaise'a, къ лежащимъ въ основѣ ихъ свободнымъ магній-органическимъ соединениямъ, безъ разрушенія этихъ послѣднихъ, совершенно невозможенъ, описанный мною методъ даетъ въ результатѣ непосредственно индивидуальныя магній-органическія соединенія, вслѣдствіе чего методъ Grignard'a можетъ быть названъ «методомъ полученія эфиратовъ магній-органическихъ соединений», мой методъ—«методомъ полученія индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений».
6. Полученныя открытымъ нами методомъ новыя индивидуальныя магній-органическія соединенія, въ видѣ бѣлыхъ волюминозныхъ массъ, во всѣхъ своихъ основныхъ химическихъ свойствахъ совершенно напоминаютъ ихъ эфирные комплексы, но при извѣстныхъ условіяхъ обнаруживаютъ и нѣкоторыя характерныя для нихъ особенности.
7. При дѣйствіи простого эфира индивидуальныя магній-органическія соединенія превращаются въ оксоніевые комплексы, являющіеся тождественные съ Grignard'овскими эфиратами, чѣмъ и устанавливается генетическая связь индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений съ послѣдними.
8. При образованіи Grignard-Baeyer'овскихъ оксоніевыхъ комплексовъ выдѣляется довольно большое количество тепла, что если и не даетъ еще полнаго объясненія невозможности элиминированія эфира изъ Grignard'овскихъ эфиратовъ, то въ значительной степени освѣщаетъ причину неудачи попытокъ Grignard'a и Blaise'a перейти отъ этихъ эфиратовъ къ лежащимъ въ основѣ ихъ свободнымъ магній-органическимъ соединеніямъ.
9. Произведенные нами опыты доказываютъ, что реакція Grignard'a—сложная и состоитъ изъ двухъ реакцій: во-первыхъ—изъ реакціи образованія магній-галоид-алкиловъ и во-вторыхъ—изъ реакціи превращенія этихъ соединеній въ эфираты.

10. Путемъ осторожнаго дѣйствія точно одной молекулы простого эфира на молекулу индивидуальнаго магній-органическаго соединенія можно синтезировать уже при обыкновенныхъ условіяхъ тѣ моно-эфирные комплексы, которые были изолированы Grignard'омъ и Blaise'омъ изъ эфирныхъ растворовъ при помощи высокой температуры и сильнаго вакуума.
11. Наши аналитическія и термохимическія изслѣдованія показываютъ, что эфирные комплексы магній-органическихъ соединеній, получаемые въ избыткѣ эфира по методу Grignard'a, суть ді-эфиры, а не моно-эфиры, какъ это принималось до нашихъ изслѣдованій.
12. Вліяніе радикаловъ на характеръ дополнительныхъ атомностей кислорода таково, что термическіе эффекты присоединенія простыхъ эфировъ къ индивидуальнымъ магній-органическимъ соединеніямъ, съ увеличеніемъ массы радикаловъ въ жирномъ ряду, постепенно уменьшаются, съ переходомъ-же къ ароматическимъ радикаламъ рѣзко падаютъ почти до нуля.
13. Въ зависимости отъ исходныхъ соединеній оксоніевые магній-органическіе комплексы могутъ быть получены въ изомерныхъ формахъ.
14. Определеніе термическихъ эффектовъ образованія аминныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединеній показываетъ, что вліяніе радикаловъ на дополнительные атомности азота таково же, какъ и на дополнительные атомности кислорода въ эфирныхъ комплексахъ; такимъ образомъ, въ измѣненіяхъ термическихъ эффектовъ между соединеніями этихъ элементовъ двухъ сосѣднихъ группъ Менделѣевской системы наблюдается полнѣйшій параллелизмъ.
15. Магній - органическія соединенія даютъ также комплексы, при выдѣленіи большого количества тепла, съ органическими окисями, пиридиномъ и хинолиномъ, съ амидами и имидами кислотъ и съ уретанами.
16. Взаимныя превращенія между магній-оксоніевыми и магній-аммоніевыми комплексами обуславливается не столько тѣмъ, что въ составъ однихъ входитъ кислородъ, а въ составъ

других—азотъ, сколько заключающимися въ нихъ радикалами, при чемъ во всѣхъ изученныхъ нами случаяхъ процессъ идетъ почти нацѣло въ сторону образованія того комплекса, теплота образованія котораго изъ компонентовъ—наибольшая.

17. Сравнительно-термохимическое изслѣдованіе реакціи разложенія водой эфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединений, полученныхъ съ одной стороны по методу Grignard'a, съ другой стороны—по нашему методу, подтверждаетъ полное тождество этихъ соединений между собою.
18. Путемъ изученія съ термической точки зрѣнія реакціи разложенія водой индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений оказалось возможнымъ опредѣлить теплоты ихъ образованія изъ элементовъ.
19. Это послѣднее опредѣленіе, вмѣстѣ съ опредѣленіями теплотъ образованія эфирныхъ комплексовъ бромистаго и іодистаго магнія и теплотъ образованія изъ элементовъ органическихъ іодуровъ, дало возможность подойти къ рѣшенію вопроса и о тепловомъ эффектѣ Grignard'овской реакціи.
20. Теплота образованія изъ элементовъ іодистаго магнія, по нашимъ опредѣленіямъ, оказалась весьма близкой къ величинѣ, найденной Н. Н. Бекетовымъ, хотя она опредѣлена нами совершенно инымъ путемъ.
21. Теплоты образованія органическихъ іодуровъ оказалось возможнымъ опредѣлить на основаніи изученія съ термохимической стороны реакціи Bodgoux, т.-е. реакціи дѣйствія іода на магній-органическія соединения.
22. Теплота образованія іодистаго этила, по нашимъ опредѣленіямъ, оказалась гораздо болѣе близкой къ цифрѣ M. Berthelot, чѣмъ къ цифрѣ J. Thompse'n'a; теплоты образованія другихъ іодуровъ нами опредѣлены впервые.
23. Количество энергіи, выдѣляющейся въ видѣ тепла при образованіи индивидуальныхъ магній-органическихъ соединений, а въ частности—термическій эффектъ реакціи Grig-

п a r d'a оказался весьма высокимъ, почти приближающимся къ термическому эффекту взрыва гремучаго газа.

24. Оксоніевыя и аммоніевыя формулы, предложенныя А. v.-Ваеуер'омъ и Villiger'омъ для моноэфирныхъ комплексовъ и нами—для діэфирныхъ, аминныхъ и аминноэфирныхъ комплексовъ магній-органическихъ соединеній, базирующія на признаніи четырехатомнаго кислорода, пятиатомнаго азота и трех- и пяти-атомныхъ галоидовъ, при современномъ состояніи нашихъ знаній о конституціи химическихъ соединеній, являются формулами, заслуживающими, по нашему мнѣнію, наибольшаго вниманія.
-

Schlussfolgerung.

THESEN.

1. Zwischen den sauerstoff- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen wird bei chemischen Reaktionen eine vollkommene Analogie beobachtet, welche in dem Verhalten der einen und der anderen Körpergruppe gegenüber den magnesiumorganischen Verbindungen mit besonderer Augenscheinlichkeit hervortritt.
2. Die auf dieser Analogie begründete Schlussfolgerung bezüglich der Möglichkeit des Ersatzes des Aethers als Lösungsmittels durch tertiäre Amine bei der Darstellung der magnesiumorganischen Verbindungen wurde durch den Versuch bestätigt, welcher erwiesen hat, dass tertiäre Amine tatsächlich als Aether funktionieren können.
3. Die Darstellungsreaktion der gemischten magnesiumorganischen Verbindungen in ätherischer Lösung, d. i.—die Grignard'sche Reaktion—ist eine typisch katalytische, bei der die Rolle des Katalysators der Aether spielt; dieselbe Rolle kann aber auch ein tertiäres Amin, z. B. Dimethylanilin, übernehmen, auf dessen katalytischer Wirkung meine Darstellungsmethode der magnesiumorganischen Verbindungen in Benzol- oder Benzinlösung begründet ist.
4. Die Reaktion zwischen halogensubstituierten organischen Verbindungen und Magnesium kann, der Meinung von Blaise zuwider, auch in vollkommen indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. aliphatischen, aromatischen, Polymethylen- und Terpenkohlenwasserstoffen, stattfinden, jedoch nicht an-

ders, als bei starkem Erhitzen oder unter der katalytischen Einwirkung der Aether und tertiären Amine.

5. Während die Grignard'sche Methode zur Herstellung der ätherischen Komplexe der magnesiumorganischen Verbindungen führt, aus welchen es, nach den Versuchen von Grignard und Blaise, auf keinerlei Weise möglich ist, die ihnen zu Grunde liegenden freien magnesiumorganischen Verbindungen, ohne den Zerfall dieser letzteren hervorzurufen, darzustellen, liefert die von mir beschriebene Methode unmittelbar die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen, weshalb die Grignard'sche Methode <die Darstellungsmethode der Aetherate der magnesiumorganischen Verbindungen>, dagegen meine Methode—<die Darstellungsmethode der individuellen magnesiumorganischen Verbindungen> genannt werden kann.
6. Die mittelst der von uns entdeckten Methode als weisse voluminöse Massen erhaltenen neuen individuellen magnesiumorganischen Verbindungen erinnern in allen ihren chemischen Haupteigenschaften vollkommen an ihre ätherischen Komplexe, bieten aber unter gewissen Umständen auch noch einige sie kennzeichnende Eigenthümlichkeiten dar.
7. Bei der Einwirkung der Aether verwandeln sich die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen in Oxoniumkomplexe, die mit den Grignard'schen Aetheraten vollkommen identisch sind, wodurch eben der genetische Zusammenhang der individuellen magnesiumorganischen Verbindungen mit diesen letzteren festgestellt wird.
8. Bei der Bildung der Grignard-Baeyer'schen Oxoniumkomplexe scheidet sich ziemlich viel Wärme aus; obschon dies noch nicht vollkommen die Unmöglichkeit erklärt, aus den Grignard'schen Aetheraten den Aether zu eliminieren, so bringt dies doch ziemlich helles Licht in die Frage über die Ursachen des Misserfolges bei den Versuchen von Grignard und Blaise, von diesen Aetheraten zu den ihnen zu Grunde liegenden freien magnesiumorganischen Verbindungen zu gelangen.

9. Die von uns ausgeführten Versuche beweisen, dass die Grignard'sche Reaktion—eine zusammengesetzte ist und aus zwei Reaktionen besteht; erstens—aus der Reaktion der Bildung von Magnesiumhalogenalkylen und zweitens—aus der Reaktion der Umwandlung dieser Verbindungen in Aetherate.
10. Durch vorsichtige Einwirkung genau eines Moleküls des Aethers auf ein Molekül individueller magnesiumorganischer Verbindungen ist es möglich, bereits unter gewöhnlichen Bedingungen jene monoätherischen Komplexe zu synthetisieren, welche von Grignard und Blaise aus den ätherischen Lösungen mittels hoher Temperatur und starken Vacuums isoliert worden sind.
11. Unsere analytischen und thermochemischen Untersuchungen zeigen, dass die ätherischen Komplexe der magnesiumorganischen Verbindungen, die nach der Grignard'schen Methode bei Aetherüberschuss entstehen, Diätherate, nicht aber Monoätherate, wie dies bis vor unseren Untersuchungen angenommen wurde, vorstellen.
12. Der Einfluss der Radikale auf den Charakter der Supplementvalenzen des Sauerstoffs findet Ausdruck darin, dass die Wärmetönungen bei der Verbindung der Aether mit individuellen magnesiumorganischen Verbindungen mit dem Steigen des Radikalgewichtes in der Fettreihe eine allmähliche Verminderung erleiden und mit dem Uebergange zu aromatischen Radikalen plötzlich beinahe bis auf Null fallen.
13. Je nach den Ausgangsverbindungen können die magnesiumorganischen Oxoniumkomplexe in verschiedenen isomeren Formen erhalten werden.
14. Die Ermittlung der Bildungswärmen von Aminkomplexen der magnesiumorganischen Verbindungen zeigt, dass der Einfluss der Radikale auf die Supplementvalenzen des Stickstoffs derselbe, wie bei den ätherischen Komplexen auf die Supplementvalenzen des Sauerstoffs ist; auf solche Weise wird zwischen den Verbindungen dieser Elemente der zwei Nachbargruppen des Mendelejff'schen Systems ein vollständiger Parallelismus in den Veränderungen der Wärmetönungen beobachtet.

15. Die magnesiumorganischen Verbindungen liefern unter Ausscheidung einer grossen Wärmemenge Komplexe ebenfalls mit organischen Oxyden, mit Pyridin und Chinolin, mit Säureamiden und -imiden und mit Urethanen.
16. Die gegenseitigen Umwandlungen der Magnesiumoxonium- und Magnesiumammoniumverbindungen werden weniger dadurch bedingt, dass die einen Sauerstoff, die anderen dagegen Stickstoff enthalten, als durch die darin befindlichen Radikale; dabei verläuft der Prozess in sämtlichen von uns studierten Fällen fast vollständig in der Richtung der Bildung desjenigen Komplexes, dessen Bildungswärme aus den Komponenten die grösste ist.
17. Die komparativ-thermochemische Untersuchung der Zersetzung mittelst Wasser von Aetherkomplexen der magnesiumorganischen Verbindungen, die einerseits nach der Grignard'schen, andererseits—nach unserer Methode erhalten wurden, bestätigt die vollkommene Identität dieser Verbindungen unter einander.
18. Infolge des Studiums von thermochemischer Seite der Reaktion der Zersetzung mit Wasser von individuellen magnesiumorganischen Verbindungen erschien die Möglichkeit, deren Bildungswärmen aus den Elementen zu bestimmen.
19. Letztere Bestimmung zusammen mit den Bestimmungen der Bildungswärmen von Aetherkomplexen des Brom- und Jodmagnesiums und der Bildungswärmen der organischen Jodide aus den Elementen hat es möglich gemacht, auch der Auflösung der Frage über die Wärmetönung der Grignard'schen Reaktion näher zu kommen.
20. Die Bildungswärme des Magnesiumjodids aus den Elementen ist durch unsere Bestimmungen sehr nahe der von N. N. Beketoff erhaltenen Grösse festgestellt worden, obschon sie von uns auf ganz anderem Wege ermittelt worden ist.
21. Die Bildungswärmen der organischen Jodide erschien es möglich auf Grund des thermochemischen Studiums der Reaktion von Bodroux, d. h. der Einwirkung von Jod auf magnesiumorganische Verbindungen, zu ermitteln.

22. Die von uns gefundene Bildungswärme des Aethyljodids stimmt viel genauer mit der von M. B e r t h e l o t angegebenen Zahl, als mit derjenigen von J. T h o m s e n, überein; die Bildungswärmen der übrigen Jodide sind von uns zum ersten Mal ermittelt worden.
 23. Die Energiemenge, die sich bei der Bildung der individuellen magnesiumorganischen Verbindungen als Wärme ausscheidet, im speciellen Falle—die Wärmetönung der G r i g n a r d'schen Reaktion erwies sich als sehr bedeutend, sich etwa der Wärmetönung der Explosion des Knallgases annähernd.
 24. Die Oxonium- und Ammoniumformeln, die A. v.-B a e y e r und V i l l i g e r für die monoätherischen Komplexe und wir—für die diätherischen, Amin- und aminoätherischen Komplexe der magnesiumorganischen Verbindungen vorgeschlagen haben und denen die Annerkennung des vierwerthigen Sauerstoffs, des fünfwerthigen Stickstoffs und der drei- und fünfwerthigen Halogene zu Grunde liegt, erscheinen bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse über die Konstitution der chemischen Verbindungen als diejenigen Formeln, welche nach unserer Meinung die meiste Aufmerksamkeit verdienen.
-

ПРИЛОЖЕНИЕ.

СПИСОКЪ РАБОТЪ,

въ которыхъ цитируются тѣ изъ изслѣдованій автора даннаго труда, которыя были опубликованы въ „Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ.“, въ „Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.“ и въ „Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences“.

1904 г.

1. F. Sachs и L. Sachs. (I Chem. Institut d. Universität Berlin).
„Das Verhalten tertiärer Amine gegen magnesium-organische Verbindungen“.
„Berichte d. Deutsch. Chem. Gesell.“ 37, 3088.

1905 г.

2. A. Klages. (Organ.-Chem. Lab. d. Universität Heidelberg).
„Organische Synthesen mit Hilfe der Grignardschen Reaction“.
„Chemiker Zeitung“ 29, 19.
3. C. E. Waters.
„The Grignard Reaction“.
„American Chemical Journal“ 33, 304.
4. J. Schmidt. (Technische Hochschule zu Stuttgart).
„Die Organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen“. Sonderausgabe aus der „Sammlung chemischer und chemisch technischer Vorträge“, herausgegeben v. Prof. D. F. B. Ahrens, Band X.
5. E. Beckmann. (Lab. f. angewandte Chemie d. Universität Leipzig).
„Einige Anwendungen von metallischem Calcium“.
„Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.“ 38, 904.
6. J. Houben. (I Chem. Institut d. Universität Berlin).
„Ueber die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf

Amine, Ammonium -, Amin - und Hydrazin-Salze und über eine neue Darstellungsweise von Kohlenwasserstoffen“.

„Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.“ **38**, 3017.

7. F. Ahrens и A. Stapler. (Landw.-technische Institut d. Universität Breslau).

„Die Grignard'sche Reaction bei Dihalogeniden“.

„Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.“ **38**, 3259.

8. P. Pfeiffer. (Chem. Lab. d. Universität Zürich).

„Chemie der metallorganischen Verbindungen“.

„Chemische Zeitschrift“ **4**, 315, 339 и 363.

9. O. Spengler.

„Über die Grignardsche Reaction“.

„Naturwissensch. Rundschau“. 1905 г., 185.

10. Комиссія Отд. Химіи Имп. Общ. Люб. Ест., Антр. и Этн. по присудж. преміи им. В. П. Мошнина, состоявшая изъ проф. Н. А. Демьянова, А. П. Сабанъева, И. В. Егорова, В. С. Гудевича и Л. А. Чугаева. (Москва).

Отзывъ о сочиненіи „Экспериментально-теоретическія изслѣдованія въ области Mg-органическихъ соединений“ В. В. Челлищева.

„Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ.“ **38**, 13.

11. Комиссія Отд. Химіи Русск. Физ.-Хим. Общ. по предлож. канд. на малую премію им. А. М. Бутлерова, состоявшая изъ проф. А. А. Яковкина, Н. С. Курнакова, А. Е. Фаворскаго, Д. П. Коновалова и В. Е. Тищенко. (С.-Петербургъ).

„Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ.“ **37**, 1278.

1906 г.

12. E. E. Blaise. (Institut chimique de Nancy).

„Remarques au sujet de deux memoires de MM. F. B. Ahrens et A. Stapler“.

„Bulletin de la Soc. Chim. de Paris“ [3] **35**, 90.

13. A. Hesse. (Lab. d. Hofmann-Hauses, Berlin).

„Ueber Pinen-chlorhydrat und Camphen-chlorhydrat“.

„Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.“ **39**, 1127.

14. J. Bishop Tingle. (Johns Hopkins University, Baltimore, Moryland).

„Grignard's Reaction“.

„American Chemical Journal“ **35**, 94.

15. Л. А. Чугаевъ. (Импер. Москов. Технич. Училище).
„Исследование въ области комплексныхъ соединений“.
Докторск. диссерт., М. 1906 г., стр. 140.
16. A. Reychler.
„De l'influence retardatrice ou paralysante exercée par le chloroforme (et par quelques autres substances) sur les réactions qui donnent naissance aux combinaisons organo-magnésiennes“.
„Bull. de la Soc. Chim. de Paris“ [3] 35, 803.
17. Комиссія Французск. Академіи Наукъ по присужд. преміи им. Jecker'a, состоявшая изъ Troost'a, Gautier, Ditte'a, Lemoine'a, Haller'a, Schloesing'a, Berthelot, Maquenne'a и Moissan'a (Paris).
„Rapport sur les travaux de M. Grignard“.
„Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences“ 143, 1023.

1907 г.

18. Ф. Церевитиновъ. (Импер. Москов. Технич. Училище).
„Quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen“.
„Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.“ 40, 2023.
19. J. B. Tingle и E. E. Gorsline. (Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland).
„Influence of Solvents in the Claisen Condensation; Catalytic Action of Ether and of Tertiary Bases in this Reaction and also in the Formation of the Grignard Reagent“.
„American Chemical Journal“ 37, 483.
20. Б. Н. Меншуткинъ. (С.-Петербург. Политехнич. Институтъ).
„Объ эфиратахъ и другихъ молекулярныхъ соединеніяхъ бромистаго и іодистаго магнія“.
Магистерск. диссерт. СПб. 1907 г., стр. 223.
21. V. Grignard. (Lab. chim. de l'Univers. de Lyon).
„Sur la constitution des combinaisons amino- et éthéro-organomagnésiennes“.
„Bull. de la Soc. Chim. de France“ [4] 1, 255.
22. B. Oddo. (Istituto di Chimica Generale, della R. Università, Pavia).
„Nuovo metodo d'introduzione dei radicali alchilici o arilici nelle basi piridiche e chinoliche e sulla costituzione dei composti organo-magnesiaci misti“.

„Atti R. Acad. dei Lincei, Roma“ [5] 16, I, 538.
„Gazzetta Chimica Italiana“ 37, I, 568.

23. A. Mc Kenzie.

„The Applications of Grignard's Reaction“.

Отд. оттискъ, 1907 г., стр. 23—26.

24. E. E. Blaise. (Institut chimique de Nancy).

„Sur la constitution des dérivés organomagnésiens“.

„Bull. de la Soc. chim. de France“ [4] 1, 610.

25. E. P. Köhler. (Bryn Mawr College).

„Reaction between unsaturated compounds and organic magnesium compounds“.

„American Chemical Journal“ 38, 521.

26. V. Meyer и P. Jacobson. (Berlin).

„Die Verbindungen der Alkylreste mit den Metallen der Magnesiumgruppe“.

„Lehrbuch der Organischen Chemie“ 2-e aufl., I, 1, 458.

1908 г.

(Первая половина).

27. J. F. Spencer и E. M. Stokes. (Chemical Laboratory Bedford College).

„The Direct Interaction of Aryl Halides and Magnesium“.

„Journal of the Chem. Soc., London“ 93, 68.

28. I. Цельтнеръ. (Орган. Лаб. Университета Св. Владиміра, Киевъ).

„Къ вопросу о синтезъ помощью металлоорганическихъ соединений“.

„Журн. Русск. Физ.-Хим. Общ.“ 40, 383.

29. A. H. Реформатскій. (Импер. Москов. Унив. и Высш. Жен. Кур. въ Москвѣ).

„Одноатомные непредѣльные спирты жирнаго ряда. Синтезъ спиртовъ ряда $C_nH_{2n-5}OH$ “.

Магистерск. диссерт. 1908 г., стр. 326—333, 349 и 408.

30. J. Schmidt. (Königl. Technische Hochschule zu Stuttgart).

„Herstellung der Organomagnesiumhaloide nach Grignard, Tschelinzeff u. a.“

„Syntetisch - organische Chemie der Neuzeit“ 1908 г. гл. I, стр. 7.

О П Е Ч А Т К И.

<i>Стр.</i>	<i>Строка:</i>	<i>Напечатано:</i>	<i>Слѣдуетъ:</i>
19	14 св.	2 Mg и 2 MgJ ₂	Mg и MgJ ₂
22	1 сл.	Mg(OH) ₂	Mg (OH) ₂
37	3 сл.	R. $\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$	H. $\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$
45	1 св.	H. $\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$	R. $\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$
46 и 47	6 сл. и 5 св.	2 R'H	R'R'
50	9 сл.	а м и д и	а м и д и н и
58	14 сл.	78°	78°/о
78	14 св.	сл.	ссл.
97	5 сл.	д.	Д.
226	11 сл.	комп ексаиъ	комплексамъ
