

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р



РЕДКОЛЛЕГИЯ СЕРИИ «НАУЧНО-БИОГРАФИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА»  
И ИСТОРИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ  
ИНСТИТУТА ИСТОРИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ АН СССР  
ПО РАЗРАБОТКЕ НАУЧНЫХ БИОГРАФИЙ ДЕЯТЕЛЕЙ  
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ:

*Л. Я. Бляхер, А. Т. Григорьян, Б. М. Кедров,  
Б. Г. Кузнецов, В. И. Кузнецов, А. И. Купцов,  
Б. В. Левшин, С. Р. Микулинский, Д. В. Ознобишин,  
З. К. Соколовская (ученый секретарь), В. Н. Сокольский,  
Ю. И. Соловьев, А. С. Федоров (зам. председателя),  
И. А. Федосеев, Н. А. Фигуровский (зам. председателя),  
А. А. Чеканов, С. В. Шухардин, А. П. Юшкевич,  
А. Л. Яншин (председатель), М. Г. Ярошевский*

**П. И. Старосельский, Е. П. Никулина**

**Егор Егорович  
ВАГНЕР**

**1849—1903**



---

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»**

**МОСКВА**

**1977**

В книге освещается научное творчество крупнейшего русского ученого-химика прошлого века, выдающегося представителя знаменитой казанской школы химиков-органиков. Его работы по окислению непредельных органических соединений на основе созданного им метода («окисление по Вагнеру») стали классическими и получили признание в России и за рубежом. Ученому удалось расшифровать сложное строение многих представителей класса терпенов, навести, по выражению академика А. Е. Арбузова, порядок там, где долгое время царил полный хаос. Не менее эффективной была деятельность Вагнера как педагога и организатора научно-исследовательских химических центров.

Ответственный редактор  
доктор химических наук  
Н. А. ФИГУРОВСКИЙ



Егор Егорович Вагнер принадлежит к плеяде наиболее выдающихся русских химиков XIX в. Являясь питомцем знаменитой казанской химической школы, он в своих многочисленных исследованиях шел по бутлеровскому пути и обогатил органическую химию открытиями первостепенного значения, пролил свет на многое, остававшееся «за-секреченным» природой.

Имя Вагнера не сходит со страниц учебников, как отечественных, так и зарубежных. Разработанный им метод окисления неопределенных органических соединений («окисление по Вагнеру») позволил ему установить строения разнообразных веществ, вплоть до таких сложных и загадочных в то время, как терпены.

Исследования Е. Е. Вагнера получили мировое признание. Об этом свидетельствует, в частности, следующее высказывание президента Английского химического общества У. П. Уинни: «Если мы, оценивая по заслугам музыкальную школу, связанную с именами Балакирева, Бородина, Римского-Корсакова, Чайковского, или писателей Тургенева, Достоевского, Льва Толстого и их современников, считаем, что без них свет был бы неизмеримо беднее, то не будет преувеличением утверждать, что рост химии не в меньшей степени был бы задержан, если бы работы Менделеева, Бутлерова, Вагнера и их преемников были изъяты по каким-либо причинам из общей сокровищницы знаний» (речь «О значении работ русских химиков для мировой химии», произнесенная на годовом собрании Общества 27 марта 1924 г. Л., Науч. хим.-техн. изд-во, 1924, стр. 7—8).

В предлагаемой вниманию читателей книге авторы пытались с достаточной полнотой осветить многогранное научное творчество Вагнера, показать сложный процесс утверждения новых представлений в науке. При описании жизненного пути ученого были использованы многочисленные архивные материалы, полученные из Центрального государственного архива Татарской АССР, Ленинградского государственного исторического архива (ЛГИА), Центрального государственного архива СССР (ЦГИА), Государственного архива в Варшаве (Польская Народная Республика). Сотрудникам этих архивов авторы приносят глубокую благодарность.

Главы I—V, VII и «Эпилог» написаны П. И. Старосельским, глава VI — Е. П. Никулиной.

## Глава первая

---

### Начало жизненного пути

#### Детство и юность

Шли первые годы девятнадцатого столетия. Молодой фармацевт Август Вагнер, живший в Восточной Пруссии, в один прекрасный день совершенно неожиданно для своих родных решил отправиться в поисках счастья в далекую Россию. Сколько ни уговаривал его отец — почтенный пастор — отказаться от этого рискованного шага, упрямый Август настоял на своем.

Переселившись в Россию, Вагнер обосновался в Казани, где и открыл собственную аптеку. Он довольно скоро акклиматизировался в новой стране и овладел русским языком. Дела его пошли хорошо. Этому способствовала не только высокая квалификация фармацевта, но и обаяние его личности. Не прошло и нескольких лет, как владелец аптеки стал состоятельным человеком. Он женился на местной девушке из немецкой семьи. Брак был счастливым, но, увы, непродолжительным — Август Вагнер скоропостижно скончался в расцвете сил, оставив жене сына Егора и дочь Марию.

Вдова вторично вышла замуж за аптекаря Бахмана — человека исключительной душевной щедрости. Он тепло и сердечно относился к осиротевшим детям и старался заменить им родного отца. Когда мальчик подрос, его отдали в гимназию. Учился он прилежно и радовал родных своими успехами. Высшее образование юноша получил в Казанском университете, избрав своей специальностью юридические науки.

Всю жизнь Егор Августович Вагнер состоял на государственной службе — сначала работал в удельном, а затем в акцизном ведомстве. По служебным делам ему постоянно приходилось разъезжать по всей стране. Оседлый образ

жизни он стал вести только тогда, когда ему предложили постоянную работу в Казани. Егор Августович, как и его отец, обладал даром привлекать к себе людей. Его всегда окружала атмосфера доброжелательства и искренней симпатии. Умный добрый, обаятельный — таким он остался в воспоминаниях его друзей и знакомых. Вскоре после окончания университета Егор Августович женился на Александре Михайловне Львовой — дочери директора Казанской гимназии. Среди родственников ее семьи был известный в то время драматург Львов. Мать и отчим Егора Августовича были довольны его выбором, их покорила особенная душевная теплота невестки. Александра Михайловна увлекалась музыкой и театральным искусством. Обладая приятным голосом, она пела на семейных праздниках, охотно участвовала в домашних спектаклях.

Вскоре после замужества Александра Михайловна стала хворать. Ей пришлось поэтому покинуть мужа, работавшего в то время в Самарской губернии, и возвратиться в Казань. Здесь, 17 ноября 1849 г., у Александры Михайловны родился сын — будущий ученый, названный по имени отца — Егором. Не прошло и года после рождения мальчика, как мать его скончалась — ее сразила чахотка, погубившая многих членов семьи Львовых. Перед смертью Александра Михайловна высказывала беспокойство за судьбу своего ребенка, но свекровь, у которой она жила после возвращения в Казань, дала ей клятвенное обещание заботиться о мальчике и воспитывать его в своем доме, пока отец находится в разъездах. И слово свое она сдержала.

Старики Бахманы души не чаяли в своем внуке, хотя живой, веселый, бойкий мальчуган доставлял им много забот. От матери Егорушка, как называли его в доме, унаследовал артистические наклонности — выразительно читал стихотворения знаменитых поэтов, в особенности Пушкина и Лермонтова, восхищая родных и знакомых.

Закончив кочевую жизнь и вернувшись на постоянное жительство в Казань, Егор Августович вторично женился. И теперь он решил, что настало время взять сына к себе, но старики Бахманы упросили его оставить мальчика у них, да и Егорушка, мало знавший отца, предпочитал остаться у тех, кто его воспитывал и к кому он был горячо привязан. Егор Августович — человек рассудитель-

ный — понял, как болезненно будет переживать мальчик перемену привычной обстановки, и согласился, чтобы сын и дальше жил в семье Бахманов, но часто навещался к нему и щедро одарял подарками.

Шли годы... Скончался старик Бахман, и его вдове становилось не под силу дальнейшее воспитание внука, темпераментный характер которого со временем проявлялся все явственнее. На семейном совете решили отправить Егора в частный пансион, находившийся вблизи города Вендена в Лифляндской губернии (теперь Латвийская ССР). Этот пансион славился отличной постановкой учебной работы. Разработанные на основе многолетнего опыта методы преподавания давали хорошие плоды — ученики приобретали прочные, глубокие знания.

Пансион представлял собой закрытое учебное заведение со строго регламентированным режимом и жесткой дисциплиной. Его питомцы находились под постоянным наблюдением опытных воспитателей. Малейшая попытка нарушить установленные правила решительно пресекалась. Для Егора Вагнера, привыкшего к неограниченной свободе и полной самостоятельности, переход к жизни в новых условиях протекал довольно болезненно. На первых порах возникали нередко конфликты. Однако в пансионе сумели с течением времени образумить своенравного мальчика, который, хотя и не без внутреннего сопротивления, стал как-то приспосабливаться к установленным порядкам. Учился он весьма прилежно, учителя лестно отзывались о нем, высоко ценили его трудолюбие и способности. Егор Вагнер постоянно отмечался как один из лучших учеников пансиона. И все же он так и не смог до конца свыкнуться с режимом закрытого учебного заведения. За год до окончания курса обучения юноша принял «героическое» решение бежать из пансиона и возвратиться в Казань к отцу (бабушка к тому времени скончалась).

Ранней зимой 1865 г. Егор, которому только что исполнилось шестнадцать лет, отправился в далекое путешествие. Его «капитал» был настолько мизерным, что его едва хватило, чтобы кое-как добраться до Нижнего Новгорода. Казань еще далеко, а в кармане ни гроша. Как быть? Пришлось продолжать путешествие пешком с обозом, который двигался вдоль волжских берегов, благо попутчики обещали подкармливать его в пути. Под «конвоем» обозников, рассчитывавших на получение вознаграждения за за-

боту о беглеце, Егор неожиданно появился на пороге родительского дома. Отец встретил сына, явившегося как снег на голову, без единого слова укоризны. Он только сказал, то ли шутливо, то ли иронически: «Ну, брат, ты совершенный Ломоносов, только наоборот: тот бежал с обозом к учению, а ты — от учения» [1, стр. 5].

Вскоре из пансиона пришло письмо, которое вполне успокоило отца. В нем сообщалось, что хотя Егор Вагнер и отличался «чрезмерной живостью», он вместе с тем проявил себя как весьма трудолюбивый и способный ученик, и можно не сомневаться, что «из него выйдет толк».

Егор Егорович Вагнер всю жизнь с теплотой и благодарностью вспоминал пансион, своих учителей и воспитателей. Именно там, в пансионе, ему привили такие ценные качества, как усидчивость и целеустремленность. В нем глубоко укоренилось сознание ответственности за всякое порученное дело. Наконец, он был благодарен пансиону еще и за то, что в совершенстве овладел немецким языком, на котором ему часто приходилось впоследствии писать свои научные работы.

## Студенческие годы

Возвратившись под отчий кров, Егор стал усиленно готовиться к поступлению в Казанский университет. Через два года, в июне 1867 г., он подвергся «испытанию в знании предметов полного гимназического курса в педагогическом совете 2-ой Казанской гимназии и в присутствии депутатов от Казанского университета» [2].

Испытания проводились по следующим предметам: математика, физика, история, география, русская словесность, латинский, французский и немецкий языки. Выдержав успешно испытания, юноша решил поступить на юридический факультет. При выборе будущей специальности известную роль сыграло влияние отца, получившего, как уже упоминалось, юридическое образование. Однако Егор и сам интересовался юриспруденцией. В 60-х годах в России была проведена реформа судопроизводства, и поэтому карьера юриста представлялась ему весьма привлекательной.

Занятия на юридическом факультете оставляли студенту Вагнеру достаточно свободного времени, которое Егор

посвящал театру. Он завел знакомства в артистическом мире, не пропускал ни одной премьеры и высказывал настолько интересные суждения об игре исполнителей главных ролей, что местные знаменитости стали к нему прислушиваться.

Казанская учащаяся молодежь издавна отличалась любовью к театру. Известный писатель С. Т. Аксаков, учившийся в Казанском университете в начале прошлого века, вспоминал, что некоторые профессора, читавшие лекции в вечерние часы, старались пораньше их кончить, чтобы студенты успели попасть в театр [3, стр. 71].

Еще с первых лет прошлого столетия у студентов Казанского университета стало традицией устраивать любительские спектакли. Увлечение театральным искусством передавалось от одного поколения казанских студентов другому на протяжении десятилетий. И в то время, когда учился Вагнер в Казанском университете, часто устраивались любительские представления, в которых он играл самые различные роли, проявляя несомненное актерское дарование. Когда друзья спрашивали Егора, что он чувствует на сцене, он вместо ответа читал следующие аксаковские строки: «Много есть неизъяснимо обаятельного в возбуждении общего восторга! Двигать толпой зрителей, овладеть их чувствами и заставить их слиться в одно чувство с выражаемым тобой, жить в это время одной жизнью с тобой — такое духовное наслаждение, которым долго остается полна душа, которое никогда не забывается!» [3, стр. 110—111]. Егор, улыбаясь, неизменно добавлял: «Лучше не скажешь».

Став знаменитым ученым, Егор Егорович любил в кругу учеников вспоминать о далеких годах студенческой жизни, показывал бережно хранившиеся печатные театральные афиши спектаклей, в которых он участвовал.

Когда Вагнер был на третьем курсе, в его жизни произошло событие, круто изменившее его дальнейшую судьбу. Все началось с того, что кто-то из товарищей затащил Егора на лекции, читавшиеся на естественном отделении физико-математического факультета молодыми талантливыми профессорами. Лекции эти произвели на него такое сильное впечатление, что он стал часто их посещать, охладев к юридическим наукам. Дело кончилось тем, что Егор, решив покинуть юридический факультет, обратился к ректору университета со следующим прошением: «Желая

перейти на разряд естественных наук физико-математического факультета, честь имею покорнейше просить Ваше превосходительство сделать распоряжение о зачислении меня в число студентов естественного разряда. Казань, 16 августа 1869 года. Студент Казанского университета Егор Егоров Вагнер» [4].

Спустя три дня, 19 августа, ректор Казанского университета уведомил «юридический факультет, что студент 3-го курса юридического факультета и разряда Егор Егоров Вагнер, согласно его прошению, на основании §§ 11 и 12 правил для студентов Казанского университета мною переведен в 1-й курс разряда естественных наук физико-математического факультета» [5].

С первых же недель занятий на естественном отделении Егора словно подменили. Он совершенно отошел от прежних приятелей, с которыми когда-то тратил много драгоценного времени на всякого рода развлечения. Теперь он весь был поглощен академическими делами — аккуратно посещал лекции, засиживался до позднего вечера в лабораториях, усердно готовился к экзаменам, штудирова не только учебники, но и дополнительную литературу, рекомендуемую профессорами. Единственное, что осталось от старого, — это участие в любительских спектаклях, но случалось такое теперь очень редко.

Уже на первом курсе студент Вагнер из всех дисциплин естественного отделения больше всего заинтересовался химией, и в этом не было ничего удивительного — Казанский университет славился высокой постановкой преподавания химии, казанская химическая научная школа, созданная прославленными учеными Н. Н. Зининым и А. М. Бутлеровым, получила мировое признание.

Лекции по химии Егор слушал у одного из учеников Бутлерова — совсем молодого и очень талантливого профессора Александра Михайловича Зайцева. Под его влиянием юноша окончательно решил посвятить себя химии, которая «приводила его в необыкновенный восторг» и «потрясала до глубины души».

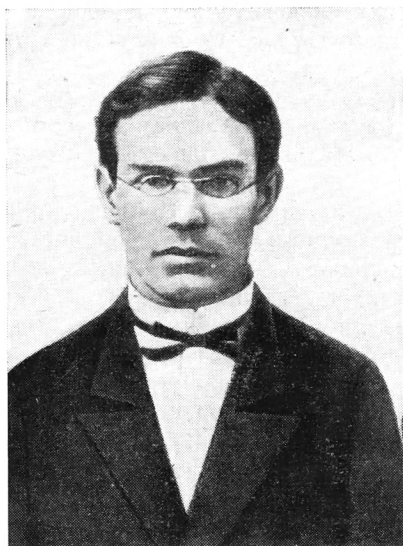
На естественном отделении физико-математического факультета специализация студентов начиналась с третьего курса, после того как сдавались экзамены почти по всем общеобразовательным предметам. Студент Вагнер своевременно сдал все экзамены, что позволило ему, по воспоминаниям А. М. Зайцева, «много времени посвящать лаборатор-



ным занятиям, а следовательно, и весьма обстоятельно и широко познакомиться с методикой органической химии. Сопоставив с такими данными его талантливость, любовь к науке и широко увлекающуюся натуру, делается понятным, насколько он был полезным сотрудником при моих, совместных с ним, синтетических исследованиях» [4, стр. 7].

Обстановка в лаборатории Зайцева ярко обрисована в воспоминаниях одного из его учеников — профессора А. Н. Реформатского: «Лаборатория при А. М. Зайцеве всегда была переполнена. За все время руководства А. М. Зайцева ни одно учебно-вспомогательное учреждение Казанского университета не привлекало такой массы желающих научно специализироваться, как именно его лаборатория. И жила она повышенным темпом. В лаборатории работали ежедневно, и в будни и в праздники, весь учебный год . . . К 9 часам утра — к моменту прихода в лабораторию А. М. Зайцева — обыкновенно все работающие уже на своих местах: опоздать или совсем не явиться в лабораторию считалось чем-то невозможным, и не потому, что за это следовал упрек или недоброжелательный взгляд — нет, ни о чем подобном никто из работавших у Александра Михайловича и не слышал. А просто руководитель своим примером и отношением к делу создал такую атмосферу. Атмосфера эта была удивительная: она представляла чрезвычайно удачное и гармоничное сочетание и полной серьезности, щепетильности и прямо-таки благоговения по отношению к науке, и вместе — душевной простоты и благодушия во взаимных отношениях . . . Всякий работавший в лаборатории наперед знал, что внимательный глаз горячо любимого учителя не покинет его ни на секунду: ведь он тут же работает — рядом. Со всякого рода недоразумениями, со всяким вопросом, часто самого элементарного содержания, каждый работающий обращался непосредственно к Зайцеву, и не существовало при этом стеснения, что учитель отрывается от его серьезной работы. И каждый при этом знал, что встретит со стороны учителя самое внимательное, самое любовное отношение к себе» [6, стр. 867—869].

Студент-медик В. И. Никольский, работавший в лаборатории А. М. Зайцева тогда же, когда и студент-естественник Е. Е. Вагнер, также очень тепло вспоминал об их учителе: «Это был человек, в полном смысле преданный нау-



*А. М. Зайцев (1867 г.)*

ке и своему лабораторному делу, неутомимо и с любовью занимавшийся в своей лаборатории . . . и сумевший привлечь других к своему любимому делу, к своей науке.

И надо было удивляться, с какой энергией и с каким оживлением вел свое дело Александр Михайлович. То видишь его, бывало, работающим у исторического, знаменитого в своем роде, окна лаборатории, у которого произведены капитальнейшие открытия в области химии как самим Александром Михайловичем, так и его учителем Бутлеровым, то сейчас же видишь его у одного, другого практиканта, всегда и везде вовремя и очень кстати подающим различного рода указания. Все это делается им с одинаковой серьезностью, с одинаковым добродушием, что бы ни натворила неопытная молодежь.

Что же побуждало Александра Михайловича, по природе очень скромного человека, так энергично, так упорно заниматься своим делом?.. К тому побуждали его, во-первых, преданность науке и даже любовь к ней, во-вторых, обладание известной и вполне определенной идеей научного характера, давшей ему возможность работать в опреде-

ленном направлении, как и ясное сознание плодотворности тех исследований, которые ведутся им и его учениками в этом направлении, и, в-третьих, сознание исполненного долга по отношению к родине при возможно тщательном и систематическом подготовке своих учеников к столь важной и интересной области, как область химии... Вот эта деловитость и серьезность, эта энергия Александра Михайловича, очевидно, передавалась и его ученикам, настраивала их на известный лад и, надо заметить, всегда ценилась ими должным образом и очень высоко.

При его появлении, бывало, как-то стихал в то время всегда неугомонный, остроумный и живой Егор Егорович Вагнер... Впрочем сам Егор Егорович всегда с чувством глубокой благодарности вспоминал о казанской школе и высказывал, что Александр Михайлович имел очень большое влияние на него не только в специальном отношении, но и в воспитательном смысле... Благотворное влияние личности Александра Михайловича сказывалось и на всех работавших в его лаборатории» [7].

Вот в какой исключительно благоприятной, вдохновляющей обстановке начинал свой путь в науку студент Казанского университета Е. Е. Вагнер. В мае 1874 г. университетский курс был закончен. «Окончательные испытания» (государственные экзамены) Егор Егорович сдал вполне успешно, получив по главным предметам следующие отметки [8]:

Зоология	4	Химия	5
Ботаника	5	Физическая химия	5
Минералогия	4	Физика	4
Геология	5	Техническая химия	5
Физиология	5	«Средний вывод»	4 2/3

Рассмотрев результаты «окончательных испытаний» студента Вагнера, физико-математический факультет постановил: «считать кандидатом, если представит диссертацию» [8]. Диссертация на тему «Синтез диэтилкарбинола, нового изомера амильного алкоголя»<sup>1</sup> была представлена Вагнером физико-математическому факультету осенью 1874 г. Диссертация получила положительную оценку рецензента, доцента химии Г. Н. Глинского; вместе с отзывом

<sup>1</sup> Эта работа подробно рассмотрена в следующем разделе данной главы.

она была направлена для ознакомления всем «членам физико-математического факультета» [9], к которым затем декан факультета обратился со следующим письмом: «Покорнейше прошу г.г. членов физико-математического факультета выразить на этой повестке согласие признать г. Вагнера достойным кандидатской степени, так как диссертация его признана удовлетворительной, а за коллоквиум считать заявление г. проф. А. М. Зайцева о том, что работа Вагнером сделана в химической лаборатории под его руководством. Если же г. г. члены факультета не будут согласны с этим, то я буду иметь честь просить их в факультетское заседание завтра перед Советским заседанием [10].

Однако созывать факультетское заседание не понадобилось — все члены физико-математического факультета выразили согласие признать Е. Е. Вагнера достойным степени кандидата [10].

Этой же осенью А. М. Зайцев «вошел в физико-математический факультет» со следующим представлением: «Ввиду освободившейся стипендии для приготовления к профессорскому званию, я имею честь обратить внимание факультета на одного талантливого молодого человека, посвятившего себя изучению химии, которого было бы крайне желательно удержать при университете; я говорю о г. Вагнере, окончившем в настоящем году курс по естественному разряду, которого и позволяю себе рекомендовать для замещения вакантной стипендии.

Я знаю г. Вагнера со вступления его на наш разряд. Любовью и прилежанием к занятиям химией уже с тех пор он успел обратить на себя особенное внимание. Познакомившись в первые три года с методами исследования нашей науки, г. Вагнер в 4-м курсе уже мог перейти к самостоятельным научным исследованиям. Вот на этом последнем поприще г. Вагнеру и удалось главным образом показать свой талант и умение пользоваться приобретенными прежде сведениями. Так, плодом его занятий в этом последнем направлении явилось прекрасное исследование, касающееся синтеза вторичных алкоголей, которое и послужило темой для его кандидатской диссертации.

Работа г. Вагнера заслуживает полного внимания не только потому, что она дала новый синтетический метод для приготовления вторичных алкоголей и таким образом дала возможность подвергнуть желаемому в научном от-

ношении исследованию таких алкоголей, для получения которых еще не имелось способов приготовления, но главным образом потому, что воспроизведенная им реакция послужила к разъяснению некоторых научных вопросов, касающихся прежних исследований. Так, например, эта реакция позволила дать довольно обстоятельное объяснение хода реакции при образовании третичных спиртов, открытых А. М. Бутлеровым.

Высказанное мнение о работе г. Вагнера не есть только мое личное мнение, но оно разделяется таким компетентным лицом, как бывший наш уважаемый профессор А. М. Бутлеров, работа которого, как указано выше, несколько касается исследования Вагнера (свое мнение высказал А. М. Бутлеров в письме на мое имя).

Если факультет согласится с моим представлением, то я покорнейше просил бы, чтобы г. Вагнер по окончании продолжаемой им теперь работы, был командирован, хотя на полгода, в Петербургский университет. Эта моя просьба исходит из глубокого убеждения, составленного по собственному опыту, что новое место и новая среда, и тем более такая блистательная, какая имеется в настоящее время в Петербургском университете, весьма благотворно подействовала бы на научное развитие рекомендуемого мной кандидата» [11].

Представление А. М. Зайцева было направлено 19 октября 1874 г. факультетом в Совет Казанского университета. В сопроводительном письме говорилось: «Физико-математический факультет, вполне разделяя представление ординарного профессора Зайцева, имеет честь ходатайствовать перед Советом университета о предоставлении кончившему курс естественных наук Вагнеру стипендии для приготовления к профессорскому званию и присовокупить, что о командировании г. Вагнера в С.-Петербург факультет в свое время войдет с особым представлением» [12].

Советом Казанского университета на заседании 2 ноября 1874 г. «произведено было баллотирование кандидата естественных наук Вагнера Егора на оставление стипендиатом при университете для приготовления к профессорскому званию. По баллотированию оказалось: избирательных 29, неизбирательных 6. Определено: поместить кандидата Вагнера на стипендию для приготовления к профессорскому званию, о чем уведомить Правление универси-

тета, прося оное выдачу стипендии Вагнеру производить со дня освобождения ея и о постановлении этом уведомить физико-математический факультет» [13].

Теперь перед 25-летним Вагнером открылась дорога в большую науку.

\* \* \*

Мы уже упоминали, что в студенческие годы Егор Егорович увлекался театром, участвовал в любительских спектаклях. Интерес к искусству, и не только театральному, особенно усилился под влиянием Веры Александровны Бархатовой, с которой Вагнер познакомился в 1874 г.

Вера Александровна, дочь видного казанского общественного деятеля, получила прекрасное образование. Она отлично знала русскую литературу, читала в подлинниках произведения европейских классиков. Увлекалась Вера Александровна и живописью. Особенно ей нравились полотна, изображающие природу в пору весеннего пробуждения. Она сама словно светилась изнутри — жизнерадостная, сердечная, доброжелательная. Встречи с ней стали для молодого Вагнера такой же потребностью, как и труд на ниве научной. Радость общения со временем усиливалась еще и потому, что Вера Александровна постепенно стала проникаться его думами и чаяниями. Она вошла в его внутренний мир — мир начинающего ученого. С искренним интересом слушала рассказы о событиях лабораторной жизни, об его учителе и коллегах.

Шли недели и месяцы, Егор Егорович все больше убеждался, что Вера Александровна вполне отвечает его идеалу женщины-друга, женщины-спутника жизни. Он относился к браку очень серьезно и поэтому, несмотря на свою повышенную эмоциональность, не торопил развитие событий — испытывал временем глубину и силу своего чувства. И только когда окончательно убедился в том, что пришла настоящая любовь и что она взаимна, он решился... Вера Александровна стала его женой.

## Первые научные успехи

Егор Егорович Вагнер часто говорил, что в жизни ему очень повезло, так как он начинал свой творческий путь под руководством Александра Михайловича Зайцева. Именно ему, своему учителю, он обязан был самым главным — глубоким, непреходящим интересом к органической химии, всепоглощающей страстью к раскрытию тайны строения веществ, к познанию механизма химических превращений. Страсть эта сопровождала его на протяжении всей жизни, стала смыслом его существования. В лаборатории Зайцева молодому исследователю был привит вкус к научному эксперименту. Работа за лабораторным столом доставляла Егору Егоровичу истинное удовлетворение, больше того — она сделалась его потребностью.

Исследования, проводившиеся широким фронтом в Казани А. М. Зайцевым, были посвящены обоснованию важнейших положений теории химического строения А. М. Бутлерова. Сам создатель теории со своими сотрудниками много и плодотворно работал в Петербургском университете, стремясь экспериментами подкрепить новые воззрения. Зайцев в своей лаборатории «лил воду на ту же мельницу» — блестящими, глубоко продуманными и мастерски выполненными исследованиями он доказывал полную справедливость выводов, вытекающих из бутлеровской теории. Ситуация, сложившаяся в то время в научных кругах, тонко подмечена профессором В. В. Куриловым. «Новая идея, — писал он, — как бы блестяща она ни была, очень медленно входит в общее самосознание, она требует для своего утверждения не только целого ряда опытных данных, ее подтверждающих, но также известного промежутка времени. Научная мысль отличается своеобразной инертностью: раз установившиеся представления не без борьбы уступают место новым идеям.

Но если блестящие идеи, пробивающие новые пути, встречают сопротивление со стороны научных авторитетов, то зато они находят поддержку среди молодежи, жадно стремящейся к новизне; и чем блестяще новая идея, тем больше находит она для себя последователей. К таким блестящим, открывающим новые горизонты идеям несомненно принадлежит теория химического строения. Нужно ли удивляться поэтому, что на разработку идей А. М. Бутлерова отдали свои силы самые талантливые из тогдашней

химической молодежи. Эти ученики, проникнутые идеями своего великого учителя, становятся впоследствии во главе химических университетских лабораторий и сами делаются центрами, вокруг которых группируются научные силы. Таким центром является... в Казани А. М. Зайцев» [14, стр. 9].

Одним из направлений научного творчества А. М. Зайцева был синтез изомерных спиртов, предвиденных теорией химического строения. К этим работам был привлечен и студент Е. Е. Вагнер, имя которого впервые появилось на страницах «Журнала Русского химического общества и физического общества» в начале 1874 г., когда он еще не кончил университетского курса. В опубликованном протоколе заседания Химического общества от 13 декабря 1873 г. указывалось, что А. М. Бутлеров доложил от имени Е. Вагнера и А. Зайцева о новом синтезе алкоголей [15].

В предварительном сообщении, напечатанном в том же журнале спустя несколько месяцев, авторы писали: «Действием цинка на смесь иодистого этила с муравьиным этиловым эфиром мы получили амильный алкоголь. Судя по происхождению последнего, нужно предполагать, что полученное нами соединение представляет диэтилкарбинол. Выход алкоголя довольно хорош... Обо всех наших исследованиях мы надеемся сделать в скором времени подробное сообщение» [16].

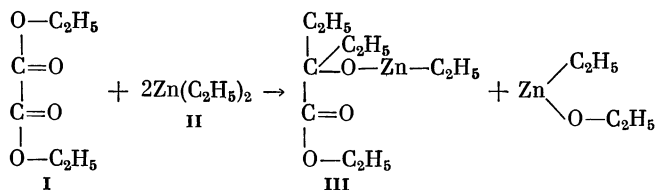
В конце 1874 г. появилась большая статья Е. Вагнера и А. Зайцева «Синтез диэтилкарбинола, нового изомера амильного алкоголя» [17]. В этой работе указывалось, что исходя из теории химического строения следует допустить существование восьми изомеров «амильного» (амилового) спирта, отвечающих формуле  $C_5H_{11}OH$ . Из них четыре должны быть спиртами первичными, три — вторичными и один — третичным. Однако в то время еще не были получены три изомера и среди них — вторичный спирт диэтилкарбинол  $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$ .

«В последний год наших лабораторных занятий,— писали авторы,— мы открыли новый синтетический метод приготовления вторичных алкоголей, который мы и применили для получения диэтилкарбинола» [17, стр. 297]. Этот метод заключался в действии смеси иодистого этила  $C_2H_5I$  и металлического цинка на этиловый эфир муравьиной кислоты. Иодистый этил, взаимодействуя с цинком, образовывал цинкэтил  $Zn(C_2H_5)_2$ , который затем реагировал с эфиром муравьиной кислоты.

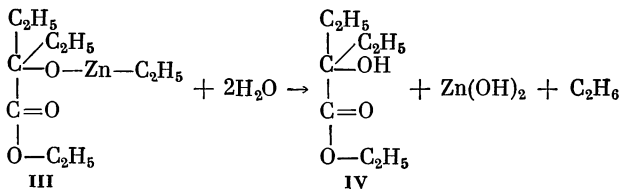


Что побудило Е. Е. Вагнера и А. М. Зайцева исследовать действие цинкэтила на эфир именно муравьиной, а не какой-либо другой кислоты? Еще в 1865 г. Э. Франкланд и В. Дуппа [18] установили, что при взаимодействии цинк-алкилов с эфирами щавелевой кислоты происходит замещение углеводородными радикалами кислорода только одной карбонильной группы  $=C=O$ , несмотря на то, что в указанных эфирах содержатся две такие группы. Возникал закономерный вопрос: почему же кислород второй карбонильной группы оказался неспособным замещаться углеводородными радикалами? Вагнер и Зайцев высказали предположение, что способность кислорода карбонильной группы к замещению на углеводородные радикалы свойственна лишь таким эфирам органических кислот, в которых карбонильная группа не соединена с радикалом, содержащим углерод и водород в непосредственной связи. «Мы думаем,— писали Вагнер и Зайцев,— что кислород второй карбонильной группы в щавелевых эфирах потому не замещается на углеводородные радикалы, что реакция происходит здесь не сразу, а поэтому после замещения углеводородными радикалами кислорода первой карбонильной группы уже вводится условие, неблагоприятствующее дальнейшему замещению» [17, стр. 297—298].

Реакция между эфиром щавелевой кислоты (I) и цинкэтилом (II) протекает по уравнению



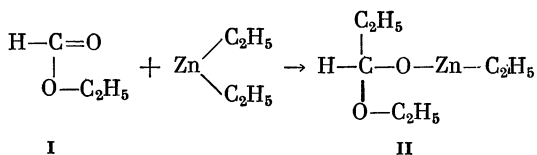
Соединение (III) реагирует далее с водой, образуя при этом эфир «изолейциновой» кислоты (IV):



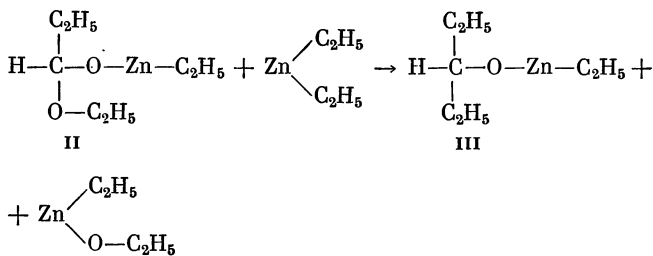
Поскольку в эфире «изолейциновой» кислоты карбонил соединен с радикалом, содержащим углерод и водород в непосредственной связи, такой эфир не способен вступать с цинкалками в реакции, аналогичные реакциям щавелевых эфиров, т. е. не способен замещать кислород карбонила на углеводородные радикалы [19].

Исходя из своих представлений Вагнер и Зайцев полагают, что из эфиров одноосновных кислот только эфиры муравьиной кислоты будут реагировать с цинкорганическими соединениями, так как только в них карбонил не соединен с группой, содержащей С и Н в прямой связи. Это предвидение оправдалось на опыте — эфир муравьиной кислоты действительно реагировал с цинкэтилом, тогда как эфир уксусной кислоты в подобную реакцию не вступал [17, стр. 298].

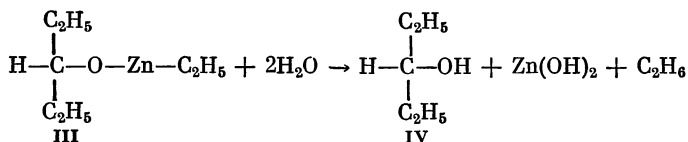
На основании опытных наблюдений Вагнер и Зайцев пришли к выводу, что реакция между муравьиноэтиловым эфиром и цинкорганическим соединением протекает в две фазы. В первой фазе молекула цинкэтила присоединяется к молекуле муравьиного эфира (I) с образованием промежуточного соединения (II):



Во второй фазе в реакцию вступает вторая молекула цинкэтила — происходит обмен группы  $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$  промежуточного продукта (II) на радикал  $\text{C}_2\text{H}_5$  цинкорганического соединения с образованием конечного продукта (III):



Соединение (III), взаимодействуя с водой, образует амиловый спирт (IV):

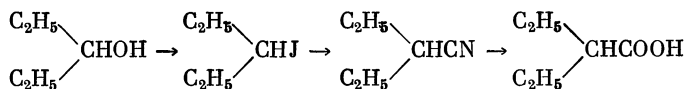


Предстояло доказать, что амиловый спирт, полученный при действии цинкэтила на этиловый эфир муравьиной кислоты, действительно соответствует приписанной ему формуле диэтилкарбинола. «Анализ алкоголя и его некоторых производных, — писали Вагнер и Зайцев, — дал нам результаты, указывающие на то, что приготовленный нами алкоголь имеет эмпирическую формулу  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ ; легкость, с которой он распадается на амилен, и окисление его в кетон с формулой  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  дают нам право считать его вторичным амильным спиртом» [17, стр. 306]. При окислении этого амилового спирта одновременно с кетоном  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  получались еще две кислоты — уксусная и пропионовая. Эти же кислоты образуются и при окислении самого кетона. Согласно экспериментальным данным, полученный амиловый спирт мог являться либо метилпропилкарбинолом  $\text{CH}_3-\text{CHON}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , либо диэтилкарбинолом  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHON}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ . Оба эти вторичные спирты, как и соответствующие им кетоны, дают при окислении уксусную и пропионовую кислоты. Исходя из происхождения данного амилового спирта можно было бы заключить, что он представляет собой диэтилкарбинол. В связи с этим Вагнер и Зайцев отметили: «Но этот единственный находящийся в нашем распоряжении аргумент не может считаться вполне убедительным на том основании, что способ происхождения вещества может лишь в таком случае служить исходной точкой при определении его строения, когда положительно доказано, что при образовании его не происходит перестановки атомов... Таким образом, доказательство, что наш алкоголь есть действительно диэтилкарбинол, сводится к доказательству того, что при действии цинкорганических соединений на муравьиный эфир не происходит перегруппировки» [17, стр. 307].

Отсутствие «перегруппировки», иначе говоря изомеризации, в ходе реакции между цинкорганическими соеди-

нениями и муравьиным эфиром было доказано И. И. Канонниковым и А. М. Зайцевым [20], когда они получили спирт, вполне тождественный с метилэтилкарбинолом при действии смеси цинкметила и цинкэтила<sup>2</sup> на муравьиный эфир. Эта работа позволила прийти к заключению, что «нет основания сомневаться в том, что конечным продуктом реакции цинкэтила на муравьиный эфир является диэтилкарбинол» [17, стр. 308].

И все же в 1878 г. Зайцев вернулся к исследованию вопроса о строении нового изомера амилового спирта, полученного совместно с Вагнером при действии цинкэтила на муравьиный эфир. Ему удалось осуществить переход от этого спирта к диэтилуксусной кислоте [21]:



Таким образом, было окончательно подтверждено, что вторичный спирт, синтезированный Вагнером и Зайцевым в 1873 г., действительно представляет собой диэтилкарбинол.

«Открытие А. М. Зайцевым и Е. Е. Вагнером, — пишет советский историк химии В. И. Есафов, — нового способа получения вторичных спиртов с одноименными или различными радикалами без использования готовых цинкалкилов, получило достойную оценку и как крупное достижение в области синтеза органических соединений вошло в химическую литературу под названием реакции Вагнера — Зайцева» [22, стр. 324].

В лаборатории А. М. Зайцева Егор Егорович участвовал в исследованиях, посвященных вопросу о порядке присоединения элементов иодистоводородной кислоты к олефиновым углеводородам. В. В. Марковников в 1869 г. сформулировал общепризнанную закономерность, согласно которой несимметричные олефиновые углеводороды, реагируя с галогеноводородными кислотами, присоединяют галоген к наименее гидрогенизированному атому углерода. В связи с этим правилом Марковникова Зайцев указывал, что оно определяет «только порядок присоединения эле-

<sup>2</sup> Для реакции были взяты не готовые цинкалкилы, а смесь цинка и иодистых метила и этила.

ментов Н<sub>2</sub> к таким несимметрично построенным углеводородам ряда C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, у которых... двойная связь принадлежит углеродным атомам, связанным с неодинаковым числом атомов водорода. Но между названными углеводородами мыслимы и такие, у которых вышеопределенные углеродные атомы будут находиться в одинаковых условиях гидрогенизации, как, например, CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—CH = CH—CH<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH = CH—CH<sub>3</sub>.

Каким же образом присоединяется Н<sub>2</sub> к этим углеводородам?.. Ввиду большого теоретического интереса, которого заслуживает затронутый вопрос, было желательно произвести более обстоятельное исследование в этом направлении. Теоретически можно было предполагать, что в полученном из диэтилкарбинола амилене мы имеем подходящий материал для указанного исследования, а потому мы, я и Е. Е. Вагнер, поставили себе задачей определить строение названного углеводорода и затем подвергнуть подробному обследованию реакцию присоединения к нему Н<sub>2</sub>» [23, стр. 289—290].

А. М. Зайцев сообщил о своих намерениях в Петербургский университет А. М. Бутлерову. «Я и Вагнер, — писал он 21 сентября 1874 г., — приготавливаем теперь в больших количествах диэтилкарбинол для амилена, который намереваемся превратить снова в алкоголь... Интересно посмотреть: какой-то получится алкоголь — диэтилкарбинол или метилпропилкарбинол» [24].

Исследование, проведенное Вагнером и Зайцевым в 1875 г. [25], вполне определенно указывало на то, что амилен, полученный из синтезированного ими диэтилкарбинола [17], имеет следующее строение: CH<sub>3</sub>—CH = CH—CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>.

В том же 1875 г. была опубликована работа этих авторов о превращении диэтилкарбинола в метилпропилкарбинол. «Настоящее исследование, — писали они, — было принято с целью изучить реакции, которые могли способствовать решению вопроса о том, какое место займет галлоид при присоединении иодистого водорода к таким углеводородам ряда C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, ненасыщенное сродство которых принадлежит двум одинаково гидрогенизированным атомам углерода. Материалом для такого исследования послужил нам амилен из диэтилкарбинола, который... представляет как раз пригодное соединение для указанного исследования. Таким образом, на изучение одноатомных

производных нашего амилена мы смотрим как на попытку к отысканию новой законности, по которой происходит взаимодействие между иодистым водородом и некоторыми углеводородами ряда  $C_nH_{2n}$ » [26, стр. 302—303].

Амилен, полученный из диэтилкарбинола, обрабатывался газообразным иодистым водородом и превращался при этом в иодистый амил, который далее переходил в соответствующий спирт путем кипячения с водой в присутствии гидроокиси свинца. Исследованием образовавшегося спирта было установлено, что он представляет собой метилпропилкарбинол  $CH_3-CHON-CH_2-CH_2-CH_3$ . Следовательно, иодистый амил, из которого образовался спирт метилпропилкарбинол, должен иметь строение  $CH_3-CHJ-CH_2-CH_2-CH_3$ .

Переход диэтилкарбинола в метилпропилкарбинол можно изобразить следующей схемой: диэтилкарбинол  $CH_3-CH_2-CHON-CH_2-CH_3 \rightarrow$  амилен (симм-метилэтилэтилен)  $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 \rightarrow$  иодистый амил  $CH_3-CHJ-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow$  метилпропилкарбинол  $CH_3-CHON-CH_2-CH_2-CH_3$ .

«Считая... доказанным,— писали Вагнер и Зайцев,— превращение диэтилкарбинола в метилпропилкарбинол... мы считаем себя вправе сделать следующее заключение о порядке присоединения элементов HJ к таким углеводородам ряда  $C_nH_{2n}$  нормального строения, которые содержат одинаково гидрогенизированные ненасыщенные углеродные атомы, из которых один связан с радикалом метилом. В таких именно случаях галоид присоединяется к тому из ненасыщенных углеродных атомов, который находится в связи с радикалом метилом» [26, стр. 312].

Этим исследованием завершился цикл работ Е. Е. Вагнера, выполненных в лаборатории органической химии Казанского университета совместно с его учителем А. М. Зайцевым.

Весной 1875 г. Зайцев «обратился к физико-математическому факультету» со следующим письмом: «В своем ходатайстве перед факультетом об оставлении г. Вагнера при университете в качестве стипендиата для приготовления к профессорскому званию я выразил между прочим желание, чтобы рекомендуемый мной кандидат по окончании работ в здешней лаборатории был отправлен для дальнейших его научных занятий в С.-Петербургский университет. В настоящее время г. Вагнер с успехом закончил предпри-

нятые им исследования, отчет о которых будет в скором времени напечатан в «Журнале Русского химического общества», а потому я имею честь покорнейше просить факультет о командировании г. Вагнера в Петербург. Я решился войти с настоящим представлением еще до каникул, чтобы теперь же состоялась командировка г. Вагнера и чтобы, таким образом, он мог начать свои занятия в Петербурге с самого начала следующего учебного года, т. е. с августа месяца» [27].

Физико-математический факультет, «вполне разделяя представление профессора А. М. Зайцева», возбудил ходатайство перед Советом Казанского университета «о командировании г. Вагнера теперь же в г. С.-Петербург для дальнейших научных занятий» [28].

Совет Казанского университета удовлетворил ходатайство физико-математического факультета. Ректор университета обратился 16 августа 1875 г. к ректору Петербургского университета с письмом, в котором он на основании «Положения о стипендиях для окончивших курс молодых людей, приготовляемых к профессорскому званию» просил «поручить г. Вагнера наблюдению физико-математического факультета С.-Петербургского университета» [29].

В августе 1875 г. Егор Егорович отправился в столицу, чтобы продолжать столь успешно начатую исследовательскую работу в лаборатории А. М. Бутлерова.

### В Петербургском университете

1875 год. Конец лета. Только вчера, 25 августа, Вагнер приехал в столицу, а сегодня, едва дождавшись утра, он поспешил в университет. Все его мысли сосредоточены на одном — сейчас ему предстоит встретиться с самим Бутлеровым, который славился как «звезда первой величины на горизонте европейской науки» [1].

А. М. Бутлеров тепло приветствовал Егора Егоровича, вручившего ему рекомендательное письмо своего казанского учителя. Вот что писал А. М. Зайцев:

«Многоуважаемый Александр Михайлович!

Это письмо передаст Вам мой ученик Егор Егорович Вагнер, командированный в Петербургский университет для продолжения занятий по химии, а именно для работ в лаборатории под Вашим руководством. Зная Вашу всегдашнюю готовность оказывать полное содействие лицам, интересующимся химией, я, конечно, нисколько не сомневаюсь, что Вы не оставите своим вниманием и Вагнера. Вместе с этим письмом Вагнер передаст Вам еще работы, произведенные в здешней лаборатории. Будьте так добры сообщить о них в Обществе и передать их для напечатания в журнал Общества» [2, стр. 119].

Бутлеров долго расспрашивал Егора Егоровича о том, что делалось в столь близкой его сердцу казанской лаборатории, которую он покинул около семи лет назад. А затем молодой ученый поделился с Бутлеровым своими творческими замыслами — он намерен продолжать изучение действия цинкалкилов на органические соединения. Новым объектом исследования будут альдегиды. Егор Егорович высказал убеждение, опирающееся на бутлеровскую теорию химического строения, что альдегиды, вопреки лите-



ратурным данным (стр. 40), должны обладать способностью реагировать с цинкорганическими соединениями, подобно тому, как реагирует с ними муравьиный эфир, т. е. давать продукты, разлагаемые водой с образованием при этом вторичных спиртов.

Александр Михайлович, одобрив планы своего нового практиканта, сказал, что он может в ближайшие же дни начинать работу. Егор Егорович энергично принялся за дело. Стремясь к обогащению своих теоретических знаний и желая ознакомиться с различными университетскими лабораториями и кабинетами, он обратился к ректору Петербургского университета со следующим прошением [3]: «Состоя при императорском Казанском университете для приготовления к профессорскому званию и будучи послан Советом одного университета в императорский С.-Петербургский университет для продолжения занятий по химии в течение 1875/76 академического года, честь имею покорнейше просить Ваше превосходительство дозволить мне посещение лекций и использование всеми учебно-вспомогательными учреждениями С.-Петербургского университета. С.-Петербург, 20-го сентября, 1875 года. Кандидат естественных наук Егор Вагнер». Эта просьба была сейчас же удовлетворена ректором университета.

Шли дни и недели пребывания Егора Егоровича в Петербургском университете. Чем пристальнее наблюдал Бутлеров за его экспериментальной работой, чем больше общался с ним, тем сильнее убеждался, что в его лаборатории появился очень трудолюбивый и настойчивый исследователь, достаточно эрудированный в проблемах теоретической химии, хорошо знакомый с химической литературой.

Зайцев не забывал о своем ученике, который по его инициативе оказался в далеком Петербурге. «Многоуважаемый и добрейший Александр Михайлович,— писал он 20 октября 1875 г. Бутлерову,— прежде всего позвольте мне сердечно поблагодарить Вас за радушный прием, оказанный Е. Е. Вагнеру... По письму Вагнера я узнал, что как им, так и вообще в Вашей лаборатории предпринято много очень интересных исследований... Если Вы найдете возможным, в минуту досуга, сообщать мне об успехах моего бывшего питомца и вообще о результатах всех Ваших исследований, то исполнением этой просьбы премного обяжете искренне желающего всего хорошего всему Вашему се-

мейству, уважающего Вас и преданного Вам А. Зайцева» [2, стр. 120—121].

6 ноября 1875 г. Вагнер впервые выступил на заседании Химического общества при Петербургском университете. Он доложил о совместных с А. М. Зайцевым исследованиях, проведенных в лаборатории Казанского университета. На этом же заседании он мог уже сообщить и о первых результатах своей самостоятельной работы в лаборатории Петербургского университета. Оказалось, что «при действии цинкэтила на уксусный альдегид происходит образование вторичного бутилового спирта — этилметилкарбинола. . . Образование ацетала при этой реакции не было замечено»<sup>1</sup> [4].

Выступление молодого ученого произвело благоприятное впечатление, так как он очень обстоятельно доложил о своей экспериментальной работе, подчеркнув ее важное теоретическое значение. Открытый Егором Егоровичем новый способ получения вторичных спиртов вызвал общий интерес. А. М. Бутлеров, участвуя в обсуждении его доклада, указал на ценность исследований, проводимых Е. Е. Вагнером и А. М. Зайцевым, которые продолжают и развивают работы лаборатории Петербургского университета в области цинкорганических синтезов. Александр Михайлович шутливо назвал Егора Егоровича своим «химическим внуком».

24 ноября Зайцев откликнулся на это заседание Химического общества следующим письмом Бутлерову: «Очень рад, что Вагнер сообщил некоторые общие наши работы сам и притом настолько удачно, что удостоился лестного химического родства. От души желаю Вам в скором времени увидеть не только внуков, но и правнуков» [2, стр. 121]. В этом же письме Зайцев сообщил, что он применил для цинкорганического синтеза иодистый аллил  $C_3H_5I$ . «Нужно удивляться,— писал он,— с какой легкостью и чистотой вступает в реакцию иодистый аллил. . . Мы ничего не имели бы, если б Е. Е. Вагнер вздумал применить иодистый аллил к синтезу вторичных алкоголей по его способу. Я нисколько не сомневаюсь, что он получил бы бли-

---

<sup>1</sup> В работе, опубликованной в 1863 г. [5], Р. Рит и Ф. Бейльштейн указывали, что при действии цинкэтила на уксусный альдегид образуется ацеталь. Это утверждение и было опровергнуто Вагнером.

стательный результат. Будьте так добры передать мой большой поклон Вагнеру» [2, стр. 121].

Впоследствии ученики Егора Егоровича под его руководством успешно использовали рекомендованный Зайцевым иодистый аллил для цинкорганического синтеза различных непредельных вторичных спиртов (стр. 51).

Открытие Е. Е. Вагнером нового способа синтеза вторичных спиртов действием цинкалкилов на альдегиды сыграло значительную роль в его научной карьере и укрепило его положение в Петербургском университете. «Эта работа,— вспоминал профессор Н. Н. Любавин,— имела большое значение в жизни Е. Е. Вагнера. . . Она произвела тогда впечатление среди петербургских химиков. Едва ли я ошибусь, если скажу, что главным образом благодаря ей Н. А. Меншуткин в следующем году пригласил Е. Е. Вагнера к себе в лаборанты. . . Имея в виду, что Егор Егорович, в то время уже семейный человек, существовал только своим заработком<sup>2</sup>, нужно думать, что не дай Н. А. Меншуткин ему места у себя в лаборатории, жизнь Егора Егоровича сложилась бы совсем иначе» [6, стр. 891].

Вагнер проработал в лаборатории Бутлерова только один год. Чтобы в полной мере оценить значение для него этого единственного года, оставившего неизгладимый след в его жизни, нужно обрисовать личность творца теории химического строения и обстановку в его лаборатории. Еще в 60-х годах прошлого столетия А. М. Бутлеров сформулировал основные положения своей теории и, опираясь на нее, предсказал существование многих органических соединений. Он предвидел, например, что наряду с нормальным бутаном должен существовать изобутан, а наряду с нормальным бутиленом — изобутилен. В соответствии с его теоретическими представлениями пентаны должны существовать в трех изомерных формах: нормальный пентан, изопентан и тетраметилметан. Перечень его предсказаний можно было бы продолжить. Но Бутлеров не ограничился только предсказаниями — в его лаборатории проводилась большая экспериментальная работа, нацеленная на доказательство их справедливости [7, стр. 198]. Как подчер-

---

<sup>2</sup> В первый год пребывания Вагнера в Петербурге весь его «заработок» ограничивался стипендией, получаемой от Казанского университета. Некоторую материальную поддержку ему оказывала тетка Мария Августовна (стр. 39).



*А. М. Бутлеров*

кивал профессор Н. А. Меншуткин, в лаборатории Бутлерова «впервые исследование имеет целью доказать предвидения теории строения; эта теория указывает пути для открытия новых истин» [8, стр. 10].

Облик А. М. Бутлерова запечатлен в воспоминаниях его современников. Так, Г. Г. Густавсон, бывший в течение ряда лет ассистентом Александра Михайловича в Петербургском университете, писал: «У Бутлерова были некоторые очень рельефно выраженные черты, тесно связанные с его личным характером и достойные полного внимания, потому что они являлись важными для успеха того дела, которому он служил. . . Это, во-первых, полная открытость действий, во-вторых, настойчивость в достижении намеченной цели, стремление доводить всякое начатое дело до конца и, в-третьих, замечательные доступность и внимательность к окружающим его; он возбуждал всеми этими качествами к себе во всех уважение, доверие и любовь, которые в свою очередь могущественно содействовали успеху того дела, которому служил Бутлеров.

Бутлеров всегда работал открыто, на виду у всех его окружающих... Я имею полное основание сказать, что он и думал открыто, потому что все предположения им высказывались, всякая проверка их производилась среди лиц, окружавших его. У него не было секретов ни в идеях, ни в попытках их осуществления... Такой образ действий являлся могущественным средством для передачи качеств его ученикам, потому что всякий мог следить за каждым шагом его работы, наблюдая его приемы, переживая вместе с ним весь сложный процесс разоблачения скрытых сторон природы... Конечно, не следует думать, что ему не приходилось задаваться такими предположениями, на которые природа отказывалась дать утвердительный ответ. Но движение науки вперед немисливо без таких предположений, а опытная проверка их, в руках знатока дела, на глазах у окружающих, всегда поучительна, между прочим и потому, что знакомит со сложными приемами созидания науки» [9, стр. 63—64].

Изо дня в день Бутлеров воспитывал своих учеников в духе преданности науке, любви к ней, в духе самопожертвования во имя науки. Он на собственном примере показывал, что без систематического упорного труда нельзя рассчитывать на успех. Он учил преодолевать любые препятствия, учил терпеливо и систематически приемам экспериментального искусства, того искусства, которым сам владел в совершенстве. Бутлеров создал в своей лаборатории атмосферу творчества, он увлекал всех окружающих заманчивыми перспективами открытия все новых и новых органических соединений, существование которых предвидел, как упоминалось выше, автор теории химического строения. «Это была настоящая школа, — вспоминал Густавсон, — способная захватить всего человека, увлекательная не только по идеям, но и по той возможности успешно содействовать развитию этих идей путем опытного исследования, которая предоставлялась каждому» [9, стр. 65].

Густавсон с большой теплотой описывал моральную обстановку в лаборатории органической химии Петербургского университета: «Между занимающимися царствовали сердечные товарищеские отношения. Не было места ни зависти, ни личным неудовольствиям и пререканиям. Все чувствовали, что они служат одному общему делу и что это служение увлекательно под руководством такого учителя, как Бутлеров. К нему шли все: и местные химики и приез-

жие. Лаборатория Бутлерова получила значение научно-общественного центра» [9, стр. 67].

Такого же мнения о бутлеровской лаборатории придерживались и другие ученики Александра Михайловича. Так, Д. П. Коновалов, работавший несколько лет под его руководством, писал: «С первых же дней я понял, что я нашел то, что мне было нужно. Я попал в организованную для исследований школу, в которой мог свободно наблюдать как «делают» науку... Беседы в лаборатории вращались в сфере частных вопросов строения тех или иных веществ, выдвинутых поступательным движением науки. Основы теории строения, ее общее содержание... считались бесспорными, и к ним уже больше не возвращались... Было ясно, что теория строения... призвана руководить широко развертывающимся прогрессом науки в области органической химии» [10, стр. 56, 61—62]. Коновалов, побывав в 1880 г. в лаборатории органической химии Страсбургского университета у известного химика Р. Фиттига, был сильно разочарован. «Оказалось, что после бутлеровской лаборатории,— вспоминал он,— здесь учиться мне было нечему. Лабораторная техника у нас была выше. Некоторых приемов, употребительных у нас, здесь не знали... Профессора занимающиеся видели только во время обходов им лаборатории, а работал он отдельно в своем кабинете» [10, стр. 70—71].

Вагнер, как и другие практиканты Бутлерова, проходил в Петербургском университете еще одну прекрасную школу. Этой школой было Химическое общество. На его заседаниях с сообщениями о своих работах выступали, наряду с виднейшими представителями отечественной химии, и совсем молодые исследователи, едва ступившие на путь научного творчества. Сообщения обычно горячо обсуждались, в прениях высказывались интересные мысли, часто вспыхивала острая полемика. Русское химическое общество образно сравнивалось со «своеобразным ферментом, возбуждающим интерес к науке, вдохновляющим молодых ученых и поощряющим их продолжать с удвоенным рвением начатые искания» [11, стр. 16].

Вагнер регулярно посещал заседания Химического общества и неоднократно выступал с сообщениями о своих исследованиях, которые вызвали неизменный интерес. Это объяснялось новизной его работ, важными результатами его исследований. К тому же докладчик проявлял не-

заурядные ораторские данные. Бутлеров при встречах с Зайцевым «всегда давал о занятиях Егора Егоровича и о его лекторских способностях при докладах в Химическом обществе самые лестные отзывы» [12, стр. 7].

Несомненно, что активное участие Вагнера в заседаниях Химического общества весьма благотворно сказывалось на процессе его развития как творческой личности, превращения его в зрелого ученого.

Приближался к окончанию 1875/76 учебный год; вместе с тем подходил к концу и срок научной командировки Вагнера в бутлеровскую лабораторию. Ему предстояло в недалеком будущем вернуться в Казанский университет. Но как раз в это время, весной 1876 г., профессору Н. А. Меншуткину представилась возможность пригласить Егора Егоровича на работу в свою лабораторию аналитической химии, так как была утверждена еще одна штатная должность лаборанта для ведения занятий со студентами по качественному анализу. Молодого ученого давно прельщала педагогическая работа, и поэтому он охотно принял это приглашение, тем более, что обстановка в Петербургском университете для его научной деятельности была достаточно благоприятной.

Как свидетельствует «лист баллотирования» [13], кандидатура Е. Е. Вагнера на должность лаборанта была утверждена на заседании Совета Петербургского университета 26 апреля 1876 г. почти единогласно (36 избирательных голосов и только один — неизбирательный).

Ректор Петербургского университета уведомил 7 мая ректора Казанского университета, что «кандидат-стипендиат Казанского университета Егор Вагнер по представлению физико-математического факультета избран на должность лаборанта химической лаборатории», и просил сообщить ему, «не встречается ли к определению Вагнера на службу в С.-Петербургский университет со стороны Казанского университета препятствий, и доставить документы г. Вагнера» [14]. Совет Казанского университета ответил 8 июня 1876 г., что «со стороны его нет никаких препятствий к определению кандидата Вагнера на службу в С.-Петербургский университет» [15].

Итак, в 1876/77 учебном году началась педагогическая деятельность Егора Егоровича, которая продолжалась с неизменным успехом свыше 25 лет — вплоть до его смерти в 1903 г.

Лист баллотирования  
 на должность лаборанта при Химическом отдел.  
 Каторгии.  
 /Воскресение августа 21 сентября 1906 г./

	Число избирателей из числа студентов	Число избирателей из числа курсовых
	Кандидат <u>Евг. Вагнер</u> на должность лаборанта при Химическом отделении	36

За Ректора Университета А. Степанов

Н. Давыдов

И. Яковлев  
 И. Сидоркин

И. Яковлев  
 И. Сидоркин

И. Трепачев

К. Романов  
 К. Косов

М. Суворов

В. Труфанов

И. Яковлев

И. Яковлев

О. Труфанов

Р. Косов

Е. Засадский

И. Сидоркин

И. Яковлев

А. Сидоркин

Св. Д. Яковлев

Лист баллотирования Е. Е. Вагнера на должность лаборанта  
 Петербургского университета (публикуется впервые)

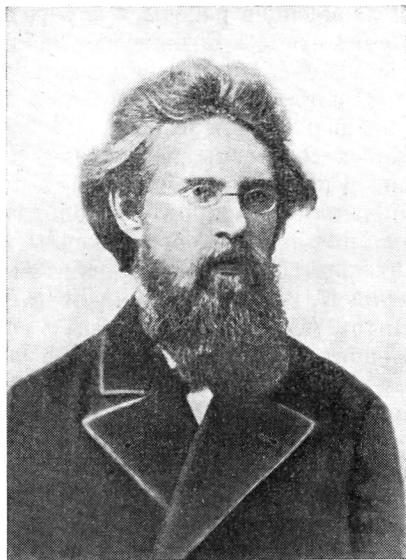


Уже с первых месяцев работы в лаборатории аналитической химии педагогическая нагрузка лаборанта Вагнера была весьма значительной. Это обуславливалось тем, что число студентов, занимавшихся качественным анализом, очень сильно превышало число имевшихся в лаборатории мест. Приходилось создавать два потока, а это, конечно, резко увеличивало нагрузку лаборантов. К тому же на них возлагалась обязанность дежурить в лаборатории два раза в неделю в вечерние часы, чтобы студенты имели возможность дополнительно заниматься аналитической химией.

В лаборатории Н. А. Меншуткина Егор Егорович сближился с лаборантом А. Л. Потылицыным<sup>3</sup>, который так же, как и он, руководил занятиями студентов по качественному анализу. Не прошло и нескольких месяцев работы Вагнера на новом месте, как Потылицын вынужден был по состоянию здоровья временно покинуть лабораторию и уехать для лечения за границу. Между Вагнером и Потылицыным завязалась оживленная переписка, представляющая несомненный исторический интерес. Вот что писал, например, Потылицын 16 (28) ноября 1876 г.: «Как это ни странно, а верно, чем... цивилизация более распространяется как на Западе, так и у нас, так труднее и труднее становится для народных масс удовлетворять своим самым первым потребностям. Тем они становятся беднее... Конечно, это странное свойство цивилизации лежит не в самой ее сути, а в том направлении, которое она приняла при нынешнем общественном устройстве... *Нам нужен такой общественный строй, который бы давал возможность всем пользоваться ее плодами. Вот к чему мы должны стремиться. Устройство общественной жизни не в той готовой форме, в какой она существует на Западе, а в той, в какой давала бы возможность к справедливому удовлетворению*

---

<sup>3</sup> Алексей Лаврентьевич Потылицын (1845—1905) — видный русский химик. Окончил Петербургский университет в 1872 г. Работал там же лаборантом в лаборатории аналитической химии. В 1881—1883 гг.— профессор Ново-Александровского института сельского хозяйства и лесоводства. В 1883—1895 гг.— профессор Варшавского университета. В 1895—1900 гг.— директор Ново-Александровского института. Многие работы посвящены физической химии, в частности выяснению пределов приложимости «правила наибольшей работы» (принцип Бертолле — Томсона). Развил теорию пересыщения растворов. Исследовал реакции обменного разложения в отсутствие воды и реакции взаимного вытеснения галогенов.



А. Л. Потылицын

*нужд и человеческих потребностей всех и каждого,— вот наша задача»* (курсив наш.— Авт.) [16, стр. 369—370].

Из этого письма видно, каких прогрессивных взглядов придерживался Потылицын, как остро он интересовался социальными проблемами, как глубоко задумывался над судьбами своей родины. «При своем... наблюдении европейской жизни,— писал он,— я всегда имею в виду Россию в ее настоящем и будущем» [16, стр. 369]. Несомненно, что и Егору Егоровичу все эти идеи были близки и интересны, иначе Потылицын вряд ли стал бы с ним делиться своими задушевными мыслями.

Расскажем теперь, как сложилась в столице личная жизнь Вагнера. Мы знаем, что он приехал в Петербург к Бутлерову уже женатым человеком. На первых порах все свободное время супружеская чета посвящала знакомству с достопримечательностями столицы, а впоследствии регулярно посещала художественные выставки. Своими впечатлениями Егор Егорович часто делился с другим любителем живописи — профессором Петербургского универ-

ситета Д. И. Менделеевым. Вагнеры часто бывали на «менделеевских вечерах», где собирались выдающиеся представители художественного мира. На этих вечерах они познакомились с такими знаменитыми живописцами, как Ярошенко, Крамской и Шишкин. Особенно сблизились с Шишкиным — этим прославленным поэтом русского леса, в доме которого Вагнеры были желанными гостями.

Вспоминая петербургскую жизнь, Егор Егорович говорил, что в столице счастье преследовало его по пятам. Действительно, научная работа в лаборатории протекала как нельзя более успешно. С каждым новым исследованием возрастал его авторитет среди столичных химиков. К нему стали с интересом присматриваться и с вниманием прислушиваться. С товарищами по лаборатории ученого связывала тесная дружба, сохранившаяся на многие годы. А дома — любимая жена и уют, созданный ею, несмотря на то, что в те годы материальное положение Егора Егоровича было незавидным. В Петербурге у Вагнеров родились два сына, внесших в семейную жизнь новые радости и новые заботы. Егор Егорович был хорошим семьянином; жена и дети играли в его жизни большую роль. Любовь к близким проявлялась подчас весьма темпераментно. Возвращаясь домой, Егор Егорович подробно расспрашивал жену о том, как дети провели день, не было такой мелочи, которая бы его не интересовала. Если ребенок заболел, отец лишался покоя; всякая опасность, угрожавшая близким, вызывала в Егоре Егоровиче необычайный страх, он совершенно терялся. Все это вполне гармонировало с его исключительно впечатлительной и эмоциональной натурой. Когда дети подросли, отец стал пристально следить за их учением, радовался успехам и огорчался неудачами, хотя они и случались редко.

Прошло пять лет петербургской жизни. И вот в 1880 г. на Егора Егоровича обрушился удар страшной силы — не стало Веры Александровны. Она погибла от чахотки, той самой болезни, которая свела в могилу и его мать. Утрата любимой жены и верного друга так потрясла Егора Егоровича, что он был близок к самоубийству. В этот драматический момент к нему пришла на помощь его тетка Мария Августовна. Еще во время болезни Веры Александровны она переехала из Казани в Петербург и дни и ночи проводила у постели больной. Когда Вера Александровна скончалась, она ни на шаг не отходила от племянника. Только

благодаря ее моральной поддержке Егор Егорович нашел в себе силы перенести тяжкое испытание. Мария Августовна сыграла большую роль в дальнейшей жизни горячо любимого племянника, взяв на себя все заботы по дому и помогая в воспитании осиротевших детей. Располагая небольшим капиталом, доставшимся по наследству от мужа, она материально поддерживала Егора Егоровича, когда в этом была необходимость.

После смерти Веры Александровны Вагнер искал забвения в научном творчестве. Все свободное от педагогических занятий время он отдавал исследовательской работе. Настойчиво продвигался к намеченной цели — разработке *нового общего способа синтеза вторичных спиртов, основанного на взаимодействии цинкалкылов с альдегидами, принадлежащими к различным гомологическим рядам* [17].

В свое время исследованиями Вагнера и Зайцева было установлено, что эфир муравьиной кислоты в отличие от эфиров других одноосновных кислот способен реагировать с цинкорганическим соединением [18]. Поскольку эфир

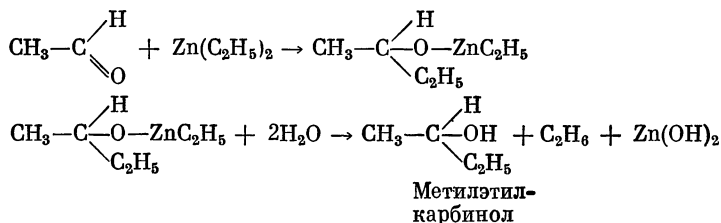
муравьиной кислоты содержит альдегидную группу  $\text{—C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$

а у эфиров других одноосновных кислот такая группа отсутствует, напрашивался закономерный вывод, что способность к взаимодействию с цинкорганическими соединениями связана с наличием альдегидной группы. Следовательно, можно было ожидать, что цинкалкылы будут реагировать со всеми альдегидами аналогично тому, как они реагируют с муравьиным эфиром, т. е. давать продукты, способные разлагаться водой с образованием вторичных спиртов.

Литературные данные, однако, не подтверждали подобного предположения. Так, Р. Рит и Ф. Бейльштейн, исследовав действие цинкэтила на уксусный альдегид [5], нашли, что продуктом реакции является такое соединение, которое, разлагаясь водой, дает не вторичный спирт, а ацеталь. Как указывал Вагнер [19], из работы Рита и Бейльштейна можно сделать заключение о следующем механизме реакции между цинкэтилом и уксусным альдегидом. Молекула цинкэтила  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  распадается на два радикала:  $\text{—ZnC}_2\text{H}_5$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$ . Радикал  $\text{—ZnC}_2\text{H}_5$  присоеди-



а вторичный спирт — метилэтилкарбинол. Таким образом, реакция между цинкэтилом и уксусным альдегидом протекала совершенно аналогично реакции между цинкэтилом и эфиром муравьиной кислоты:



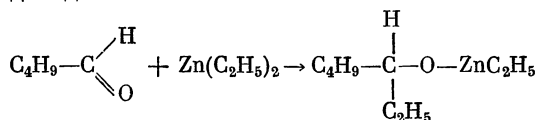
В заключение Вагнер счел нужным заявить, что он приступил уже к изучению действия цинкорганических соединений на различные альдегиды. Статья Егора Егоровича заканчивалась следующими строками: «Спешу выразить свою глубокую признательность профессору А. М. Бутлерову за его советы, которыми я пользовался при настоящем исследовании, произведенном в его лаборатории» [19, стр. 40].

Вагнер был убежден, что реакция между уксусным альдегидом и цинкорганическим соединением неизолрированное явление. Как уже отмечалось, он полагал, что такая же реакция, приводящая к получению соединения, способного разлагаться водой с образованием вторичного спирта, должна быть свойственна всем альдегидам. Это убеждение не могло поколебать указание Рита и Бейльштейна о том, что различные альдегиды неодинаково относятся к цинкэтилу [5]. По их наблюдениям только уксусный альдегид способен, как указывалось выше, соединиться с цинкэтилом с образованием сложного металлоорганического соединения, тогда как другие исследованные альдегиды — валерьяновый, энантовый и бензойный — такой способности не проявляли. Реагируя с цинкэтилом, эти альдегиды, подобно ацетону, не соединялись с ним, а отщепляли воду и подвергались уплотнению. «Кажется странным, — писал по этому поводу Вагнер, — почему гомологи уксусного альдегида, проявляющие во всех других реакциях полное с ним сходство, в этом одном пункте, наоборот, становятся рядом с кетонами» [20, стр. 284].

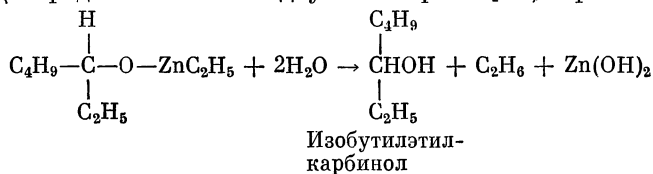
Вагнер пришел к выводу, что необходимо более тщательно и подробно исследовать отношение различных альдегидов к цинкэтилу, чем это было сделано в работе Рита и

Бейльштейна. Чтобы получить достаточно полное представление о ходе реакции между альдегидами и цинкэтилом, Егор Егорович избрал объектом изучения альдегиды, принадлежащие к различным гомологическим рядам: валерьяновый  $C_4H_9CHO$  и энантовый  $C_6H_{13}CHO$  (гомологический ряд  $C_nH_{2n+1}CHO$ ), акролеин  $CH_2=CH-CHO$  (гомологический ряд  $C_nH_{2n-1}CHO$ ) и ароматический бензойный альдегид  $C_6H_5CHO$  (гомологический ряд  $C_nH_{2n-7}CHO$ ).

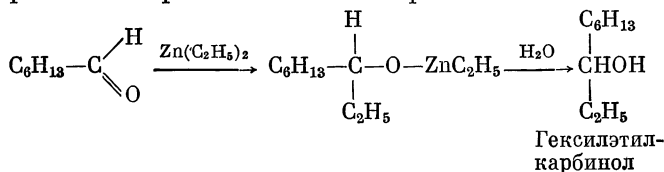
**Цинкэтил и валерьяновый альдегид.** При изучении реакции между этими веществами продуктами уплотнения, на которые указывали Рит и Бейльштейн, обнаружено не было. Взаимодействие цинкэтила с валерьяновым альдегидом протекало точно так же, как и взаимодействие с уксусным альдегидом:



Образовавшееся в результате присоединения цинкэтила к валерьяновому альдегиду сложное металлоорганическое соединение разлагалось водой, и при этом получалась смесь двух изомеров вторичного гептилового спирта, в которой преобладал изобутилэтилкарбинол. Получение смеси двух изомеров спирта объяснялось тем, что валерьяновый альдегид «представлял смесь двух изомеров» [20, стр. 287]:

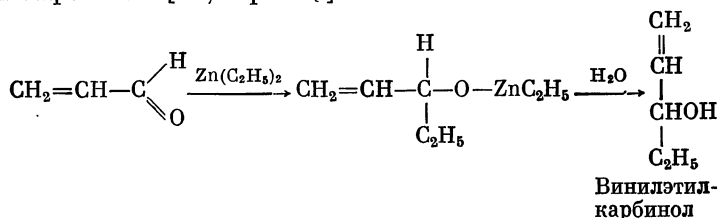


**Цинкэтил и энантовый альдегид.** В данном случае реакция протекала аналогично взаимодействию цинкэтила с уксусным альдегидом: получалось сложное металлоорганическое соединение, разлагавшееся водой с образованием вторичного спирта — гексилэтилкарбинола:



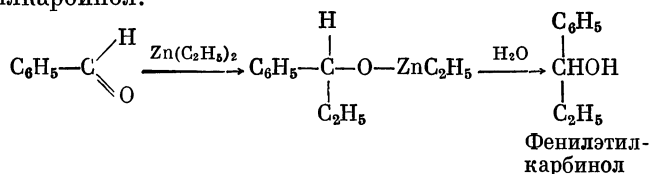
**Цинкэтил и акролеин.** Реакция между этими веществами Ритом и Бейльштейном не изучалась. Ее впервые исследовал Вагнер. «Работа с акролеином, — писал он, — вследствие крайне неудобных для исследователя свойств его не может претендовать на привлекательность. Но интерес, который возбуждала реакция, а главное заманчивость свойств ожидавшегося спирта, принадлежащего к ряду почти совершенно неизвестных вторичных алкоholes, побуждали не жалеть ни времени, ни труда» [20, стр. 315—316].

Исследование показало, что непредельный альдегид акролеин  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$  относился к цинкэтилу совершенно так же, как и предельные альдегиды. Разложение водой образующегося металлоорганического соединения приводило к получению вторичного непредельного спирта — винилэтилкарбинола [20, стр. 322]:



Вагнер тщательно исследовал физические и химические свойства винилэтилкарбинола. «Состав нового спирта, — указывал он, — определяется анализом, его спиртовая натура — отношением к уксусному ангидриду, его непредельность — способностью прямо соединяться с бромом и, наконец, его принадлежность к классу вторичных спиртов явствует из его поведения при этерификации, определенного Н. А. Меншуткиным» [20, стр. 321—322].

**Цинкэтил и бензойный альдегид.** При взаимодействии цинкэтила с представителем ароматических альдегидов подтвердилась закономерность, установленная во всех предыдущих случаях, — образовывалось металлоорганическое соединение, дающее с водой вторичный спирт — фенилэтилкарбинол:



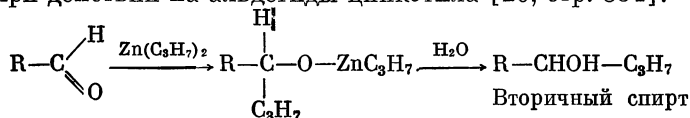


«Итак описанные... опыты,— отметил Вагнер,— доказывают общность синтеза вторичных спиртов из альдегидов» [20, стр. 345].

Оказалось, что альдегиды жирные и ароматические, предельные и непредельные, с большими и малыми молекулярными весами реагируют с цинкэтилом совершенно аналогично. Во всех случаях образуются металлоорганические соединения, при разложении которых водой получают соответствующие вторичные спирты.

**Цинкпропил и альдегиды.** Реакция между цинкпропилом  $Zn(C_3H_7)_2$  и альдегидами — уксусным и энантовым, в отличие от реакции между цинкэтилом и этими же альдегидами, протекала в двух направлениях: во-первых, в направлении образования вторичного спирта и, во-вторых, в направлении образования продукта восстановления альдегида — первичного спирта.

По первому направлению реакция между цинкпропилом и альдегидами, по словам Вагнера, «ничего аномального не представляет» — она протекала точно так же, как и при действии на альдегиды цинкэтила [20, стр. 334]:



Как указывалось выше, второе направление реакции между цинкпропилом и альдегидами приводило к образованию первичных спиртов. Вагнер указывал, что восстановление альдегидов в первичные спирты обуславливалось тем, что от цинкпропила частично отщеплялся радикал  $C_3H_7$  —, который разлагался на  $H$  и газ пропилен  $C_3H_6$ . Водород присоединялся одновременно с радикалом —  $ZnC_3H_7$  к альдегиду. Разложение водой образовавшегося гидрогенизированного металлоорганического соединения приводило к получению первичного спирта:



Различное направление реакции в том случае, когда на альдегиды действует цинкпропил, очевидно, вызывается тем, что радикал пропила  $C_3H_7$ —, в отличие от радикала этила  $C_2H_5$ —, весьма склонен распадаться на водород и олефин.

Выдвинув в своей работе новую проблему о стабильности алкильных радикалов, Вагнер указывал, что с увеличением их массы в цинкорганических соединениях возрастает и восстановительная способность — способность распадаться с выделением водорода. В связи с этим особо подчеркивалось, что для получения вторичных спиртов пригодны все альдегиды<sup>4</sup>, но не все цинкалкилы [20, стр. 343]. Это предвидение в дальнейших исследованиях одного из учеников Вагнера нашло себе полное подтверждение, причем было установлено, что восстановительная способность цинкорганических соединений обуславливается не столько массой алкильного радикала, сколько его строением (стр. 50).

**Сопоставление химической активности альдегидов.** Е. Е. Вагнер впервые сопоставил альдегиды по химической активности, исходя из скорости их взаимодействия с одним и тем же цинкорганическим соединением — цинкэтилом. Оказалось, что на скорость реакции оказывает влияние молекулярный вес альдегида — с его увеличением скорость уменьшалась. Так, при действии цинкэтила на альдегиды гомологического ряда  $C_nH_{2n+1}CHO$  наибольшая скорость реакции наблюдалась у уксусного альдегида (молекулярный вес 44), а наименьшая — у энантового альдегида (молекулярный вес 86) Валерьяновый альдегид (молекулярный вес 86) занимал промежуточное место. Что же касается неопределенного альдегида акролеина, то он реагировал с цинкэтилом практически моментально. По мнению Вагнера, это объяснялось более благоприятным отношением числа атомов углерода и водорода в его молекуле.

По активности к цинкэтилу указанные выше альдегиды располагаются в следующий ряд: акролеин > уксусный альдегид > валерьяновый альдегид > энантовый альдегид.

Вагнер установил зависимость скорости реакции также и от молекулярного веса цинкалкила — с его повыше-

<sup>4</sup> Единственным исключением является муравьиный альдегид. Благодаря особенностям его состава он образует, как и следовало ожидать, такие соединения с цинкалкилами, которые при разложении водой дают исключительно первичные спирты. Этот факт был установлен исследованием В. Е. Тищенко [21].

нием скорость уменьшалась. Например, цинкпропил реагировал с уксусным альдегидом значительно медленнее, чем цинкэтил. «Сопоставляя данные относительно скоростей, — указывал Егор Егорович, — легко видеть, что скорости находятся в зависимости от отношения между числом атомов углерода и водорода в частицах альдегидов и от частичных (т. е. молекулярных. — Авт.) весов как альдегидов, так и цинкорганических соединений» [20, стр. 344].

Давая общую характеристику открытой им реакции между альдегидами и цинкалками, Вагнер писал: «В поведении альдегидов по отношению к предельным цинкорганическим соединениям мы знакомимся с новой и притом весьма характерной для них реакцией. Она вполне аналогична другим типическим альдегидным реакциям, основанным на способности карбонильной группы прямо соединяться с различными веществами, более обща, чем даже реакция с двусернистокислым натром, по отношению к которому непредельные альдегиды, например акролеин, ведут себя, как известно, иначе, чем предельные» [20, стр. 348].

Способность альдегидов взаимодействовать с цинкалками обуславливается наличием в них карбонильной группы  $=C=O$ . Однако оксосоединения, т. е. соединения, содержащие карбонильную группу, отличаются друг от друга по способности реагировать с цинкалками. «Различный характер карбонила, — указывал Вагнер, — наблюдаемый в различных соединениях, обуславливается, конечно, влиянием на него связанных с ним радикалов. Если мы проследим на изученных до сих пор реакциях, в которых участвуют цинкорганические соединения, какие условия соседства всего благоприятнее влияют на способность карбонильной группы соединяться с последними, то придем к небезынтересным результатам, дающим возможность предугадать, как будут относиться цинкалки к тому или другому соединению» [20, стр. 349].

Вагнер сопоставил химическую активность различных оксосоединений, проявляемую при взаимодействии с цинкалками. Оказалось, что по признаку ослабления активности карбонильной группы оксосоединения располагаются в следующий ряд:  $-CO-COOR > -CO-Cl > -CO-H > -CO-R > -CO-OR$ .

Из элементов, непосредственно соединенных с карбонильной группой, наиболее благоприятное влияние на ее активность оказывает хлор, за ним следует водород и на последнем месте будет кислород:  $\text{Cl} > \text{H} > \text{O}$ .

Если же указанные элементы связаны с карбонильной группой через углерод, то они оказывают противоположное влияние на ее активность: в этом случае максимальный эффект производит кислород, а минимальный — хлор:  $-\text{CO} - \text{CO} - > -\text{CO} - \text{CH}_3 > -\text{CO} - \text{CCl}_3$ .

«Таким образом, данное простое тело, — отметил Вагнер, — оказывает совершенно иное влияние, смотря по тому, находится ли оно в непосредственной или посредственной связи с карбонилем» [20, стр. 353].

Установление Вагнером зависимости химической активности карбонильной группы оксосоединений от «соседства» с ней различных радикалов или элементов явилось новым убедительным подтверждением учения В. В. Марковникова о взаимном влиянии атомов в молекулах.

Благодаря исследованиям Вагнера еще раз подтвердилась полная справедливость идей бутлеровской теории химического строения, которые действительно отражают объективную реальность и позволяют строго научно интерпретировать различные химические превращения органических соединений.

Рассмотренные исследования Вагнера были выполнены в Петербургском университете и составили первый раздел его магистерской диссертации «Синтез вторичных спиртов и их окисление».

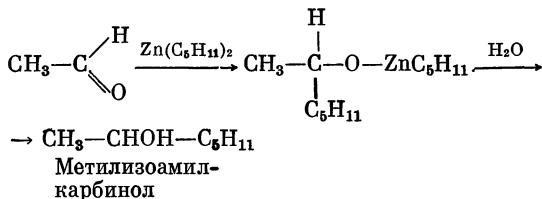
Как указывалось выше, Вагнер изучил взаимодействие альдегидов с такими цинкорганическими соединениями, как цинкэтил и цинкпропил. Отношение альдегидов к ряду других цинкалкилов было впоследствии исследовано его учениками в Ново-Александрийском институте сельского хозяйства и лесоводства.

**Цинкметил и валерьяновый альдегид.** Реакция между этими веществами изучалась И. Кувшиновым [22]. «По настоящее время, — писал он, — было изучено отношение к альдегидам цинкэтила и цинкпропила, отношение же цинкметила оставалось неизвестным. Имея в виду пополнить этот пробел, я, по предложению профессора Е. Е. Вагнера и под его руководством, предпринял изучение реакции между цинкметилом и валералем» [22, стр. 204].

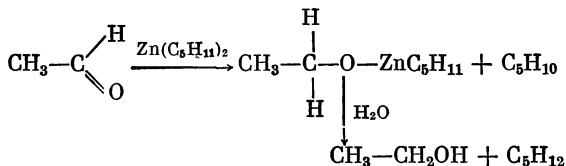
Цинкметил реагировал с альдегидом совершенно ана-

логично цинкэтилу, т. е. процесс протекал с образованием соответствующего вторичного спирта.

**Цинкизоамил и уксусный альдегид.** Исследование, проведенное Е. Соколовым [23] по предложению Вагнера, показало, что цинкизоамил, подобно цинкпропилу, реагирует с альдегидом в двух направлениях — при одном образуется вторичный спирт метилизоамилкарбинол:



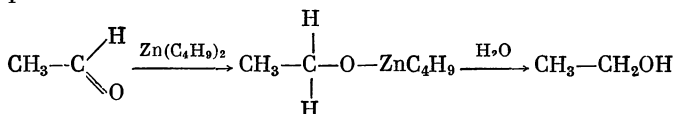
При втором направлении реакции происходит восстановление уксусного альдегида в первичный этиловый спирт и одновременно образуются газы: при действии цинкизоамила на альдегид — амилен, а при гидролитическом разложении образовавшегося металлоорганического соединения — пентан:



«Относительно количественной стороны реакции, — отметил Е. Соколов, — следует сказать, что она, по-видимому... и в этом отношении существенно от реакции с цинкпропилом не отличается, т. е. отношение количества образующегося вторичного спирта к этиловому в обоих случаях приблизительно одинаковое» [23, стр. 201]. Действие цинкизоамила, таким образом, аналогично во всех отношениях действию цинкпропила.

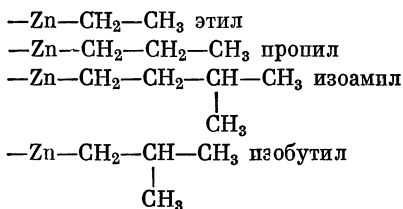
**Цинкизобутил и уксусный альдегид.** Как указывалось выше (стр. 46), Вагнер предвидел, что не все цинкорганические соединения окажутся пригодными для получения вторичных спиртов. Изучая реакцию между цинкизобутилом и уксусным альдегидом, Соколов показал, что прогноз его учителя вполне оправдался: в данном случае образуется почти исключительно первичный этиловый

спирт:



Вагнер предполагал, что восстановительная способность алкильных радикалов увеличивается с возрастанием их массы (стр. 46). Однако работа Соколова показала, что на способность алкильных радикалов распадаться на водород и олефин оказывает решающее влияние их строение. «Из сопоставления результатов моих опытов, — писал Соколов, — с результатами опытов Е. Е. Вагнера оказывается, что изобутил в значительно высшей степени обладает склонностью распадаться на олефин и водород, чем радикалы изоамил и пропил, которые, в свою очередь, стоят в этом отношении выше этила, а поэтому следует прийти к заключению, что сравнительная способность первичных радикалов распадаться при рассматриваемых реакциях на олефины и водород зависит не столько от их относительной величины, сколько от строения» [23, стр. 203].

Упомянутые Соколовым радикалы, входящие в состав цинкорганических соединений, имеют следующее строение:

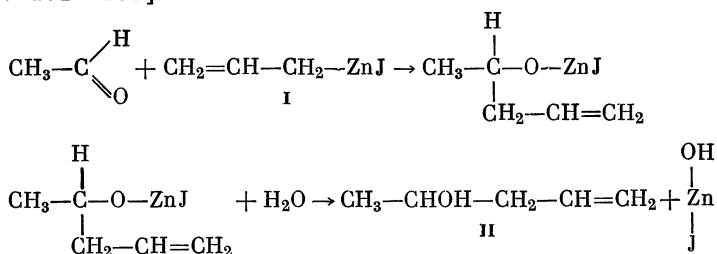


Учитывая строение этих радикалов, Соколов пришел к выводу, что их распад на водород и олефин при действии цинкалкилов на альдегиды происходит тем сильнее, чем менее гидрогенизирован атом углерода, расположенный по соседству с атомом углерода, который связан с цинком [23, стр. 203].

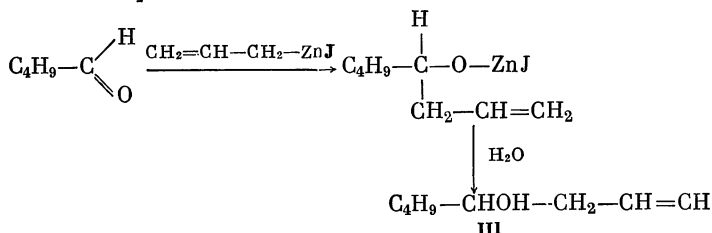
**Синтез вторичных непредельных спиртов.** Как уже упоминалось (стр. 30), А. М. Зайцев в одном из писем А. М. Бутлерову в 1875 г. сообщил, что он с успехом применил смесь цинка с иодистым аллилом для цинкорганических синтезов, и рекомендовал Вагнеру, работав-

шему тогда в лаборатории Петербургского университета, применить указанную смесь для получения вторичных непредельных спиртов.

Только спустя много лет, в 1887 г., по предложению Вагнера, его ученики использовали метод, который в свое время рекомендовал Зайцев. Так, И. Кувшинов, ставя своей задачей синтезировать вторичный непредельный спирт, действовал смесью цинка и иодистого аллила на уксусный альдегид. Как установил еще Зайцев, иодистый аллил с цинком прежде всего образует неполное цинкорганическое соединение аллилцинкиодид (I) [24], которое затем уже и реагировало с альдегидом; после гидратации получался в качестве конечного продукта вторичный непредельный спирт — метилаллилкарбинол (II) [25; 26, стр. 101—106]:

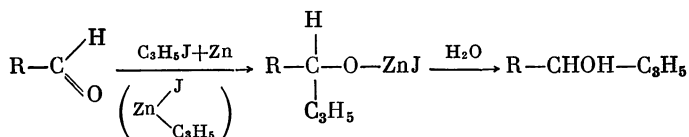


Другой ученик Вагнера — А. Теплиц — установил, что при реакции между смесью цинка и иодистого аллила и изовалериановым альдегидом получается вторичный непредельный спирт изобутилаллилкарбинол (III) [25; 26, стр. 111—112]:



Наконец, П. Ремезов, по указанию Вагнера, действовал смесью цинка и иодистого аллила на энантиовый альдегид, в результате чего образовался вторичный непредельный спирт гексилаллилкарбинол  $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}-\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  [25; 26, стр. 110—111].

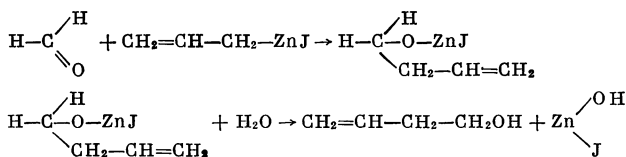
Все рассмотренные реакции между смесью цинка и иодистого аллила и различными альдегидами можно выразить общей схемой [26, стр. 112]



На основании своих исследований Вагнер пришел к заключению, что реакция между альдегидами (кроме муравьиного)<sup>5</sup> и смесью цинка и иодистого аллила может служить общим способом для получения вторичных непредельных спиртов. «Правда, для их приготовления,— писал Егор Егорович,— мог бы служить открытый мною общий синтез вторичных спиртов из альдегидов посредством цинкалкилов, но так как непредельные альдегиды, за исключением акролеина,— вещества трудно доступные, то возможность эта в настоящее время пока лишь теоретическая» [26, стр. 99—100].

В заключение обзора работ Е. Е. Вагнера, посвященных разработанному им общему методу синтеза вторичных спиртов, приведем оценку их, данную И. И. Бевадом в 1904 г. на заседании Отделения физики и химии Варшавского общества естествоиспытателей: «Изученная Е. Е. Вагнером реакция явилась новой общей характерной реакцией для альдегидов, ведущей к синтезу вторичных спиртов; эта реакция по простоте и легкости манипуляций и чистоте хода представляет собой эlegantный и наиболее удобный из существующих синтетический способ получения вторичных спиртов. Способ этот вошел во все учебники органической химии» [28, стр. 39—40].

<sup>5</sup> В лаборатории Вагнера его ученик А. С. Гинзберг [27] изучил взаимодействие муравьиного альдегида со смесью цинка и иодистого аллила. Образовавшееся соединение реагировало с водой, в результате чего получился первичный непредельный спирт аллилкарбинол. Указанные реакции выражаются уравнениями





## Глава третья

---

### Научная зрелость

В 1881 г. закончился еще один этап жизненного пути Егора Егоровича Вагнера — этап петербургский. Он покинул столичный университет, в котором интенсивно работал в течение шести лет. Именно здесь, в лабораториях А. М. Бутлерова и Н. А. Меншуткина, успешно протекал процесс его формирования как ученого и педагога. Егор Егорович приехал из Казани к Бутлерову молодым, подающим надежды исследователем с собственными творческими замыслами. Он ставил своей целью подкрепление и обогащение теории химического строения новыми экспериментальными работами, опирающимися на ее предвидения.

Удалось ли Вагнеру осуществить задуманное? Удалось ли внести свой творческий вклад в сокровищницу отечественной органической химии? Да, удалось! Его напряженный целеустремленный труд увенчался полным успехом. Егор Егорович вполне оправдал возлагавшиеся на него надежды, оправдал репутацию талантливейшего ученика казанской школы химиков — школы А. М. Зайцева. Он покидал Петербургский университет вполне подготовленным к тому, чтобы развивать и углублять избранное им направление, чтобы воспитывать собственных учеников и вместе с ними идти по намеченному пути. Его научная зрелость была уже не за горами...

Переходу на новую работу Егор Егорович был обязан А. Л. Потылицыну, назначенному в январе 1881 г. профессором кафедры общей и аналитической химии Ново-Александровского института сельского хозяйства и лесоводства. Когда в конце того же 1881 г. в этом институте

освободилась должность доцента на кафедре лесной и сельскохозяйственной технологии, то Потылицын выдвинул кандидатуру лаборанта Петербургского университета Е. Е. Вагнера. По его совету Егор Егорович возбудил соответствующее ходатайство перед директором Ново-Александрийского института, который «благодаря довольно продолжительным стараниям» Потылицына [1, стр. 1154] решил принять Вагнера на работу и направил 7 декабря 1881 г. ректору Петербургского университета следующее письмо [2]:

«Лаборант химической лаборатории императорского С.-Петербургского университета Егор Егорович Вагнер обратился ко мне с прошением о предоставлении ему должности доцента по лесной и сельскохозяйственной технологии в подведомственном мне Ново-Александрийском институте. Вследствие чего, честь имею покорнейше просить Ваше превосходительство уведомить меня, нет ли препятствий к перемещению г. Вагнера на службу в означенный институт, и если нет, то вместе с тем честь имею покорнейше просить Ваше превосходительство приказать выслать мне формулярный список о службе г. Вагнера».

После того, как профессор Н. А. Меншуткин наложил на этом письме резолюцию: «Препятствий к переводу Егора Егоровича Вагнера не имеется» [2], ректор Петербургского университета уведомил 18 декабря 1881 г. директора Института сельского хозяйства и лесоводства в Новой Александрии, что «к перемещению лаборанта химической лаборатории титулярного советника Е. Е. Вагнера на службу в Институт сельского хозяйства и лесоводства препятствий со стороны С.-Петербургского университета не встречается» [3].

В формулярном списке о службе Вагнера появилась следующая запись: «По прошению перемещен на службу в Царство Польское и назначен доцентом Института сельского хозяйства и лесоводства в Новой Александрии, по кафедре сельскохозяйственной и лесной технологии, с жалованием по 1200 рублей в год с 1 января 1882 г.» [4].

Ново-Александрийский институт сельского хозяйства и лесоводства, основанный в 1869 г., находился в Люблинской губернии, в Пулавах — бывшем имении князей Чарторыйских. Он представлял собой своеобразное высшее учебное заведение. Курс обучения был сокращенный — все-

го три года. В некоторых случаях принимались даже лица, не имеющие среднего образования. Среди студентов было немало сыновей богатых помещиков и местных польских аристократов, которые поступали в институт только для того, чтобы избавиться от воинской повинности. Они меньше всего интересовались науками и свой обильный досуг заполняли всевозможными развлечениями. Положение же тех, кто пришел действительно учиться, было крайне затруднительным, так как подавляющее большинство их принадлежало к малообеспеченным слоям населения.

Уровень преподавания в институте был невысоким: педагоги, как правило, не отличались достаточной эрудицией. Они относились к студентам снисходительно, не предъявляли к их знаниям серьезных требований. Лаборатории, кабинеты, мастерские и опытные хозяйства находились в запущенном состоянии. Это объяснялось главным образом тем, что государственные ассигнования на их нужды были очень ограниченными.

Директор Ново-Александрийского института прилагал много усилий, чтобы покончить с укоренившимися недостатками, стремился превратить институт в такое высшее учебное заведение, которое соответствовало бы своему назначению и готовило для сельского хозяйства специалистов высокой квалификации. Однако намечавшиеся директором коренные преобразования не нашли сочувствия и поддержки у высшего начальства, и он вскоре после перехода Вагнера в Новую Александрию вынужден был покинуть свой пост.

Новый директор придерживался сугубо консервативных взглядов. Он цеплялся за рутину, за гнилые институтские традиции, старался создать видимость полного благополучия в институтских делах. Он убедил самого себя и пытался убедить других, что никаких перемен не требуется.

Летом 1882 г. Потылицын был приглашен в Варшавский университет. После его отъезда из Новой Александрии доцент Вагнер 17 сентября перешел на кафедру общей и аналитической химии [5]. Его первые лекции проходили почти в пустой аудитории. Студенты чуть ли не демонстративно уклонялись от их посещения. Такое отношение к лекциям Егора Егоровича объяснялось, в частности, тем, что в институте распространился слух, что новый

заведующий кафедрой химии — «калиф на час», так как директор настроен к нему враждебно.

Как же повел себя Вагнер в столь неблагоприятных условиях? Он не стал заискивать перед молодежью, не «зазывал» их на свои лекции, не упрашивал «одуматься». Он «агитировал» за науку другим, характерным для него, методом. Невзирая на малое число слушателей, подчас несколько человек, Егор Егорович с огромным подъемом читал свой курс общей химии. Он мастерски освещал сложный и противоречивый процесс развития научных воззрений, рассказывал об ожесточенной борьбе, разгоравшейся вокруг фундаментальных теоретических проблем, захватывал аудиторию заманчивыми перспективами, открывающимися перед химической наукой. Студенты очень скоро поняли, что им посчастливилось встретиться с истинным творцом науки. Они осознали, что каждая вагнеровская лекция поднимает их на новую интеллектуальную ступень, пробуждает их мысль и расширяет кругозор. Все это преисполнило студентов глубоким уважением к учителю, и спустя короткое время все большее число студентов заполняло его аудиторию. Популярность Вагнера росла с каждой лекцией, и вот в Ново-Александрийском институте произошло нечто невиданное — студенты стали заблаговременно являться на лекции Вагнера, чтобы занять в аудитории места поближе к лектору.

«Лекции свои Егор Егорович, — вспоминал один из его ново-александрийских учеников, — читал увлекательно... Звучный и могучий голос его наполнял собой химическую аудиторию. Внимала ему аудитория до того, что слушая из соседней комнаты, казалось, что Егор Егорович читал свои лекции в пустой аудитории. По окончании большинства лекций аудитория выражала свою любовь к профессору и свое истинное наслаждение дружными аплодисментами. Как до лекции, так и во время самого чтения, Егор Егорович, видимо, волновался, как он сам говаривал: «Когда я читаю лекцию, то хотя и гляжу на слушателей, но редко вижу и различаю знакомых студентов...» Во время чтения лекций нередко сильно трогало Егора Егоровича чувство любви и жалости к преждевременной кончине кого-либо из известных химиков. Так, например, как сейчас слышу и вижу Егора Егоровича, читающего лекцию о флогистоне. Читал он ее, как и все

вообще лекции, увлекательно, ровно, дошел до Лавуазье и начал говорить краткую его биографию. Когда дошел до того места, как Лавуазье повели на эшафот, голос Егора Егоровича дрогнул, на глазах показались слезы и от волнения он едва выговорил последние слова: «был гильотинирован»... После этого прошло несколько минут торжественного молчания и Егор Егорович снова заговорил, но уже сильно взволнованным голосом и таким и окончил ее» [6, стр. 18—19].

Между тем обстановка в Ново-Александрийском институте стала весьма напряженной. Студенты поняли, что новый директор ведет учебное заведение к полному развалу. Началось брожение, сначала приглушенное, а затем все более открытое и, наконец, перешедшее в острое столкновение с директором и его ближайшим окружением. Непрерывные студенческие волнения заставили прекратить занятия в институте.

Директор объяснял разыгравшиеся события кознями его противников. Он доложил попечителю Варшавского учебного округа А. Л. Алухтину, что в институте гнездится «крамола», с которой нужно покончить как можно скорей, и тогда удастся навести порядок. Были названы имена «смутьянов» из числа преподавателей института. В этом черном списке значилось и имя Е. Е. Вагнера, так как он не скрывал своего отрицательного отношения к деятельности институтского начальства. Попечитель Варшавского учебного округа имел репутацию человека сурового, способного на крутые меры, и поэтому директор рассчитывал, что все негодные ему преподаватели будут тут же удалены из института. Развязка событий в Ново-Александрийском институте оказалась для многих совершенно неожиданной — директор был отстранен от занимаемой должности. Это произошло после тщательно и объективного расследования всех обстоятельств, вызвавших бурное недовольство студенческой молодежи.

С назначением нового директора волнения прекратились и вскоре занятия возобновились. Постепенно жизнь института вошла в нормальную колею. Принимались энергичные меры к устранению недостатков во всех сферах его деятельности. Особенное внимание уделялось улучшению учебно-методической работы, повышению качества преподавания.

Спустя несколько недель после смены руководства института, 1 сентября 1883 г., Вагнеру были «поручены обязанности секретаря Совета института, с добавочным за сей труд вознаграждением» [5]. Эти обязанности он выполнял в течение двух лет — до 4 октября 1885 г. [7].

Мы видели, что Вагнеру пришлось начинать свою деятельность в Ново-Александрийском институте в обстановке морально крайне неблагоприятной, почти невыносимой, но он не падал духом. Его спасала от всех невзгод преданность науке. Каждый свободный час он посвящал экспериментальной работе. Только поздним вечером покидал Егор Егорович лабораторию. Так напряженно, самоотверженно трудился он и в будни и в праздники. Даже в каникулярное время ученый не прекращал исследований.

Условия для научной работы в Ново-Александрийском институте были исключительно плохими. А если говорить точнее, то не было никаких условий. Лабораторное помещение совершенно не соответствовало своему назначению, к тому же было очень тесным. Рядом находился газовый завод. Такое соседство представляло определенную опасность. На лабораторные нужды ассигновались настолько ничтожные средства, что приобретение самых необходимых реактивов, вплоть до соляной кислоты, становилось проблемой. И все же ценой громадных усилий Вагнеру удалось постепенно преодолеть все трудности, устранить препятствия на пути к достижению своей цели — созданию более или менее сносной обстановки для научного творчества. Главное, чего он добивался, — это расширение лабораторного помещения. И наконец, уже при новом директоре, газовый завод был переведен в другое место, а освободившуюся площадь, две комнаты, передали в распоряжение Вагнера.

Уже в самом начале своей деятельности в Ново-Александрийском институте Егор Егорович стал привлекать наиболее способных студентов к научным исследованиям. С исключительной сердечностью относился он к начинающим, заражал их своим энтузиазмом и неиссякаемым трудолюбием.

Творческое горение — вот атмосфера, в которой находились ученики Вагнера. Главное качество, которое он настойчиво прививал им, — это ответственность за свою работу, ответственность не перед ним, а перед наукой, перед истиной.

Учитель регулярно обсуждал с учениками результаты исследований, проводившихся в его лаборатории, поощрял разгоравшуюся дискуссию, внимательно прислушивался к высказываниям юных помощников, с радостью наблюдал развитие их мышления. Егор Егорович, выступая на семинарах с обзором отечественной и зарубежной литературы, призывал учеников критически подходить к выводам и обобщениям исследователей, тщательно анализировать и обдумывать литературный материал, не полагаясь ни на какие имена, — ведь авторитеты тоже не застрахованы от заблуждений.

В Ново-Александрийском институте благодаря специфическим условиям провинциальной жизни отношения Егора Егоровича с учениками были особенно тесными. Практиканты все свободное от учебных занятий время проводили в обществе своего учителя.

Воспоминания одного из его учеников — И. Е. Кувшинова — дают полное представление о буднях вагнеровской лаборатории в Ново-Александрийском институте: «Занятия в лаборатории велись с первого курса каждый день, начиная с 2 часов после обеда и приблизительно до 8 часов вечера. И вот, когда я еще был на первом курсе, придешь, бывало, в лабораторию после обеда, и видишь, что Егор Егорович уже сидит в своей комнате и занимается. В первое время начинающим казалось удивительным такое упорное сидение его в лаборатории; думаешь, бывало: что это Егор Егорович там перегоняет, переливает, нюхает что-то? Потом нередко, спустя некоторое время, он выходит в качественное отделение посмотреть, как студенты ведут работу, и указать им способы и методы анализа; начинает спрашивать студентов, как они понимают свою работу, что знают, и беседу свою вел всегда дружелюбно и ласково, но требовал точности и аккуратности... Некоторым студентам не особенно нравилось, когда Егор Егорович начинал «тянуть» знания, а поэтому старались при входе его в лабораторию как-нибудь уклониться от вопросов, но Егор Егорович все это видел и только бывало добродушно улыбался. Бегуны в конце концов, сознавая пользу бесед с Егором Егоровичем, сами начинали обращаться к нему за советами, и он всегда с полной готовностью отвечал им, но никогда не делал упрека в прежних их уклонениях. Разве только шутя, со свойственным ему раскатистым смехом, говаривал: «А что же это Вы раньше-то от меня бегали?».

Но это не был выговор, а просто добродушное напоминание, что он видел это бегство. После опроса студентов Егор Егорович опять уходил в свою комнатку продолжать свои исследования.

...Прямота характера Егора Егоровича, энергия его в работе, знание своего дела располагали многих студентов обращаться к нему с заявлением о своем желании заняться работами в его лаборатории. Но Егор Егорович не многих брал. Сначала, в первое время, не было места, а кроме того, он предопределял, что из такого-то выйдет мало толку, и прямо им говорил, чтобы они занялись чем-либо другим, и это им будет полезнее. Некоторых же студентов Егор Егорович сам приглашал... Бывало даст каждому ученику работу, объяснит ее значение, покажет, как устроить прибор, проследит первое время ход работы и уходит в свою комнату продолжать свою работу.

А как было весело, когда шла работа как следует: Егор Егорович шутит, смеется, рассказывает и сам слушает разные анекдоты и мало-мальски забавному анекдоту от души хохочет своим характерным заражающим смехом; или рассказывает свою жизнь, как был учеником, свои ученические проказы, метко характеризуя своих прежних воспитателей. Впрочем, всегда вспоминал ученическую жизнь с благодарностью и говорил, что, может быть, благодаря воспитанию в немецкой школе у него выработались аккуратность, опрятность да и терпение. Что касается аккуратности и опрятности в работе, то Егор Егорович был чистый педант в этом отношении... А на счет терпения и говорить нечего. Бывало сам сидит до позднего вечера и выжимает, так сказать, каплю вещества. Да и ученикам внушает, что терпение и труд все перетрут. Если замечает, что ученик начинает утомляться, а работу нельзя бросить неоконченной, придет, развеселит анекдотом или ободрит чем-либо, а иногда сам сменит ученика и продолжает начатое.

Только перед лекциями Егор Егорович оставлял лабораторию раньше обыкновенного, часов в восемь, да и то ему не особенно сиделось дома за приготовлением к лекции, когда работала лаборатория: все же, хоть на несколько минут, да забежит посмотреть или распорядиться работой. Но зато вся лаборатория органической химии праздновала субботний вечер, начиная с 9 или 10 часов. В этот вечер всегда Егор Егорович приглашал к себе учеников... на пирог. Беседа за ужином часто продолжалась далеко за полночь.



О чем только не говорилось в эти вечера: нередко обсуждалась какая-либо работа, или кончаемая, или вновь зарождающаяся, и способы ее исполнения.

...Любил Егор Егорович природу и любил походить пешком. Частенько перед каникулами или с учениками, или с сотоварищами отправлялся пешочком за десятки и более верст за город и обратно. Во время этих прогулок беседы велись или на темы химические, или злободневные. Но во всех подобных прогулках центром служил Егор Егорович. Шутки, остроты и смех подбодряли пешеходов» [6, стр. 15—18].

В воспоминаниях Кувшинова яркими красками нарисован облик Вагнера — учителя, своим живым примером вдохновлявшего окружающих его учеников на творческую работу. Он, как магнит, притягивал к себе талантливую молодежь, прививал ей «вкус» к научным исследованиям.

Здесь, в Ново-Александррийском институте, осуществилось то, к чему так сильно стремился молодой ученый. Впервые он располагал собственной научной лабораторией, впервые у него появились собственные ученики, выполняющие под его руководством задуманные им исследования.

Заключив разработку общего метода синтеза вторичных спиртов, Вагнер поставил перед собой задачу изучить закономерности окисления кетонов. Эта новая проблема была неразрывно связана с его предыдущими работами. Для установления строения вторичных спиртов, образующихся при действии цинкорганических соединений на альдегиды, приходилось подвергать их окислению в кетоны, которые в свою очередь окислялись дальше в кислоты. Еще в Петербургском университете Егор Егорович обнаружил, что установленные А. Н. Поповым в конце 60— начале 70-х годов правила окисления кетонов находятся в противоречии с новыми экспериментальными данными.

В протоколе заседания Отделения химии Русского физико-химического общества от 4 февраля 1882 г. мы читаем: «Е. Вагнер сделал... сообщение по поводу законности окисления кетонов А. Н. Попова. ...Вагнер изучает теперь реакции окисления этилгексильного (норм.) и пропилгексильного (норм.) кетонов» [8].

Проблеме окисления кетонов Вагнер посвятил много исследований, которые рассматриваются в конце настоящей главы.



*Н. А. Меншуткин*

Напряженная экспериментальная работа не позволяла Егору Егоровичу заняться систематической подготовкой к магистерским экзаменам, которые он, вопреки дружеским советам Н. А. Меншуткина, все откладывал и откладывал. «Питаю, хоть и весьма слабую надежду, — писал ему Вагнер весной 1884 г., — что Вы не совсем еще изверились во мне, что Вы, хоть несколько, смягчили бы свой приговор, будь Вам известно, в каких тисках я находился за все время моего пребывания здесь. Вы бы это сделали, если бы знали, сколько моральных страданий пришлось вынести — страданий... препятствовавших мне до сих пор выполнить обязательство в отношении Вас (речь идет об обязательстве сдать в Петербургском университете магистерские экзамены. — *Авт.*)... Я рассчитывал, или лучше сказать уступал требованиям Потылицына и Апухтина, ехать на Пасху в Питер сдавать экзамены, но этот расчет не осуществим и дай бог при усидчивости, хоть с грехом пополам, приготовиться к осени» [9, стр. 104].

Спустя несколько месяцев, Вагнер снова пишет Меншуткину все по тому же наболевшему вопросу о сдаче ма-

гистерских экзаменов: «Спешу поблагодарить Вас за память обо мне, выразившуюся в присылке Вашего поистине бесценного труда (имеются в виду «Лекции органической химии». — *Авт.*), который, в особенности для меня, является сущим кладом. Несмотря, однако, на столь капитальную помощь, так кстати подоспевшую, день надвигающегося страшного суда кажется мне не менее ужасным, чем казался прежде. И другу и недругу закажу откладывать экзамены на такой долгий срок, как сделал я. Вот и опять приходится прибегать к новой отсрочке, на этот раз, надеюсь, окончательной, именно до декабря. Пусть будет, что будет, а больше томиться не могу.

Прилагаемую статью о кетонах прошу напечатать в одном из ближайших выпусков журнала (Н. А. Меншуткин был редактором «Журнала Русского физико-химического общества». — *Авт.*)... Само собой разумеется, что для меня было бы большим одолжением, если бы Вы были так добры и высказали свое мнение о сущности моей работы. Вращаясь в кругу Петербургской лаборатории, нельзя себе представить, что за ужасное положение человека, лишённого возможности обмениваться мнениями по поводу самого близкого к нему дела. До сих пор... я утешался мыслью, что есть же на Руси места, где дышится свободнее, живётся лучше. А теперь, с введением нового устава<sup>1</sup>, пожалуй, все приведено к одному ординару. Вместо капли свободы — гнет, вместо правового порядка — произвол. Да, тяжело, очень тяжело. Мой искренний привет всей дорогой лаборатории. Весь глубоко преданный Вам Е. Вагнер» [9, стр. 104—105].

Егор Егорович выполнил свое обещание сдать магистерские экзамены не позже декабря. Об этом свидетельствует его прошение ректору Петербургского университета [11]:

---

<sup>1</sup> В августе 1884 г. был утвержден новый университетский устав, в основе которого лежало «выражение недоверия к добросовестности и благонадежности профессорских коллегий». Выборное начало было ликвидировано. Ректор университета, деканы и профессора назначались министром. Студентам воспрещались сходки и участие в кружках. Чтобы преградить доступ в университеты свободомыслящей молодежи, от поступающих требовалось представление свидетельства полиции о «безукоризненной политической благонадежности». Новый устав был встречен с возмущением прогрессивными кругами русского общества [10].

«Его превосходительству господину ректору императорского С.-Петербургского университета

Доцента Института сельского хозяйства  
и лесоводства в Новой Александрии, кандидата  
естественных наук Егора Вагнера

### Пропшение

Честь имею просить Ваше превосходительство ходатайствовать перед Советом императорского С.-Петербургского университета о допущении меня к испытанию на степень магистра химии. Новая Александрия, 15 декабря 1884 года.

Доцент Е. Вагнер»

Спустя несколько дней, 20 декабря, ректор Петербургского университета уведомил декана физико-математического факультета Н. А. Меншуткина «о намерении Е. Е. Вагнера держать испытание на степень магистра химии» [12]. После весьма успешной сдачи магистерских экзаменов состоялась защита диссертации, как это видно из следующего документа [13]:

«В Совет С.-Петербургского университета

Декана физико-математического  
факультета

### Представление

В публичном собрании физико-математического факультета 10-го сего февраля кандидат Егор Вагнер защищал рассуждение «Синтез вторичных спиртов и их окисление», представленное им для получения степени магистра химии.

Физико-математический факультет, удостоив кандидата Е. Вагнера степени магистра химии, имеет честь представить об этом Совету университета.

10 февраля

Декан Н. Меншуткин  
Секретарь (подпись)»

Магистерская диссертация Е. Е. Вагнера состояла из двух разделов: «Отношение альдегидов к цинкорганическим соединениям» и «Окисление кетонов». В первом — излагались работы, выполненные в основном в Петербургском университете и посвященные разработке общего метода получения вторичных спиртов. Во втором — подробно рассматривались исследования, проведенные в Ново-Александрйском институте.

11 февраля 1887 г.

В Совету С. Петербургскаго  
Университета

Декана Физико-математи-  
ческаго факультета

№ 3 от 1

11 февр 1887 г. <sup>указано в докум. канцелярии</sup>  
<sup>С. П. Университета</sup>

Представление

В публичной сессии Физико-математическаго факультета 10 сего Февраля Кандидатом Егоръ Вагнеръ защищена диссертация «Вопросы спиртовъ и ихъ окисления», — представляющая собой по существу статью Магистра Химии.

Физико-математический факультет удостоил Кандидата Е. Вагнера степени Магистра Химии, и имеет честь представить ономъ Совету Университета.

Деканъ Христианъ

Секретарь Миллеръ

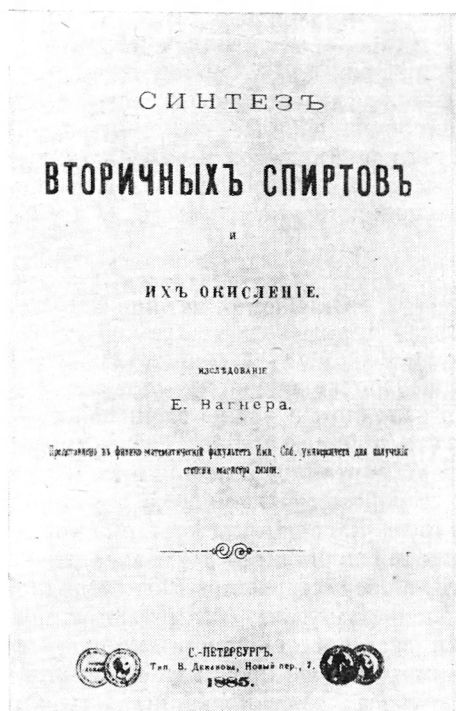
В. Ф. Фараин

Представление о защите Е. Е. Вагнером магистерской диссертации (публикуется впервые)

А. М. Зайцев, ознакомившись с диссертацией Егора Егоровича, которая в виде статей была опубликована в 1884 г. на страницах «Журнала Русского физико-химического общества», писал 20 февраля 1885 г. А. М. Бутлерову: «Хорош ли был диспут Вагнера? Его же диссертация настолько, по моему мнению, хороша, что могла бы занять одно из первых мест в числе диссертаций на степень доктора... Сообщал ли Вам Вагнер, что Флоринский желал бы его перетащить в Томский университет? Я советовал Вагнеру последовать приглашению Флоринского. Какого Вы об этом мнения?» [14].

К высокой оценке Зайцева диссертации Вагнера присоединились многие видные химики, полагавшие, что один ее раздел вполне можно рассматривать как магистерскую диссертацию, а другой — как докторскую [6, стр. 14]. Профессор Л. А. Чугаев, характеризуя диссертационную работу Егора Егоровича, писал, что в ней он «проявил в одинаковой степени и крупный талант экспериментатора, и необычайную, далеко не всем дающуюся способность «химически мыслить», то — употребляя меткое выражение Вант-Гоффа — особое чутье, которое помогает химику извлекать обобщения и правильности из хаотически беспорядочного фактического материала. Это чутье не покидало Вагнера и во всех его дальнейших научных исследованиях» [15].

Как упоминал Зайцев в письме Бутлерову, Флоринский желал «перетащить» Вагнера в Томский университет. Профессор В. М. Флоринский, занимая в то время (1885 г.) пост попечителя Западно-Сибирского учебного округа, принимал активное участие в организации Томского университета. До перехода на работу в Сибирь Флоринский в течение многих лет работал в Казанском университете. От своего университетского коллеги Зайцева он много слышал о выдающейся научной деятельности питомца Казанского университета, бывшего ученика Зайцева Е. Е. Вагнера. Поэтому Флоринский и предложил Егору Егоровичу занять кафедру органической химии в недавно открывшемся Томском университете. Ученый было склонялся к мысли принять это предложение. Такому намерению способствовали заверения Флоринского, что в Томском университете ему будут созданы благоприятные условия для научной работы. К тому же Егор Егорович чувствовал себя обиженным тем, что после защиты магистерской диссертации задерживалось



*Титульный лист магистерской диссертации Е. Е. Вагнера*

утверждение его в звании профессора Ново-Александрійского института.

При встрече с попечителем Варшавскаго учебнаго округа Апухтиным, который в конце марта 1885 г. посетил Ново-Александрійскій институт, Вагнер сообщил ему о своих планах перейти на работу в Томскій университет. Попечитель, высоко ценившій Егора Егоровича и как педагога, и как ученаго, убедил его не покидать Новую Александрію, заверив, что его персональный вопрос будет быстро решен. И действительно, спустя месяц, 1 мая 1885 г., состоялось утверждение Вагнера профессором Ново-Александрійскаго института по кафедре общей и аналитической химии [16].

«В ново-александрийской деятельности Вагнера, — писал его биограф, — в особую заслугу ему должна быть поставлена та ее сторона, что удалось устроить научную лабораторию, организовав в ней правильные занятия и выхлопотав для ведения дела в ней необходимые средства, — всего этого Егор Егорович добился ради интересов чистой науки в таком узко специальном и бедном техническом учебном заведении, каким, в особенности в то время, являлся Ново-Александрийский институт» [6, стр. 15].

### Окисление кетонов

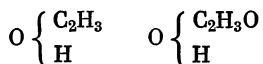
Переходим к обзору научных исследований Вагнера, посвященных разработке проблемы окисления кетонов; они выполнены в основном в лаборатории Ново-Александрийского института и представляют собой второй раздел его магистерской диссертации. Для полноты картины мы осветим здесь и те работы, связанные с изучением окисления кетонов, которые проводились Егором Егоровичем позже, уже в варшавский период его деятельности.

В магистерской диссертации Вагнер подробно рассмотрел богатый экспериментальный материал, полученный им при изучении реакций окисления кетонов различного состава и строения. Что же побудило его заняться исследованием этого вопроса? «Установка правильностей, которым подчиняются те или другие превращения тех или других соединений, — писал Егор Егорович, — составляет одну из существенных задач современной химии. А между тем нельзя не признать, что познания наши по части точно установленных закономерностей относительно самых обыденных превращений простейших соединений крайне скудны. К числу недостаточно изученных превращений принадлежат и реакции окисления даже таких соединений, которые в общем считаются наилучше исследованными и составляют гордость современной теории строения, каковы одноатомные спирты... В теснейшей связи с вопросом об окислении алкоголей находятся реакции окисления кетонов, ибо последние, как известно, составляют непосредственные продукты окисления многих спиртов» [17, стр. 645—646].

Первую интерпретацию механизма реакции окисления кетонов дал в 1856 г. французский ученый Шарль Жерар. Исходя из своей теории типов, он рассматривал альдеги-

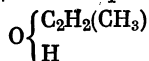


ды как соединения типа воды  $O \begin{Bmatrix} H \\ H \end{Bmatrix}$ , в которых один атом водорода замещен положительным радикалом. Присоединение к этому радикалу одного атома кислорода влечет за собой превращение альдегида в кислоту. По Жерару, формулы уксусного альдегида и уксусной кислоты изображались так [18, стр. 633]:



Уксусный альдегид      Уксусная кислота

Что же касается кетонов, то они, по воззрениям Жерара, являются производными альдегидов, в которых один атом водорода в радикале замещен на спиртовый радикал. Ацетон рассматривался как производное уксусного альдегида и изображался формулой [18, стр. 636]



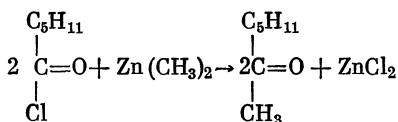
Из этой формулы видно, что ацетон состоит из остатка уксусного альдегида ( $C_2H_3O$ ) и радикала метилового спирта ( $CH_3$ ). Вследствие этого, как указывал Жерар, «под влиянием окислителей кетоны дают вообще продукты окисления, соответствующие альдегиду и спирту. Так, ацетон при действии хромовой кислоты образует уксусную и муравьиную кислоты» [18, стр. 638].

Из высказываний Жерара можно заключить, что кетоны под влиянием окислителя распадаются на два радикала, из которых каждый подвергается дальнейшему окислению сам по себе. Такое представление о механизме окисления кетонов подтвердилось почти во всех позднейших наблюдениях.

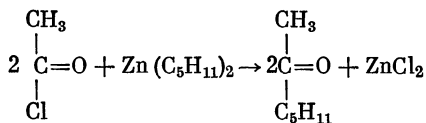
В свете теории химического строения кетоны стали рассматривать как соединения, состоящие из карбонила, связанного с двумя углеводородными радикалами. Как же представлялся теперь механизм окисления кетонов, у которых с карбонилом связаны неодинаковые радикалы,— с каким из них разорвется связь карбонила? Немецкий ученый Г. Кольбе первым попытался ответить на этот вопрос [19]. Он считал, что единицы сродства углерода отличаются друг от друга, и поэтому пришел к мысли, что кетоны могут существовать в двух изомерных формах, обусловленных последовательностью присоединения к кар-

бонилу углеводородных радикалов. Например, кетон  $C_5H_{10}O$  способен существовать в виде двух изомеров — метилпропилкетона  $CH_3-CO-C_3H_7$  и пропилметилкетона  $C_3H_7-CO-CH_3$ . При образовании первого изомера к карбонилу сначала присоединяется радикал  $CH_3-$ , а уже затем радикал  $C_3H_7-$ . При образовании же второго изомера последовательность присоединения к карбонилу углеводородных радикалов противоположная. По воззрениям Кольбе, прочность связи углеводородных радикалов с карбонилом зависит от последовательности их присоединения — прочнее связь того радикала, с которым карбонил соединился раньше. Следовательно, в метилпропилкетоне радикал  $CH_3-$  связан с карбонилом прочнее, чем радикал  $C_3H_7-$ , а в пропилметилкетоне прочность связи радикалов с карбонилом будет противоположной. В соответствии с такими представлениями, Кольбе полагал, что при окислении кетонов должно произойти распадение их молекул по месту связи карбонила с тем из радикалов, который присоединился к нему позднее.

Для проверки гипотезы Кольбе об изомерных кетонах было предпринято в Казанском университете обстоятельное исследование. По предложению Бутлерова, его ученик А. Н. Попов синтезировал в 1865 г. кетон состава  $C_7H_{14}O$  двумя способами [20]. При действии цинкметила на хлорангидрид капроновой кислоты был получен амилметилкетон:



При взаимодействии цинкамила и хлорангидрида уксусной кислоты образовывался метиламилкетон:



Работа Попова убедительно показала, что оба кетона состава  $C_7H_{14}O$  — амилметилкетон и метиламилкетон — совершенно идентичны как по физическим, так и по химическим свойствам, т. е. они представляют собой одно и

то же вещество. «Мои исследования,— писал он,— сделанные ... по идее Бутлерова, который держится признания тождества единиц сродства<sup>2</sup>, противоречат предположению Кольбе, а следовательно, и принципу, на котором оно основано» [20].

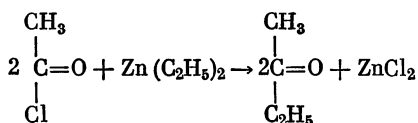
Попов установил, что при окислении кетона  $C_7H_{14}O$ , полученного различными способами, образуются одни и те же вещества — уксусная и валерьяновая кислоты. Он особенно пояснил, что уксусная кислота происходит «за счет ацетила  $CH_3$ , находившегося в составе кетона, а валерья-



яновая кислота является вследствие окисления амила  $C_5H_{11}$ ».

По отзыву Бутлерова, рассмотренная работа Попова представляла «исследование, касающееся одного из весьма интересных вопросов новейшей химии. Результаты, добытые автором, хотя и требуют для полного разрешения вопроса еще некоторых дополнительных опытов, но они, однако же, делают весьма вероятным, что единицы сродства углеродного пая тождественны, и вполне опровергают взгляд Кольбе на изомерию кетонов» [22].

Поскольку Бутлеров считал необходимым произвести «еще некоторые дополнительные опыты», Попов синтезировал новый кетон состава  $C_4H_8O$  двумя способами. В одном случае он действовал цинкэтилом на хлористый ацетил и получил при этом метилэтилкетон [23, стр. 8]:



В этом случае радикал  $C_2H_5$ —присоединился к ацетилу

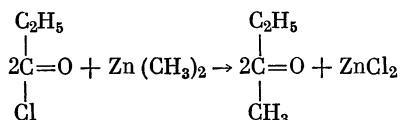


<sup>2</sup> А. М. Бутлеров в 1861—1862 гг. придерживался гипотезы, что единицы сродства различных элементов, в том числе и углерода, отличаются друг от друга. Однако уже в 1863 г. он отказался от этого взгляда [21].

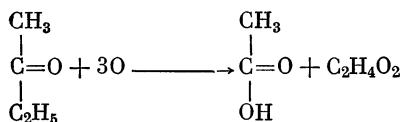
В другом случае Попов действовал цинкметилом на хлористый пропионил и таким путем присоединил радикал метил к пропионилу  $\text{C}_2\text{H}_5$ . В результате этой реак-



ции получился этилметилкетон:



При окислении кетона состава  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , полученного различными способами, образовался один и тот же продукт — уксусная кислота. Эту реакцию Попов выразил уравнением [23, стр. 11]



Попов указывал, что, выражая реакцию окисления таким уравнением, «легко объяснить образование одной частицы уксусной кислоты из  $\text{CH}_3$ , а другая частица



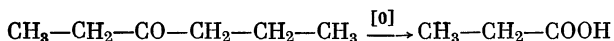
происходит на счет этила  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Такое превращение при окислении того и другого образчика... кетона, а также одинаковые свойства их — точка кипения, удельный вес — заставляют с полной уверенностью заключить о совершенном их тождестве между собой и в то же время делают излишним предположение о различном действии двух единиц сродства группы  $\text{C}=\text{O}$ » [23, стр. 12].

Исследование Попова было настолько убедительным, что Кольбе вынужден был отказаться от своих воззрений на изомерию кетонов [24].

На основании своих наблюдений Попов сформулировал следующее правило окисления смешанных кетонов (1869 г.): «Во всех тех случаях, когда... радикалы кетона различны по составу, то, при распадении таких кетонов, группа  $\text{CO}$  всегда остается соединенною с более простым первичным радикалом» [23, стр. 31].

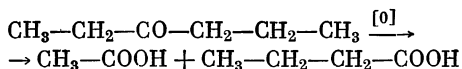
В докторской диссертации «О законности окисления кетонов и о применении ее к определению строения алкоholes и кислот» (1872 г.) Попов дал новую формулировку своему правилу окисления кетонов: «Когда оба соседние с карбонилем... радикалы одинакового строения... но при этом не одинаковой величины, то окислению подвергается тот из соседних с карбонилем углеродов, который принадлежит большему... радикалу. При этом карбонил остается всегда соединенным с меньшим... радикалом» [25, стр. 11].

Формулируя это правило, Попов опирался, в частности, на наблюдения, связанные с окислением этилпропилкетона  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ . Его исследование показало, что при окислении этого кетона образуется единственный продукт — пропионовая кислота:



Почему же при окислении кетонов карбонил остается связанным с меньшим углеводородным радикалом? Попов считал, что в том случае, когда прикарбонильные атомы углерода одинаково гидрогенизированы, устойчивость радикалов зависит от их относительной величины. Радикал меньшей величины характеризуется большей устойчивостью, и поэтому при окислении он не отщепляется от карбонила.

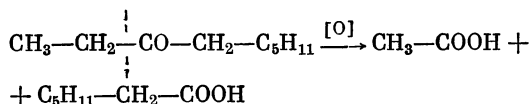
Вагнер еще в период его работы в Петербургском университете сообщил на заседании Отделения химии Русского физико-химического общества, что установленное Поповым правило окисления кетонов с одинаково гидрогенизированными прикарбонильными атомами углерода находится в явном противоречии с его экспериментальными данными [8]. Егор Егорович установил, что при окислении этилпропилкетона получаются уксусная и масляная кислоты и совсем не образуется пропионовая кислота, которая, по данным Попова, являлась единственным продуктом окисления данного кетона. Протекание реакции выражалось Вагнером следующим уравнением:



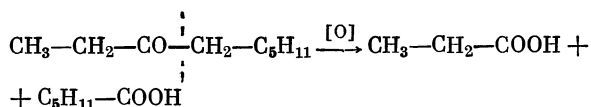
Следовательно, вопреки правилу Попова при окислении этилпропилкетона карбонил остается связанным как

раз с ббольшим углеводородным радикалом  $C_3H_7$ —, тогда как радикал меньшей величины  $C_2H_5$ — отщепляется и входящий в его состав прикарбонильный гидрогенизированный атом углерода подвергается окислению.

Однако впоследствии, уже в Ново-Александррийском институте, Вагнеру пришлось снова заняться изучением окисления этилпропилкетона. Это было вызвано тем, что в ходе своих дальнейших исследований он обнаружил совершенно новое явление: окисляя этилгексилкетон, как обычно, хромовой смесью при температуре  $100^\circ$ , Вагнер впервые констатировал образование четырех кислот — уксусной, энантовой, пропионовой и капроновой. Это определенно указывало на то, что в данном случае оба прикарбонильных атома углерода подвергаются окислению. «Следовательно, реакция окисления этилгексилкетона, — писал Вагнер, — совершается в двух направлениях: при одном — главном — карбонил окисляется в связи с ббольшим радикалом, вследствие чего образуются кислоты уксусная и энантовая:



при другом — второстепенном, наоборот, ббольшой радикал отщепляется от карбонила и дает капроновую кислоту, а меньший, оставаясь при карбониле, — пропионовую:

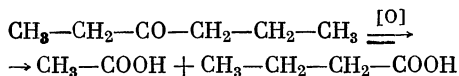


Такой ход реакции не только противоречит... положению Попова, но является совершенной аномалией среди всех, до сих пор известных, многочисленных случаев окисления кетонов» [26, стр. 313—314].

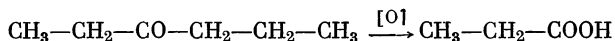
Исследование Вагнера показало, что число молекул кетона, расщепляющихся в данном случае по главному направлению, в три раза больше расщепляющихся по второстепенному направлению.

В связи с «аномальным» течением реакции окисления этилгексилкетона у Вагнера возникло сомнение относительно правильности его прежнего наблюдения, каса-

ющегося реакции окисления этилпропилкетона  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ . У этого кетона оба прикарбонильных атома углерода также одинаково гидрогенизированы, и входят они в состав углеводородных радикалов такого же строения, как и у этилгексилкетона. Поэтому можно было ожидать, что этилпропилкетон будет окисляться также в двух направлениях. Новое исследование [17, стр. 666] вполне подтвердило это предположение. Оказалось, что этилпропилкетон, подобно этилгексилкетону, окисляется в двух направлениях. При главном образуются уксусная и масляная кислоты:



При второстепенном направлении получается пропионовая кислота:



При окислении этилпропилкетона число молекул, распадающихся по главному направлению, в два раза больше расщепляющихся по второстепенному направлению.

В 1891 г. Вагнер опубликовал статью «К окислению смешанных одноатомных кетонов алифатического ряда», в которой он кратко сформулировал правило окисления тех кетонов, о которых говорилось выше: «Если прикарбонильные атомы углерода одинаково гидрогенизированы и связаны с радикалами одного порядка, но различной величины, то из них окисляется и отщепляется предпочтительно тот, который связан с меньшим радикалом» [27].

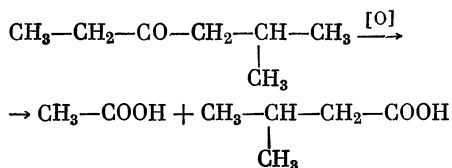
**Окисление этилизобутилкетона.** Новым объектом исследований Вагнера явились кетоны, в которых оба одинаково гидрогенизированные прикарбонильные атомы углерода соединены с радикалами различного строения. Представитель подобных кетонов — этилизобутилкетон



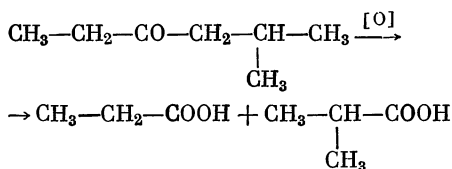
Представляло несомненный интерес выяснить, будет ли окисление этого кетона протекать также в двух направлениях. Приступая к изучению этого вопроса, Вагнер писал: «И этилпропил- и этилгексилкетон несомненно... окисляются по двум направлениям, причем карбонил каж-

дого кетона окисляется частью в связи с одним, частью в связи с другим радикалом. Относительно же вопроса, совершается ли и окисление этилизутилкетона... также в двух направлениях или только в одном, мы... указаний не имеем, а заключать по аналогии с предыдущими не имеем права, так как ничто не препятствует предположению, что кетоны с изорадикалами окисляются иначе, чем таковые с нормальными. Ввиду такой неопределенности положения интересующего меня вопроса было необходимо постараться выяснить действительное положение дела хоть на одном из этих... кетонов» [17, стр. 672].

Исследование Вагнера убедительно показало, что этилизутилкетон окисляется также в двух направлениях. При главном направлении образуются уксусная и изовалерьяновая кислоты:



При второстепенном направлении окисления получаются пропионовая и изомасяная кислоты:



«Итак, двойственность направления реакции окисления наблюдается не только у кетонов с нормальными, но и с изорадикалами. Но в то время как у первых одно направление сравнительно немногим преобладает над другим, в случае с этилизутилкетонам, наоборот, оказывается, что количество кетона, окисляющегося в одном направлении, раз в десять больше того, которое окисляется в противоположную сторону» [17, стр. 678].

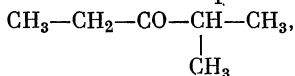
Таким образом, особенно резко окисляемость одинаково гидрогенизированных прикарбонильных атомов углерода зависит от строения связанного с ними радикала.

**Окисление этилизопропилкетона.** Во всех рассмотрен-



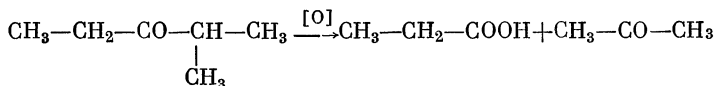
ных случаях изучалось окисление кетонов, в которых оба прикарбонильных атомы углерода одинаково гидрогенизированы ( $\text{CH}_2$ ). «Теперь вопрос в том,— писал Вагнер,— свойственно ли явление двойственности направления реакции окисления только таким кетонам, у которых прилегающие к карбонилу углероды одинаково гидрогенизированы, или же подобное явление будет наблюдаться в случаях окисления всех кетонов вообще?» [28, стр. 695].

Для решения поставленного вопроса Вагнер изучил окисления этилизопропилкетона

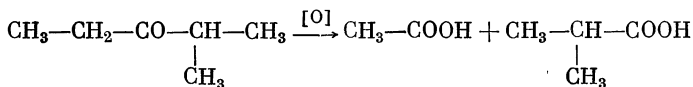


у которого прикарбонильные атомы углерода гидрогенизированы в различной степени.

Исследование показало, что и в случае окисления этого кетона образуются четыре вещества, т. е. окисление происходит в двух направлениях. При главном направлении продуктами окисления являются пропионовая кислота и ацетон:



при второстепенном — уксусная и изомасяная кислоты:



Изучая окисление этилизопропилкетона, Вагнер установил, что с понижением степени гидрогенизации прикарбонильного атома углерода его окисляемость возрастает. У данного кетона число молекул, в которых окисляется менее гидрогенизированный прикарбонильный атом углерода ( $\text{CH}$ ), в четыре раза больше числа молекул, в которых окисляется более гидрогенизированный прикарбонильный атом углерода ( $\text{CH}_2$ ).

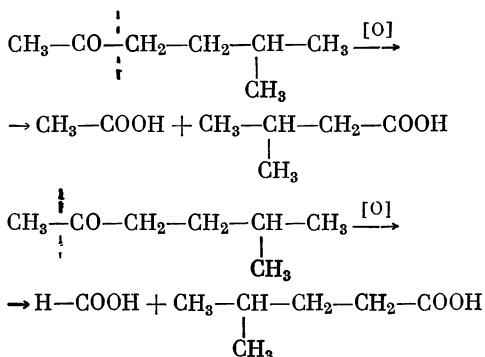
Для данного случая Вагнер сформулировал следующее правило: «При неодинаково гидрогенизированных прикарбонильных атомах углерода окисляется и отщепляется при главном направлении реакции тот из них, который менее гидрогенизирован, при второстепенном направлении, наоборот,— более гидрогенизированный» [27].

**Окисление метилизоамилкетона.** Е. Е. Вагнер решил выяснить, будут ли окисляться в двух направлениях однозамещенные ацетоны, т. е. такие кетоны, в которых один из углеводородных радикалов не первичный, как в этил-изопропилкетоне, а метильный радикал  $\text{CH}_3$ . «Опыт с этилизопропилкетонем, — писал он, — показывает, что и кетоны с неодинаково гидрогенизированными прикарбонильными углеродами окисляются по двум направлениям, причем карбонил остается связанным частью с одним, частью с другим радикалом. Но на основании хода окисления кетона, у которого один радикал первичный, а другой вторичный, еще нельзя было с положительностью заключать, что такова же будет реакция и таких кетонов, у которых в качестве одного радикала фигурирует метил, потому что последний... вообще во многом отличается от первичных радикалов. Поэтому оказалось необходимым провести и в этом направлении несколько опытов» [28, стр. 701].

Один из таких опытов заключался в окислении метилизоамилкетона  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3$ .



Оказалось, что и этот кетон, подобно всем ранее изученным, окисляется в двух направлениях. При главном образуются уксусная и изовалерьяновая кислоты, а при второстепенном — муравьиная и изокапроновая:



И в данном случае окисляемость прикарбонильного атома углерода возрастает с понижением степени его гидрогенизации. У метилизоамилкетона число молекул, в которых окисляется менее гидрогенизированный атом

углерода ( $\text{CH}_2$ ), в 11 раз больше числа молекул, в которых окисляется более гидрогенизированный атом углерода ( $\text{CH}_3$ ).

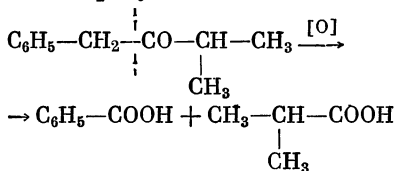
Следовательно, подтвердилась закономерность, установленная при окислении этилизопропилкетона, — понижение степени гидрогенизации прикарбонильного углеродного атома вызывает увеличение его окисляемости. «Из гидрогенизированных углеродов, — указывал Вагнер в своих выводах, — сколько известно, наибольшей устойчивостью отличается метил; так что замещение одного или двух находящихся при нем водородных паев радикалами влечет за собой непременно увеличение его окисляемости в большей или меньшей, смотря по замещающему радикалу, степени... Двухзамещенный метил окисляется легче однозамещенного, если замещающие радикалы одинаковы, причем, однако, замещение второго пая водорода вызывает меньшее падение устойчивости, чем первого» [28, стр. 730—731].

Таким образом, различно гидрогенизированные прикарбонильные атомы углерода в изученных кетонах по возрастанию их окисляемости располагаются в ряд

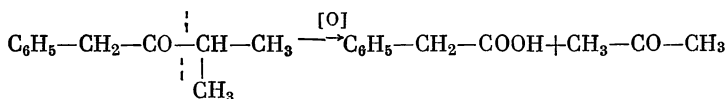


**Окисление бензилизопропилкетона.** В магистерской диссертации Вагнера рассмотрена реакция окисления бензилизопропилкетона, в котором прикарбонильный «однозамещенный метил» ( $\text{CH}_2$ ) соединен с ароматическим радикалом фенилом ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

При главном направлении реакции окисления данного кетона образуются бензойная и изомазяная кислоты:



при второстепенном — фенилуксусная кислота и ацетон:

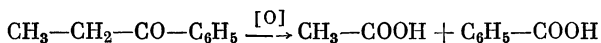


Мы видим, что в том случае, когда прикарбонильный «однозамещенный метил» ( $\text{CH}_2$ ) соединен с радикалом

фенилом, его окисляемость настолько повышается, что становится больше окисляемости прикарбонильного «двузамещенного метила» (СН). Иначе говоря, более гидрогенизированный атом углерода становится легче окисляемым, чем менее гидрогенизированный. «Понижение устойчивости,— констатировал Вагнер,— вызываемое одними радикалами сравнительно с другими, может быть так велико, что при различии замещающих радикалов одностамещенный метил может оказаться окислимее двустамещенного» [28, стр. 731].

**Окисление жирноароматических кетонов.** Окисление жирноароматических кетонов общей формулы  $C_nH_{2n+1}-CO-C_6H_5$  изучалось Поповым, который, в частности, установил, что продуктами окисления этилфенилкетона являются уксусная и бензойная кислоты [23, стр. 35—36].

В магистерской диссертации Вагнера подтверждается представление Попова о ходе окисления жирноароматических кетонов. Егор Егорович нашел, что при окислении этилфенилкетона действительно получают те соединения, на которые указывал Попов,— уксусная и бензойная кислоты:

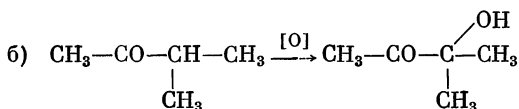
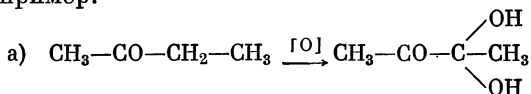


Бутлеров, изучая в 1874 г. [29] окисление такого кетона, как пинаколин  $(CH_3)_3C-CO-CH_3$ , установил, что радикал типа  $R_3C$ , подобно радикалу фенила, весьма устойчив к действию окислителя. «На основании всех известных поныне случаев окисления жирноароматических кетонов и пинаколинов,— писал Вагнер,— можно считать вполне установленным, что негидрогенизированные углероды, каковы входящие в состав фенила и третичных радикалов, окисляются труднее гидрогенизированных» [28, стр. 722—723]. По его мнению, это обуславливается, очевидно, тем, что «негидрогенизированные углероды, вероятно, не способны к непосредственному окислению и могут окисляться только вследствие расщепления тех радикалов, в состав которых входят» [28, стр. 731].

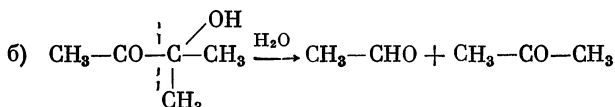
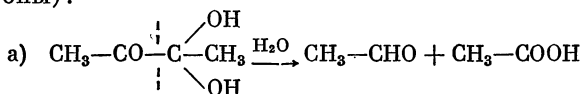
**Механизм реакции окисления кетонов.** В магистерской диссертации Вагнера рассмотрен механизм реакции окисления кетонов. Ученый формулировал «ход окисления кетонов» следующим образом: «В каждой частице кетона действию окислителя подвергается один из прикарбонильных углеродных аев, вследствие чего в месте

связи последнего с карбонилем происходит расщепление» [28, стр. 714].

По Вагнеру, реакция окисления кетонов протекает в две фазы. В первой — действие окислителя направляется на один из прикарбонильных гидрогенизированных атомов углерода — происходит «гидроксилирование» атомов водорода, в результате чего образуются кетонспирты. Например:



Во второй фазе реакции окисления образовавшиеся кетонспирты, гидратируясь, расщепляются по месту связи карбонила с окисленным атомом углерода, и при этом получают соответствующие альдегиды и кислоты (или кетоны):



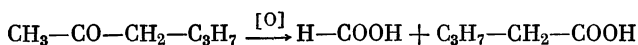
Альдегиды являются промежуточным соединением, так как они окисляются дальше в соответствующие кислоты. Таким образом, карбонил всегда окисляется в карбоксил, т. е. отщепившаяся группа кетона, содержащая карбонил, всегда дает кислоту, а другая группа кетона, не содержащая карбонил, превращается либо в кислоту (пример «а»), либо в кетон (пример «б») — в зависимости от того, был ли окислявшийся гидрогенизированный прикарбонильный атом углерода  $\text{CH}_2$  или  $\text{CH}$ .

**Влияние природы окислителя и температуры на окисление кетонов.** Как уже упоминалось, Вагнер при изучении реакции окисления кетонов применял во всех случаях один и тот же окислитель — хромовую смесь и одни и те же условия — нагревание при  $100^\circ$ .

В 1887 г. Егор Егорович предпринял изучение влияния природы окислителя и температуры на течение реакции окисления кетонов. Было установлено, что при окислении метилбутилкетона на холоду различными окислителями — хромовой кислотой, марганцовокислым калием и азотной кислотой — образуются только два вещества — уксусная и масляная кислоты, т. е. окисление протекает исключительно в одном направлении, причем действие окислителя направлено на менее гидrogenизированный прикарбонильный атом углерода [30]:



Изучение влияния температуры на реакцию окисления этого же кетона теми же окислителями привело к интересным результатам. Оказалось, что при высокой температуре (от 88 до 150°) получают уже четыре вещества — кроме уксусной и масляной, еще муравьиная и валерьяновая кислоты. Следовательно, при высокой температуре появляется еще и другое направление реакции — окисляется более гидrogenизированный прикарбонильный атом углерода:



На основании этого исследования Вагнер заключил, что «существенное влияние оказывает не природа окислителя, а температура, при которой ведется окисление» [30].

Рассматривая процесс окисления метилбутилкетона в свете термохимических представлений, Егор Егорович указал, что при низкой температуре протекает реакция в одном направлении, сопровождающаяся выделением наибольшего количества теплоты. При высоких температурах к этому направлению присоединяется и другое, второстепенное, при котором выделяется меньше теплоты.

При окислении такого кетона, как этилпропилкетон, не наблюдается значительного количественного преобладания одного направления над другим. Отсюда можно заключить, что обоим направлениям должны быть свойственны и близкие тепловые эффекты, и, следовательно, в подобном случае ход окисления кетона не будет зависеть от температуры. И действительно, опыт показал, что окисление этилпропилкетона на холоду и при нагревании протекает в двух направлениях.

Исходя из изложенного выше, Вагнер принимал, что из двух направлений реакции окисления кетонов с гидрированными прикарбонильными атомами углерода, наблюдаемых при 100°, преобладает то, которое сопровождается большим выделением теплоты. Это преобладание будет тем значительнее, чем больше различие в тепловых эффектах обоих направлений.

\* \* \*

Исследования Вагнера, осветившие сложные закономерности окисления кетонов самого различного состава и строения, свидетельствовали достаточно убедительно о его полной научной зрелости. В указанных исследованиях отчетливо проявились все отличительные черты его научной деятельности, проявился столь характерный вагнеровский «почерк» научного творчества: изощренная наблюдательность, от которой не ускользает ни малейший факт, чрезвычайная щепетильность в выполнении эксперимента, тонкое научное чутье и, наконец, глубокая теоретическая интерпретация опытных данных.

Установленные Вагнером закономерности окисления кетонов сыграли важную роль в истории органической химии, так как позволили ориентироваться в строении как самих кетонов, так и вторичных спиртов, из которых они образуются.

Профессор И. И. Бевад, давая характеристику этому периоду научного творчества Вагнера, говорил: «Способность критически относиться к известным, ранее добытым фактам, умение осветить их надлежащим образом и самостоятельность собственного взгляда дали возможность Егору Егоровичу не подчиниться авторитету предшествовавших исследователей в областях науки, не новых, уже раньше его подвергавшихся обработке, и разрабатывать их снова самостоятельно, освещая факты иным светом и часто приходя к совершенно новым выводам, иногда диаметрально противоположным с прежде общепринятыми» [31, стр. 44].

Талант Е. Е. Вагнера — исследователя и мыслителя — предвещал, что в недалеком будущем ученого ожидают еще более значительные успехи на пути обогащения органической химии новыми фактами и новыми теоретическими обобщениями.

### Профессор Варшавского университета

В конце 1885/86 учебного года в Варшавском университете освободилась кафедра технической химии. А. Л. Потылицын сообщил об этом Вагнеру и посоветовал ему возбудить ходатайство о переводе его в Варшаву. Егор Егорович после некоторого колебания решил последовать его совету. Этому решению способствовало и то, что попечитель округа А. Л. Апухтин также рекомендовал ему перейти в Варшавский университет. В начале июня 1886 г. Вагнер обратился в ректору этого университета с соответствующим прошением.

О дальнейшем развитии событий известно из пространного письма попечителя Варшавского учебного округа министру народного просвещения [1]: «Ректор Варшавского университета, вследствие возникшего предположения о перемещении профессора Института сельского хозяйства и лесоводства в Новой Александрии по кафедре общей и аналитической химии Е. Е. Вагнера на кафедру технической химии в названном университете, просил декана физико-математического факультета г. Сони́на обсудить ученые права г. Вагнера на означенную кафедру в особой комиссии с приглашением в оную тех из членов физико-математического факультета, участие которых в этом деле наиболее желательно. В названную комиссию г. Сонин пригласил г. г. профессоров Лагорио, Потылицына, Зилова и Ульянина.

Комиссия при обсуждении возложенного на нее поручения не ограничилась рассмотрением только ученых прав г. Вагнера на занятие кафедры технической химии, но и вошла в обсуждение общего вопроса о постановке преподавания химии в Варшавском университете и представила



следующее заключение: ...физико-математический факультет всегда с особенной заботливостью относился к обеспечению преподавания общей химии. По мнению комиссии, такой взгляд факультета вполне правильный и должен быть закреплен на будущее время... Общая химия относится к числу главных предметов естественного отделения... тогда как техническая химия... играет весьма невидную роль в системе факультетского преподавания... В силу изложенных соображений, комиссия пришла к заключению, что прежде всего необходимо обеспечить надлежащую полноту преподавания по кафедре общей химии и назначить на эту кафедру второго преподавателя для чтения курса органической химии, который слушают и студенты-медики...

Обратившись затем к рассмотрению прав профессора Е. Е. Вагнера на занятие упомянутой кафедры, комиссия, согласно с содержанием прилагаемого при сем в копии отзыва профессора Потылицына, пришла к заключению, что профессор Вагнер может быть признан особенно подходящим лицом для занятия кафедры общей химии, так как все печатные труды его относятся именно к области органической химии, для которой факультету и необходимо иметь преподавателя. Затем, если бы представились какие-либо затруднения в осуществлении означенного предложения и начальство признало бы нужным заполнить только кафедру технической химии, с ущербом для преподавания общей химии, то и на этой кафедре, по мнению комиссии, профессор Вагнер мог бы вести преподавание с полным успехом, так как он уже вел таковое в своем настоящем месте служения.

Тайный советник Лавровский (ректор университета.— Авт.), вполне разделяя заключение означенной комиссии, в представлении от 19-го июня с. г. признал нужным присоединить к сему еще следующие соображения: общий курс органической химии слушают совместно студенты-медики и фармацевты, для которых этот курс представляется столь необходимым, что без знаний его они не могут приступить к занятиям некоторыми специальными предметами перво-степенной важности, каковы, например, физиологическая химия, фармакология и другие. Ввиду этого обстоятельства, чтение органической химии должно производиться неотложно и с самого начала академического года...

На основании вышеизложенного... ректор университета

просит моего ходатайства об учреждении при физико-математическом факультете Варшавского университета второй кафедры общей химии и о назначении на оную профессора Ново-Александрийского института сельского хозяйства и лесоводства г. Вагнера с возложением на него обязанности читать, без особого вознаграждения, и лекции по технической химии в качестве экстраординарного профессора с содержанием по 2000 рублей в год.

Признавая, со своей стороны, вышеизложенное ходатайство ректора Варшавского университета заслуживающим полного уважения, имею честь представить таковое на благоусмотрение и решение Вашего сиятельства.

30-го июня 1886 г.

Попечитель округа А. Алухтин».

Профессор Потылицын в своем отзыве о научных трудах Егора Егоровича писал: «Научные исследования Е. Е. Вагнера относятся к области органической химии. За исключением первых работ, сделанных вместе с профессором Зайцевым, все они совершенно самостоятельны как по замыслу, так и по выполнению и имеют в высшей степени важное научное значение. Между ними особенной научной ценностью обладают исследования над получением вторичных спиртов и над окислением кетонов, которые привели к открытию многих новых неизвестных до того тел и фактов. Новый способ синтеза вторичных спиртов и правила окисления кетонов, данные Вагнером, навсегда останутся в науке соединенными с его именем. Обладая столь солидными достоинствами, как научный деятель Е. Е. Вагнер успел уже приобрести почетную известность и на преподавательском поприще как опытный мастер и руководитель студентов при их лабораторных занятиях.

Уже и теперь можно указать на несколько ценных работ, сделанных в лаборатории Ново-Александрийского института под его руководством.

Кроме разработки вопросов и ведения преподавания по общей химии, в круг научных занятий Е. Е. Вагнера входит также и отдел технической химии. Преподавательская деятельность и по этому отделу науки не потребует от него особой подготовки. Вагнер несколько лет тому назад занимал кафедру технической химии в Ново-Александрийском институте в должности доцента, а в настоящем учебном году, за отсутствием преподавателя, читал ее в том же звание.

Так как по условиям, в которых находится преподавание различных отделов химии в Варшавском университете, профессору, занимающему кафедру технической химии, приходится взять на себя вместе с тем и преподавание по органической химии, то Вагнер, как это видно из вышеизложенного, представляет то лицо, которое вполне может удовлетворить этому требованию. Он вместе с опытностью преподавателя соединяет в себе глубокие и всесторонние знания в области химии прикладной. Можно с уверенностью сказать, что в руках столь талантливого ученого и руководителя оба эти отдела науки в Варшавском университете достигнут надлежащей научной высоты.

Поэтому я особенно рекомендую Е. Е. Вагнера как кандидата, вполне достойного занять открывающуюся кафедру технической химии при Варшавском университете» [2].

Министр народного просвещения уведомил 29 июля 1886 г. попечителя Варшавского учебного округа А. Л. Апухтина, что он разрешает учредить при физико-математическом факультете вторую кафедру общей химии и «назначить на оную профессора Ново-Александрийского института сельского хозяйства и лесоводства Е. Е. Вагнера с возложением на него обязанности читать... лекции по технической химии в качестве экстраординарного профессора» [3].

1 сентября 1886 г. Первый день работы Е. Е. Вагнера в Варшавском университете. Его ожидала интенсивная педагогическая деятельность — чтение курса органической химии студентам II курса естественного отделения физико-математического факультета и студентам II курса медицинского факультета (совместно с фармацевтами) — и тем и другим по 4 часа в неделю. На Егора Егоровича возлагалось еще и чтение лекций по технической химии студентам III и IV курсов физико-математического факультета по одному часу в неделю. Чуть ли не ежедневно появлялся он на профессорской кафедре. Однако это несколько не отражалось на качестве лекций — все курсы читались с одинаковым вдохновением и одинаковой эрудицией.

«Вагнер, по единодушным отзывам его бывших учеников, — писал Л. А. Чугаев, — обладал блестящим даром преподавания. В начале своей университетской деятельности, не располагая необходимыми средствами, он читал лекции почти без опытов, но живое, увлекательное изложение заменяло внешние эффекты. Впечатление получалось не-

отразимое. И не только химиков-специалистов увлекал своими лекциями Вагнер. Я слышал восторженные отзывы о них и от таких его бывших слушателей, которые посвятили себя совершенно иной (например, биологической) специальности... В нем ценили мощную научную силу, составлявшую гордость университета. Чуткая молодежь видела в нем одного из благороднейших деятелей науки, преданного ее интересам до энтузиазма» [4, стр. 109—110].

А вот что писал о лекционном мастерстве Вагнера один из тех, кто сам его слушал в Варшавском университете: «Конечно, и эта сторона его таланта с течением времени прогрессировала все более, и из него выработался редкий преподаватель. Егор Егорович обладал выдающимся даром слова, благодаря чему при его блестящем уме и обширных знаниях он являлся превосходным лектором и оратором. Его лекции перед студентами и его сообщения в заседаниях ученых обществ при всей их сжатости отличались всегда... содержательностью, систематичностью и мастерством изложения. Нельзя не заметить, что как ни хорошо, ясно и точно излагал Егор Егорович в печати свои научные работы, они не могут дать понятия о его живом слове: говорил он несравненно увлекательнее и красноречивее, чем писал» [5, стр. 42—43].

В Ново-Александрийском институте Вагнеру удалось преодолеть многие трудности и создать сносно оборудованную лабораторию, где можно было проводить практические занятия со студентами и заниматься исследовательской работой. В Варшавском университете ему пришлось начинать все заново. Лаборатории органической химии не существовало, а предоставленная в его распоряжение лаборатория технической химии находилась в подвальном, явно непригодном помещении, состоявшем из двух низких сырых комнаток. Была еще и третья комната, служившая когда-то для занятий по аналитической химии, а теперь пустовавшая. В лаборатории отсутствовали многие реактивы, не говоря уже о том, что ее оборудование находилось в жалком состоянии. После настойчивых представлений физико-математическому факультету Егору Егоровичу удалось добиться ассигнования сверхсметных средств на оборудование лаборатории.

Неблагоприятные условия не помешали Егору Егоровичу в первый же год своей работы в Варшавском университете поставить на должную высоту практические за-

нения по органической химии. В отчете о деятельности университета за 1886/87 учебный год указывалось: «Из практических занятий заслуживают особого упоминания практические занятия в лаборатории под руководством профессора Вагнера» [6]. На этих занятиях «разъяснялись и дополнялись систематические курсы наук, доставлялась учащимся возможность приобретать умение обращаться с научным материалом, а также изучать на деле важнейшие методы исследований и знакомиться с главнейшими аппаратами и инструментами» [7].

Вагнер не ограничивался, конечно, организацией практических занятий студентов. Не прошло и нескольких недель после приезда его в Варшаву, как он приступил к научной работе — изучению окисления непредельных органических соединений, принадлежащих к различным классам, с целью установления их строения. Вот описание той обстановки, в которой Вагнеру пришлось начинать эту работу: «Здесь он первоначально при помощи только неповоротливого и большого ногами старика сторожа, в страшной тесноте и духоте сам ворочал и тряс те громадные и тяжелые бутылки, в которых велась реакция окисления непредельных соединений по его методу — сильно разбавленным раствором марганцовокалиевой соли, требующая, равно как и последующее извлечение продуктов окисления эфиром, постоянного взбалтывания. Никаких приспособлений для автоматического взбалтывания, ни двигателей (нагретым воздухом) в его распоряжении тогда еще не было, да и не было места для них, и потому все это приходилось делать вручную. Можно представить себе, как эти две крупные и грузные фигуры занимались в тесных и низеньких клетушках указанными манипуляциями и как тяжела была такая примитивная работа. Но Егор Егорович был силен не только духом, но и физически: несмотря на его полноту, усталость его не брала, и после некоторого отдыха, он снова, как ни в чем не бывало, продолжал свое утомительное занятие» [5, стр. 21].

Профессор Л. А. Чугаев, побывавший в варшавской лаборатории Вагнера, писал в своих воспоминаниях: «Я видел ту лабораторию, в которой много лет подряд работал ученый, и еще больше преисполнился уважением к этой могучей натуре, для которой не существовало внешних препятствий... Низкие потолки, тесные комнаты, мало приспособленные для химических работ, плохая вентиляция

ция, недостаток аппаратов и реактивов — все как будто соединялось для того, чтобы воспрепятствовать усидчивой научной работе. Сам Вагнер занимал небольшую комнату, в которой, кроме учителя, работало еще трое учеников. Я видел стол, на котором были произведены первые опыты окисления углеводов: это был просто небольшой «студенческий» стол. Другого не было в распоряжении профессора» [4, стр. 108—109].

Особенно красочно изобразил условия, в которых приходилось работать ученому в Варшавском университете, профессор Ф. Ф. Селиванов: «При посещении Егора Егоровича в этой более чем скромной лаборатории невольно вспоминались предания старины глубокой о работах Берцелиуса в его кухне. Сравнивая то помещение, в котором Вагнер изучал окисление непредельных углеводов, с подвалом Велеровской лаборатории, невольно отдаешь предпочтение последней. Да, Вагнер умел работать в какой угодно обстановке, и притом еще как работать!» [8].

Егору Егоровичу удавалось время от времени добиваться сверхсметных ассигнований на «удовлетворение потребности лаборатории технической химии» [9], но его неоднократные заявления о предоставлении более подходящего помещения оставались без каких-либо последствий.

В мае 1888 г. главный начальник края, варшавский генерал-губернатор И. В. Гурко «изволил почтить своим посещением» университет [10]. Когда он осматривал вагнеровские «апартаменты», Егор Егорович пожаловался на ужасающую тесноту лабораторного помещения. Его высокопревосходительство внимательно выслушал профессора и сказал с улыбкой: «Не красна изба углами, красна пирогами» [5, стр. 21].

Такой же «обнадеживающий» результат был и от посещения лаборатории министром просвещения И. Д. Деляновым, слывшим человеком «добрым», — ведь он никогда и никому не отказывал... в обещаниях. Не отказал он и профессору Вагнеру, пообещав прислать чиновника из Петербурга специально для того, чтобы заняться такой сложной «проблемой», как создание нормальной обстановки для работы лаборатории технической химии Варшавского университета; однако по «традиции» и это обещание так и осталось обещанием [5, стр. 21].

Время шло, но ничего не менялось в печальных условиях лаборатории Егора Егоровича. Многие студенты стре-

милось участвовать в исследованиях своего учителя, но он с болью в сердце вынужден был отказываться, и причина была все та же — отсутствие «территории». Лаборатория была настолько тесна, что профессору и его нескольким практикантам «буквально нельзя было повернуться».

И все же в Варшавском университете Вагнер продолжал свою научную деятельность с еще большим размахом, чем в Ново-Александрийском институте. Об этом убедительно свидетельствует официальный документ — отчет о состоянии и деятельности Варшавского университета за 1887/88 учебный год, где говорится: «Лаборатория технической химии, находящаяся в заведывании профессора Е. Е. Вагнера, была открыта ежедневно в свободное от лекций время; занятия в ней имели целью: 1) ознакомить учащихся с методами исследования органических соединений посредством приготовления препаратов и 2) привлечь их к разработке новых вопросов. Темой для новых исследований служила задача — установить правильность окисления непредельных соединений. Задача эта, разрабатываемая профессором Е. Е. Вагнером сообща со студентами Теплицом, Жураковским, Дубиневичем, Гильдебрандом и Васильковским, в главных чертах уже решена, и многочисленные добытые результаты, выставляющие вопрос в совершенно новом свете, будут в скором времени опубликованы в специальных химических журналах» [11].

Мы упоминали, что Вагнер читал в Варшавском университете курс технической химии. В связи с этим он, с разрешения министра народного просвещения, был командирован летом 1888 г. (с 15 июля по 20 августа) в Люблинскую, Радомскую и Келецкую губернии для ознакомления с рудниками и промышленными предприятиями [12]. Егор Егорович вернулся в Варшаву, обогащенный весьма ценными сведениями об особенностях химико-технологических процессов на многих фабриках и заводах. Собранный материал, подвергшийся тщательной научной обработке, способствовал углублению и расширению читаемого им курса технической химии.

Осенью 1888 г. «по определению Совета Варшавского университета» была издана монография профессора Е. Е. Вагнера, представлявшая собой его докторскую диссертацию. 26 октября Егор Егорович обратился к ректору Петербургского университета со следующим прошением: «Представляя при сем диссертацию на степень доктора

химии: «К реакции окисления непредельных углеродистых соединений», честь имею покорнейше просить Ваше превосходительство представить означенную диссертацию и приложенные к ней положения рассмотрению физико-математического факультета императорского С.-Петербургского университета» [13].

Спустя несколько дней, 1 ноября, Совет Варшавского университета рассмотрел и одобрил представление физико-математического факультета о командировании профессора Е. Е. Вагнера в Петербург для защиты диссертации на степень доктора химии [14].

Профессор Н. А. Меншуткин, которому была направлена на рецензию докторская диссертация Вагнера, дал о ней весьма положительный отзыв; результатом исследований диссертанта явилось «введение в науку нового несравненного метода изучения органических соединений, имеющего решающее значение в вопросах их строения, и вместе с тем, представляющего новый и выгодный способ получения многочисленных их производных» [5, стр. 20].

Ректор Петербургского университета получил 22 ноября от декана физико-математического факультета следующее сообщение: «Имею честь довести до сведения Вашего превосходительства, что в воскресенье, 27-го сего ноября, в час дня назначен диспут на степень доктора химии профессору Варшавского университета Е. Вагнеру по диссертации «К реакции окисления непредельных углеродистых соединений». Оппонентами назначены проф. Н. А. Меншуткин и Д. П. Коновалов» [13, л. 9].

27 ноября 1888 г. декан физико-математического факультета направил в Совет Петербургского университета следующее представление: «В публичном собрании физико-математического факультета проф. Варшавского университета Е. Вагнер защищал рассуждение «К реакции окисления непредельных углеродистых соединений», представленное им для получения степени доктора химии. Физико-математический факультет, удостоив проф. Е. Вагнера степени доктора химии, имеет честь представить об этом Совету Университета» [13, л. 11].

Уже на следующий день, 28 ноября, Совет Петербургского университета утвердил магистра химии Е. Е. Вагнера в степени доктора химии [13, л. 12].

Спустя месяц после защиты Егором Егоровичем докторской диссертации, 28 декабря 1888 г., попечитель Вар-



№ 3100а 88

Его Превосходительству Господину Ректору  
Императорскаго С. Петербургскаго Университета

Маистра ея Императорскаго  
С. Петербургскаго, з. о. профессора  
Императорскаго Варшавскаго Универ-  
ситета Егора Егорова Вагнера

Прошение.

Представляя прислать диссертацию на степень Доктора ея Император-  
ской Академии наук, озаглавленную: "Къ реакціи окисленія непредельныхъ углеводородовъ соедающихъ"  
имею почтительное прошить Ваше Превосходительство пред-  
ставить означенную диссертацию и препроводить въ ней позволенную  
разсмотрѣнію факультета естественныхъ наукъ Императорскаго  
С. Петербургскаго Университета.

Варшава 26<sup>го</sup> Октября  
1888 года.

Д. о. профессора Императорскаго Варшавскаго  
Университета Егоръ Егоровъ Вагнеръ

Адресъ мой: въ городѣ Варшавѣ, по Спальная улица  
въ домѣ № 28, квартира № 8.

Прошение Е. Е. Вагнера о рассмотрении его докторской дис-  
сертации (публикуется впервые)

павского учебного округа обратился к министру народного просвещения со следующим письмом: «Ректор Варшавского университета вошел ко мне с ходатайством о возведении экстраординарного профессора сего университета по кафедре общей химии надворного советника Е. Е. Вагнера, во внимание его отлично усердной и полезной ученой и преподавательской деятельности, в звание ординарного профессора по занимаемой им кафедре... В последнее время, как результат работ, произведенных г. Вагнером в химической лаборатории Варшавского университета... появилось его сочинение «К реакции окисления непредельных углеродистых соединений», поставившее его в ряд первостепенных научных исследователей, за что г. Вагнер получил от С.-Петербургского университета степень доктора химии.

Вместе со столь солидными достоинствами как научный деятель г. Вагнер и по педагогической своей деятельности принадлежит к лучшим преподавателям Варшавского университета. Его лекции, кроме научной полноты, отличаются особенной ясностью изложения, что имеет весьма важное значение для аудитории. Независимо от того, г. Вагнер ежедневно руководит студентами в их практических занятиях в химической лаборатории и в разработке предлагаемых им, г. Вагнером, специальных научных вопросов в области органической химии. Результаты этих исследований напечатаны в «Журнале Русского химического общества».

Вследствие этого и разделяя вполне отзыв ректора университета об ученой и преподавательской деятельности г. Вагнера, я имею честь покорнейше просить Ваше сиятельство в вознаграждение за означенную благотворную ученую и педагогическую деятельность... о возведении г. Вагнера, на основании § 20 устава, в звание ординарного профессора с 28-го ноября 1888 г., со дня утверждения его в степени доктора химии» [15].

21 января 1889 г. министр народного просвещения уведомил попечителя Варшавского учебного округа, что «государь император, по всеподданнейшему докладу моему, в 16-й день января сего года высочайше соизволил на возведение экстраординарного профессора Варшавского университета по кафедре химии, доктора химии, надворного советника Вагнера в звание ординарного профессора по той же кафедре» [15, лл. 24, 24 об.].

22 Febr. 88

Его Превосходительству  
Г Петербургу Университетскому

Милости прошу довести гра  
свѣдѣніемъ Вашему Превосх.  
дательству, что въ Воскре-  
сенбе, 27<sup>го</sup> сего Февраля, вочаашь дни  
назначено диспуты на тему  
темы доктора химии Профессо-  
ру Варшавскаго Университе-  
та Е. Вагнеру (из диссертации  
„К реакціи окисленія непредель-  
наго углеводистаго соединенія“  
Одновременно назначены  
Проф. Н. А. Менделѣевъ  
и Д. 99. Косовановъ

Лекторъ А. Сивомо

22 Febr. 88.

Сообщение о назначении защиты Е. Е. Вагнером  
докторской диссертации (публикуется впервые)

КЪ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНІЯ  
НЕПРЕДѢЛЬНЫХЪ  
УГЛЕРОДИСТЫХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Е. ВАГНЕРА

Профессора Императорскаго Варшавскаго Университета.

ВАРШАВА.

Типографія К. Ковалевскаго, Королевская 20

1888.

*Титульный лист докторской диссертации  
Е. Е. Вагнера*

Начало 1889 г. ознаменовалось большим событием в жизни Варшавского университета — 19 февраля состоялось давно ожидавшееся открытие при университете Общества естествоиспытателей, «устав которого удостоился высочайшего рассмотрения и одобрения» 23 декабря 1888 г. [16]. Своим возникновением Общество естествоиспытателей было обязано усилиям членов-учредителей, одним из которых был Вагнер. Как указывалось в уставе Общества, оно ставило целью [17]:

а) способствовать развитию естествознания посредством производства ученых наблюдений и исследований;

б) распространять естественноисторические знания в России;

в) содействовать исследованию природы России, преимущественно в губерниях Варшавского учебного округа.

Общество естествоиспытателей состояло из двух отделений: а) биологии и б) физики и химии. Первым председателем отделения физики и химии был избран Вагнер. Общество естествоиспытателей с самого начала своего существования работало весьма интенсивно. Уже в течение первых трех месяцев его деятельности состоялось шесть заседаний и было сделано около 30 научных сообщений, рефераты которых публиковались в «Трудах Общества естествоиспытателей». При основании Общества его членами было 37 человек, а спустя два года число членов достигло 110.

Заседания Отделения физики и химии проходили очень оживленно, на них горячо обсуждались различные научные проблемы, возникали дискуссии, связанные с исследованиями, проводившимися варшавскими учеными и их учениками. В одном из протоколов общего собрания мы читаем: «Кроме научного значения, Варшавское общество естествоиспытателей важно и в педагогическом отношении... Оно служит местом единения на научной почве состоящей в высших учебных заведениях молодежи и лиц преподавательского персонала; в нем публично обсуждаются многие исследования студентов, произведенные ими под руководством профессоров, и посещающее собрания учащееся юношество вследствие обмена мыслями между многими специалистами приобретает более широкий критический взгляд на науку и ее методы» [18].

Вагнер появлялся на заседаниях Отделения физики и химии в окружении своих учеников. Он часто выступал с сообщениями о работах, проводившихся в его лаборатории. О новых открытиях вагнеровской научной школы прежде всего становилось известным на заседаниях в Варшавском обществе естествоиспытателей. Всего Вагнером было сделано в 1890—1903 гг. свыше сорока докладов, посвященных главным образом проблемам химии терпенов.

В конце декабря 1889 г. Вагнер был командирован Варшавским университетом на VIII съезд русских естествоиспытателей и врачей, состоявшийся в Петербурге с 28 декабря 1889 г. по 5 января 1890 г. По установившейся традиции на заседаниях секций председателями избирались поочередно наиболее известные и авторитетные ученые. По предложению профессора Казанского университе-

та Ф. М. Флавицкого на заседании секции химии 2 января 1890 г. председателем был избран Вагнер [19].

В следующем, 1891 г. Егор Егорович провел лето — с 10 мая по 20 августа — в заграничной командировке. Он отправился в Германию и Швейцарию для ознакомления с практикой преподавания органической химии в университетах и других высших учебных заведениях [20].

После возвращения в Варшаву Егор Егорович в докладной записке физико-математическому факультету заострил вопрос о расширении его лаборатории. Он подчеркнул, что при существующих условиях становится невозможным продуктивно вести как практические занятия со студентами, так и исследовательскую работу. Физико-математический факультет поддержал ходатайство Вагнера о предоставлении его лаборатории дополнительного помещения.

Ректор университета наконец-то принял решение присоединить к лаборатории технической химии три комнаты, в которых временно размещался кабинет общей патологии. Предоставленные комнаты, находившиеся уже не в подвальном помещении, были высокими, светлыми и сравнительно большими. Они вполне подходили для учебных занятий и исследовательской работы. Из специальных средств университета были ассигнованы довольно значительные суммы для оборудования расширенной лаборатории, получившей теперь название «лаборатории органической и технической химии». Трудно описать воодушевление, охватившее профессора Вагнера, когда все заботы и хлопоты остались позади. Он приглашал коллег полюбоваться его новой лабораторией, разделить с ним радость долгожданного новоселья.

Теперь Егору Егоровичу представилась возможность привлечь к научной работе новых практикантов. В конце 90-х годов под его руководством работало более двадцати учеников и сотрудников и среди них две женщины — С. Бушмакина и М. Идзьковская. Это был первый случай допущения женщин к научной работе в химической лаборатории Варшавского университета. Вокруг Вагнера сплотился коллектив подлинных энтузиастов, воодушевленный творческими замыслами своего учителя.

Вагнер дорожил своими учениками, ценил в них «хотя бы крохотный клочок самостоятельной мысли, мысли даже, быть может, направленной против него... Он никогда не делал из своих учеников образа и подобия своего; наобо-

рот, он заставлял при себе пройти суровую школу, всегда имея при этом в виду выработать самостоятельность и независимость мысли своего ученика ... Старался помочь ему выбраться на его собственную дорогу» [21, стр. 1254].

Из воспоминаний его ученика можно уловить атмосферу, царившую в лаборатории Вагнера в Варшавском университете: «Несмотря на суровые подчас требования и тяжелые условия работы, у Егора Егоровича не только никогда не было недостатка в учениках, но их всегда неудержимо влекло к нему, и число желавших поучиться и поработать под его руководством постоянно возрастало. По природе своей сам неутомимый и необыкновенно тщательный работник, Егор Егорович был требователен и к другим, и потому при его страстной и вспыльчивой натуре его сотрудникам от него часто порядком и крепко доставалось и вообще работать с ним было нелегко. Но тем не менее так заразителен был пример и так была обаятельна личность Егора Егоровича, что, несмотря на все, ученики его, можно сказать, молились на него, преклоняясь перед его энергией и широтой его светлого ума, способного охватывать самые обширные области и сближать самые отдаленные явления. В лаборатории нередко работа прерывалась чисто товарищескими беседами его с учениками о научных вопросах, оказывавшими на последних самое благотворное развивающее влияние и вызывавшими в них сильный подъем духа... Немало содействовал успешности дела и самый способ ведения работ: при исполнении их в лаборатории Егора Егоровича царила полная общительность; он не выносил вовсе замкнутости и любил сам все делать на виду у всех, пускал охотно в свою комнату работать своих сотрудников и вообще любил и поощрял дружную и веселую совместную работу... Благодаря условиям жизни большого города отношения его с учениками не могли быть уже так тесны и непрерывны, как это было в Новой Александрии, хотя и здесь доброжелательный учитель любил часто собирать их у себя дома за обеденным столом или за вечерним чаем, вовлекая их в оживленную беседу» [5, стр. 41—42].

Следует особо отметить, что Егор Егорович подбирал учеников по одному единственному признаку — склонности к научным исследованиям, способности самозабвенно работать. Ему было абсолютно чуждо проявление столь распространенного в Российской империи национализма и

шовинизма. Он постоянно подчеркивал, что «наука — достояние всего человечества и чужда ей всякая национальная рознь» [5, стр. 40].

В 90-х годах в лаборатории Варшавского университета широким фронтом развернулись исследования терпенов с целью пролить свет на строение этих весьма сложных органических соединений. «Как трудна работа с этими веществами, — вспоминал Вагнер, — можно судить по следующей неудаче. Фракция, содержащая пиненгликоль, представляет собой полукристаллическую массу, из которой никак не удавалось уединить кристаллы. Наконец, мы с А. С. Гинзбергом получили на ... центрифуге, при частом погружении вещества в ледяную воду, с виду вполне чистые, твердые, сыпучие, как горох, кристаллы. Но работа затянулась до глубокой ночи, и потому определение температуры плавления, набор в ампулки и прочее было отложено до утра, а к утру кристаллы расплылись, образовавшееся масло кипело в широких пределах и уже кристаллов вновь не выделило» [22].

Исследования Вагнера в области химии терпенов вызвали большой интерес и в России и за рубежом. В 1897 г. Егор Егорович получил приглашение выступить с докладом о своих работах на 69-м съезде немецких естествоиспытателей и врачей, состоявшемся в г. Брауншвейге. Его обстоятельное сообщение «К строению соединений камфорной группы» было выслушано с большим вниманием и вызвало оживленное обсуждение. Немецкие химики отметили оригинальность воззрений русского ученого, обоснованных его экспериментальными данными.

Вагнер принимал активное участие в работе X съезда русских естествоиспытателей и врачей, состоявшегося в Киеве 21—30 августа 1898 г. На заседании секции химии, 25 августа, он выступил с докладами, посвященными его новейшим исследованиям по химии терпенов [23]: о действии хлорноватистой кислоты на пинен; о циклене; о действии цинковой пыли на бромистые терпены. В прениях выступили профессора Ф. М. Флавицкий, Я. И. Михайленко и Н. Д. Зелинский.

На следующем заседании секции химии Егор Егорович избирается почетным председателем [24]. Он принимает участие в обсуждении сообщений, сделанных на заседаниях секции химии профессорами В. Н. Ипатьевым, И. А. Каблуковым, К. В. Харичковым и Н. Д. Зелинским.



На этом же съезде выступил ученик Вагнера И. О. Годлевский. Его доклады «О левом гидрате пинена» и «О приготовлении бромистых терпенов» произвели весьма благоприятное впечатление. Замечания по этим докладам были сделаны профессором Ф. М. Флавицким, отметившим немалую ценность проведенных исследований [25].

Многие ученики Егора Егоровича представляли кандидатские диссертации, посвященные исследованиям в области химии терпенов. Так, на заседании Совета Варшавского университета 7 декабря 1893 г. было рассмотрено и удовлетворено ходатайство физико-математического факультета: «О разрешении напечатать в «Университетских известиях» под редакцией профессора Е. Е. Вагнера кандидатскую диссертацию А. Архангельского «К вопросу об окислении лимонена»» [26].

Некоторые из особо отличившихся учеников Егора Егоровича оставались при университете для подготовки к профессорскому званию. На заседании Совета Варшавского университета 22 января 1898 г. было заслушано сообщение попечителя Варшавского учебного округа о согласии «на оставление кандидата естественных наук г. Ерчиковского при Варшавском университете в качестве кандидата-стипендиата для приготовления к профессорскому званию по кафедре химии на два года» [27].

По тогдашней традиции начинающие ученые отправлялись за границу, чтобы поработать в лабораториях европейских профессоров. Так, на заседании Совета Варшавского университета 12 октября 1893 г. рассматривалось «представление физико-математического факультета о назначении кандидату естественных наук С. Толлочко стипендии... для дальнейших научных занятий за границей» [28]. Спустя несколько месяцев, 22 марта 1894 г., физико-математическим факультетом была представлена Совету «инструкция, составленная профессором Е. Е. Вагнером, для занятий за границей стипендиата С. Толлочко» [29].

Егор Егорович часто выступал с сообщениями о работах своих учеников на заседаниях Отделения физики и химии Варшавского общества естествоиспытателей. Например, на заседании 10 апреля 1899 г. был заслушан его доклад, сделанный им от своего имени и от имени его учеников К. С. Славинского и В. О. Брыкнера, «О превращении соединений камфорной группы в соединения группы лимонена». На заседании 11 сентября 1899 г. выступил

ученик Вагнера Ф. И. Милобендзкий с сообщением «О камфенгликоле» [30].

Педагогическая деятельность Вагнера заключалась в частности, в том, что его кафедра, подобно другим кафедрам Варшавского университета, предлагала ежегодно студентам темы для научных сочинений. Одной из них была тема «Пентозы и гексозы» [31]. В отзыве о представленном студентом Л. Горвицем сочинении на эту тему Егор Егорович высказал весьма интересные суждения об интерпретации механизма химических процессов в свете теории химического строения. «Автор приходит к скороспелому выводу, — писал он, — что вообще нерационально стремиться к выражению данного соединения одной единственной формулой.

Такое мнение... свидетельствует, что автор не проник в истинный смысл теории строения, согласно которой все свойства соединения обуславливаются качественным и количественным составом частицы и расположением в ней атомов. Если последнее меняется, то и соединение превращается в другое, а так как формула строения претендует изобразить группировку атомов в частице, то, очевидно, двух формул для одного и того же соединения быть не может. Конечно, та или иная группировка может быть для тех или иных условий неустойчива, и тогда с изменением последних наблюдаются явления изомеризации, которые не всегда легко констатировать. Не мало случаев, когда данное соединение при одних превращениях ведет себя как будто с одним строением, а при других — с иным, но это обуславливается тем, что в таких случаях известен лишь конечный результат превращения и не раскрыты промежуточные фазы, через которые оно совершается.

При реакциях окисления, например, окислительному акту собственно предшествуют нередко явления гидратации и дегидратации, вызывающие изомеризацию исходного вещества, так что окислению подвергается не оно, а другое, образовавшееся из него путем реакций, в непосредственной связи с актом окисления не стоящих. Само собой разумеется, если игнорировать подобные промежуточные процессы, то результат реакции представится стоящим в противоречии с формулой, выведенной из других превращений. Поэтому следует не довольствоваться постановкой рядом с существующей формулой другой, а, напротив, заняться подробным изучением новой реакции, если конеч-



*Е. Е. Вагнер в лаборатории Варшавского университета*

ный результат ее окажется стоящим в противоречии с формулой, могущей считаться хорошо установленной» [32].

Через все рассуждение Вагнера красной нитью проходит мысль, что о химическом процессе нельзя судить только по его конечному результату. Для раскрытия механизма химического превращения необходимо осветить все промежуточные стадии данной реакции, опытным путем доказать цепь последовательных изменений.

Научная и педагогическая деятельность Е. Е. Вагнера стала широко известной в русских академических кругах. Профессор В. Л. Кирпичев, назначенный директором вновь открывшегося Киевского политехнического института, предложил в 1898 г. Егору Егоровичу занять кафедру органической химии. Однако ученый, не раздумывая, отклонил это лестное предложение — ведь в Варшавском уни-

верситете вокруг него сплотился коллектив энтузиастов науки, и расставаться с ним он, конечно, не намеревался.

Плодотворная деятельность Вагнера привела к тому, что в Варшавском университете стали стараться создать особо благоприятные условия для работы его лаборатории — периодически ассигновывались довольно значительные средства сверх утвержденной сметы из специальных фондов. Лаборатория органической и технической химии считалась в Варшавском университете одной из лучших. Авторитет профессора Вагнера в Варшавском университете еще более укрепился, когда в 1899 г. Русское физико-химическое общество присудило ему свою высшую награду, которая еще никому не присуждалась, — большую премию имени А. М. Бутлерова «за выдающееся научное значение работ и плодотворную педагогическую деятельность» [33].

В 1899 г. физико-математический факультет по инициативе профессора Вагнера [34] возбудил ходатайство о «постройке отдельного здания химического института», в котором разместились бы лаборатории аналитической химии, органической химии, физической и неорганической химии, технической и агрономической химии. В докладной записке подробно указывалось, из каких помещений должна состоять каждая лаборатория.

Несмотря на полное одобрение Советом Варшавского университета представленного Вагнером проекта химического института, ему не суждено было осуществиться. Все задуманное и тщательно разработанное осталось на бумаге...

Обратимся теперь к личной жизни Егора Егоровича в Варшаве. Здесь он вторично женился на Александре Афанасьевне Афанасьевой. От этого брака родилось двое детей — мальчик и девочка. Членом семьи Вагнеров была и Мария Августовна, которая все эти годы не расставалась с любимым племянником. И только в глубокой старости она вернулась доживать свой век в Казань к родственникам покойного мужа. Вскоре к ней приехали из Варшавы оба ее питомца, два сына Егора Егоровича, которые, следуя примеру отца, поступили в Казанский университет и специализировались по химии у его же учителя профессора А. М. Зайцева.

Мария Августовна скончалась в очень преклонном возрасте, всего лишь за год до смерти Егора Егоровича,

который глубоко скорбел об уходе из жизни этой замечательной женщины, так много сделавшей для его семьи.

Мы уже упоминали, что общительность — это одна из самых характерных черт Егора Егоровича. Он не выносил одиночества и всегда стремился быть на людях. Даже дома, работая в кабинете, он время от времени отрывался от письменного стола и отправлялся к жене и детям, чтобы зарядиться, как шутил, творческой энергией.

Хотя Вагнера и влекло к людям, он сближался только с немногими. Среда, в которой он вращался в Варшаве, где было прожито около двадцати лет, ограничивалась в основном тесным кругом его учеников и сотрудников. Он поддерживал дружеские отношения и с некоторыми университетскими коллегами.

В Варшаве существовал в те времена так называемый русский клуб. Для каждого русского, занимавшего заметное положение в обществе, считалось почти обязательным быть его членом. Некоторые профессора являлись завсегдатями русского клуба, посвящая часы отдыха традиционному развлечению — игре в карты. Егора Егоровича не прельщало такое времяпрепровождение — он не состоял членом клуба, бывая там только на концертах и спектаклях. Любовь к театральному искусству сохранилась у ученого до последних лет жизни. Когда в Варшаву приезжала на гастроли русская или немецкая труппа, он не пропускал ни одного представления, как бы ни был занят делами. Нередко посещал и прекрасный польский драматический театр, несмотря на недостаточное знание языка.

Театром в основном и ограничивалась сфера развлечений Егора Егоровича. Время от времени он приглашал к себе друзей на семейный праздник — день рождения кого-либо из близких. Хозяин очаровывал гостей остроумием, он был неистощим на шутки и каламбуры, вызывавшие дружный смех. «Та теплота, — пишет его современник, — с какой он обращался к людям, к которым он чувствовал влечение, и то радушие и гостеприимство, которое он проявлял по отношению к ним, ни с чем не могли быть сравнимы: он захватывал и очаровывал человека целиком. Эта обаятельность его личности еще более усиливалась остроумием, веселой и неистощимой беседой и той содержательностью ее, которая составляла отличительную черту Егора Егоровича и являлась совершенно естественной и непринужденно вытекающей из богатого

родника его оригинальной природы... Благодаря своему... благодущию и веселью Егор Егорович являлся буквально для многих легендарным «красным солнышком». Недаром некоторые старые друзья не называли его в своих письмах иначе, как «Егор-свет Егорович» [5, стр. 49—50].

Кратковременные отключения от напряженной интеллектуальной деятельности действовали на Егора Егоровича весьма благотворно. После отдыха он с новой энергией, с новым приливом сил продолжал свою титаническую работу. Могучий организм позволял ему провести почти всю ночь в компании друзей за стаканом вина, а утром как ни в чем не бывало появиться без единой минуты опоздания в лаборатории и весь день напряженно трудиться.

По мнению друзей, отличительной чертой характера Егора Егоровича была резко выраженная прямолинейность, предельная искренность. «Страшно зоркий и чуткий, — вспоминал один из коллег ученого, — с первого взгляда определявший человека, Е. Е. Вагнер одних отталкивал с беспощадной жестокостью и откровенностью, других согревал такой мягкостью и внимательностью, какой трудно было даже ожидать от его чересчур прямолинейной природы. Он не выносил пошлости, фальши и нахальства. Эти свойства в людях приводили его в сильное негодование, и с такими людьми он считал себя вправе не церемониться и высказывал им много горьких истин в глаза» [24, стр. 1253].

Прямолинейность профессора Вагнера вызывала у некоторых членов университетской корпорации раздражение и даже враждебность. Когда в 1891 г. баллотировалась его кандидатура на пост декана физико-математического факультета, то тайным голосованием она была отклонена [35]. В 1892 г. Егор Егорович выдвигался на должность секретаря физико-математического факультета, но снова не получил большинства голосов [36].

В характере Егора Егоровича проявлялись противоречивые черты. Так, ему была свойственна и утонченная деликатность и раздражающая бесцеремонность. Он горячо ратовал за справедливость и сам же нередко ее попирает, может быть не сознавая этого.

Своеобразие личности Вагнера хорошо обрисовано его современником: «Как ни противоречивы кажутся... черты характера Егора Егоровича, однако при внимательном

сопоставлении нельзя не видеть, что взятые вместе, во всей их совокупности, они составляют ту необыкновенно цельную, хотя и сложную, натуру, которой он обладал; и нельзя, казалось бы, отнять почти ни одной из этих элементарных составных частей, чтобы не нарушить ее цельности. И только подобная цельная натура, в которой при высоких качествах ума над всем преобладал ничем не удержимый, чисто стихийный порыв, могла выработать такой могучий научный талант, дать такого крупного деятеля науке. Натура Вагнера — титаническая, стихийная и вместе с тем — первобытная. В науке и делах своих Егор Егорович являлся настоящим титаном, в сношениях с людьми и в жизни — стихией и первобытным человеком» [5, стр. 52].

## Глава пятая

---

### «Окисление по Вагнеру»

Как известно уже читателю, научная деятельность Егора Егоровича в Варшавском университете была посвящена в основном исследованию процессов окисления непредельных органических соединений различных классов с целью определения их строения. Окисление проводилось разработанным ученым методом, получившим в литературе название «окисление по Вагнеру».

Л. А. Чугаев, анализируя научное творчество Вагнера, писал, что в Варшавском университете ему «посчастливилось сделать блестящее открытие, плоды которого мы не перестаем пожинать и до настоящего времени. Это открытие сводится к нахождению метода для окисления непредельных углеводов с помощью марганцовокалиевой соли. Реакция эта в сущности одна из самых банальных. Ее много раз проделывали и до появления работы Вагнера, но в ней не умели как следует разобраться».

Нужны были необыкновенная проницательность и удивительное экспериментальное искусство Егора Егоровича для того, чтобы сделать из этой реакции то, что она представляет в настоящее время» [1, стр. 105].

### Окисление олефинов

Известный немецкий химик А. Кекуле в 1872 г. впервые попытался объяснить процесс, происходящий при воздействии окислителей на непредельные соединения. Он полагал, что при окислении этих соединений происходит расщепление их молекул по местам кратных связей

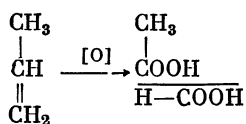


[2, стр. 317]. Это представление утвердилось в науке под названием «правило Кекуле».

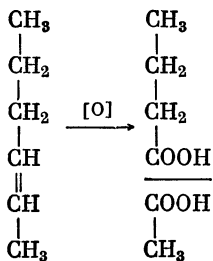
Реакция окисления этиленовых углеводородов явилась в свое время объектом исследования многих ученых: отечественных — А. М. Бутлерова, А. П. Эльтекова, Д. П. Павлова, В. И. Сорокина и иностранных — М. Бертоло, О. и Ф. Цейдлеров, О. Гехта и других. На основании ряда исследований считалось установленным, что реакция окисления олефинов протекает по нескольким направлениям, причем главным из них признавалось, в соответствии с правилом Кекуле, то, при котором непредельные углеводороды «распадаются при окислении по месту двойной связи» [3, стр. 59].

Примером такого направления реакции окисления олефинов могут служить следующие случаи:

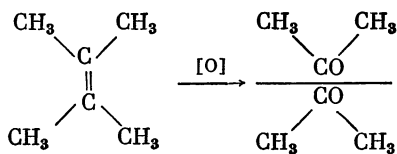
1. Образование уксусной и муравьиной кислот при окислении пропилена хромовой кислотой:



2. Образование масляной и уксусной кислот в результате окисления гексилена хромовой смесью [4, стр. 1153]:



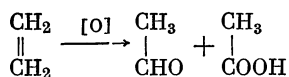
3. Распад молекулы тетраметилэтилена на две молекулы ацетона при действии хромовой кислоты [5, стр. 289]:



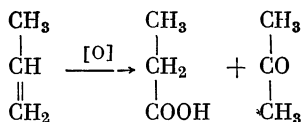
А. П. Эльтеков в 1884 г. высказал предположение, что происходящее при окислении этиленовых углеводородов расщепление по месту двойной связи обуславливается присоединением к их молекулам двух кислородных атомов [6, стр. 8].

При другом направлении реакции окисления олефинов получаются «анормальные», по терминологии Вагнера, продукты, образование которых невозможно объяснить прямым окислением непредельных углеводородов. К таким анормальным продуктам, в частности, относятся:

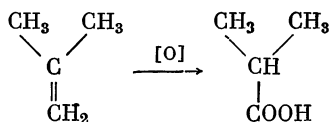
1. Уксусный альдегид и уксусная кислота, получающиеся при окислении этилена хромовой кислотой [7, стр. 428; 8, стр. 248]:



2. Пропионовая кислота и ацетон, возникающие в результате окисления пропилена хромовой кислотой [7, стр. 428]:



3. Изомасляная кислота, образующаяся, согласно опытным данным Бутлерова, при окислении изобутилена хромовой смесью [9, стр. 283]:

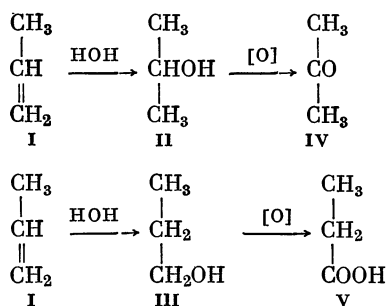


Поскольку данное направление реакции окисления олефинов приводит к образованию «анормальных» продуктов, оно представлялось исследователям особенно интересным и привлекало их внимание в гораздо большей степени, чем главное направление, связанное с расщеплением непредельных углеводородов по месту двойной связи.

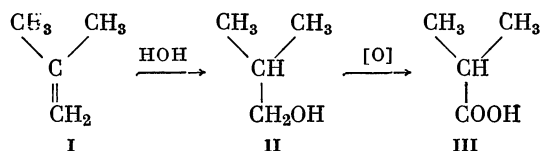
Высказывались различные предположения о механизме реакции, благодаря которой появляются анормальные продукты. Наиболее правдоподобной считалась гипотеза Бут-

лерова, который полагал, что некоторые молекулы непредельного углеводорода предварительно присоединяют молекулу воды и поэтому объектом окисления является уже не олефин, а образующийся из него гидрат.

Например, пропилен (I), подвергаясь гидратации, превращается в изопропиловый (II) и пропиловый (III) спирты, которые окисляются соответственно в ацетон (IV) и пропионовую кислоту (V):



Аналогично объяснялось образование изомасляной кислоты при окислении изобутилена (I) — сначала олефин, присоединяя молекулу воды, переходит в изобутиловый спирт (II), который далее окисляется в изомасляную кислоту (III):



Однако предполагаемая Бутлеровым гидратация не всегда соответствовала правилу Марковникова, согласно которому гидроксил воды присоединяется к наименее гидрогенизированному из связанных двойной связью атомов углерода. Так, при гидратации пропилена, в результате которой образуется пропиловый спирт, гидроксил присоединяется, вопреки правилу Марковникова, к наиболее гидрогенизированному атому углерода. В связи с этим Бутлерову пришлось допустить, что правило гидратации Марковникова выражает только главное, преобладающее направление реакции [3, стр. 68]. Параллельно с главным направлением возможно, хотя и в ничтожной степени, про-

теканье реакции и в другом направлении. Если продукты другого направления по мере их образования тут же окисляются и, следовательно, удаляются из сферы реакции, то создаются условия для их дальнейшего образования. В результате этого накапливаются в значительном количестве продукты окисления соединений, получающихся при том направлении гидратации, которое в других условиях протекает совершенно незаметно.

Как указывал Вагнер, гипотеза Бутлерова о предварительной гидратации олефинов не находит подтверждения в экспериментальных данных: ни при одном случае окисления этиленовых углеводородов не обнаружено образования их гидратов — первичных или вторичных спиртов. Нельзя мотивировать отсутствие гидратов их неустойчивостью в условиях образования, так как удастся обнаружить соединения, гораздо более легко изменяющиеся, чем спирты. Например, при окислении этилена получается искусный альдегид, тогда как гидрат этилена — этиловый спирт, окисляющийся гораздо труднее, в продуктах окисления не найден.

Эльтеков, вслед за немецкими химиками О. и Ф. Цейдлерами [8, стр. 256], полагал, что образование аномальных продуктов при окислении олефинов объясняется тем, что на первой стадии реакции получаются их окиси. «Можно предположить, — писал он в 1884 г., — при окислении углеводородов гидратацию и дегидратацию не самого углеводорода, а его окиси, т. е. предположить, что при окислении углеводородов  $C_nH_{2n}$  не вся масса последних подвергается расщеплению по месту двойной связи, обусловливаемому присоединением к частице двух кислородных атомов, но часть углеводорода испытывает со стороны окислителя менее глубокое действие, присоединяя к своей частице только один кислородный атом. Окись, которая должна бы образоваться при этом, встречая условия, благоприятные для ее гидратации и для дегидратации полученного при этом продукта — гликоля, превращается, как это доказано уже многими опытами, в изомерный ей альдегид или изомерный ей кетон. Окислением полученного альдегида и может быть объяснено замечаемое при окислении некоторых углеводородов образование кислоты с тем же количеством углерода, как во взятом углеводороде» [6, стр. 8].

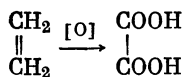
Вагнер в своей докторской диссертации (1888 г.) выдвинул ряд возражений против взглядов Эльтекова на те-

чение реакции окисления олефинов. Он прежде всего подчеркнул, что, как справедливо отметил П. П. Алексеев в рецензии на работу Эльтекова, «неизвестно ни одного случая образования окисей при окислении углеводов» [10, стр. 182]. Егор Егорович указал, далее, что образование окисей олефинов мало вероятно еще и потому, что никогда не наблюдалось присоединения к этиленовым углеводородам атома двухвалентного элемента. Наконец, известно, что водород окисляется легче, чем углерод. В случае же прямого присоединения кислорода к олефинам наблюдалось бы противоположное явление — углерод окислялся бы легче водорода.

Заканчивая рассмотрение взглядов Бутлерова и Эльтекова на механизм окисления олефинов, Вагнер писал: «Таковы две гипотезы, которыми пытались разъяснить ход образования аномальных продуктов при окислении олефинов. Нельзя не признать, что ни та ни другая не представляют достаточных ручательств в верности толкования и вопрос нельзя считать исчерпанным» [11, стр. 8].

При действии окислителей на олефины образуются и такие соединения, которые нельзя отнести к продуктам обоих рассмотренных направлений реакции окисления. К таким соединениям, занимающим среди других совершенно изолированное положение, принадлежит, в частности, щавелевая кислота, полученная М. Бертло [12, стр. 346] и Цейдлерами [8, стр. 246—249] при окислении этилена. В данном случае происходит окисление обоих связанных двойной связью углеродных атомов без нарушения целостности молекулы.

По Бертло, щавелевая кислота представляет собой продукт прямого окисления этилена:



Казанский химик В. И. Сорокин [13, стр. 32] придерживался другой точки зрения. Он рассматривал щавелевую кислоту как продукт дальнейшего окисления уксусной кислоты, образующейся при окислении этилена в результате его гидратации.

Следовательно, по Сорокину, щавелевая кислота представляет собой продукт того же направления реакции окисления этилена, как и уксусная кислота.

По мнению Вагнера, ни одна из приведенных интерпретаций механизма образования щавелевой кислоты «не отвечает существу дела».

«Вот в каком запутанном положении,— писал Вагнер,— находился вопрос об окислении олефинов в тот момент, когда я принялся за его изучение. Вначале я, впрочем, не имел в виду заняться изучением этого вопроса во всей его общности. К этому меня побудила позднее логика самих открытых вновь фактов; первоначальной же целью моего исследования была попытка разъяснить только один, интересовавший меня особенно, механизм образования изомасляной кислоты при окислении изобутилена хромовой смесью» [11, стр. 11—12].

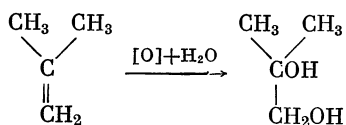
**Окисление изобутилена.** Вагнер избрал для окисления изобутилена нейтральный раствор перманганата калия, так как «нейтральность окислителя и его способность действовать при обыкновенной температуре давали повод рассчитывать на более чистый ход реакции, не осложненный побочными процессами» [11, стр. 12].

Цейдлеры еще в 1879 г., т. е. за девять лет до работ Вагнера, подвергли изобутилен окислению 4%-ным раствором перманганата калия. Однако им удалось констатировать образование только конечных продуктов окисления — уксусной, щавелевой, муравьиной и угольной кислот [8, стр. 252—253]. Вагнер объяснил «столь неудачный исход их опыта» чрезмерной концентрацией раствора окислителя. Поставив своей целью обнаружить промежуточные соединения, образующиеся на первой стадии реакции окисления изобутилена, Егор Егорович решил смягчить условия процесса и применить сильно разбавленный (1%-ный) раствор перманганата калия. По словам академика А. Е. Арбузова, «в этом несомненно проявился его огромный талант исследователя» [14, стр. 51]. И действительно, такое, казалось бы, небольшое изменение условий реакции окисления изобутилена сыграло решающую роль в направлении развития всего исследования.

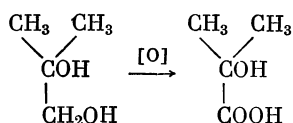
В первом же опыте окисления изобутилена Вагнеру удалось обнаружить изомасляный альдегид; однако он образовался не при окислении изобутилена, а лишь при перегонке продуктов реакции в присутствии серной кислоты. «Таким образом, стало очевидным,— писал ученый,— что при окислении изобутилена образуется соединение, которое при нагревании с серной кислотой дает изомасляный

альдегид, а таким соединением мог быть только изобутиленгликоль» [11, стр. 14]. Придя к такому заключению, Егор Егорович поставил цель выделить образующийся гликоль. Он повторил опыт, взяв для реакции гораздо большие количества исходных веществ. На этот раз удалось изолировать совершенно чистый изобутиленгликоль в количестве около 50% теоретического выхода.

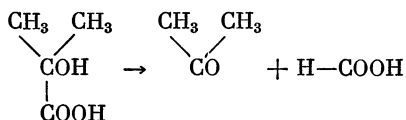
Полученные при окислении изобутилена экспериментальные данные привели к строго обоснованному представлению о том, как протекает эта реакция при указанных условиях. Прежде всего образуется главный продукт окисления изобутилена — изобутиленгликоль:



При дальнейшем окислении изобутиленгликоля получается оксизомасляная кислота:



Оксизомасляная кислота в условиях опыта затем распадается частично на ацетон и муравьиную кислоту:

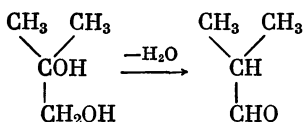


Среди продуктов окисления изобутилена была обнаружена еще и уксусная кислота, которая образовалась, очевидно, за счет дальнейшего окисления ацетона.

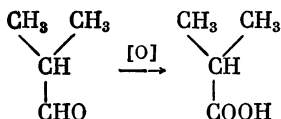
Подводя итоги своим экспериментальным наблюдениям, Вагнер писал в докторской диссертации: «Нельзя не прийти к заключению, что предположение относительно распада изобутилена под влиянием окислителя по месту двойной связи не имеет более права на существование, так как теперь нет достаточных оснований считать, что ацетон и муравьиная кислота суть продукты распада самого углеводорода, а не продукта его дальнейшего окисле-

ния — оксиизомазляной кислоты. Реакция окисления изобутилена состоит, следовательно, не в расщеплении его частицы, а наоборот, в присоединении к ней двух водных остатков» [11, стр. 18—19].

В свете новых представлений о ходе реакции окисления изобутилена выяснился механизм образования изомазляной кислоты в опытах Бутлерова, который, как указывалось выше (стр. 110), подвергал изобутилен окислению в кислой среде, действуя хромовой смесью. По мнению Егора Егоровича, и в данных условиях первоначальным продуктом реакции являлся изобутиленгликоль, который под влиянием нагревания в присутствии серной кислоты дегидратировался, превращаясь при этом в изомазляный альдегид:



Изомазляный альдегид далее окислялся в изомазляную кислоту:



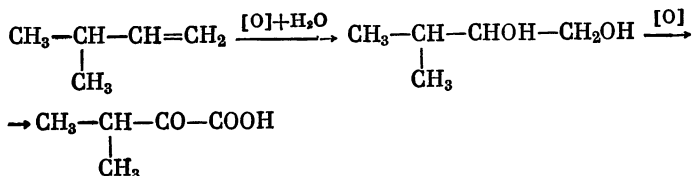
Таким образом, по мнению Вагнера, собственно окислительный процесс самого изобутилена и всех вообще олефинов протекает в нейтральной и кислой среде аналогично — на первой стадии окисления в обеих средах образуется всегда один и тот же продукт — *гликоль*. Получение же различных конечных продуктов обуславливается различным влиянием среды на первоначальный продукт окисления [11, стр. 19].

«Исследование реакции окисления изобутилена слабым раствором марганцовокислого калия, — подчеркивал академик А. Е. Арбузов, — явилось началом выработки знаменитого «Вагнеровского» метода определения местонахождения двойной связи в соединениях, содержащих эту двойную связь. Метод Вагнера, или, как его стали называть химики, «окисление по Вагнеру», оказался самым простым, самым тонким и самым надежным» [14, стр. 51].



**Окисление изопропилэтилена.** Предыдущее исследование все же не устранило окончательно сомнения в том, что гликоль действительно представляет собой первый продукт реакции. Можно было допустить, что он образуется в результате вторичного процесса — гидратации окиси, которую, по мнению Цейдлеров и Эльтекова (стр. 112), следует рассматривать как первый продукт окисления олефина. Дело в том, что по наблюдениям Эльтекова [15, стр. 369] окись изобутилена даже при обыкновенной температуре весьма жадно соединяется с водой, а поэтому отсутствие ее в продуктах окисления изобутилена не может служить аргументом для отрицания ее образования. Чтобы решить вопрос, какое соединение образуется на первой стадии окисления олефина, Вагнер решил изучить действие 1%-ного раствора  $\text{KMnO}_4$  на изопропилэтилен, так как его окись, по данным Эльтекова [15, стр. 364—365], не способна гидратироваться при обыкновенной температуре и даже при  $100^\circ$  присоединяет воду очень медленно. Следовательно, можно было рассчитывать на обнаружение ее в продуктах реакции, если она действительно образуется.

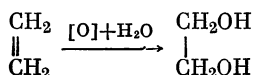
Тщательное исследование окисления изопропилэтилена показало, что среди продуктов реакции окись олефина отсутствует. Между тем, как подчеркивал Вагнер, ее несомненно можно было бы открыть, если бы она образовалась, ибо в ходе реакции она измениться не могла. Егор Егорович пришел к важному выводу, что «нет основания предполагать образования окиси в качестве первого продукта окисления изопропилэтилена» [11, стр. 23]. На первой стадии реакции получился именно тот продукт, который и ожидался, — изопропилэтиленгликоль, окислившийся далее в  $\alpha$ -кетоизовалериановую кислоту.



Образовавшаяся кислота разлагалась на изомаляновый альдегид и муравьиную кислоту. Изомаляновый альдегид в свою очередь окислялся далее в изомаляновую кислоту, из которой получились затем дальнейшие продукты реакции — ацетон, уксусная, муравьиная и угольная кислоты.

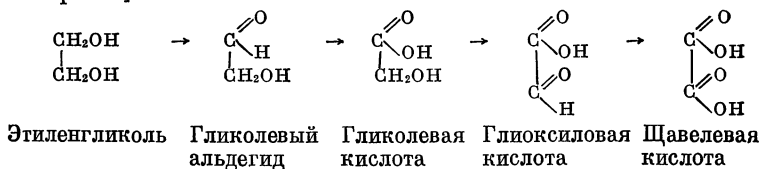
**Окисление этилена.** В данной работе Вагнер ставил себе цель еще раз убедиться, что при реакции окисления олефинов окись не образуется. Другая же задача состояла в том, чтобы выяснить происхождение уксусной кислоты, которая, согласно наблюдениям Цейдлеров [8, стр. 246—247], образуется при окислении этилена нейтральным раствором перманганата калия. Поскольку Вагнер полагал, что первым продуктом окисления этилена будет соответствующий гликоль, возникал вопрос, каким образом могла из него при указанных условиях получиться уксусная кислота.

Исследование Вагнера внесло ясность в процесс окисления этилена нейтральным раствором  $\text{KMnO}_4$ . Прежде всего и в этом случае не удалось констатировать образование окиси. Как и при окислении двух предыдущих олефинов — изобутилена и изопропилэтилена, — первым продуктом реакции явился гликоль:



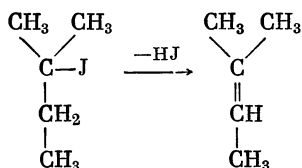
Образующийся этиленгликоль окислялся дальше, переходя через ряд промежуточных соединений, в щавелевую кислоту. «И вот, следовательно, — заметил Вагнер, — тот путь, каким образуется из этилена щавелевая кислота» [11, стр. 32]<sup>1</sup>. Что же касается уксусной кислоты, найденной Цейдлерами среди продуктов окисления этилена, то она, очевидно, получилась не при окислении этилена, а из этиленгликоля, который, несомненно, образовывался в опытах немецких химиков. Они подвергали продукт окисления — этиленгликоль — перегонке с достаточно крепкой серной кислотой, и при этом он дегидратировался, в результате чего получался уксусный альдегид, который при дальнейшем окислении переходил в уксусную кислоту.

<sup>1</sup> Процесс дальнейшего окисления этиленгликоля с образованием щавелевой кислоты проходит через следующие стадии [16, стр. 140]:



Закончив рассмотрение реакций окисления изобутилена, изопропилэтилена и этилена, Вагнер писал: «Ввиду полнейшей аналогии, какую обнаружили по отношению к нейтральному раствору марганцовокалиевой соли все три исследованных углеводорода, позволительно, полагаю, сделать вывод, что и все прочие олефины окисляются по той же самой схеме: в качестве первых продуктов образуются из олефинов гликоли, вследствие присоединения к углеродным атомам, связанным двойной связью, двух водных остатков; эти первые продукты окисляются затем далее и дают, в качестве окончательных, такие соединения, которые считались происходящими непосредственно из самих олефинов путем расщепления их по месту двойной связи. Если окисление совершается в кислой среде, то образующиеся гликоли, отчасти, подвергаются дегидратации и дают этим путем начало так называемым аномальным продуктам. А из всего сказанного следует, что господствующее мнение о том, будто окисление олефинов совершается по нескольким направлениям, оказывается лишенным почвы» [11, стр. 32—33].

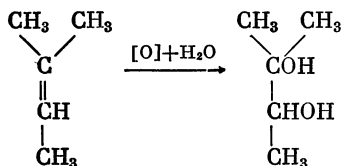
**Окисление изомерных амиленов.** Желая пополнить свои наблюдения над реакциями окисления олефиновых углеводородов, Вагнер избрал объектом дальнейших исследований вторично-третичный триметилэтилен. Для его получения он воспользовался методом, описанным в 1885 г. И. Л. Кондаковым [17, стр. 294—295]: действие на третичный иодистый амил спиртового раствора щелочи. Реакция протекала по уравнению



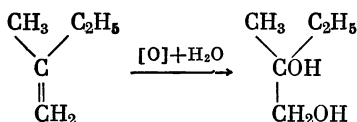
Из этого уравнения видно, что в соответствии с правилом, установленным в 1875 г. А. М. Зайцевым [18, стр. 291], вместе с иодом удаляется водород от наименее гидрогенизированного из соседних атомов углерода.

Вагнер рассчитывал, что при окислении триметилэтилена 1%-ным нейтральным раствором перманганата калия первым продуктом реакции будет соответствующий гли-

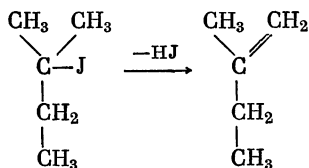
коль — триметилэтиленгликоль:



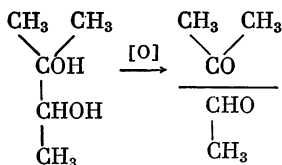
Исследование, однако, показало, что при окислении данного олефина получается не только ожидавшийся триметилэтиленгликоль, но и его изомер — несимметричный метилэтиленгликоль, который мог образоваться только при окислении несимметричного метилэтилена:



«Откуда же взялся несимметричный метилэтилен?» — задает вопрос Вагнер. И отвечает: «Необходимо допустить, что взятый в окисление углеводород был неоднороден и представлял собой смесь триметилэтилена с несимметричным метилэтиленом, а так как он был получен из иодистого третичного амила, то, следовательно, потеря последним элементов иодистого водорода под влиянием спиртовой щелочи совершается не по одному лишь направлению, как всюду принимается, а по двум; так что то направление, при котором вместе с иодом удаляется водород от наименее гидрогенизированного из соседних атомов углерода, — не исключительно существующее, а лишь значительно преобладающее над другим, при котором уходит водород, наоборот, от более гидрогенизированного углеродного атома» [11, стр. 38—39]:



Триметилэтиленгликоль, подвергаясь дальнейшему окислению, распадался на ацетон и уксусный альдегид:

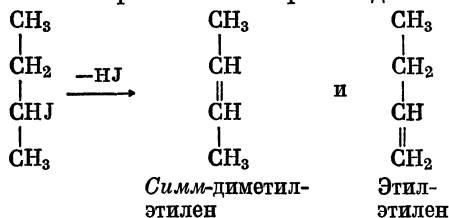


Продуктами окисления ацетона и уксусного альдегида явились уксусная, муравьиная и угольная кислоты.

Что же касается несимметричного метилэтилэтиленгликоля, то продуктов его окисления обнаружить не удалось вследствие незначительного количества окислившегося вещества.

**Окисление изомерных бутиленов.** Вагнер, указывая на цель данной работы, писал: «После получения неожиданного результата при исследовании углеводорода из иодистого третичного амила, представлялось, конечно, небезынтересным проследить и на других случаях, насколько вообще явление двойственности в порядке выделения элементов иодистого водорода из иодюров одноатомных спиртов, а поэтому я и предпринял ... исследование окисления углеводорода, получаемого действием спиртовой щелочи на иодистый вторичный бутил» [11, стр. 41—42].

Вагнер установил, что вторичный иодистый бутил, подобно третичному иодистому амилу, теряет при взаимодействии со спиртовой щелочью элементы иодистого водорода по следующим двум направлениям, причем в данных условиях первое из них преобладает:



Вагнер высказал убеждение, что двойственность в направлении реакции отнятия элементов иодистого водорода является общей закономерностью для всех иодистых алкилов. «Мы приходим к заключению, — писал он, — что предположение А. М. Зайцева, «что при условиях соседства с паем углерода, связанным с иодом, нескольких различно гидрогенизированных углеродов будет наиболее способен потерять свой водород наименее гидрогенизированный», вы-

ражает собой лишь преобладающее направление реакции, рядом с которым происходит выделение элементов иодистого водорода и в обратном порядке. Сказанное относится, разумеется, только к известным, определенным условиям, и очень может быть, что при иных условиях и отношение между обоими направлениями может измениться» [11, стр. 49—50].

В этой работе, как и в предыдущем исследовании, в результате окисления смеси изомерных олефинов (в данном случае бутиленов) получились на первой стадии реакции соответствующие гликоли.

К. А. Красуский, оценивая работы Вагнера, посвященные окислению олефинов, полученных из иодистых алкилов отнятием элементов HI, писал: «Большая точность вагнеровского метода позволила ему найти в триметилэтилене, полученном из третичного иодистого амила, примесь несимметричного метилэтилэтилена и в симметричном диметилэтилене, полученном из вторичного иодистого бутила, примесь этилэтилена, что по методу Эльтекова<sup>2</sup> не ... удавалось» [20, стр. 49].

\* \* \*

Объектом исследований Вагнера явились представители почти всех видов олефиновых углеводородов:

первично-первичных (этилен  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ )

первично-вторичных (изопропилэтилен  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )

первично-третичных (изобутилен  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ )

вторично-вторичных (симметричный диметилэтилен  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ )

вторично-третичных (триметилэтилен  $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$ )

<sup>2</sup> Метод Эльтекова заключался в том, что к олефину присоединялся бром, а затем образовавшийся бромистый олефин нагревался с водой и окисью свинца в запаянной трубке при 140°. По образовавшимся продуктам — альдегидам или кетонам — можно было судить о положении двойной связи в исходном непредельном углеводороде гомологического ряда этилена [19].

Однако метод Эльтекова оказался недостаточно надежным, так как не устранялась возможность миграции двойной связи и других внутримолекулярных перегруппировок. Этот метод имел и другой существенный недостаток — при высокой температуре опыта некоторые альдегиды осмоляются, и поэтому их обнару-

При действии на указанные непредельные углеводороды 1%-ного нейтрального раствора  $\text{KMnO}_4$ , несмотря на разнообразие их строения, наблюдалась во всех случаях аналогичная картина — первыми и главными продуктами окисления являлись гликоли.

Обзор своих работ, посвященных изучению окисления различных олефинов нейтральным очень разбавленным (1%-ным) раствором марганцовокислого калия, Вагнер закончил следующим выводом: «Употребление огромных избытков окислителя, неправильное ведение реакции (отсутствие взбалтывания, нагревание и т. д.) и упущение из виду главных продуктов ее — вот причины, почему важное значение марганцевой соли, как окислителя непредельных углеводородов, не было до сих пор оценено надлежащим образом и реакция эта редко применялась. В настоящем виде ее можно рекомендовать не только как *средство для установки строения олефинов*, но и как *самый простой способ получения гликолей*» [11, стр. 67].

Егор Егорович указал, что открытый им новый способ получения гликолей имеет весьма существенные преимущества по сравнению с другими известными методами и отличается, в частности, хорошим выходом образующихся двухатомных спиртов. Он особо подчеркнул, что «наилучший выход гликолей будет при наислабейшем растворе окислителя» [11, стр. 64].

### Окисление непредельных спиртов

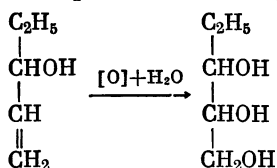
Вагнер начал описание в докторской диссертации своих опытов по окислению непредельных спиртов со следующего вступления: «После того как передо мной раскрылся истинный ход окисления олефинов, представилось весьма вероятным, что и непредельным алкоголям свойственно давать, окисляясь по схеме непредельных углеводородов, в качестве первых продуктов — продукты присоединения к ним водных остатков и между ними — глицерины и пятиатомные спирты. Опыт, как увидим, не только вполне подтвердил мои ожидания, но даже превзошел их в том отношении, что дал столь высокие выходы трехатомных

---

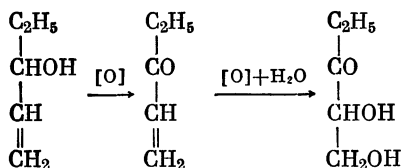
жение становится затруднительным, особенно в том случае, когда количество образующегося альдегида незначительно.

спиртов, подобных которым в ряду гликолей не замечалось ни разу» [11, стр. 91].

**Окисление вторичных спиртов.** Первым объектом изучения явился неопределенный спирт винилэтилкарбинол, полученный Вагнером по его способу — действием цинк-этила на акролеин (стр. 44). Окислителем служил, как обычно, 1%-ный раствор марганцовокислого калия. Исследование показало, что реакция окисления винилэтилкарбинола протекает по двум направлениям. При главном из них спирт окислялся по схеме олефинов — по месту двойной связи присоединялись две гидроксильные группы и, таким образом, непосредственным продуктом реакции явился трехатомный спирт:



Трехатомный спирт подвергался дальнейшему окислению с образованием ряда кислот — пропионовой, щавелевой, муравьиной и угольной. При другом, второстепенном, направлении реакции винилэтилкарбинол, окисляясь по схеме вторичных предельных спиртов, образует в качестве первого продукта винилэтилкетон, который окисляется далее по схеме олефинов:



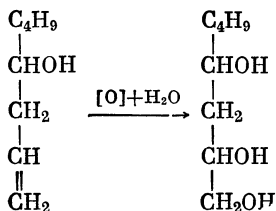
Конечные продукты окисления были такими же, как и при главном направлении реакции.

«Таким образом, оказывается, — писал Вагнер, — что неопределенные спирты, судя по только что изученному, также неспособны распадаться при окислении по месту двойной связи, как и олефины. Исследование других спиртов приводит к тому же самому результату» [11, стр. 99].

Егор Егорович исследовал окисление еще одного вторичного неопределенного спирта — изобутилаллилкарбинола.

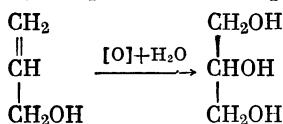


Как и ожидалось, первый продукт реакции представлял собой соответствующий спирту глицерин:

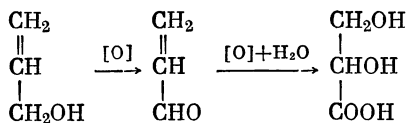


«По разъяснению на приведенных примерах, — писал Вагнер, — хода окисления вторичных непредельных спиртов, представлялось интересным проследить также реакцию окисления алкоholes первичных и третичных» [11, стр. 113].

**Окисление первичных спиртов.** Представителем первичных непредельных спиртов является аллиловый спирт  $\text{СН}_2=\text{СН}-\text{СН}_2\text{ОН}$ , который и стал объектом изучения. На основании тщательных опытов Вагнер пришел к несомненному, по его словам, заключению, что аллиловый спирт окисляется по двум направлениям: во-первых, по схеме олефинов, образуя в качестве первого и главного продукта реакции глицерин:

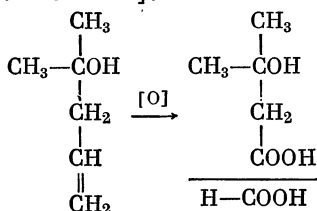


во-вторых, по схеме первичных предельных спиртов, переходя в непредельный альдегид — акролеин, который, вероятно, затем окисляется в глицериновую кислоту:



**Окисление третичных спиртов.** Из третичных непредельных спиртов Вагнер избрал для изучения диметилаллилкарбинол. Этот выбор был обусловлен, по-видимому, тем, что данный спирт уже окислялся ранее хромовой смесью М. М. и А. М. Зайцевыми, а также марганцовокислым калием — А. Широковым. При действии обоих окислителей были получены одни и те же продукты —  $\beta$ -оксиизо-

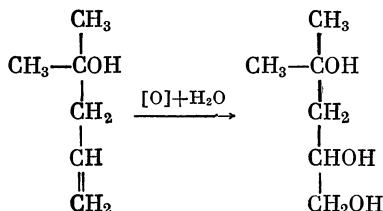
валерьяновая и муравьиная кислоты [21, стр. 370; 22, стр. 410—411]:



Среди продуктов реакции были найдены и соединения, образовавшиеся в результате дальнейшего окисления указанных кислот.

Из опытов Зайцевых и Широкова следует, что молекулы третичного непредельного спирта под действием окислителей распадаются по месту двойной связи.

Вагнер, окисляя диметилаллилкарбинол раствором марганцовокислого калия, установил, что первый продукт реакции представляет собой соответствующий трехатомный спирт, образовавшийся в весьма большом количестве:



Обсуждая результаты своей работы, Вагнер писал: «Констатированные Зайцевыми, а затем Широковым продукты окисления диметилаллилкарбинола — оксизовалерьяновая и муравьиная кислоты — представляют собой не продукты распада спирта по месту двойной связи, а являются лишь продуктами дальнейшего окисления образующегося в первую фазу реакции гексенилглицерина. То же самое происходит, очевидно, и при всех остальных третичных спиртах, исследованных в казанской лаборатории, но образовавшиеся глицерины остались незамеченными потому, что их не искали: они оставались в тех водных растворах, из которых нелетучие кислоты были извлечены эфиром. Этим обстоятельством и объясняется... недочет в продуктах окисления» [11, стр. 116].

На основании рассмотренных выше исследований окисления непредельных спиртов Вагнер сформулировал следующие выводы:

«1. Всем вообще спиртам, отвечающим олефиним, свойственно окисляться по схеме этих последних; первичные и вторичные, кроме того, могут окисляться и по схемам соответствующих предельных алкоholes, третичные же окисляются только по одной первой, потому что и предельные третичные спирты неспособны окисляться по общей схеме окисления спиртов:

2. Окисляясь по схеме олефинов, спирты фиксируют по два водных остатка и дают в качестве первоначальных продуктов глицерины.

3. Распадения по месту двойной связи вообще никогда не происходит, и продукты, образование которых объяснялось таким распадом, в действительности обязаны своим происхождением дальнейшему окислению глицеринов.

4. Прекрасные выходы трехатомных алкоholes и та высокая степень чистоты, с которой они получают, а также и простота манипуляций позволяют рекомендовать окисление непредельных спиртов как способ получения глицеринов» [11, стр. 117].

Анализируя работы Вагнера, посвященные изучению окисления непредельных спиртов, Красуский отметил, что его «данные с наглядностью показывают бóльшую общность применения Вагнеровского метода для определения положения двойной связи в непредельных соединениях, чем это достигается методом Эльтекова. Для непредельных спиртов метод Эльтекова до сих пор еще не применялся и вряд ли может быть применен к определению положения в них этиленовой связи» [20, стр. 50].

### **Окисление непредельных карбоновых кислот**

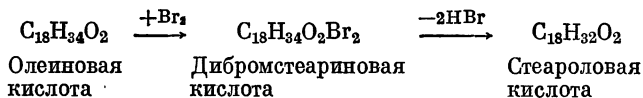
Для полноты представлений о ходе окисления непредельных соединений Е. Е. Вагнер в своей докторской диссертации подробно рассмотрел литературные данные о действии окислителей на непредельные карбоновые кислоты и разъяснил механизм этих реакций.

Рядом исследований, проведенных преимущественно в лаборатории Казанского университета, была доказана спо-

способность многих непредельных кислот переходить при окислении в оксикислоты. Оказалось, что при действии раствора марганцовокислого калия непредельные карбоновые кислоты присоединяют «столько водных остатков, сколько у них свободных единиц сродства» [11, стр. 121]. Касаясь механизма реакции окисления непредельных кислот, Вагнер писал: «Непредельные кислоты с многократными связями окисляются по схемам отвечающих им углеводородов. Что же касается принимаемого расщепления непредельных кислот по месту многократной связи, то оно, по моему, не происходит ни при каких условиях окисления, ни даже при сплавлении с едким кали» [11, стр. 123].

Следует особо подчеркнуть, что Вагнер первым указал на правильное строение олеиновой кислоты, опираясь при этом на экспериментальные данные, полученные другими учеными [23]. Немецкий химик Ф. Варрентрап еще в 1840 г. установил, что при сплавлении олеиновой кислоты с едким кали образуются пальмитиновая  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$  и уксусная  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  кислоты [24]. Исходя из предположения, что олеиновая кислота подвергается при этом расщеплению по месту двойной связи, ей приписывалось строение  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$ .

Эта формула в течение десятилетий была общепринятой. Спустя почти сорок лет после работы Варрентрапа, в 1878 г., немецкий ученый Л. Лимпах [25] исследовал окисление стеароловой кислоты, которая была получена им из олеиновой кислоты путем ее бромирования, т. е. превращения в дибромстеариновую кислоту, и последующего разложения последней с выделением двух молекул бромистого водорода. Цепь указанных превращений выражается схемой

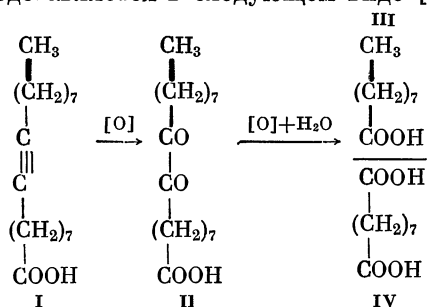


Окисляя стеароловую кислоту дымящей азотной кислотой, Лимпах обнаружил, что на первой стадии реакции образуется стеароксиловая кислота  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$ , которая при дальнейшем окислении распадается на две кислоты: пелларгоновую  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$  и азелаиновую  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Образование этих двух кислот в результате окисления стеароксиловой кислоты позволило Лимпаху сделать вывод, что стеароксиловая кислота имеет сле-

дующее строение [25, стр. 303]:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{CO}-$   
 $-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ .

Образование пеларгоновой и азелаиновой кислот при окислении стеароксиловой кислоты, которая в свою очередь получается, как указывалось выше, в качестве начального продукта при окислении стеароловой кислоты, привело Лимпаху к выводу, что в середине углеродной цепи стеароловой кислоты находится место, которое наиболее легко поддается действию кислорода. Как указывал немецкий ученый, «это прощще всего объясняется тем, что в середине углеродной цепи стеароловой кислоты находятся два атома углерода, связанные друг с другом тройной связью» [25, стр. 303]. Следовательно, стеароловая кислота имеет строение  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ .

Переход от стеароловой кислоты (I) через стеароксиловую кислоту (II) к конечным продуктам реакции окисления — кислотам пеларгоновой (III) и азелаиновой (IV) представляется в следующем виде [25, стр. 303—304]:



Поскольку стеароловая кислота образуется из олеиновой, отличаясь от нее только тем, что в ее молекуле на два атома водорода меньше, то можно было теперь сделать вывод и о строении олеиновой кислоты. Однако Лимпах такой вывод не сделал. Он ограничился только констатацией, что предложенная им структурная формула стеароловой кислоты противоречит общепринятой формуле олеиновой кислоты, которая была установлена на основе изученного Варрентрапом ее разложения на пальмитиновую и уксусную кислоты при сплавлении с едким кали [25, стр. 304].

В отличие от Лимпах, Вагнер решил, что настало время отказаться от старой формулы олеиновой кислоты и заменить ее новой. «На основании строения стеароловой

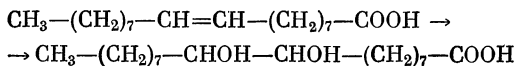
кислоты,— писал он в докторской диссертации,— по-моему, необходимо придать олеиновой кислоте формулу  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{—CH=CH—}(\text{CH}_2)_7\text{—COOH}$  [11, стр. 123].

Таким образом, впервые на правильное строение олеиновой кислоты было указано Вагнером. Его формула была подтверждена в 1894 г. экспериментальной работой И. Баруха, доказавшего, что в олеиновой кислоте двойная связь действительно находится между девятым и десятым атомами углерода [26, стр. 173].

В 1905 г. С. Гарриес и С. Тиме [27], изучив продукты окисления олеиновой кислоты, образующиеся при действии на нее такого окислителя, как озон, еще раз подтвердили правильность формулы, предложенной в 1888 г. Вагнером.

Егору Егоровичу принадлежит и другая заслуга — он впервые разъяснил сложный механизм реакции сплавления олеиновой кислоты с едким кали. Он полагал, что в данном случае происходит ряд последовательных превращений.

а) Прежде всего олеиновая кислота переходит в диоксистеариновую кислоту:



б) Далее протекает реакция окисления — восстановления образовавшейся диоксистеариновой кислоты, причем, как подчеркивал Вагнер, «окислению, идущему рядом с восстановлением, подвергается... всегда углеродный атом, стоящий в  $\beta$ -положении» (к карбоксилу. — *Авт.*) [11, стр. 123]. Такое заключение было сделано ученым на основании его «понимания фактов». В результате  $\beta$ -окисления диоксистеариновой кислоты получается  $\beta$ -кетонокислота  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{—CO—CH}_2\text{—COOH}$ .

в) На заключительной стадии процесса  $\beta$ -кетонокислота расщепляется на пальмитиновую  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  и уксусную  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кислоты.

Президент Английского химического общества У. П. Уинни в речи «О значении работ русских химиков для мировой химии», произнесенной 27 марта 1924 г., сказал: «Высказанный Вагнером взгляд, что окисление кислот типа... олеиновой происходит в  $\beta$ -положении и сопровождается одновременным сокращением углеродной цепи на два атома, не обратил на себя внимания или был

просто забыт и вновь был выдвинут 16 лет спустя Кноп-пом для объяснения превращения жирных кислот в организме животных и в настоящее время хорошо известен физиологам под именем теории  $\beta$ -окисления Кноппа. Интересное наблюдение Дэкина, подтверждающее эту теорию, что при окислении масляной кислоты  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$  перекисью водорода последовательно образуются сначала  $\beta$ -оксимасляная кислота  $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—COOH}$ , а затем ацетоуксусная кислота  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—COOH}$ , может служить примером поразительного предвидения Вагнера» [28, стр. 44].

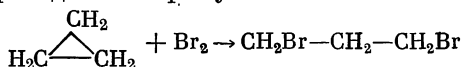
В 1888 г. Вагнер в статье «К окислению ненасыщенных соединений», опубликованной в «Докладах Немецкого химического общества» [29] подчеркивал, что реакция сплавления с едким кали не пригодна для установления строения непредельных кислот, так как все изомерные непредельные кислоты нормального строения должны давать — и, как известно, дают на самом деле — одинаковые продукты.

В указанной статье Егор Егорович писал, что надежный метод определения строения ненасыщенных соединений заключается в окислении их нейтральным раствором перманганата калия. При этом методе можно обнаружить не только начальные продукты окисления, но и те соединения, которые образуются при их дальнейшем окислении. Так, следует, например, приписать олеиновой кислоте формулу, в которой двойная связь находится между девятым и десятым углеродными атомами, что согласуется со строением образующейся из нее стеароловой кислоты, которая окисляется в стеароксиловую кислоту и дальше в пеларгоновую и азелаиновую кислоты [29, стр. 3354].

### Окисление полиметиленовых углеводов (циклопарафинов)

По своему составу полиметиленовые углеводороды отвечают такой же общей формуле, как и этиленовые углеводороды ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ). Было известно, что триметилен (циклопропан) способен, подобно этиленовым углеводородам, к реакциям присоединения, которые сопровождаются разрывом трехчленного цикла. Например, в результате присоединения к нему брома образуется бромид-

стый триметилен — замкнутая цепь углеродных атомов переходит в открытую:



Как мы знаем, исследования Вагнера показали, что при окислении непредельных этиленовых углеводородов происходит присоединение водных остатков (гидроксильных) к тем углеродным атомам, которые участвуют и во всех других реакциях присоединения. Поскольку триметилен, не содержащий двойной связи, оказался способным к реакциям присоединения, Вагнеру «представлялось весьма интересным выяснить, способен ли этот углеводород к присоединению и при реакции окисления» [11, стр. 128].

Учитывая циклическую природу триметилена, Вагнер предвидел, что он будет окисляться значительно труднее, чем олефины. Поэтому он решил применить для реакции не обычный 1%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$ , а более концентрированный 4%-ный раствор этого окислителя. Опыт дал отрицательные результаты — даже месячный контакт раствора марганцовокислого калия с триметиленом не вызвал восстановления окислителя, цвет которого остался без изменения. Следовательно, при тех условиях, которые применялись Егором Егоровичем, из углеводородов, отвечающих общей формуле  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , способны окисляться только олефины, тогда как циклический углеводород триметилен относится к окислителю вполне индифферентно. По мнению Вагнера, он резче всего отличается от олефинов своей способностью сопротивляться действию марганцовокислого калия. Индифферентность триметилена к окислителю можно использовать для разработки способа изолирования как его самого, так и его гомологов из смеси с непредельными углеводородами ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  [30, стр. 1239; 11, стр. 129].

«Весьма вероятным, — указывал Вагнер, — представляется теперь вывод: соединения, которые не способны присоединять при указанных ранее условиях водных остатков, многократно связанных углеродных атомов не содержат» [11, стр. 129].

«Чрезвычайно важно также отметить, — писал академик А. Е. Арбузов, — для характеристики Е. Е. Вагнера как ученого, что он, решив основную поставленную



задачу, не остановился и, имея теперь в руках такой простой и надежный метод, распространил его на изучение других классов органических соединений. Так, он установил, что триметилен... не обесцвечивает перманганата, что и указывает на отсутствие... этиленовой связи» [14, стр. 51].

В работе М. Идзковской и Е. Вагнера (1898 г.) [31] сооставлен характер окисления ацетилтриметилена — кетона, содержащего циклическую прикарбонильную группировку углеродных атомов, с характером окисления соответствующего ему кетона алифатического ряда — метилизопропилкетона.

Окисление ацетилтриметилена проводилось горячим 9% -ным раствором марганцовокислого калия. Реакция закончилась несмотря на энергичные, как особо подчеркивалось, условия, только через шесть часов.

«Ацетилтриметилен окисляется, — писали авторы, — по причине отсутствия в нем этиленовой связи аналогично алифатическим кетонам, с той, однако, особенностью, что окисление его протекает в направлении, противоположном тому, в каком оно совершается у... метилизопропилкетона» [31, стр. 264]. В метилизопропилкетоне  $\text{CH}_3\text{—CO—CH—CH}_3$  при главном направлении реакции



окисляется, в соответствии с общим правилом, менее гидрогенизированный прикарбонильный атом углерода (СН), тогда как в ацетилтриметиле, наоборот, окисляется более гидрогенизированный атом углерода (СН<sub>3</sub>), и притом реакция протекает, вопреки ожиданиям, по-видимому, только в одном направлении. Таким образом, данное исследование показало, что *«окисляемость прикарбонильного углеродного атома существеннейшим образом изменяется с переходом открытой группировки углеродных атомов радикала, которому он принадлежит, в циклическую»* [31, стр. 264—265].

Итак, при изучении окисления ацетилтриметилена снова (стр. 80) встретился случай, когда менее гидрогенизированный прикарбонильный атом углерода становится под влиянием строения радикала устойчивее более гидрогенизированного. Отсюда следует, что «влияние строения радикала может взять верх над влиянием гидрогенизации» [31, стр. 265].

## Окисление ароматических соединений

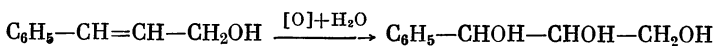
Представитель ароматических углеводородов — бензол — устойчив к действию раствора марганцовокислого калия, чем он резко отличается от этиленовых углеводородов. В докторской диссертации Вагнера приводятся многочисленные данные различных авторов, показывающие, что бензол и его гомологи окисляются по схемам предельных соединений, вступая не в реакцию присоединения, а в реакцию замещения.

По мнению Вагнера, «поведение ароматических соединений при окислении несовместимо с тем строением бензола, которое находит себе выражение в известной формуле Кекуле, приписывающей этому углеводороду углеродные атомы, связанные между собой попеременно простыми и двойными связями» [11, стр. 133].

В 1888 г. в журнале «Доклады Немецкого химического общества» была опубликована статья Вагнера, в которой высказывалось убеждение, что формула Кекуле, допускающая в ядре бензола наличие этиленовых связей, не выражает истинного строения этого соединения [30, стр. 1239]. В то время Егор Егорович «склонялся, по-видимому, к принятию в ароматических соединениях диагональных связей» [32, стр. 75]. Однако впоследствии (1897 г.) он принял для бензола и его производных формулу Армстронга и Байера, согласно которой каждая из шести направленных к центру единиц сродства, находится под совокупным влиянием пяти остальных, не образуя ни с одной из них простой или двойной связи. Эта центрическая формула, как известно, стала достоянием истории органической химии.

В лаборатории Варшавского университета студент Воллосович, по предложению Вагнера, изучил окисление коричневого спирта — представителя непредельных ароматических спиртов [33]. Реакция проводилась при тех же условиях, что и окисление непредельных алифатических соединений.

При действии марганцовокислого калия коричневый спирт окислялся в фенилглицерин:

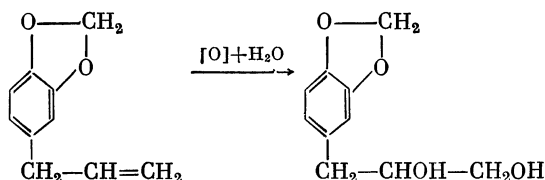


Образование фенилглицерина в указанных условиях по-

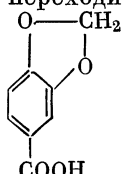
казало, что марганцовокислый калий действует на этиленовые связи, находящиеся в боковых цепях ароматических соединений, точно так же, как и на подобные связи, содержащиеся в алифатических соединениях. Само же бензольное ядро при действии  $\text{KMnO}_4$  окислению не подвергалось.

В лаборатории Вагнера было изучено окисление сафрولا — ароматического соединения, содержащего в боковой цепи остаток алифатического непредельного углеводорода.

18 мая 1891 г. Егор Егорович выступил на заседании Отделения физики-химии Варшавского общества естествоиспытателей с сообщением об этой работе, проведенной совместно с С. В. Бушмакиной [34]. Оказалось, что при окислении на холоде сафрولا 1%-ным раствором марганцовокислого калия образовался в качестве главного продукта соответствующий гликоль [35]:



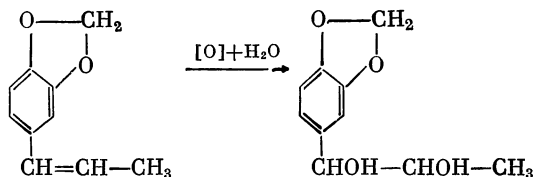
При дальнейшем окислении образовавшегося гликоля получился альдегид пиперонал , который в свою очередь переходил при окислении в пиперониловую кислоту

 Среди продуктов окисления сафрولا

были обнаружены другие кислоты [35, стр. 3489].

Окислению подвергся также изосафрол, и при этом образовался изомер гликоля, полученного при окислении

сафрولا [35, стр. 3489]:



Эта работа показала, что и в случае сафрولا при действии  $\text{KMnO}_4$  окислению подвергается не бензольное ядро, а боковая цепь, представляющая собой остаток алифатического непредельного соединения.

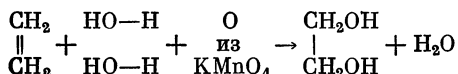
### Механизм реакции окисления непредельных соединений

Как уже упоминалось (стр. 112), А. П. Эльтеков в 1884 г. выдвинул представление о том, что при окислении непредельных соединений только часть молекул, присоединяя два атома кислорода, распадается, в соответствии с правилом Кекуле, по месту двойной связи. Другая же часть молекул присоединяет один атом кислорода и образует в качестве первого продукта реакции окись, которая затем, реагируя с водой, переходит в гликоль.

Вагнер решительно отвергал, как совершенно необоснованное, предположение Эльтекова о возникновении окиси на первой стадии реакции окисления олефинов. Он подчеркивал, что во всех его опытах без исключения при действии марганцовокислого калия первыми продуктами окисления непредельных соединений являлись гидраты, а не ангидриды [41, стр. 133]. Исследования Егора Егоровича убедительно показали, что гликоли образуются непосредственно из олефинов без того, чтобы возникала в качестве промежуточного продукта окись двухвалентного радикала. Этот бесспорный факт приводит к выводу о непосредственном участии воды в реакции окисления непредельных соединений. Перед Вагнером встал закономерный и неизбежный вопрос, каким же именно способом принимает вода участие в реакциях окисления? В марте 1888 г. он склонялся к мысли принять схему М. Траубе, согласно которой роль окислителя сводится исключительно к отнятию от молекул воды атомов водорода,

между тем как собственно окислительный процесс совершается освобождающимися из воды гидроксилами.

В свете этих воззрений окисление, например, этилена происходит путем присоединения к нему двух гидроксидов от двух молекул воды, водородные атомы которых идут на восстановление окислителя [30, стр. 1238]:



Спустя несколько месяцев, осенью 1888 г., Егор Егорович отказался от этой схемы, ибо она «представляется маловероятной, так как с точки зрения ее поводом к разложению воды служит стремление окислителя образовать с водородом последней не какое-либо другое соединение, а ту же воду, что, конечно, не особенно правдоподобно» [11, стр. 139].

Вагнер указывал, что схему Траубе можно заменить гораздо более простой и вполне обоснованной. «Действительный способ участия воды в рассматриваемых реакциях, — писал он, — представляется мне в том виде, в каком он изложен в моем первом предварительном сообщении<sup>3</sup>, т. е. он состоит, по-моему, в одновременном присоединении, например, к олефинам атома кислорода и молекулы воды» [11, стр. 139].

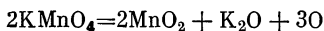
Указанный вывод основывался на следующем рассуждении: олефины, очевидно, не способны соединяться с кислородом, точно так же как они не обладают способностью соединяться и с водой; вместе с тем для них характерно стремление фиксировать гидроксилы, и вот в силу этого стремления олефинов, с одной стороны, и сродства кислорода окислителя к водороду, с другой стороны, происходит разложение молекулы воды с образованием двух гидроксидов, которые и вступают в реакцию присоединения [37, стр. 3360].

Таким образом, при окислении непредельных соединений перманганатом калия они подвергаются прямому гидроксидированию — к каждой паре атомов углерода, связанных двойной связью, присоединяются два гидроксиды, вследствие чего образуются дву- или многоатомные спирты [38, стр. 3346].

<sup>3</sup> Это предварительное сообщение было датировано 5 января 1888 г. [36, стр. 75].

Егором Егоровичем впервые было доказано на обширном экспериментальном материале, что способность окисляться перманганатом путем прямого гидроксирования характерна для «всех непредельных соединений с этиленовыми связями как с открытой, так и с замкнутой группировкой углеродных атомов, безразлично, будет ли такая связь находиться в самом ядре или в боковой цепи» [39, стр. 222].

Вопрос о механизме реакции окисления непредельных соединений марганцовокислым калием рассматривался Вагнером в курсе органической химии, который он читал студентам Варшавского политехнического института в 1900/1 учебном году. «Марганцовокалиевая соль,— указывал Егор Егорович,— раскисляется обыкновенно до перекиси марганца ( $MnO_2$ ), что может быть выражено следующим равенством:



Так как окисление марганцовой солью ведется в водном растворе, то вместо безводного окисла калия получается его гидрат КОН. Поэтому реакция в начале только происходит в нейтральной среде, а затем в щелочной» [40, стр. 256—257].

Согласно представлениям Вагнера, выделяющийся из  $KMnO_4$  кислород соединяется с молекулами  $H_2O$ ; образующиеся при этом гидроокислы присоединяются к непредельному соединению по месту двойной связи, в результате чего получается гликоль.

\* \* \*

Характеризуя значение разработанного Вагнером метода окисления непредельных соединений, известного в мировой литературе под названием «окисление по Вагнеру», К. А. Красуский сказал в 1904 г. на заседании Варшавского общества естествоиспытателей, посвященном памяти ученого: «Вагнеровский метод, вероятно, еще долгое время будет самым надежным, точным и общим методом для определения положения этиленовой связи» [20, стр. 53].

Академик А. Е. Арбузов, спустя почти полвека, писал в статье, посвященной научному творчеству Е. Е. Вагнера: «Красуский оказался прав. Несмотря на то, что зна-

чительно позже появились новые методы определения местонахождения двойной связи (метод озонирования, метод окисления тетраэтилсвинцом), метод Вагнера до сих пор сохраняет все свое значение и всю свою силу» [14, стр. 52].

Мы закончим эту главу следующей общей характеристикой метода «окисления по Вагнеру»: «Исследования окисления непредельных соединений... дали в результате открытие и установку в науке новой законности окисления непредельных соединений, давшей в свою очередь новый критерий для решения вопроса о строении органических соединений, отличающийся необыкновенной общностью, и вместе с тем ввели в науку новый, легкий и нежный метод окисления перманганатом, сослуживший в указанном направлении неоценимую службу. Поэтому плоды исследований этого периода его научной деятельности представляют заслугу Вагнера перед наукой громадной важности» [32, стр. 142—143].

### «Терпеновый узел»

После того, как многочисленные опыты подтвердили, что «окисление по Вагнеру» является надежным средством обнаружения двойных связей в химических соединениях, Егор Егорович приступил к исследованию терпенов и их производных.

Эфирные масла и камфора были известны людям очень давно, благодаря своему практическому значению, и всегда привлекали внимание исследователей. В первой половине XIX в. из эфирных масел были выделены многочисленные изомерные углеводороды с молекулярной формулой  $C_{10}H_{16}$ , названные терпенами. Изучением их занимались многие исследователи, среди которых были крупнейшие химики — Ж. Б. Дюма, А. Э. Сент-Клер-Девилль, М. Бертло и другие. Однако исследование терпенов было связано с многочисленными трудностями вследствие того, что они легко изменяются под действием сильных реагентов, склонны к перегруппировкам и полимеризации, превращения их сопровождаются различными побочными процессами.

На протяжении второй половины XIX в. предпринимались многочисленные попытки установить формулы химического строения терпенов. С начала 1880-х годов исследованием терпенов занимался немецкий химик О. Валлах, который опубликовал более 100 статей, посвященных этому вопросу; в последние десятилетия XIX в. в области химии терпенов вели исследования А. Байер, Ф. Тиман, Г. Э. Армстронг, Г. Голдшмидт, У. А. Тильден и другие ученые.

В России интерес к терпенам был традиционным. Изучением их занимались Ф. Р. Вреден, А. М. Бутлеров, Ф. М. Флавицкий, И. И. Канонников и многие другие. Большинство работ в этой области было выполнено представителями Казанской школы химиков (к которой принадлежал и Е. Е. Вагнер).



Общими усилиями многочисленных исследователей постепенно вырисовывались основные грани проблемы терпенов, идентифицировались и изучались их отдельные представители, предлагались различные варианты их структурных формул. Флавицкий в 1880 г. разделил все известные терпены на два класса — «терпены» и «изотерпены», различающиеся по химическим свойствам, а не по источникам получения, как часто делалось раньше. Это разделение в дальнейшем легло в основу классификации терпенов на моноциклические и бициклические. Применив рефрактометрический метод, Канонников в 1880—1883 гг. предложил свои варианты формул некоторых терпенов.

Однако, несмотря на большое количество работ в этой области, общая картина строения терпенов прояснялась крайне медленно. В. В. Марковников писал в 1892 г. о состоянии химии терпенов: «Несмотря на многочисленные исследования в этой давно известной группе тел, наши познания о их строении все еще витают в области предположений. Интересные работы Валлаха обогатили наши сведения многочисленными производными, благодаря которым гораздо точнее характеризуются отдельные индивидуумы изомеров  $C_{10}H_{16}$ , но мы по-прежнему не знаем, чем обуславливаются эти индивидуальные особенности. Для этого необходимо выяснить строение главных представителей группы. Но этого не сделано еще ни для одного вещества, и все наши сведения о строении ограничиваются здесь более или менее вероятными гипотезами, иногда переходящими в область фантазии» [1, стр. 500].

Одной из причин такого состояния знаний о терпенах было широкое распространение взгляда на них как на гидрированные производные ароматических углеводородов, и прежде всего цимолы. Этот взгляд был высказан в 1872—1873 гг. немецкими химиками А. Оппенгеймом [2] и А. Кекуле [3] и разделялся многими, хотя постепенно накапливались факты, свидетельствующие о том, что терпены по своему строению не находятся в простых отношениях с ароматическими соединениями и если они и связаны взаимными переходами, то эти переходы сложны и многоступенчаты. Чтобы решить вопрос о строении терпенов, необходим был метод исследования, позволяющий осуществлять деструкцию молекул в мягких условиях и не вызывающий изомеризацию исходного вещества. Метод Вагнера полностью удовлетворял этим условиям.

Изучением терпенов Вагнер занимался с 1888 г. до конца жизни. Работы в этой области явились вершиной его исследований, принесли ему мировую известность, поставили его в один ряд с крупнейшими химиками того времени. «Вызывает удивление,— писал А. Е. Арбузов,— с какой быстротой и энергией вошел Вагнер в эту темную и запутанную область органических соединений и с какой быстротой и уверенностью он стал водворять порядок там, где еще недавно царил полный хаос» [4, стр. 194].

В первых опытах над терпенами [5], результаты которых были опубликованы в 1890 г., Вагнер подверг окислению три терпена — пинен, камфен и лимонен [6]. Два первых дали в результате двухатомные спирты состава  $C_{10}H_{16}(OH)_2$ , названные пиненгликолем и камфенгликолем, лимонен перешел в четырехатомный спирт  $C_{10}H_{16}(OH)_4$ , названный лимонетритом. На основании этого Вагнер заключил, что пинен и камфен содержат по одной, а лимонен — две двойные связи. Он предположил также, что пиненгликоль тождествен с соберолом — продуктом окисления терпентинного масла кислородом воздуха, полученным в 1851 г. итальянским химиком А. Соберо. В 1891 г. Егор Егорович выступил со статьей, в которой критически разобрал принятую в то время формулу пинена Валлаха и высказал некоторые предложения об ее изменении (стр. 159).

Эти работы Вагнера явились вступлением к целой серии исследований, проведенных в его лаборатории им самим и его учениками. В результате этих исследований были изучены многие сложные процессы превращений в ряду терпенов, установлены формулы строения многих из них, «посредством которых совершенно просто развязывался основной узел терпенового вопроса» [7, стр. 56].

Вагнером и его учениками была проделана поистине огромная работа в области химии терпенов. Подробный разбор всех без исключения работ школы Вагнера, посвященных этой теме, занял бы слишком много места. Поэтому здесь прослежена лишь основная линия рассуждений, которой следовал Егор Егорович в процессе установления формул терпенов и изучения их превращений, опущены многие детали и споры, возникавшие при анализе второстепенных и промежуточных продуктов окисления, а также вопросы оптической изомерии полученных Вагнером веществ. Последнее сделано также в связи с тем, что, несмотря на то, что Егор Егорович при объяснении по-

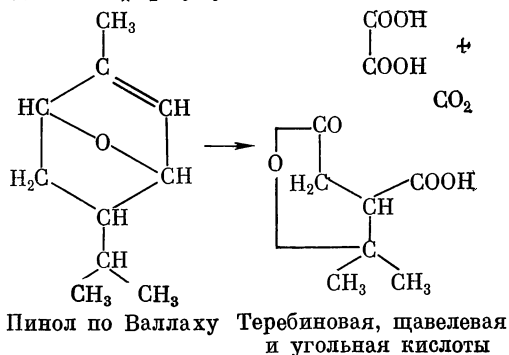
лученных результатов учитывал требования стереохимии, он не занимался отдельно вопросами оптической изомерии терпенов и продуктов их превращений. Работы учеников Вагнера рассматриваются лишь в том случае, когда они составляют необходимую часть его исследований.

В 1894 г. в журнале Русского физико-химического общества была опубликована первая статья Вагнера «К строению терпенов и им родственных соединений» [8]. Статьи аналогичного содержания были в том же году напечатаны в Варшавских университетских известиях [9] и в *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* [10]. В этой статье сообщались результаты исследований пинола и родственных ему соединений и пинена. Непосредственным поводом к началу работы Вагнера по выяснению строения этих веществ явилась статья Валлаха, посвященная исследованию окисления пинола и пинолгликоля.

### Моноциклические терпены

**Пинол.** Пинол  $C_{10}H_{16}O$  был открыт Валлахом в 1889 г. Он образовывался в качестве побочного продукта при действии хлористого нитрозила на пинен [11]. В 1893 г. Валлах получил пинол при взаимодействии спиртовой щелочи с дибромистым  $\alpha$ -терпинеолом [12].

В 1890 г. была опубликована статья Валлаха [13], в которой сообщалось о результатах окисления марганцовокислым калием пинола и пинолгликоля, полученного из дибромистого пинола. В результате окисления пинола Валлах получил только кислые продукты — теребиновую, щавелевую и угольную кислоты. На основании этих данных он предложил формулу пинола



Окислением пинолгликоля Валлах получил терпениловую, щавелевую и угольную кислоты. Таким образом, продукты окисления пинола и пинолгликоля были различны, что приводило к выводу о несоответствии их химического строения.

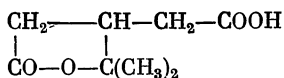
«Такое различие в содержании при окислении двух соединений, из которых второе должно было быть тождественным с начальным продуктом окисления первого, а между тем дало несовместимую с его формулой кислоту, требовало разъяснения», — писал Вагнер в 1894 г. в статье «К строению терпенов и им родственных соединений» [8, стр. 328], решивший проверить результаты опытов Валлаха в своей лаборатории.

По предложению Егора Егоровича, исследование продуктов, полученных из пинола в результате его «окисления по Вагнеру», было проведено его учеником К. С. Славинским, который со всей достоверностью установил, что первым продуктом окисления пинола перманганатом калия является пинолгликоль.

Как позднее было выяснено, К. С. Славинский получил пинолгликоль, стереоизомерный с валлаховским [14]. При дальнейшем окислении пинолгликоль переходил в терпениловую, теребиновую и уксусную кислоты, причем количество первой было во много раз больше, чем второй.

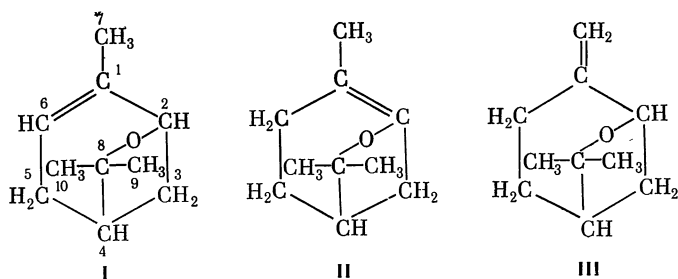
Так как в процессе окисления непредельных соединений 1%-ным раствором  $\text{KMnO}_4$  не наблюдалось никаких перегруппировок и побочных процессов, Е. Е. Вагнер на основании полученных данных предложил новую формулу пинола.

Исследованием С. Б. Шривера, опубликованным им в 1893 г. [15], было установлено, что терпениловая кислота представляет собой лактон оксиизопропилглутаровой кислоты

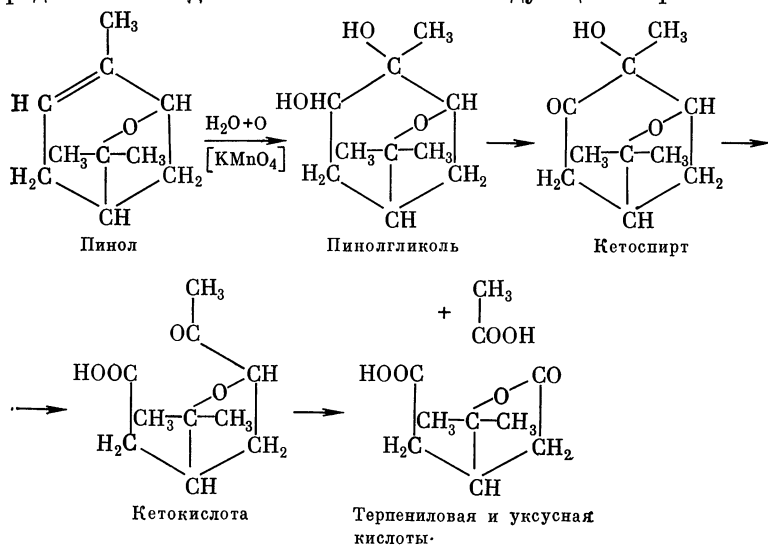


Терпениловая кислота по Шриверу

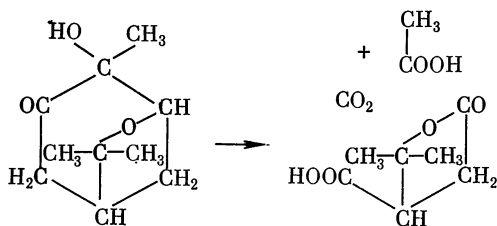
Вагнер вполне обоснованно предположил, что в пиноле содержится такая же группировка атомов углерода, вследствие чего для пинола возможны три формулы:



Формула II сразу же исключалась, так как в этом случае невозможно было бы существование четырехатомного спирта (собрэритрита), получаемого из пинола. Такой спирт должен был бы содержать две гидроксильных группы у атома  $C^2$  и неизбежно дегидратировался бы [8, стр. 335]. Из оставшихся формул одна (формула I) предполагала получение вследствие окисления пинола, наряду с терпениловой, уксусной, а другая (формула III) — щавелевой кислоты. В 1894 г. вопрос о том, возможно ли образование из пинола наряду с терпениловой, теребиновой и уксусной кислотами также и щавелевой кислоты, еще не был решен окончательно, однако уже тогда Вагнер полагал, что наиболее вероятна формула I. В соответствии с ней Вагнер представлял ход окисления пинола следующим образом:



В то же время, в кетоспирте в соответствии с правилом окисления кетонов может окисляться соседняя с карбонилем метиленовая группа, в результате чего в качестве конечных продуктов получают теребиновую, угольную и уксусную кислоты:



Кетоспирт

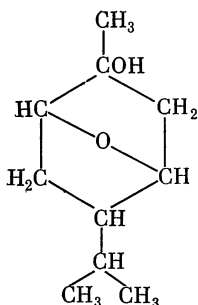
Теребиновая, уксусная  
и угольная кислоты

В связи с этим Вагнер отмечал, что так как Валлах окислял пинол при других условиях (при нагревании), то у него реакция окисления кетоспирта пошла по второму направлению и привела к получению лишь теребиновой кислоты.

Структурная формула пинола, представляющая его как непредельную циклическую окись  $\gamma$ -ряда (формула I), была окончательно подтверждена в 1896 г., когда были опубликованы результаты исследования ученика Егора Егоровича Вагнера К. С. Славинского. Славинский доказал, что продуктами окисления пинола являются терпениловая и уксусная кислоты [16].

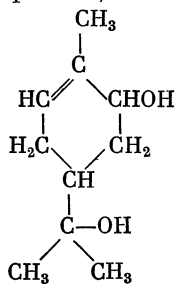
Формула пинола явилась ключом к выяснению строения других терпенов, связанных с пинолом взаимными переходами.

**Собрерол.** В 1851 г. Собреро [17] окислением терпентинного масла кислородом воздуха под действием солнечного света получил вещество, при дегидратации которого образовывался пинол. Это вещество впоследствии было названо собреролом. Еще в 1888 г. Вагнер высказал предположение, что оно представляет собой гликоль [18]. Валлах же в свою очередь считал [13, стр. 313—317], что собрерол, или пинолгидрат, является спиртоокисью со строением

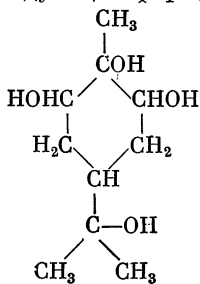


Собрерол по Валлаху

Исходя из формулы пинола, Вагнер заключил, что собрерол имеет строение гликоля  $\gamma$ -ряда, получающегося в результате гидратации окиси  $\gamma$ -ряда, и содержит двойную связь. Для проверки этого предположения ученик Вагнера А. С. Гинзберг провел окисление собрерола перманганатом калия и получил в результате четырехатомный спирт, названный по предложению Вагнера собрэрритритом [8, стр. 333—335]. Собрерол и собрэрритрит, по мнению Егора Егоровича, имели следующие формулы строения:



Собрерол по Вагнеру

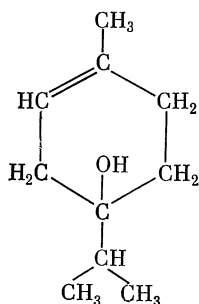


Собрэрритрит

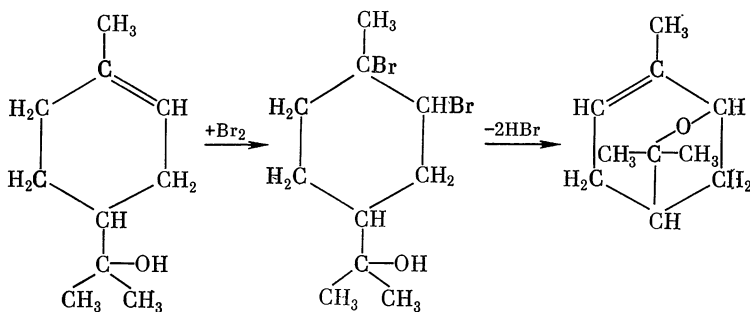
В 1896 г. Гинзберг опубликовал статью, в которой были изложены результаты исследования продуктов окисления собрэрритрита. Он подтвердил структурные формулы собрерола и собрэрритрита, предложенные Вагнером [19].

**$\alpha$ -Терпинеол.** Далее Вагнер исправил формулу  $\alpha$ -терпинеола, называвшегося также твердым терпинеолом (т. пл.  $35^\circ$ ). По мнению Байера, он представлял собой неопределенный спирт, содержащий гидроксильную группу у  $\text{C}^4$  [20]. Вагнер же полагал, что группа  $\text{OH}$  должна находиться у

C<sub>8</sub>. В этом случае возможно образование пинола из дибромистого  $\alpha$ -терпинеола при отнятии элементов HBr, наблюдавшееся Валлахом [21]:



$\alpha$ -Терпинеол по Байеру



$\alpha$ -Терпинеол по Вагнеру

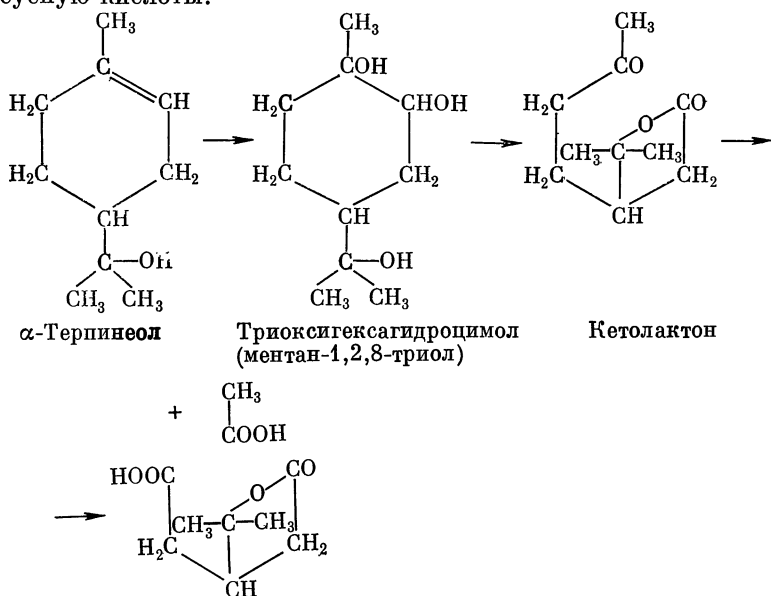
Дибромистый  $\alpha$ -терпинеол

Пинол

Формулу Вагнера подтверждали также результаты окисления  $\alpha$ -терпинеола перманганатом калия (по способу Вагнера), проведенного Валлахом в 1893 г. [12; стр. 177; 22, стр. 150]. В качестве продуктов окисления Валлах получил трехатомный спирт, которому он придал строение, соответствующее формуле Байера, и вещество состава C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, которое он считал кетоспиртом или перекисным соединением, способным при дальнейшем окислении переходить в терпениловую и уксусную кислоты. Вагнер по новому интерпретировал данные Валлаха. Формулу трехатомного спирта он выводил из своей формулы  $\alpha$ -терпинеола, а вещество состава C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> считал за кетолактон,



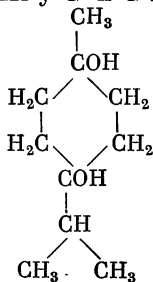
дающий при дальнейшем окислении терпениловую и уксусную кислоты:



Терпениловая и уксусная кислоты

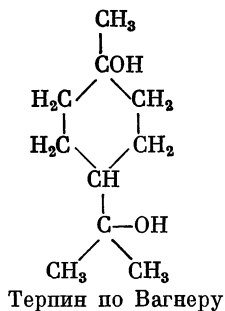
Опыты по исследованию продуктов дегидратации ментан-1,2,8-триола, проведенные Гинзбергом по поручению Вагнера, подтвердили правильность взглядов Егора Егоровича на строение  $\alpha$ -терпинеола и его производных [23].

**Терпин.** Вслед за  $\alpha$ -терпинеолом была изменена формула терпина. Байер [24, стр. 2564] и Валлах [25, стр. 1542] считали терпин гликолем  $\gamma$ -ряда, содержащим гидроксильные группы у  $C^1$  и  $C^4$ :



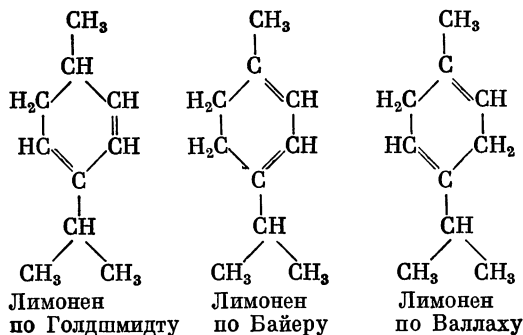
Терпин по Байеру и Валлаху

Отношение терпина к  $\text{KMnO}_4$  подтверждало взгляд на него как на гликоль, однако, в соответствии с новой формулой строения  $\alpha$ -терпинеола, терпин должен был считаться гликолем не  $\gamma$ -, а  $\delta$ -ряда:

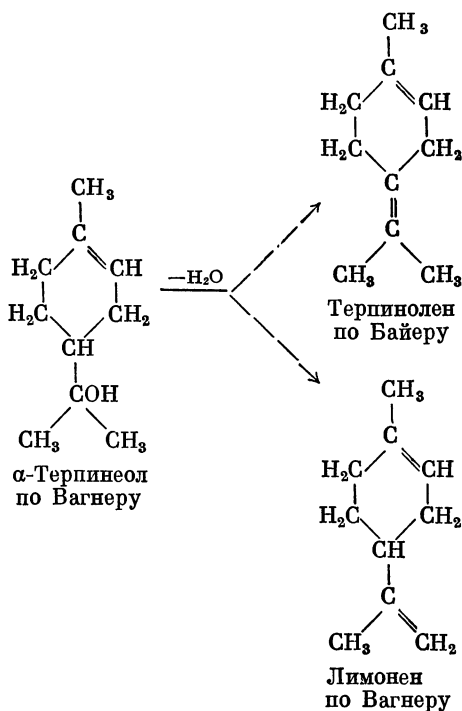


Такая структурная формула не противоречила известным свойствам терпина и объясняла его малую склонность переходить в окись, так как окиси  $\delta$ -ряда образуются из соответствующих гидратов труднее, чем окиси  $\gamma$ -ряда.

**Лимонен и карвон.** Терпин тесно связан с лимоненом (дипентеном), поскольку дигалоидангидрид терпина тождествен дигалоидгидрату лимонена, и, следовательно, атомы галогена в дигалоидгидрате находятся на тех же местах, где и гидроксильные группы терпина. Этому условию не удовлетворяли формулы лимонена Голдшмидта [26, стр. 492], Байера [20, стр. 452] и Валлаха [21, стр. 137] (последняя была опубликована уже после того, как Вагнер закончил свое исследование), и поэтому Егор Егорович считал их неверными:

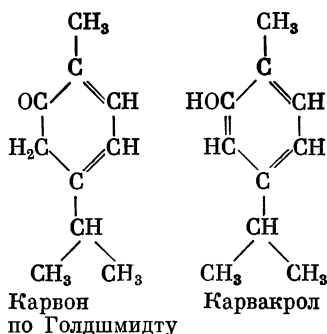


Он разделял мнение Байера, что лимонен наряду с терпиноленом непосредственно, без перегруппировок образуется из  $\alpha$ -терпинеола путем его гидратации. При этом в соответствии с формулой  $\alpha$ -терпинеола Вагнера возможно образование двух углеводородов. Один из них имеет формулу терпинолена, строение которого, как отмечает Вагнер, вполне точно установлено Байером [20, стр. 451], а второй — формулу лимонена:

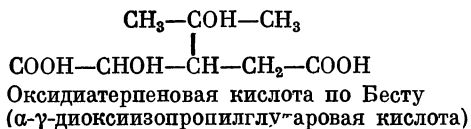


Формула лимонена Вагнера в отличие от предложенных ранее хорошо объясняла все его превращения: она показывала простоту перехода к терпину и обратно, объясняла, почему лимонен и его тетрабромид оптически действительны, в то время как терпин и его дигалоидангидриды не вращают плоскость поляризации, позволяла объяснить образование бромизоцимола из тетрабромида лимонена и переход лимонена при действии хлористого нитрозила в

карвоксим. Ибо карвон<sup>1</sup>, по мнению Вагнера, имеет совсем не такое строение, которое ему приписывал Голдшмидт [29, стр. 1733], полагая его тесно связанным с карвакролом. На самом деле карвон и карвакрол не связаны прямыми взаимными переходами:



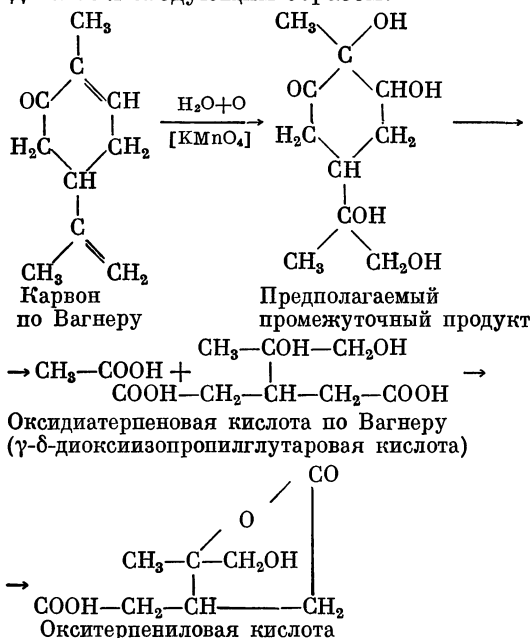
При окислении карвона перманганатом калия Бест [27] получил кислоту состава  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ , названную оксистерпеновой, которая легко переходила в дилактон  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Отвечающей этому дилактону кислоте (названной оксидиатерпеновой) Бест придал формулу  $\alpha$ - $\gamma$ -диоксиизопропил-глутаровой кислоты, чтобы привести ее строение в соответствие с формулой карвона Голдшмидта:



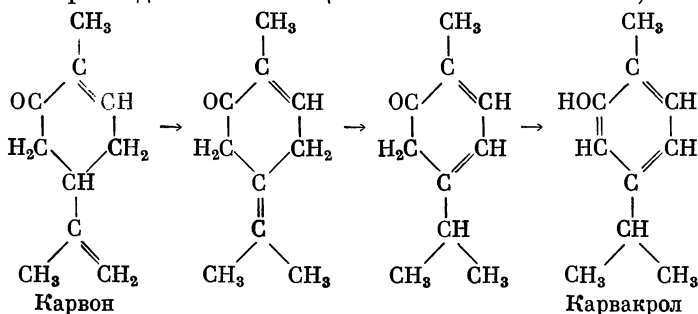
Вагнер полагал, что «такая формула принята быть не может, потому что кислота такого строения должна была бы легко окисляться в теребиновую, а последней ни Бест, ни Валлах, также окислявший карвон, не наблюдали между продуктами окисления» [8, стр. 341]. Так как эта кислота обладала способностью образовывать дилактон, то

<sup>1</sup> В тексте первой статьи Вагнера [8], а также в статьях Валлаха, О. Беста и Байера 1893—1894 гг. [20, 22, 27] карвон называется карволом (возможно, в связи с тем, что его дигидропроизводное, полученное из  $\alpha$ -терпинеола, первоначально считали спиртом и называли карвеолом [12, стр. 122]). Однако с 1895 г. в статьях русских и зарубежных химиков за этим веществом сохраняется название «карвон» [7, 28].

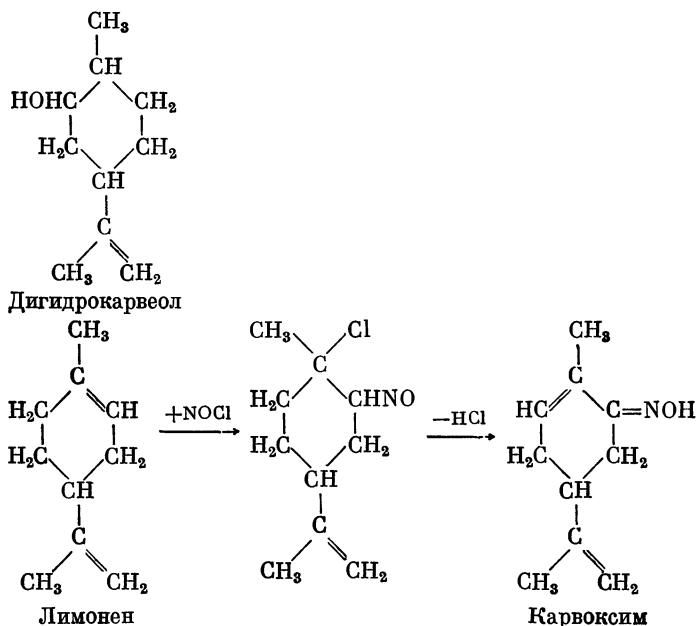
она, вероятнее всего, являлась  $\gamma$ - $\delta$ -диоксиизопронилглутаровой, а окситерпениловая кислота была ее лактоном. В таком случае ход окисления карвона Егор Егорович представлял следующим образом:



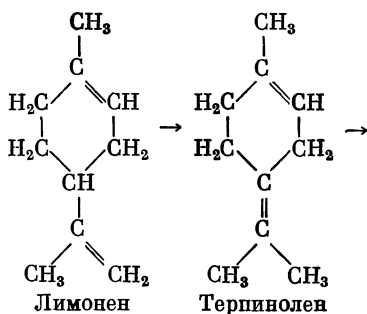
Формула карвона, предложенная Вагнером для объяснения этой реакции окисления, соответствовала формуле лимонена. Исходя из этой формулы, изомеризационный переход от карвона в карвакрол мог происходить путем последовательных гидратаций и дегидратаций (или же путем присоединения и отщепления элементов HBr):

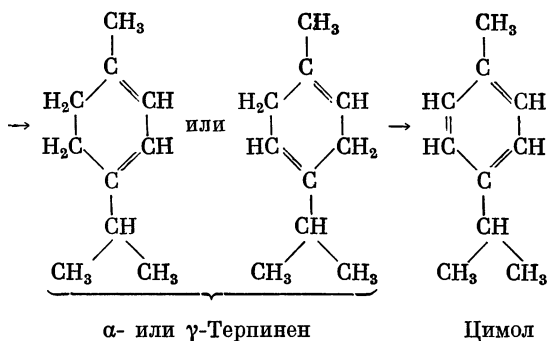


Новая формула карвона позволила объяснить ход окисления и установить строение продуктов восстановления дигидрокарвеола, получаемого в результате восстановления карвона, а также давала возможность представить переход лимонена в карвоксим:

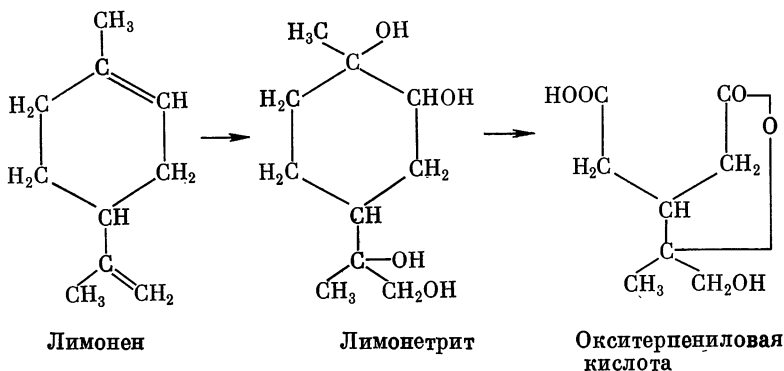


Превращение лимонена в цимол Вагнер объяснял, допуская наличие промежуточных процессов присоединения и отщепления элементов воды или  $\text{HNaI}$ , аналогично превращению карвона в карвакрол:





Формула лимонена Вагнера (правильность которой в свою очередь обуславливала правильность формулы карвона) была обоснована, как и другие формулы терпенов, в процессе изучения окисления лимонена перманганатом калия. Наличие в его молекуле двух двойных связей Вагнер доказал в 1890 г. (стр. 142). Изучение кислых продуктов окисления было начато в его лаборатории в 1892 г. А. Архангельским и с 1893 г. продолжалось И. Годлевским. Архангельский нашел среди продуктов окисления кислоту, принятую им за теребиновую, которая, однако, после тщательного исследования, проведенного Годлевским, оказалась тождественной с окситерпениловой кислотой Беста [30]. Окисление лимонена, ведущее к получению окситерпениловой кислоты, полностью согласовывалось с формулой лимонена Вагнера [31]:



Таким образом, в 1894 г. Вагнером были выведены структурные формулы важнейших представителей моноциклических терпенов; одновременно он показал сложность переходов от терпенов к ароматическим углеводородам. Замечательной особенностью работы Вагнера было то, что многие формулы были установлены им не экспериментально, а путем анализа имевшихся в его распоряжении, часто недостаточных или даже ошибочных сведений, полученных при изучении этих веществ другими химиками. Великолепная химическая интуиция Егора Егоровича позволила ему сделать на основании этих данных такие выводы, которые ускользали от других ученых, построить непротиворечивую логическую цепь рассуждений и создать целостную картину строения и взаимной связи моноциклических терпенов. Формулы Вагнера были подтверждены в течение последующих лет аналитическими исследованиями его учеников, выполненными под его руководством или по его предложению с использованием его метода окисления. В результате знания о строении этой группы веществ перестали относиться к области предположений и превратились в научно установленные факты. Формулы Вагнера для моноциклических терпенов вскоре стали общепринятыми и остаются без изменения до настоящего времени.

Следует также отметить роль Вагнера в разработке номенклатуры терпенов. В той же статье 1894 г., в которой он предложил формулы строения моноциклических терпенов, Егор Егорович высказал свои предложения относительно их номенклатуры [8, стр. 335—336]. Незадолго до этого Байер предложил положить в основу номенклатуры терпенов гексагидроцимол, назвать его терпаном и от него производить названия других углеводородов, спиртов и т. д. в соответствии с правилами женеvской номенклатуры: тетрагидроцимол получал название терпен, дигидроцимол — терпадиен, ментол — терпанол и т. д. [20, стр. 436—438]. Однако, как отмечал впоследствии Гинзберг, при такой номенклатуре «является крупным неудобством необходимость приложения общераспространенного названия «терпен» к таким углеводородам, которые являются уже собственно не терпенами, а дигидротерпенами —  $C_{10}H_{18}$ » [32, стр. 55]. Поэтому Вагнер предложил номенклатуру терпенов производить от ментана — тривиального названия гексагидроцимола. В этом случае терпен Байера



получал название ментен, терпадиен — ментадиен и т. д. Номенклатура Вагнера оказалась более удобной, химики пользуются ею до настоящего времени <sup>2</sup>.

### Бициклические терпены

**Пинен.** После установления строения моноциклических терпенов Вагнер перешел к исследованию бициклических терпенов, представителем которых является пинен — наиболее распространенный в природе терпен. Он входит в состав многих эфирных масел, является основным компонентом в скипидарах (от 70 до 90%), откуда его обычно получали перегонкой с водяным паром над щелочью с последующим фракционированием. Пинен оптически активен. В природе он встречается в правовращающей и левовращающей формах.

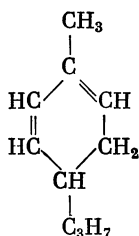
До Вагнера и одновременно с ним исследованием пинена занимались многие химики, которые стремились установить его формулу химического строения. Первую формулу для пинена дал в 1872 г. Оппенгейм, который считал его дигидроцимолем с сопряженной системой двойных связей [2, стр. 98]. Основанием для выдвижения такой формулы ему послужили собственные исследования превращений терпенов в цимол. В 1873 г. Кекуле предложил изменить формулу Оппенгейма так, чтобы две двойные связи в шестичленном кольце были расположены симметрично [3, стр. 439]. В 1878 г. Тильден [34, стр. 152] и Флавицкий [35, стр. 315] приписывали пинену формулы с незамкнутыми углеродными цепями и кратными связями. Армстронг в том же году предложил первую бициклическую формулу [36], содержащую шестичленный и четырехчленный циклы и двойную связь в последнем. В 1883 г. Каноников на основе изучения светопреломляющей способности пинена приписал ему бициклическую формулу с двумя четырехчленными циклами и одной двойной связью [37,

---

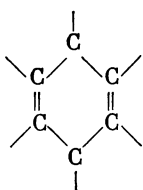
<sup>2</sup> Принятое для терпенов обозначение двойной связи буквой Δ, после которой ставятся цифры, указывающие, после какого по счету атома С идет двойная связь, было предложено Байером в 1888 г. [33, стр. 112]. Если в состав двойной связи входит не следующий по счету атом углерода, то в скобках ставится цифра, указывающая, к какому атому она направлена. Например, Δ<sup>4(8)</sup>-ментен-3-он (пулегон) имеет двойную связь между С<sup>4</sup> и С<sup>8</sup>.

стр. 76]. Непосредственно перед началом работ Вагнера, в 1891 г., формулу пинена с диагональной связью предложил Валлах [25, стр. 1539]. Именно она послужила в том же году объектом критики Егора Егоровича. В 1893 г., уже после того, как Вагнер начал систематические исследования терпенов, новую формулу пинена дал Ю. Бредт, предположивший наличие в нем такой же группировки атомов, которая присутствовала в камфоре [38, стр. 3056]. Эта формула не содержала изопропильной группы, но не имела и диагональной связи. Она не соответствовала строению моноциклических терпенов, установленному Вагнером, и также не могла быть принята<sup>3</sup>.

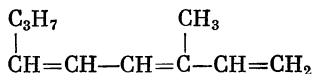
Формулы пинена, предлагавшиеся до Вагнера:



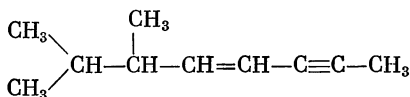
Оппенгейм,  
1872 г.



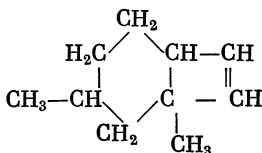
Представление Кекуле  
о расположении двойных  
связей в пинене, 1873 г.



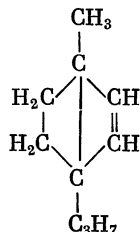
Тильден,  
1878 г.



Флавицкий,  
1878 г.

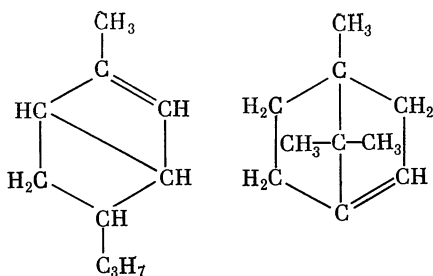


Армстронг,  
1878 г.



Канонников,  
1883 г.

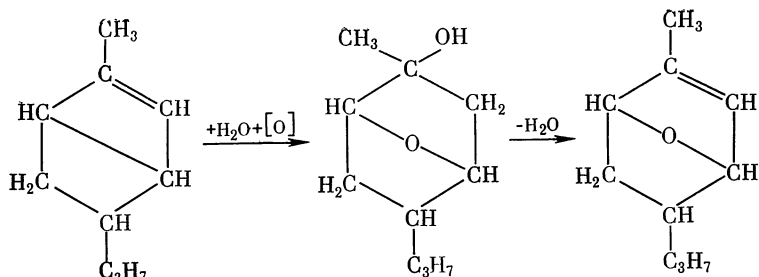
<sup>3</sup> Здесь приводятся лишь основные формулы, предлагавшиеся для пинена в 1870—1890-х годах. Подробно история исследований пинена освещена в работе Гинзберга [39, стр. 3—20].



Валлах, 1891 г. Бредт, 1893 г.

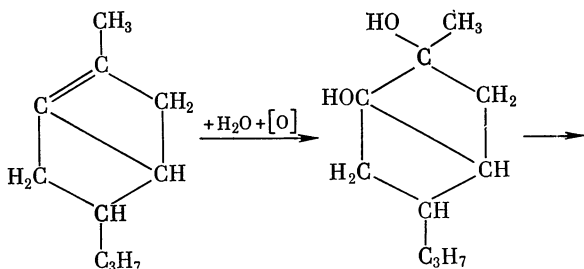
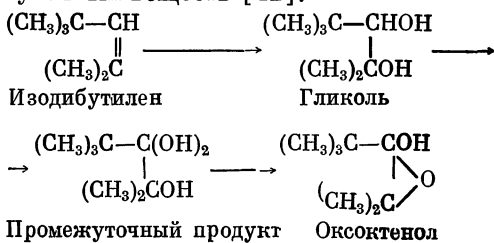
Большое количество и разнообразие формул пинена, предложенных в течение 20 лет, свидетельствовало о существовании постоянного интереса химиков-исследователей к установлению его строения, а также о сложности стоявшей перед ними задачи. Каждый из предлагавшихся вариантов подвергался критике со стороны ученых, работавших в этой области, так как ни одна формула не учитывала в полной мере свойств пинена. Поэтому различные формулы достаточно быстро сменяли друг друга, не становясь общепризнанными. Только Егору Егоровичу Вагнеру после пятилетних исследований удалось не только предложить новую формулу химического строения пинена, но и доказать ее безусловную правильность.

Как упоминалось выше, первая статья Вагнера о пинене появилась в 1891 г. В ней он критиковал взгляды Валлаха на строение пинена и по-своему интерпретировал приведенные Валлахом факты. Валлах полагал, что данная им формула пинена объясняла все его превращения, причем диагональная связь обладала особыми свойствами: при одних условиях она превращалась в этиленную, при других могла перемещаться в шестичленном кольце. Способность диагональной связи, а вместе с ней и этиленных, к перемещениям Валлах считал характерной особенностью терпенов и сравнивал ее с таким же свойством двойных связей в бензоле (в соответствии с представлением об осцилляции двойных связей в молекуле бензола). На основании своей формулы Валлах следующим образом объяснял образование пинола при окислении пинена: при медленном окислении кислород вступает в диагональную связь и одновременно происходит гидратация по этиленной связи; при этом образуется пинолгидрат (соберерол), который, дегидратируясь, дает пинол:



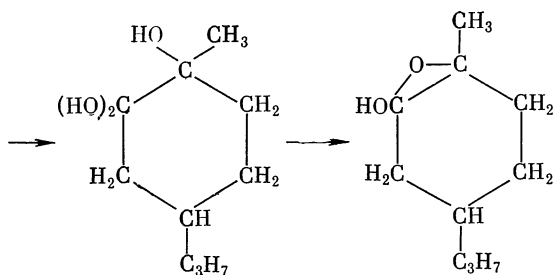
Пинен по Валлаху      Соберерол по Валлаху      Пинол по Валлаху

Вагнер справедливо полагал, что такое представление об окислении пинена противоречит тому, что ему было известно об окислении непредельных соединений. Поэтому он высказал предположение, что образование соберерола из пинена происходит аналогично превращению изодибутилена в оксоктенол. Это превращение было открыто Бутлеровым [40] и разъяснено Вагнером в докторской диссертации [41, стр. 50—64]. Поэтому Егор Егорович считал соберерол спиртоокисью, аналогичной оксоктенолу, и предложил изменить формулу пинена Валлаха, переместив в ней двойную связь. В соответствии с таким толкованием процесса окисления пинена соберерол не являлся первым продуктом окисления, а образовывался в результате превращений промежуточных веществ [42]:



Пинен по Вагнеру, 1891 г.

Пиненгликоль



Промежуточный  
продукт

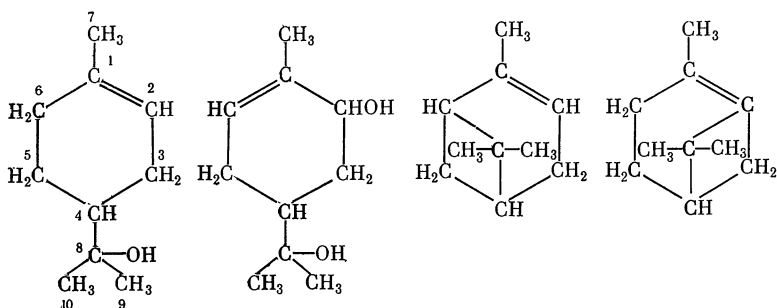
Собрерол по Вагнеру,  
1891 г.

Егор Егорович считал, что его формула пинена лучше формулы Валлаха объясняла многие факты, однако он недолго ее придерживался. Зная строение моноциклических терпенов, он сумел глубже разобраться в природе превращений пинена и установить его формулу путем собственных рассуждений, а не путем корректирования формул, предложенных другими учеными.

Наличие в пинене одной двойной связи Вагнер доказал окислением его перманганатом калия еще в 1890 г. (стр. 142). В 1894 г. во второй части статьи «К строению терпенов и им родственных соединений» [8] он изложил свои взгляды на строение пинена. Так как пинен во многих случаях переходит в дипентен (лимонен) или его производные, то Егор Егорович считал, что одна из простых связей пинена при некоторых условиях реагирует как этиленовая. Этот вывод подтверждался исследованием Флавицкого, который изучал превращения стереоизомерных пиненов в соответствующие терпинеолы и установил, что этиленовая связь остается при этом нетронутой [43, стр. 167—168].

При взаимодействии пинена с кислотами или при гидратации, по мнению Вагнера, разрывается простая связь, и гидроксил, или кислотный остаток, и водород присоединяются к атомам углерода, ранее связанным между собой. «Таким образом,— писал он,— я считаю образование  $\Delta^1$ -ментен (8)-ола ( $\alpha$ -терпинеола.— Авт.) происходящим без всяких перегруппировок, а так как в этом спирте ОН помещается у  $C^8$ , то связь именно этого углерода с каким-нибудь другим и должна порываться при гидратации, причем, по причине того, что в результате получается соединение с

замкнутой группировкой, в пинене должно быть два кольца и в образовании одного из них должен принимать участие этот С<sup>8</sup>, а потому в пинене не может быть готовой изопропильной группы» [8, стр. 347—348]. Для решения вопроса о том, с каким именно углеродным атомом кольца соединен С<sup>8</sup>, Вагнер рассмотрел реакцию превращения пинена в собрерол. В процессе этой реакции также происходит разрыв простой связи, а двойная остается нетронутой. Однако по месту разрыва этой связи присоединяются две гидроксильные группы. Поэтому, зная строение α-терпинеола и собрерола, Егор Егорович смог предложить формулы пинена:

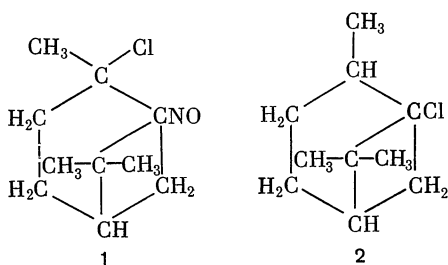


α-Терпинеол      Собрерол      Пинен по Вагнеру (формула I)      Пинен по Вагнеру (формула II)

Формулы пинена Вагнера содержали гексаметиленовое и тетраметиленовое кольца, а так как тетраметиленовое кольцо непрочно, то оно легко разрывается, следствием чего и является переход пинена в соединения моноциклического ряда. По мнению Егора Егоровича, из образования собрерола можно было вывести обе формулы пинена (причем формула I предполагала более простой процесс перехода, чем формула II), но первоначально он считал, что формула II больше соответствует химическому характеру пинена. Свое мнение он основывал на данных Валлаха, который (действием на пинен хлористого нитрозила и последующим отнятием HCl) получил не оксим, а нитрозопинен [25, стр. 1547]. Вследствие того, что при присоединении хлористого нитрозила к двойной связи, находящейся между вторичным и третичным атомами углерода, в случае триметилэтилена и лимонена группа NO становилась ко

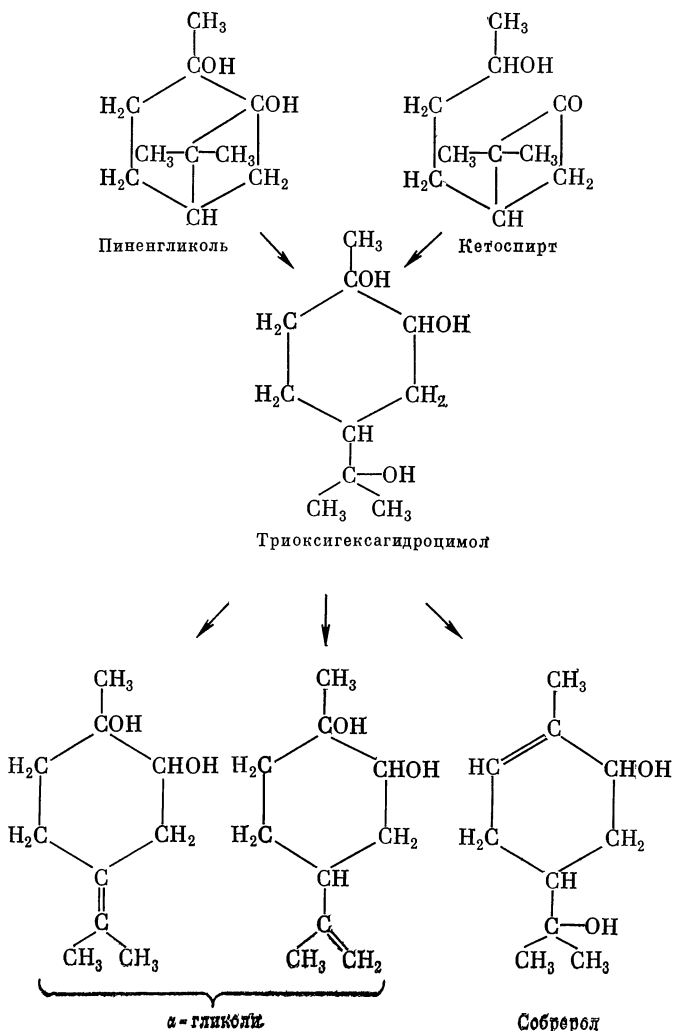
вторичному атому углерода, Валлах предположил, что в пинене двойная связь располагается между двумя третичными атомами углерода. Кроме того, Валлах показал, что нитрозопинен можно восстановить в амин и затем перевести во вторичный спирт и далее в кетон [12, стр. 149]. Следовательно, при переходе в амин или спирт, углерод, связанный с нитрозогруппой, присоединяет один атом водорода и становится вторичным. Такое присоединение, по мнению Вагнера, проще всего было объяснить расщеплением тетраметиленового кольца, в состав которого должен в таком случае входить и углерод, связанный с нитрозогруппой. Поэтому продукту присоединения хлористого нитрозила к пинену соответствовала формула, вытекающая из формулы II пинена (1).

Егор Егорович считал также, что формула II пинена лучше объясняет стойкость хлора в хлоргидрате пинена, так как в соответствии с ней хлор присоединяется к атому углерода, входящему в состав обоих колец, и может проявлять особые свойства (2). Поэтому, рассматривая продукты окисления пинена перманганатом калия, полученные Н. Н. Мариуцей, он истолковывал происходившие превращения, соотнося их с формулой II:



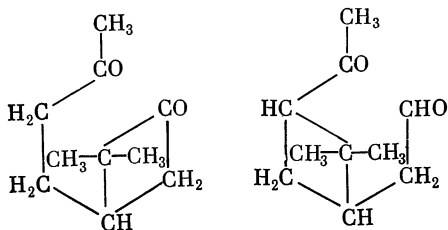
Мариуца получил главным образом нейтральные продукты, из которых после перегонки при 14 мм ртутного столба были выделены две фракции. В высшей фракции был обнаружен пиненгликоль, а также продукт его изомеризации и гидратации — кетоспирт. Эти вещества содержали группировку углеродных атомов, характерную для пинена. Под действием разбавленных кислот они могли переходить в триоксигексагидродимол (причем кетоспирт посредством замыкания шестичленного кольца). Последний в свою очередь мог потерять одну из гидрокси-

льных групп, связанных с третичным атомом углерода, и образовать  $\alpha$ -гликоли и соберол. При последующей дегидратации соберол переходил в пинол, а  $\alpha$ -гликоли — в соответствующие кетоны (один из них — дигидрокарвон):





Вещество состава  $C_{10}H_{16}O_2$ , образующее низшую фракцию нейтральных продуктов окисления пинена, Вагнер считал или за дикетон (при формуле II пинена), или за кетоальдегид (при формуле I пинена), являющийся продуктом дальнейшего окисления пиненгликоля:



Дикетон

Кетоальдегид

По аналогии с разобранным им процессом окисления пинена и превращения его в пиненгликоль, триоксигексагидроцимол, собрерол и затем в пинол, Вагнер объяснял и окисление пинена в собрерол на солнечном свете по способу Собреро. Такое толкование согласовывалось как со второй, так и с первой формулой пинена, хотя первая допускала и непосредственное присоединение водных остатков по месту разрыва тетраметиленового кольца. Для проверки этого взгляда необходимо было прежде всего изучить дегидратацию триоксигексагидроцимола, тем более что результаты исследования дегидратации этого вещества, полученные Валлахом [22, стр. 150; 12, стр. 110], противоречили вагнеровскому толкованию процесса окисления пинена. В качестве основных продуктов Валлах получил карвенон и цимол.

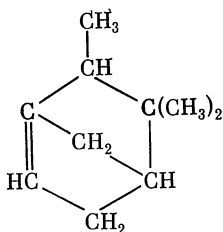
По предложению Егора Егоровича Гинзберг исследовал дегидратацию триоксигексагидроцимола уксусным ангидридом. Полученные результаты, опубликованные в 1896 г., подтвердили выводы Вагнера [23].

На основе своих формул пинена Вагнеру удалось построить логически непротиворечивую картину процесса его окисления, согласующуюся с экспериментальными данными, полученными его учениками. Однако в первом сообщении, посвященном этому вопросу, Егор Егорович сделал вывод, что в тот момент можно было считать установленным только отсутствие в пинене готовой изопропильной

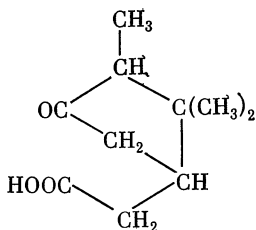
группы, наличие двух циклов и двойной связи между  $C^1$  и  $C^2$ . Он считал, что окончательно решить вопрос о строении пинена можно будет в процессе дальнейшего исследования продуктов его окисления [8, стр. 355]. И действительно, в последующие годы изучение продуктов окисления пинена и установление формулы его строения составляло важный аспект деятельности Вагнера и его учеников.

Исследование кислых продуктов окисления пинена представляло собой весьма трудоемкий процесс ввиду большого разнообразия и сложности выявления их индивидуальных свойств. Однако необходимость этой работы была тем более очевидна для Егора Егоровича, что эти исследования проводились не только в его лаборатории, но и в лабораториях немецких химиков Тимана и Байера, причем полученные результаты зачастую не согласовывались между собой.

В 1895 г. Тиман и Ф. Земмлер опубликовали статью [44], в которой сообщали о своем исследовании продуктов окисления пинена перманганатом калия; среди них они открыли новую кетокислоту состава  $C_{10}H_{16}O_3$ , названную пиноновой. Этой кислоте была придана формула, не соответствующая формуле пинена Вагнера, а вытекающая из формулы пинена, которой придерживался Тиман [45, стр. 1090]:

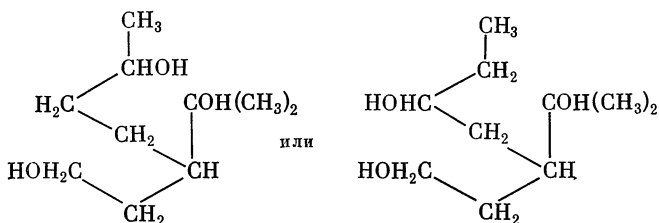


Пинен по Тиману



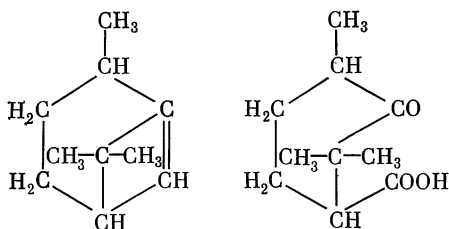
Пиноновая кислота по Тиману

Рассматривая процесс гидратации пинена, Тиман в следующей статье высказал мнение, что терпингидрат, являющийся первым продуктом гидратации пинена, не содержит замкнутой цепи углеродных атомов [46, стр. 2138—2139]:



Терпингидрат по Тиману

Вагнер тщательно проанализировал работы Тимана. («Так как у нас не было еще тогда фактов, которые можно было бы противопоставить столь категорическому заявлению, то с ним пришлось считаться», — писал он об этом впоследствии [47, стр. 497]). Егор Егорович пришел к выводу, что даже если считать кислоту  $C_{10}H_{16}O_3$  непосредственным продуктом окисления пиненгликоля, то все равно окисление пинена можно объяснить, лишь незначительно изменив предложенную им формулу, а именно, переместив в ней двойную связь (формула III) [7, стр. 61]:



Пинен по Вагнеру  
(формула III)

Пионовая кислота  
по Вагнеру

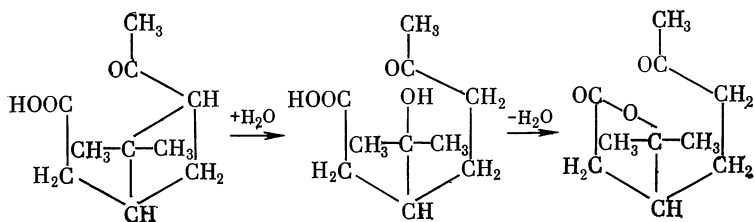
Формула III пинена давала возможность объяснить и получение продуктов дальнейшего окисления пионовой кислоты, однако переход пинена в терпинеол в этом случае представлялся более сложным, чем раньше, так как требовал перемещения двойной связи. Допуская возможность такого перемещения путем последовательной гидратации и дегидратации, Вагнер тем не менее не был согласен с предлагавшимся Тиманом ходом процесса гидратации пинена.

Егор Егорович признавал, что его новая формула пинена плохо объясняла образование пинола при дегидратации

вещества с составом пиненгликоля, которое было получено Мариуцей при окислении пинена перманганатом калия. Однако он предлагал оставить этот вопрос до более подробного изучения продуктов окисления пинена, так как считал, что пока не доказана однородность пиненгликоля. Здесь же он высказал предположение о том, что пинен может быть смесью двух изомеров, отличающихся положением двойной связи. Впоследствии это предположение ученого полностью подтвердилось.

В том же 1895 г. появилась статья Байера [48, стр. 646], в которой опровергалось представление Валлаха о нитрозопинене как о соединении, не содержащем оксимидной группы, послужившее Вагнеру одним из главных оснований для выбора формулы II пинена как наиболее вероятной. В связи с этим вероятность принятия формулы I в качестве основной возросла.

В 1896 г. Байер опубликовал статью, в которой доказывалось, что среди продуктов окисления пинена перманганатом калия не содержится кетокислоты  $C_{10}H_{16}O_3$  с описанными Тиманом и Земмлером свойствами [49]. Кислота такого состава действительно образуется при окислении пинена, но она легко гидратируется в кетолактон, который образуется при окислении ментан-1,2,8-триола и строение которого было установлено Вагнером в 1894 г. [8, стр. 337] (стр. 149). Байер назвал эту кислоту  $\alpha$ -пиноновой и заключил, что строение ее вполне согласуется с формулой I пинена Вагнера, в то время как формула Тимана является ошибочной:



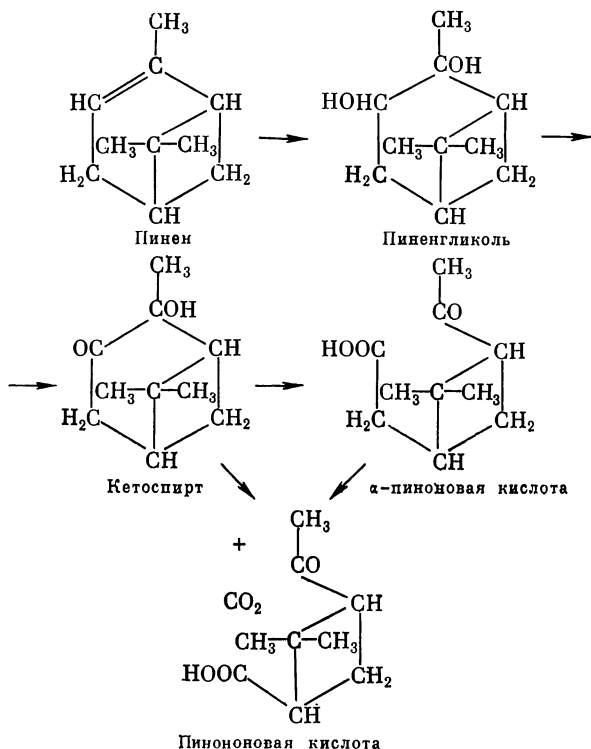
$\alpha$ -Пионовая кислота  
по Байеру

Кетолактон  
по Вагнеру

Тиман пытался опровергнуть выводы Байера [50], однако в последующих исследованиях кислых продуктов окисления пинена, проведенных Вагнером и Г. О. Ерчиловским [51], подтвердилось наличие среди них  $\alpha$ -пионовой

кислоты Байера. В качестве главного продукта окисления Вагнер и Ерчиковский получили одноосновную кетокислоту состава  $C_9H_{14}O_3$ , названную пиноновой, которая при действии щелочного раствора брома переходила в двухосновную кислоту  $C_8H_{12}O_4$ , названную впоследствии норпиновой.

На основании этого исследования Вагнер сделал вывод, что совместное образование  $\alpha$ -пиноновой и пиноновой кислот хорошо согласуется с формулой I пинена. Обе кислоты получают при окислении пинена одновременно, подобно тому, как при окислении пинола образуется смесь терпениловой и теребиновой кислот. В качестве промежуточного продукта при окислении пинена Вагнер предполагал наличие кетоспирта; он допускал также, что пиноновая кислота может получаться за счет дальнейшего окисления  $\alpha$ -пиноновой:

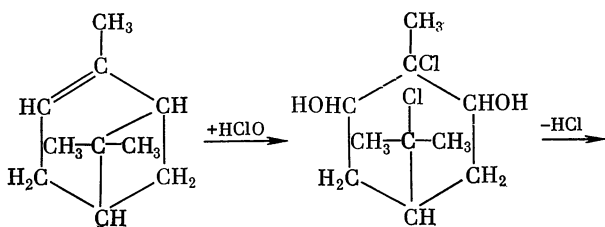


Сопоставляя все данные, Вагнер заключил, что пиноновая кислота Тимана и Земмлера представляла собой смесь кислот различного состава и различных функций.

Несмотря на то, что изложенные выше результаты исследований могли быть интерпретированы с помощью формулы I пинена, Егор Егорович, так же как и Байер [49, стр. 327], полагал, что наличие в пинене тетраметиленового, а не триметиленового кольца наряду с гексаметиленовым не может считаться окончательно установленным. «Чтобы решить и этот вопрос,— писал он,— нам казалось проще всего попытаться присоединить к пинену четыре таких одновалентных групп или атомов, которые бы прямо указывали на те связи, которые разрываются при переходе этого терпена в ряд соединений  $C_{10}X_{20}$ . Нужно было, следовательно, обратиться к такому агенту, который присоединялся бы к пинену, подобно галоидоводородным кислотам, насыщая четыре единицы сродства, но при котором, в отличие от таких кислот, все эти единицы сродства оказались бы точно отмеченными. Разыскивать агента, удовлетворяющего таким требованиям, не было надобности — он имелся в хлорноватистой кислоте, ибо еще 28 лет тому назад Вилер [52] показал, что терпентинное масло присоединяет две ее частицы, давая продукт состава  $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$ . Надлежало, следовательно, лишь удостовериться в справедливости наблюдения Вилера и попытаться выяснить строение продукта присоединения» [47, стр. 497—498].

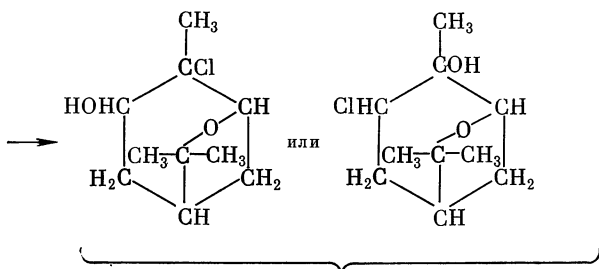
Исследование действия хлорноватистой кислоты на пинен Вагнер проводил в 1895—1899 г. сначала с Гинзбергом [47, 53, 54] и затем со Славинским [55].

В первой статье, опубликованной в 1896 г. [47], сообщалось о начале исследования и о получении продуктов присоединения к пинену. Уже предварительные результаты позволили Вагнеру заключить, что при этой реакции не происходит превращения пинена в лимонен, так как последний дает совсем другие продукты присоединения. Полученное кристаллическое вещество состава  $C_{10}H_{17}O_2Cl$  (в двух модификациях, которые, как было выяснено впоследствии, представляли собой стереоизомеры [53, стр. 676]) являлось хлоргидрином пинолгликоля, который мог образоваться из пинена только в том случае, если промежуточный продукт присоединения представлял собой дихлоргидрин собрэитрита:



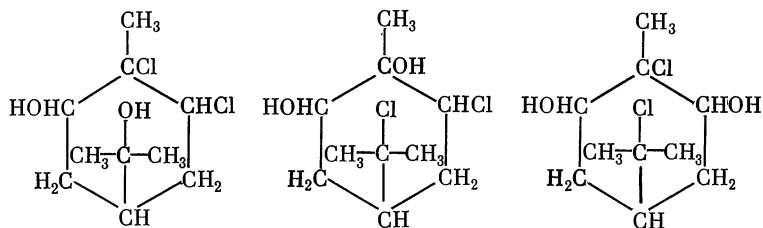
Пинен

Дихлоргидрин собрэрритрита  
(или его изомеры)



Хлоргидрин пинолгликоля

В процессе дальнейших исследований было доказано образование трех изомерных дихлоргидринов *цис*-собрэрритрита (которых по теории может быть четыре):

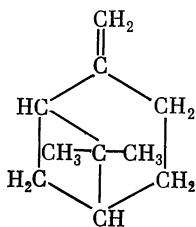


Дихлоргидрины *цис*-собрэрритрита, полученные  
в лаборатории Вагнера

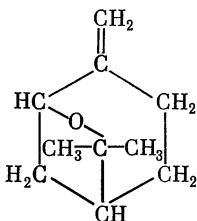
Строение этих дихлоргидринов было доказано исследованием вторичных продуктов, которые эти дихлоргидрины давали при обработке гидроокисью калия на холоду и при нагревании. Полученные результаты обобщены в статье

Вагнера и Славинского, помещенной в 1899 г. в «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft» [56]. В этой статье еще раз обосновывалась формула I пинена, предложенная Вагнером в 1894 г., и ее теперь можно было считать окончательно установленной. Переход пинена в собирол объяснялся в соответствии с этой формулой прямым присоединением к пинену двух водных остатков. Образование же при глубоком окислении пинена различных кислот, получающихся также при окислении камфоры, Вагнер мог объяснить при помощи открытой им перегруппировки тетраметиленового кольца в пентаметиленовое (стр. 188).

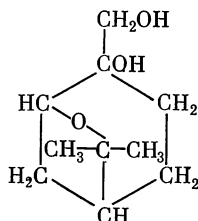
В статье Вагнера и Славинского сообщалось также об открытии нового изомера пинена, содержащегося в продажном пинене. Среди продуктов действия хлорноватистой кислоты на пинен был обнаружен спирт, имеющий состав пинолгликоля, но не дающий при окислении перманганатом калия терпениловой и уксусной кислот. Вагнер назвал этот спирт нопинолгликолем. Соответствующий ему пинол, нопинол, Егор Егорович считал производным нопинена — изомерного пинену терпена, отличающегося от него положением двойной связи:



Нопинен ( $\beta$ -пинен)



Нопинол



Нопинолгликоль

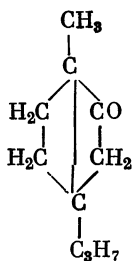
Впоследствии было установлено, что обнаруженный Вагнером изомерный пинен ( $\beta$ -пинен) в отличие от ранее исследованного ( $\alpha$ -пинена) менее распространен в природе. Он встречается в эфирных маслах и составляет не более 6—7% по весу в скипидарах.

Так в 1899 г. Егор Егорович Вагнер закончил работы по установлению строения пинена — важнейшего представителя терпенов, широко распространенного в природе. Ре-



шение этой сложной задачи является одним из крупнейших вкладов Вагнера в химию терпенов.

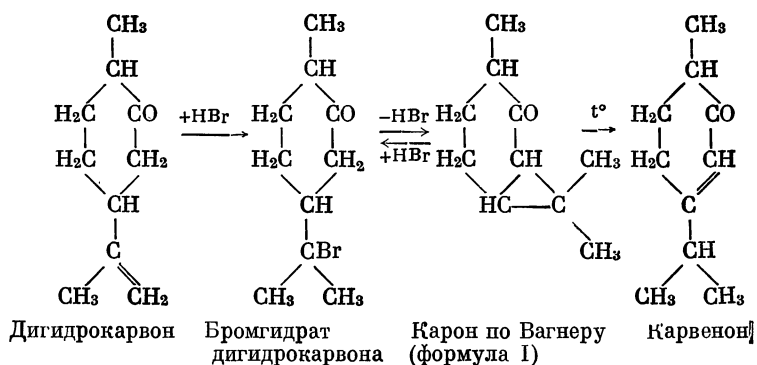
**Карон.** В 1894 г. Вагнер вывел формулу карона, кетона состава  $C_{10}H_{16}O$ , изомерного камфоре. Карон был получен Байером в начале 1894 г. присоединением бромистоводородной кислоты к дигидрокарвону, который, в свою очередь, был получен окислением дигидрокарвеола, и последующим отщеплением элементов  $HBr$  действием холодного спиртового раствора гидроокиси калия [57]. При нагревании карон претерпевал изомеризационное превращение и переходил в карвенон, при действии  $HBr$  он образовывал бромгидрат дигидрокарвона. Байер предполагал, что в кароне нет двойной связи, но имеется пара-связь, и приписывал ему формулу [57, стр. 1917]



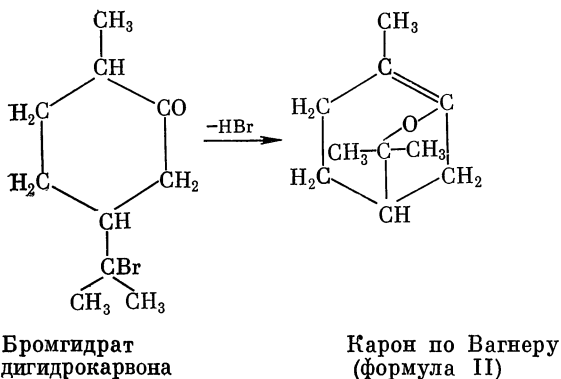
Карон по Байеру

Вагнер не разделял точку зрения Байера на строение карона. «Байер принимает в кароне пара-связь,— писал он,— но так как ему при его исследованиях над бензолом ни разу не приходилось наблюдать образование таковой, то весьма вероятно, что она не образуется и здесь, а потому проще всего объяснить образование карона, исходя из выведенной мной формулы дигидрокарвеола, а следовательно, и дигидрокарвона» [8, стр. 356].

В бромгидрате дигидрокарвона бром должен находиться у атома  $C^3$ . При отнятии от бромгидрата элементов  $HBr$ , т. е. при образовании карона, по мнению Вагнера, замыкается кольцо, в состав которого входит именно этот атом углерода. Теоретически в таком случае могут образоваться кольца с различным числом членов, но ввиду того, что карон легко взаимодействует с бромом или бромистым водородом, давая соединения моноциклического ряда, наиболее вероятно наличие в нем трехчленного кольца:



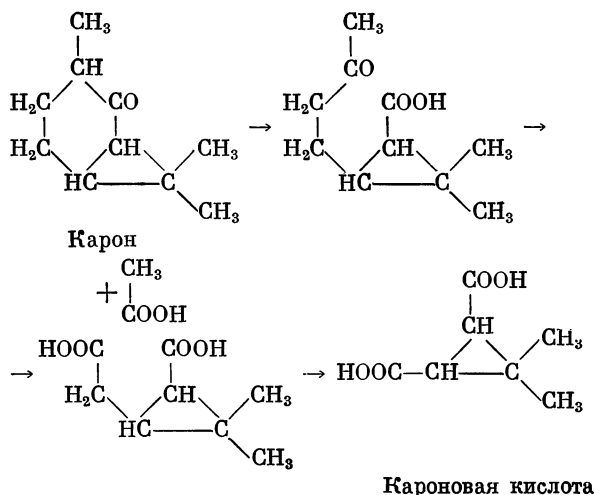
Переход дигидрокарвона через карон в карвенон Вагнер рассматривал как один из возможных путей перемещения двойной связи из боковой цепи в ядро. Однако такое перемещение возможно и другим способом. В частности, по мнению Егора Егоровича, высказанному в конце 1895 г., возможно следующее отщепление элементов HBr от бромгидрата дигидрокарвона, приводящее к иной формуле строения карона [7, стр. 96]:



В этом случае карон представлял бы собой окись  $\gamma$ -ряда, изомерную с пинолом и отличающуюся от него положением двойной связи. Соединения такого строения были еще мало исследованы, и Вагнер предполагал, что вследствие особого положения в них двойной связи и кислорода они могут обнаруживать некоторые свойства кетонов, в частности взаимодействовать с реагентами на карбонильную группу. С помощью формулы II карона можно было объ-

яснить обратный переход его в бромгидрат дигидрокарвона, а также изомеризацию в карвенон.

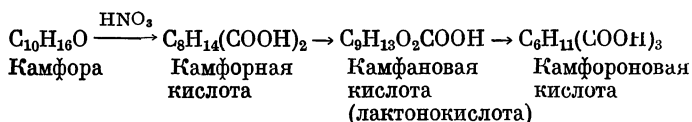
Обе формулы для карона были выведены Вагнером на основании анализа данных, полученных Байером, так как сам Егор Егорович изучением карона не занимался. Экспериментальное исследование карона проводил Байер [7, стр. 95—98], который и установил окончательно его формулу в 1896 г. в работе, проведенной совместно с В. Н. Ипатьевым [58]. В результате окисления карона перманганатом калия они получили кароновую кислоту, строение которой было также установлено окислением. Кароновая кислота содержала трехчленный углеродный цикл, и это указывало на то, что истинной формулой карона является формула I, предложенная Вагнером в 1894 г.<sup>4</sup>:



**Камфен.** Одновременно с исследованием пинена Вагнер работал над установлением строения соединений камфорной группы. К началу 1890-х годов в результате исследований, проводившихся в течение всего XIX в., уже были известны многие свойства камфоры и ее производных. Было выяснено, что камфора, вещество состава  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , пред-

<sup>4</sup> В 1894 г. Байер также предложил для карона формулу, совпадающую с формулой I Вагнера, однако сделал это позже Егора Егоровича. Статья Вагнера [8] была написана 18 августа, Байер же сообщил о своей формуле 14 декабря 1894 г. [59].

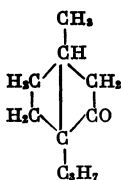
ставляет собой кетон, восстановлением которого получали два спирта состава  $C_{10}H_{17}OH$  — борнеол и изоборнеол; при окислении оба спирта вновь давали камфору. При дегидратации борнеол переходил в углеводород  $C_{10}H_{16}$ , называвшийся камфеном (или борнеокамфеном). Камфен получался также отнятием элементов  $HCl$  от хлористого борнила и хлоргидрата пинена; при энергичном окислении он переходил в камфору. Камфора при дегидратации превращалась в цимол, под действием иода переходила в карвакрол. При окислении азотной кислотой она давала ряд кислот, являвшихся продуктами последовательной деструкции ее молекулы:



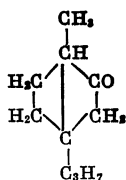
На протяжении всей истории исследований камфоры для нее было предложено около тридцати вариантов формул строения<sup>5</sup>. В то время, когда Вагнер начинал работу в области химии терпенов, была принята формула Канонникова — Бредта, предложенная в 1883—1884 гг. [37, стр. 69; 61, стр. 261]<sup>6</sup>. Формула борнеола выводилась из нее на основании вышеупомянутых превращений и подтверждалась некоторыми косвенными методами; формулу камфена, соответствующую формуле камфоры Канонникова — Бредта, выдвинул и поддерживал Валлах [62, стр. 269]:

<sup>5</sup> Все предлагавшиеся формулы камфоры приведены Л. А. Чугаевым в его магистерской диссертации «Исследования в области терпенов и камфоры» [60, стр. 148—151].

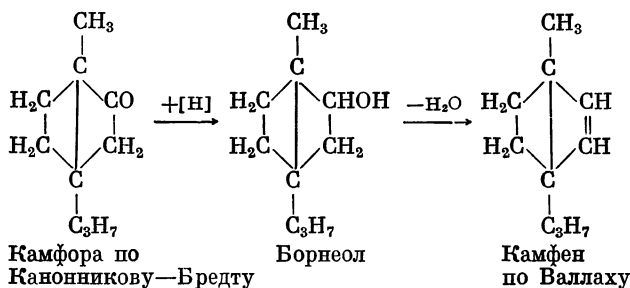
<sup>6</sup> Формулы Канонникова и Бредта отличались положением карбонильной группы относительно заместителей:



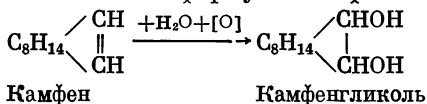
Камфора по Канонникову,  
1883 г.



Камфора по Бредту,  
1884 г.

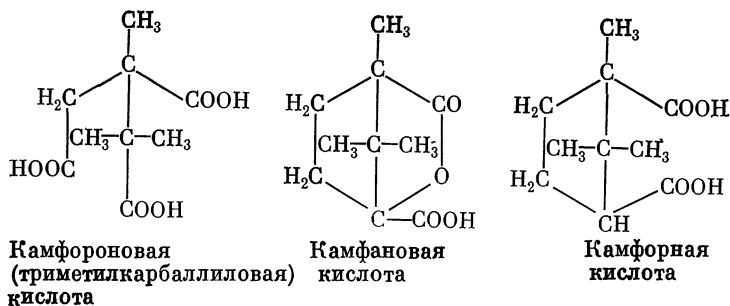


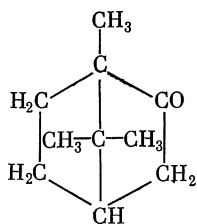
Однако аргументы, на основании которых камфоре, борнеолу и камфену приписывались приведенные выше формулы, представлялись Вагнеру недостаточно убедительными. В частности, основным доводом в пользу наличия в камфене двойной связи являлась его светопреломляющая способность, и Егор Егорович считал необходимым подтвердить неопределенность камфена химическим путем. Эту работу он проделал в 1888—1890 гг. При окислении камфена перманганатом калия он получил камфенгликоль, который в то время принял за дувторичный спирт (что соответствовало формуле камфена Валлаха) [6]:



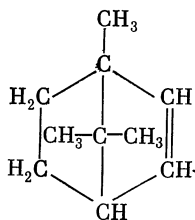
В 1893 г. Бредт установил формулу строения камфореновой кислоты (которая в 1897 г. была подтверждена синтезом В. Г. Перкина мл. и Дж. Торпе [63]). Она представляла собой триметилкарбаллиловую кислоту.

На основании строения этой кислоты Бредт в 1893 г. вывел формулы для камфановой и камфорной кислот, камфоры и камфена [38, стр. 3056]:





Камфора

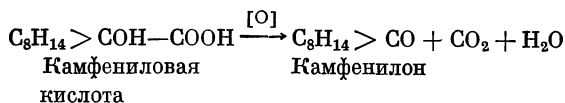


Камфен

Формулы Бредта для камфоры и продуктов ее окисления были хорошо обоснованы и вскоре получили всеобщее признание. Что касается формулы камфена, то она являлась ошибочной, однако для того, чтобы это установить, необходимо было провести исследование, которое выявило бы сложность процесса перехода от камфоры к камфену. Такое исследование впоследствии было выполнено Вагнером, который не признал формулы Бредта для камфоры и ее производных правильными сразу после их опубликования. Причина этого, вероятно, заключается в том, что в то время предлагалось большое число разнообразных формул строения для терпенов, но лишь немногие из них выдерживали опытную проверку. Вагнер, уже начавший в то время исследования в области терпенов с помощью своего метода окисления, часто обнаруживал, что на основании недостаточно четких экспериментальных данных делались ошибочные выводы, которые он исправлял в процессе своей работы. Поэтому он не мог безоговорочно признавать результаты опытов или выводы других химиков до тех пор, пока сам не убеждался в их правильности. Он не сомневался в надежности своего метода исследования терпенов, верил, что «терпennyй вопрос призвана решить марганцевая соль» [7, стр. 103], и эта уверенность подкреплялась успехами в области изучения моноциклических терпенов и пинена. В 1895 г. Егор Егорович расширил круг своих исследований и распространил свои опыты на соединения камфорной группы. Полагая, что установление правильной формулы строения камфена позволит разобраться во взаимных переходах и превращениях камфоры и ее производных, он предпринял подробное изучение окисления камфена. Результаты этой работы были опубликованы в начале 1896 г. в «Журнале Русского физико-химического общества» [7].

Работа по исследованию продуктов окисления камфена требовала самого тщательного проведения эксперимента и сопровождалась различными трудоемкими операциями. «Дело в том, что камфен окисляется сравнительно трудно, — писал Егор Егорович о характере выполнявшегося в его лаборатории исследования. — Поэтому часть его претерпевает всегда более глубокое окисление, и при употреблении атома кислорода на частицу углеводорода только небольшое количество камфена входит в реакцию. Еще невыгоднее оказалось употреблять за раз большие количества окислителя или работать с более крепкими растворами, а благодаря всему этому приходилось затрачивать массу труда на получение небольших количеств продуктов окисления. Затем, немало трудностей пришлось преодолеть, прежде чем удалось найти удачные способы для разделения продуктов окисления» [7, стр. 64].

Окислением камфена были получены уже известный гликоль и кислоты, которые не были тождественны с камфорной и камфороновой — продуктами окисления камфоры. Одна из кислот имела состав  $C_{10}H_{16}O_4$ , т. е. была изомерна с камфорной, но имела другие свойства, и Вагнер назвал ее камфенкамфорной. Другая кислота состава  $C_{10}H_{16}O_3$ , полученная наряду с камфенкамфорной, но в меньшем количестве, проявляла свойства оксикислоты и была названа камфениловой. Обе кислоты образовывались из камфенов, приготовленных из борнеола и изоборнеола. При окислении камфенгликоля был получен наряду с вышеупомянутыми кислотами кетон состава  $C_9H_{14}O$ , который Вагнер впоследствии назвал камфенилоном [64, стр. 125]. Этот кетон образовывался также при окислении камфениловой кислоты хромовой смесью, и поэтому Егор Егорович сделал вывод, что она должна быть третичной  $\alpha$ -оксикислотой:

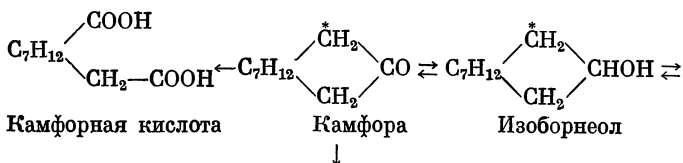


Образование при окислении камфена веществ, отличных от полученных при окислении камфоры, первоначально навело Вагнера на мысль о возможной неоднородности камфена и о присутствии в нем двух изомеров. Но такому предположению противоречило важное свойство камфена, а именно то, что при гидратации он почти количественно

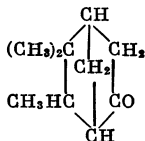
переходил в изоборнеол, который считался стереоизомером борнеола. Егор Егорович не допускал, что при окислении перманганатом калия происходит изомеризация камфена. Поэтому он сразу же отказался от возможности объяснения различия в результатах окисления камфена и камфоры существованием двух изомеров камфена и предложил иную интерпретацию этих фактов.

Егор Егорович полагал, что окисление изоборнеола в камфору и камфорную кислоту протекает без перегруппировок и, следовательно, эти соединения и камфен имеют одинаковый углеродный скелет. В то же время, он считал, что полученная им камфенкамфорная кислота также является нормальным продуктом окисления камфена и имеет тот же самый углеродный скелет, «а в таком случае объяснить изомерию последних кислот (камфорной и камфенкамфорной. — Авт.) можно только предположением, что при образовании одной из них происходит размыкание кольца в ином месте, чем при образовании другой. Тогда необходимо допустить, что карбонил камфоры связан не с одной только метиленной группой, как это выражается в формулах Бредта и Тимана<sup>7</sup>, а с двумя» [7, стр. 79].

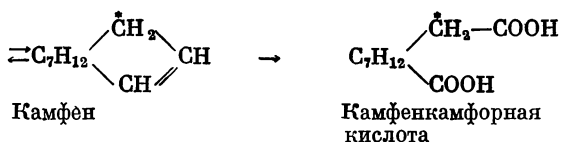
Эту мысль он иллюстрировал следующим образом (звездочкой он отмечал ту метиленовую группу, которая окисляется в карбоксил при переходе к камфорной кислоте, но остается без изменения при переходе к камфенкамфорной):



<sup>7</sup> Формула Тимана была предложена в 1895 г. Камфора, по Тиману, имела следующее строение [45, стр. 1087].





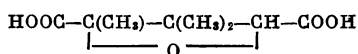


Образующуюся при окислении камфена наряду с камфенкамфорной камфениловую кислоту Егор Егорович считал продуктом дальнейшего превращения камфенгликоля: камфенгликоль переходит в дикетон, который изомеризуется и затем окисляется в камфениловую кислоту.

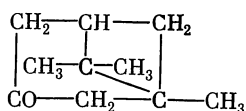
После вышеприведенных рассуждений Вагнеру оставалось только развернуть остаток  $\text{C}_7\text{H}_{12}$ , чтобы полностью установить строение камфоры и ее производных. Строение этого остатка необходимо было согласовать со строением продуктов окисления камфоры и камфорной кислоты, а именно кислот камфановой, камфороновой, а также кислоты состава  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ , полученной итальянским химиком Л. Бальбиано окислением камфановой кислоты перманганатом калия в 1895 г. [65]<sup>8</sup>. Несмотря на то что Егор Егорович не признавал в то время формулы Бредта для камфоры, камфорной и камфановой кислот и камфена, он считал, что строение камфороновой кислоты Бредт установил правильно. Камфановая кислота представляла собой лактонокислоту и должна была, по мнению Вагнера, содержать гидроксильную группу в  $\gamma$ - или  $\delta$ -положении относительно одного из карбоксиллов. Кислоте Бальбиано он приписывал строение  $\text{HOOC}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ .

«Поэтому из формулы камфоры должно просто и ясно вытекать приведенное строение всех трех кислот, но вместе с тем в ней должны находиться, как мы видели, два связанные с карбонилем метилена. Всем этим требованиям

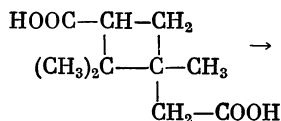
<sup>8</sup> Бальбиано провел тщательное исследование открытой им кислоты и в 1897 г. установил для нее следующую формулу строения [66]:



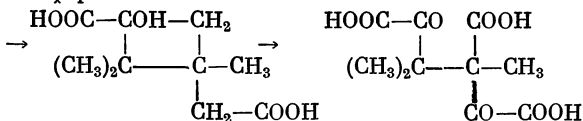
наилучшим образом отвечает следующая формула:



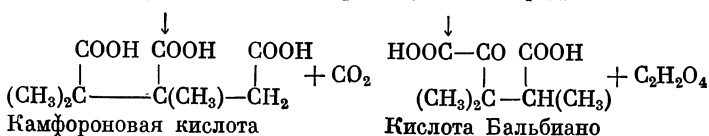
ибо из нее выводится для камфорной кислоты строение, вполне естественно объясняющее образование всех перечисленных кислот», — писал он [7, стр. 82]. Свое мнение Егор Егорович иллюстрировал соответствующей схемой окисления камфорной кислоты:



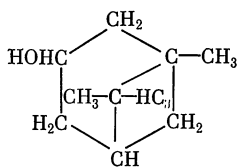
Камфорная кислота



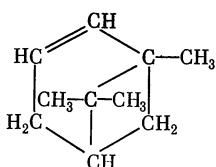
Оксикислота, соответствующая камфановой кислоте      Дикетокислота как возможный промежуточный продукт



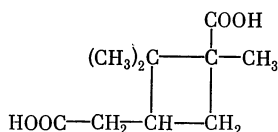
Исходя из формул камфоры и камфорной кислоты, Вагнер вывел формулы борнеола, камфена и камфенкамфорной кислоты:



Борнеол



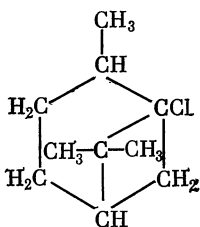
Камфен



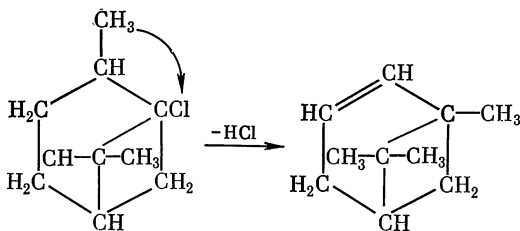
Камфенкамфорная кислота

Он рассмотрел также отношение камфена к пинену. В первой статье «К строению терпенов и им родственных сое-

динений» Егор Егорович предположил, что хлоргидрат пинена имеет строение [8, стр. 354] (стр. 163):



Так как при отнятии от хлоргидрата пинена элементов HCl образуется камфен, то теперь он считал, что это превращение сопровождается перегруппировкой



Хлоргидрат пинена

Камфен

Здесь Вагнер впервые высказал мысль о том, что взаимные превращения бициклических терпенов могут сопровождаться перегруппировками. Хотя впоследствии он отказался от формулы камфена, которую обосновывал в изложенной выше статье, и изменил взгляд на строение хлоргидрата пинена, идея о возможности перегруппировки оказалась плодотворной: впоследствии он открыл перегруппировки, объясняющие многие непонятные ранее превращения.

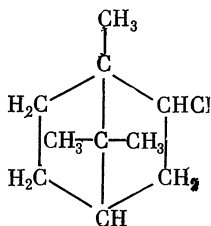
С помощью формул Вагнера можно было объяснить наблюдавшиеся различия в ходе окисления камфена и камфоры, однако при более глубоком анализе обнаруживалось несоответствие логических выводов из этих формул и экспериментальных фактов. Эти противоречия не ускользнули от Егора Егоровича, и первоначально он пытался хотя бы часть из них объяснить, не прибегая к изменению формул. Например, наличие в камфоре двух метиленовых групп, связанных с карбонилем, предполагало возмож-

ность ее окисления по двум направлениям. Однако среди продуктов окисления камфоры не встречалась камфенкамфорная кислота, получаемая при окислении камфена. Вагнер объяснял это тем, что метиленовые группы камфоры находятся не в одинаковых условиях и одна из них, которая связана с третичным радикалом, должна окисляться гораздо труднее, чем другая. Он предполагал также, что вопрос о возможности образования камфенкамфорной кислоты при окислении камфоры нельзя считать окончательно решенным. «Ведь очень может быть, — писал он, — что она не найдена, например, между продуктами окисления камфоры азотной кислотой только потому, что ее не искали и найти ее не так-то легко» [7, стр. 85]. Он не мог также объяснить тот факт, что из хлористого борнила или изоборнила при отнятии элементов HCl не образуется наряду с камфеном, отвечающим камфенкамфорной кислоте, камфен, который при окислении мог бы дать камфорную кислоту, т. е. изомер камфена, отличающийся местом расположения двойной связи. В качестве единственного аргумента в пользу возможности протекания реакции отщепления хлористого водорода лишь в одном направлении он высказал мысль, что этот процесс в ряду терпенов еще недостаточно изучен: он может определяться весьма сложными причинами и не всегда соответствовать принципам отщепления галогеноводородов от углеводородов этиленового ряда.

Существовали еще и другие факты, которые можно было объяснить с помощью формул Вагнера лишь с большим трудом, прибегая к различного рода гипотезам. Тем не менее Егор Егорович все-таки считал свои варианты формул вполне вероятными. Когда в июне 1896 г. Бредт выступил со статьей, в которой высказал свои возражения против формул камфоры и камфорной кислоты Вагнера [67], Егор Егорович (который обычно тщательно анализировал критические замечания в свой адрес) в статье, написанной совместно со своим учеником И. Л. Маевским в ноябре того же года [64], подробно разобрал возражения Бредта и показал, что, по его мнению, они не являются достаточно вескими для того, чтобы он отказался от своих формул для этих соединений и принял формулы Бредта. Однако здесь же он отметил, что не считает свои формулы единственно правильными и окончательно установленными. «Мы встретили в них надобность для объяснения

образования кислот камфорной и камфенкамфорной, считая это образование совершающимся нормально, без перегруппировок, — писал он, — и так как оказалось, что они не стоят в противоречии со всеми другими требованиями... то и сочли их вероятными и будем продолжать считать, пока они не будут или строго доказаны, как, например, строение пинола, собрерола, терпинеола и т. д., или опровергнуты вновь добытыми фактами» [64, стр. 131].

Дальнейшие исследования соединений камфорной группы постепенно убеждали Егора Егоровича в ошибочности предложенных им формул. В частности, он все более склонялся к признанию формул Бредта для камфоры и продуктов ее окисления. В 1898 г., разбирая вопрос о присоединении хлористого водорода к пинену, он писал, что при этом возможно расщепление четырехчленного кольца и превращение его в пятичленное, и придавал хлористому борнилу формулу, соответствующую формуле камфоры Бредта [68, стр. 8]:

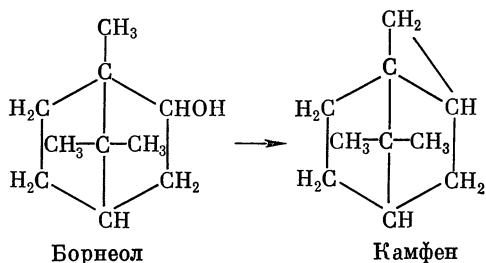


Хлористый борнил  
по Вагнеру, апрель 1898 г.

В сентябре 1899 г. Егор Егорович окончательно признал формулу камфоры Бредта «за единственную из всех многочисленных по настоящее время предложенных», хорошо согласующейся с наиболее обстоятельно изученными превращениями соединений камфорной группы [69, стр. 680].

Что касается формулы камфена, то Вагнер, считая формулу Бредта для этого соединения ошибочной, постоянно пытался выяснить его истинное строение. В 1897 г. в докладе на 69-м съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Брауншвейге, он предложил для камфена трициклическую формулу, содержащую два пятичленных и один трехчленный цикл [70]. Такое строение камфен мог иметь в том случае, если в его образовании из борнеола

принимала участие метиленовая группа последнего [69, стр. 681]:



Эта формула камфена позволяла объяснить трудную окисляемость его перманганатом, но и ее Вагнер придерживался недолго. Окончательно формула камфена была обоснована Егором Егоровичем в 1899 г. Эта последняя формула хорошо объясняет все свойства камфена и остается неизменной до настоящего времени. Но прежде чем ее вывести, Вагнер провел большое исследование по выяснению взаимосвязи между производными камфоры и пинена.

В процессе изучения продуктов окисления пинена Тиман и Байер нашли среди них кислоты, относящиеся к камфорной группе [44, 71]. Это предполагало возможность перехода при определенных условиях производных пинена в производные камфоры. Чтобы окончательно выяснить этот вопрос, Вагнер совместно с В. О. Брыкнером исследовал продукты присоединения хлористого водорода к пинену и камфену, а также хлорангидриды, получающиеся из борнеола и изоборнеола под действием пятихлористого фосфора или хлористого водорода (хлористый борнил и хлористый изоборнил). Большая статья с результатами этого исследования была написана в 1899 г. и опубликована в «*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*» [72].

В результате многих исследований было установлено, что хлоргидрат камфена и хлоргидрат пинена отличаются друг от друга по свойствам так же, как изоборнеол отличается от борнеола, причем хлоргидрат камфена при этом соответствует изоборнеолу, а хлоргидрат пинена — борнеолу. Хлоргидрат камфена уже при кипячении легко отщепляет элементы HCl, хлоргидрат пинена лишь медленно изменяется даже при более высокой температуре. Аналогичным образом изоборнеол дегидратируется очень легко,

в то время как борнеол в условиях дегидратации изоборнеола или не изменяется вовсе, или образует эфиры. Это давало основания предположить, что хлоргидрат камфена тождествен хлористому изоборнилу, а хлоргидрат пинена — хлористому борнилу.

В 1896 г. Е. Юнгер, А. Клагес и А. Рейхлер [73] доказали, что хлоргидрат камфена действительно тождествен хлористому изоборнилу. Вагнер полагал, что хлоргидрат пинена и хлористый борнил также представляют собой одно и то же вещество. Чтобы подтвердить это экспериментально, необходимо было провести сравнение свойств этих веществ. Первоначально такое сравнение не представлялось возможным из-за того, что не удавалось получить хлористый борнил. Вещество, которое образовывалось при действии пятихлористого фосфора на борнеол и должно было быть хлористым борнилом, на самом деле проявляло свойства хлористого изоборнила. Поэтому его считали или истинным хлористым изоборнилом, или его стереоизомером, что соответствовало представлению о стереоизомерии борнеола и изоборнеола.

Вагнер, который в то время уже был склонен считать борнеол и изоборнеол структурными изомерами, а не стереоизомерами, не был согласен со взглядом на хлористый борнил как на вещество, тождественное хлористому изоборнилу. Он считал, что хлорангидриды борнеола и изоборнеола должны отличаться по свойствам так же, как и сами спирты. По его мнению, при действии  $PCl_5$  на борнеол мог образовываться не хлористый борнил, а хлористый изоборнил, причем реакция сопровождалась соответствующей перегруппировкой. Для выяснения этого вопроса Егор Егорович исследовал продукт действия  $PCl_5$  на борнеол и доказал, что он представляет собой хлористый изоборнил.

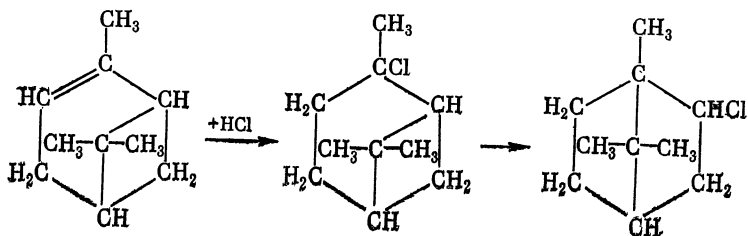
Для доказательства тождества хлоргидрата пинена и хлористого борнила Вагнеру необходимо было получить хлористый борнил. Поскольку получить это вещество действием  $PCl_5$  на борнеол не удалось, Егор Егорович попробовал другой путь, а именно, попытался превратить хлоргидрат пинена в борнеол, что, однако, ему не удалось. Затем он хотел перевести хлоргидрат пинена в ацетат (действием ацетата калия и ацетата серебра в присутствии уксусной кислоты) и расщепить его спиртовым раствором гидроксида калия, но в этих условиях хлоргидрат пинена отщеплял хлористый водород и переходил в камфен. В ре-

зультате последующего взаимодействия камфена с уксусной кислотой и омыления полученного эфира образовывался вторичный продукт изоборнеол.

Потерпев неудачу и на этот раз, Егор Егорович решил провести такое же превращение с иодгидратом пинена, рассчитывая при этом на способность иодпроизводных легче образовывать эфиры путем реакции обмена по сравнению с хлорпроизводными. Ранее иодгидрат пинена не исследовался, и поэтому Вагнер разработал способ его получения насыщением пинена иодистым водородом при охлаждении и впервые описал его свойства. Иодгидрат пинена оказался очень прочным веществом; подобно хлоргидрату, в условиях реакции обмена он также отщеплял элементы HJ и переходил в камфен. Среди вторичных продуктов реакции, полученных в результате дальнейших превращений камфена, были найдены борнеол и изоборнеол, а также  $\alpha$ -терпинеол и лимонен, обнаружение которых способствовало выяснению хода превращения.

После этого Вагнер приготовил иодистый борнил насыщением борнеола иодистым водородом при нагревании и сравнил его с иодгидратом пинена. Свойства этих веществ полностью совпадали, в то время как иодистый изоборнил, приготовленный из изоборнеола, имел совсем другой химический характер. Таким образом было доказано тождество галогенгидрата пинена и галогенангидрида борнеола.

Следующим шагом Вагнера была теоретическая интерпретация полученных результатов. Как отмечалось выше (стр. 185), Егор Егорович предполагал, что при присоединении хлористого водорода к пинену возможно расщепление четырехчленного цикла и превращение его в пятичленный. В 1898 г., когда еще не было закончено исследование производных пинена и борнеола, он представлял этот процесс следующим образом:



Пинен

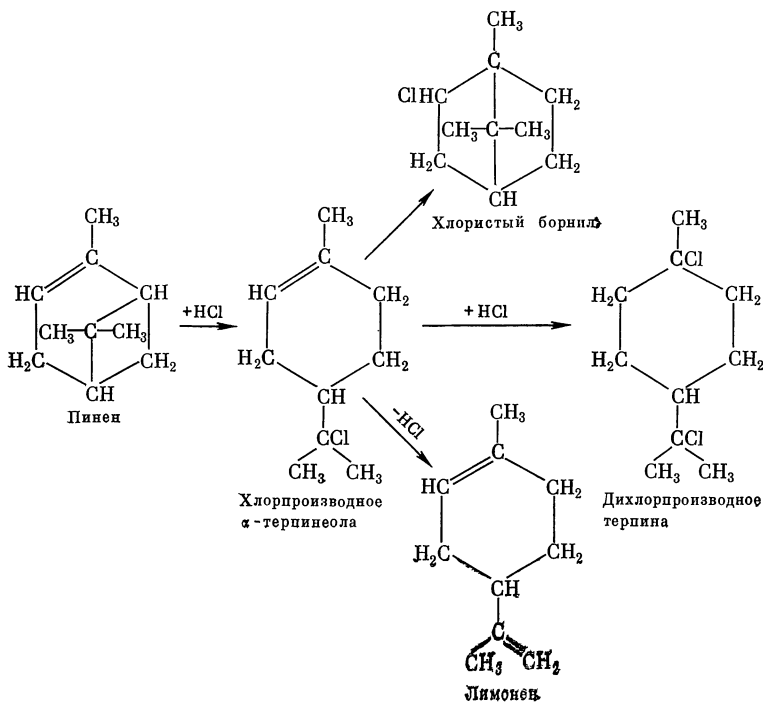
Нормальный  
промежуточный продукт  
присоединения к пинену

Хлористый  
борнил

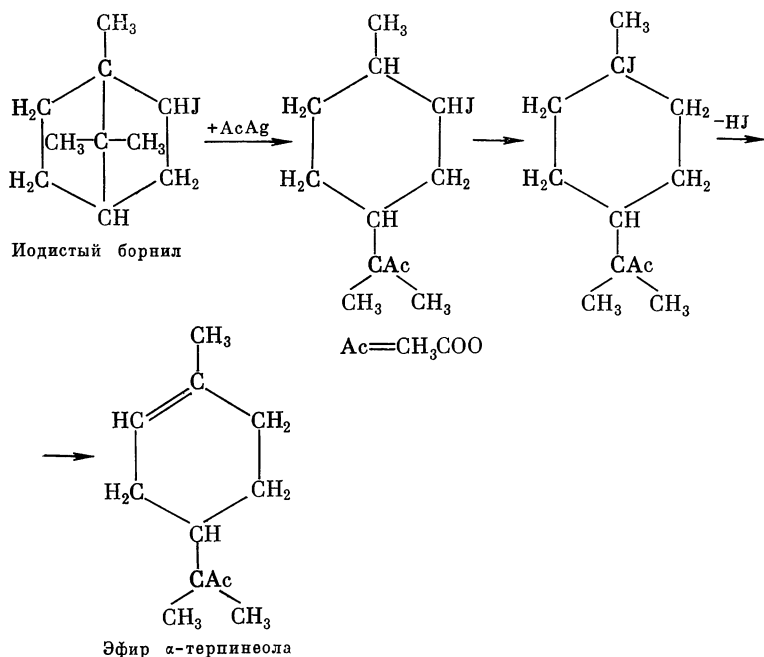


При этом он отмечал, что нормальный продукт присоединения хлористого водорода по двойной связи пинена неустойчив и поэтому не был найден в продуктах реакции [68, стр.8].

В 1899 г. после окончания исследования Вагнер смог представить ход этой перегруппировки более детально [72, стр. 2323—2324]. Теперь он считал, что при действии на пинен галогеноводородных (или других) кислот разрывается четырехчленный цикл и образуются галогенопроизводные (или эфиры)  $\alpha$ -терпинеола. Эти эфиры могут отщеплять кислоты и переходить в лимонен (напомним, что  $\alpha$ -терпинеол и лимонен были найдены Вагнером и Брыкнером при отщеплении элементов HJ от иодгидрата пинена) или присоединять вторую частицу кислоты и переходить в галогенопроизводные (или эфиры) терпина. Они могут также претерпевать внутреннюю конденсацию и превращаться в галогенопроизводные (или эфиры) борнеола:



В процессе изучения свойств иодистого борнила Вагнер, действуя на него уксуснокислым серебром, получил эфир  $\alpha$ -терпинеола. Это превращение он объяснил следующим образом:

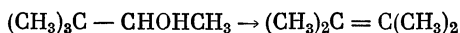


Приведенные схемы превращений свидетельствовали о существовании простых отношений между  $\alpha$ -терпинеолом, формула которого была выведена Вагнером, и борнеолом, а следовательно, и камфорой; причем эти отношения хорошо интерпретировались с помощью формулы камфоры Бредта. Поэтому Егор Егорович в заключении статьи об исследовании галогенопроизводных пинена и борнеола окончательно отказался от своей формулы камфоры и признал правильность формулы Бредта [72, стр. 2325].

Теперь Вагнер мог решить вопрос о строении камфена [69]. Чтобы сделать это, он еще раз проанализировал исследования окисления камфена, проведенные им самим, а также И. Л. Маевским, который в 1897 г. изучал продукты, полученные при окислении камфена различными окислителями [74]. В результате действия на камфен

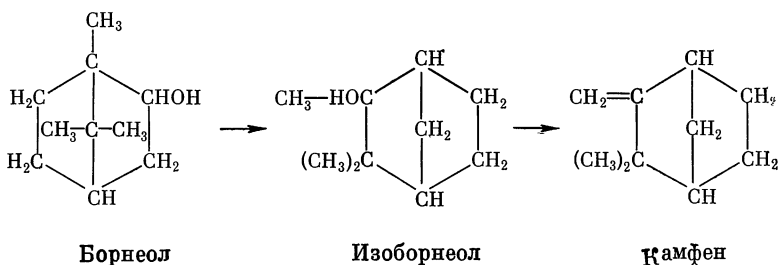
6%-ного раствора  $\text{KMnO}_4$ , а также азотной кислоты он получил камфенилон, в результате действия  $\text{CrO}_3$ —камфору.

По мнению Егора Егоровича, если бы камфен имел строение, выражавшееся формулой Бредта, то при его окислении следовало бы ожидать образования камфорхинона, камфорной кислоты и продуктов дальнейшего окисления последней. Но ни он сам [7], ни Маевский этих веществ не получили, а получили другие, не образующиеся при окислении камфоры. Поэтому в 1896 г. Вагнер не принял формулы камфоры и камфена Бредта и предложил свои формулы для этих веществ. В 1899 г., убедившись в правильности формулы камфоры Бредта, он пришел к выводу, что углеродный скелет камфена отличается от углеродных скелетов камфоры и борнеола, а превращение борнеола в камфен сопровождается перегруппировкой. В соответствии с формулой Бредта борнеол имел строение, аналогичное строению пинаколинового спирта, а именно, был вторичным спиртом с одним третичным радикалом. При действии на пинаколиновый спирт кислот в условиях, способствующих дегидратации, образуется тетраметилэтилен, т. е. происходит ретропинаколиновая перегруппировка:



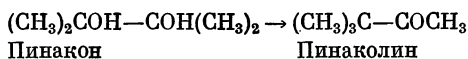
Пинаколиновый спирт      Тетраметилэтилен

Вагнер принял, что таким же образом идет превращение борнеола в камфен:

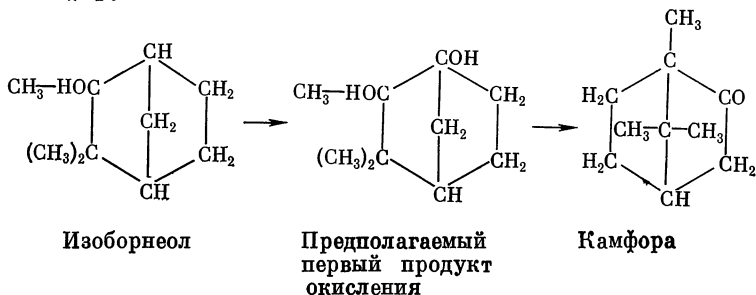


Следовательно, камфен по своему химическому строению соответствовал изоборнеолу, который представлял собой не стереоизомерный с борнеолом вторичный спирт, а структурно изомерный с ним третичный. Егор Егорович полагал также, что обратное окисление камфена в камфору

происходит не через камфенгликоль, а через гидратацию его в изоборнеол. При переходе изоборнеола в камфору происходит обратная перегруппировка, соответствующая пинаколиновой, при которой двутретичный спирт пинакон в кислой среде превращается в пинаколиин:

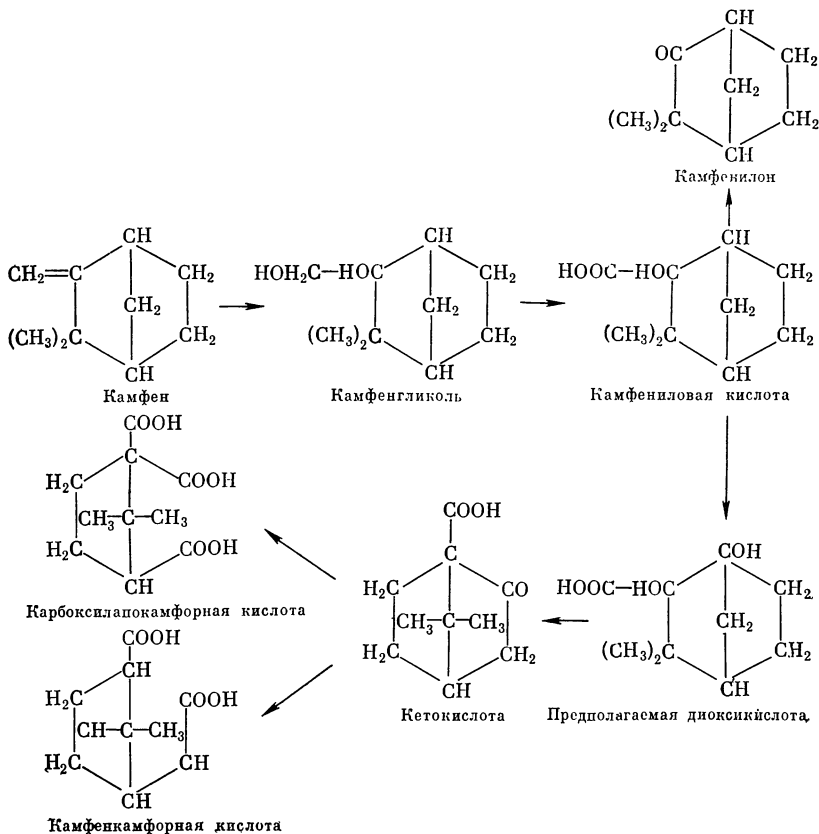


Аналогичным образом при окислении изоборнеола образуется двутретичный гликоль, перегруппировывающийся в камфору:

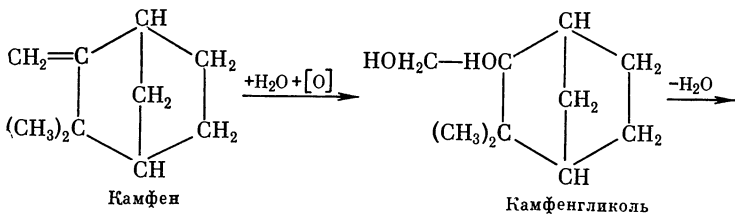


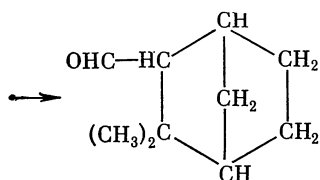
Такая перегруппировка, по мнению Вагнера, происходит и при окислении изоборнеола перманганатом калия, в результате которого, хотя и крайне медленно, но все же образуется камфора. Здесь он вынужден был признать, что окисление раствором  $\text{KMnO}_4$  таких изменчивых соединений, как терпены и их производные, в некоторых случаях может сопровождаться перегруппировками, но число таких случаев невелико.

Новая формула камфена позволила Егору Егоровичу по новому интерпретировать ход его окисления, изучавшийся им в 1896 г. [7]. Теперь он считал, что камфен под действием  $\text{KMnO}_4$  переходит в камфенгликоль, а затем в камфениловую кислоту и камфенилон, которые являются нормальными продуктами его окисления. Кроме того, он полагал, что может происходить также превращение камфениловой кислоты (а возможно, гликоля или альдегида) по схеме, соответствующей превращению изоборнеола в камфору. При этом образуется кетокислота, которая далее переходит или в трехосновную карбоксилапокамфорную кислоту, или в камфенкамфорную:



Новая формула камфена хорошо объясняет легкость перехода камфенгликоля в камфенилановый альдегид при дегидратации:





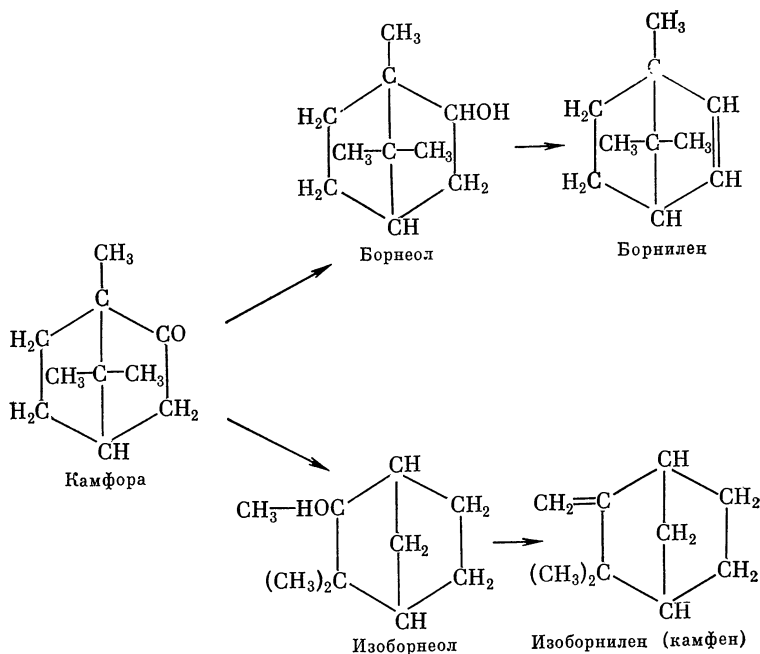
Камфенилановый альдегид

В заключение сообщения Вагнер отметил, что правильность высказанных им соображений относительно хода окисления камфена должна быть проверена дальнейшим изучением продуктов его окисления, проводимым в его лаборатории. Такое исследование по поручению Егора Егоровича было проделано С. Мойхо и Ф. Зенковским и опубликовано в 1904 г., уже после его смерти [75]. Оно подтвердило выводы Вагнера относительно формул строения камфена и его производных.

**Борнилен.** Вагнер не только выяснил, что камфен имеет совсем не такую формулу строения, какую ему приписывал Бредт, но получил и исследовал углеводород, имеющий строение камфена Бредта.

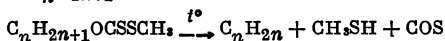
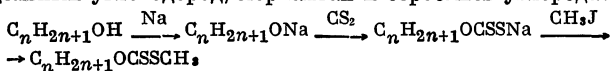
Исследование этого углеводорода было проведено Егором Егоровичем совместно с Брыкнером и опубликовано в 1900 г. [76].

При изучении иодистого борнила Вагнер заметил, что при действии на это соединение спиртовым раствором КОН образуется, наряду с камфеном, более высокоплавкое летучее вещество, легко окисляющееся перманганатом (см. [72]). Это вещество могло представлять собой нормальный продукт отнятия элементов НI от иодистого борнила, имеющий формулу камфена Бредта. Впоследствии Вагнер и Брыкнер, получив этот продукт в большом количестве, провели его окисление и, как и ожидали, получили в результате только камфорную кислоту, подтвердив таким образом представление об исходном углеводороде как о неопределенном соединении, соответствующем камфоре и борнеолу и имеющем строение камфена Бредта. Егор Егорович предложил для этого вещества название «борнилен», а обычный камфен рекомендовал называть изоборниленом, так как, по его мнению, по химическому строению он соответствовал изоборнеолу:



Оказалось, что борнилен Вагнера идентичен терпену, полученному Л. А. Чугаевым в том же 1900 г. из ксантогената борнеола [77]<sup>9</sup>. Егору Егоровичу представлялось

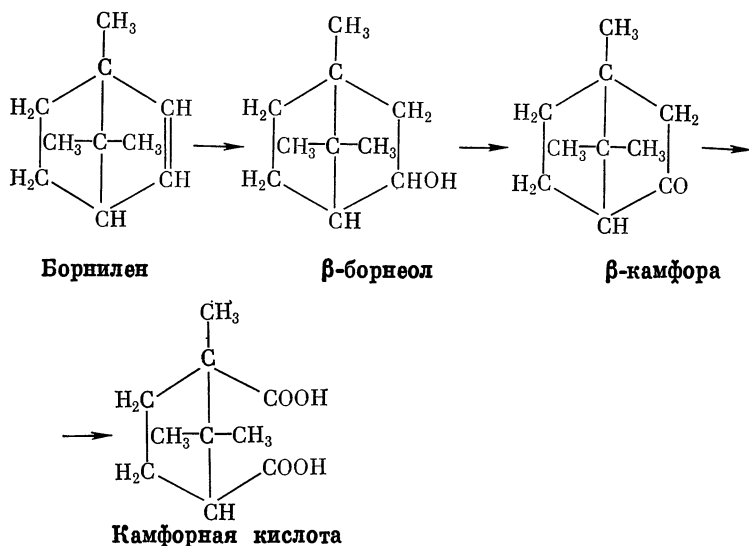
<sup>9</sup> Л. А. Чугаев в 1899 г. предложил новый метод получения непредельных углеводородов из спиртов, который был назван ксантогеновым методом [78]. Он заключался в превращении спирта в алкоколят, который переводили в ксантогеновую соль и затем в ксантогеновый эфир, разлагающийся при 160—180° на непредельный углеводород, меркаптан и сероокись углерода:



Ксантогеновый метод позволял получать чистые однородные вещества (не только структурно однородные, но и оптически однородные), так как его применение не вызывало изомеризационных процессов. С помощью этого метода Чугаеву удалось синтезировать оптически активные терпены различного строения. (Подробнее о работах Чугаева в области химии терпенов см. [79].)

очень интересным исследовать терпены, полученные из ксантогенатов борнеола и изоборнеола, и в 1900 г. ученые договорились, что исследование этих терпенов продолжит Вагнер [80]. Чугаев прислал Вагнеру для этой работы образец — два грамма терпена, приготовленного им из ксантогената борнеола [81, стр. 534].

В 1903 г. Егор Егорович сообщил, что исследование этих терпенов, проведенное совместно с Брыкнером, привело к новым интересным открытиям. Борнилен из ксантогената борнеола после перевода в ацетат и омыления превратился в изомерный борнеол, названный  $\beta$ -борнеолом, который при окислении дал соответствующую  $\beta$ -камфору и камфорную кислоту. Вагнер предложил следующие формулы строения для этих соединений [81, стр. 535]:



Вагнер и Брыкнер пытались приготовить ксантогенат из изоборнеола, но оказалось, что при этом образуется (в разных количествах в зависимости от условий) ксантогенат борнеола, омыляющийся в борнеол [82]: Егор Егорович полагал, что в данном случае они открыли изомеризацию изоборнеола в борнеол, которая давала возможность объяснить многие явления. В частности, теперь уже не было необходимости объяснять переход изоборнео-



ла в камфору при окислении перманганатом калия изомеризующим действием последнего, так как такая изомеризация могла происходить и при другой реакции и причиной ее являлась неустойчивость изоборнеола. Используя эту способность к изомеризации, можно было перейти от изоборнеола через ксантогенат к борнилену — производному борнеола.

Исследования борнилена и некоторых других соединений камфорной группы, опубликованные в 1903 г. в 35-м томе «Журнала Русского физико-химического общества», были последними работами Вагнера в области химии терпенов. Активная деятельность ученого была прервана в 1903 г. болезнью, оказавшейся неизлечимой. Изучение производных камфоры не было завершено. Егор Егорович не успел окончательно разобраться в превращениях соединений ряда камфоры. Ошибочными были некоторые его выводы, в частности заключение о структурной изомерии борнеола и изоборнеола, которые, как было выяснено впоследствии, являются стереоизомерами (*цис-транс*-изомерами); неверными были связанные с этим интерпретации превращений. Вагнер неправильно представлял формулу строения камфенкамфорной кислоты [83, стр. 174]. Однако большая часть его исследований в этой группе соединений увенчалась блестящими результатами.

Формулы Вагнера для камфена, камфениланового альдегида, камфенилона, борнилена выдержали проверку временем и получили всеобщее признание. Он правильно разъяснил ход окисления камфена, установив, что камфениловая кислота и камфенилон являются нормальными продуктами его окисления, тогда как камфенкамфорная кислота представляет собой вторичный продукт и образуется вследствие изомеризации. Этот вывод тем более замечателен, что количество образующейся камфениловой кислоты составляет 10% всех конечных продуктов окисления. Проведенное им доказательство идентичности галогенгидрата пинена и галогенангидрида борнеола не вызывало сомнений в своей правильности. Но, безусловно, крупнейшим достижением Вагнера при исследовании соединений камфорной группы было открытие им внутримолекулярных перегруппировок, происходящих при переходе пинена в хлористый борнил и борнеола в камфен, которое имело огромное значение для углубления наших знаний о терпенах. Обе эти перегруппировки происходят по одному ме-

ханизму ретропинаколиновой перегруппировки. Это была первая выявленная внутримолекулярная перегруппировка циклических соединений; открытие ее положило начало большому ряду исследований, приведших к установлению ее общего характера и распространению на другие типы циклических соединений. Изучением ее занимались Г. Мервейн, С. С. Наметкин и многие другие выдающиеся химики<sup>10</sup>. Перегруппировка, открытая Вагнером, получила название «камфенной перегруппировки первого рода» или «перегруппировки Вагнера». Крупнейший современный английский химик К. К. Ингольд в 1953 г. так оценил заслуги Вагнера в области бициклических терпенов: «Учитывая, что в 1899 г. ни для одного бициклического терпена не была твердо установлена структура, общий вывод Вагнера об их структуре и взаимоотношениях, осуществляемых посредством ранее неизвестного типа перегруппировки, должен считаться работой гения» [86, стр. 2845].

\* \* \*

Егор Егорович Вагнер посвятил исследованию терпенов последние тринадцать лет своей жизни, провел огромную работу и достиг замечательных результатов. Изложенные в этой главе исследования не исчерпывают до конца его интересов в этой области, а, как уже отмечалось, иллюстрируют лишь главные направления его деятельности. Кроме перечисленных выше исследований, Вагнер проводил работы по изучению камфенилона [64, 87], интересовался установлением строения изомерных камфоре кетонов туйона и фенхона [7, стр. 89—95], под его руководством Славинский начал исследовать действие хлорноватистой кислоты на камфен [88]. Совместно со своими сотрудниками Егор Егорович получил трициклические соединения состава  $C_{10}H_{16}$ , не содержащие двойной связи [75, 81, 89, 90]. Однако эти исследования не были завершены. Сейчас можно только предполагать, каковы были бы новые открытия Егора Егоровича, если бы безвременная смерть не прервала его научной деятельности, тем более, что в последний год жизни условия его работы значительно улучшились. Из тесной и плохо оборудованной лаборатории Варшавского университета он перенес свои исследования в лаборато-

---

<sup>10</sup> Современные представления о механизме перегруппировки Вагнера см. [84, стр. 553—556; 85, стр. 849—853].

рию Варшавского политехнического института, построенную по его проекту, где он мог продолжать работу в прекрасных для того времени условиях (см. гл. VII). Уже к началу 1900-х годов исследования Вагнера в ряду терпенов приобрели такой масштаб и такое значение, что в дальнейшем они могли бы увенчаться другими выдающимися открытиями. Работы Егора Егоровича отличала высокая тщательность проведения эксперимента, что особенно важно при изучении терпенов. Для его теоретической интерпретации осуществляемых превращений характерно стремление достичь логической стройности и учесть при этом все многообразие наблюдаемых фактов, выявить взаимосвязь всех, на первый взгляд противоречивых, превращений.

Следует отметить, что в процессе исследований терпенов Вагнеру приходилось тратить много времени и сил на полемику с иностранными учеными. Эта полемика состояла не только в обсуждении различных аспектов строения изучаемых соединений, но и в выяснении вопросов приоритета в установлении формул строения некоторых терпенов и в применении метода «окисления по Вагнеру» к их исследованию. По первому вопросу Егор Егорович вел полемику главным образом с Тиманом, который приписывал себе установление формул строения моноциклических терпенов [7, стр. 56], по второму — с Валлахом, который считал себя автором идеи о применении раствора перманганата калия к окислению терпенов [7, стр. 103]. Егору Егоровичу, умевшему блестяще анализировать и обобщать факты, не составило труда подтвердить свой приоритет в указанных областях, который уже при его жизни был признан в России и за границей. В настоящее время имя Е. Е. Вагнера, ученого, установившего формулы строения многих моноциклических и бициклических терпенов, открывшего внутримолекулярную перегруппировку, названную его именем, выяснившего многие взаимные связи и превращения терпенов, упоминается во всех учебниках и монографиях по химии терпенов.

Чугаев в своих воспоминаниях о деятельности Русского физико-химического общества писал: «Чтобы привести... пример крупного... научного вопроса, привлекавшего к себе внимание русских химиков, вопроса, история развития которого тесно связана с историей Химического общества, назову вопрос о химическом строении терпенов и родст-

венных им соединений. Важность и трудность этого вопроса видны из того, что над его разрешением трудился ряд первоклассных европейских ученых в течение всего почти XIX в. А разрешить это суждено было главным образом русским химикам с Е. Е. Вагнером во главе. Без сомнения, только преждевременная смерть помешала этому блестящему представителю нашей науки получить Нобелевскую премию<sup>11</sup>.

Многие из членов Химического общества помнят то оживление, тот подъем, который неизменно чувствовался на заседаниях, на которых приезжавший из Варшавы Вагнер делал доклады о своих замечательных работах, одинаково поражающих превосходной экспериментальной отделкой, глубиной и проникновенностью мысли» [91, стр. 16—17].

---

<sup>11</sup> Как известно, Нобелевская премия за исследования в области химии терпенов была присуждена в 1910 г. О. Валлаху.

### Осуществление мечты

Мы уже знаем, что в Варшавском университете профессор Е. Е. Вагнер создал подлинно научную школу. Он сам и его ученики проводили в лаборатории дни, а подчас и ночи в неустанных исканиях, вписывая все новые и новые страницы в летопись отечественной науки. Из лаборатории Варшавского университета из года в год выходили превосходные работы, приковывавшие к себе пристальное внимание русских и зарубежных ученых. Виднейшие европейские химики О. Валлах, А. Байер, Ф. Тиман и другие в своих статьях анализировали исследования вагнеровской школы, критиковали некоторые положения и выводы русского ученого, но все его оппоненты сходились на одном: варшавский профессор преодолевает один барьер за другим, постепенно устраняет все препятствия на пути, ведущем к раскрытию тайны строения сложнейших органических соединений. Как известно, условия, в которых приходилось работать Егору Егоровичу в первый период его педагогической и научной деятельности в Варшавском университете, были исключительно неблагоприятными, и все же, несмотря на это, его лаборатория приобрела в России и за ее пределами репутацию важного научного центра. Таким образом, еще раз оправдался известный афоризм немецкого ученого Виктора Мейера: «Die besten Arbeiten in den schlechtesten Laboratorien ausgeführt werden sind» («Самые лучшие работы выходят из самых худших лабораторий»).

У каждого человека есть своя мечта. Была она и у профессора Вагнера. Часто представлялся ему дворец химии, в котором есть решительно все для плодотворной исследовательской работы. Он видел себя во главе многочисленных учеников, столь же преданных науке, как и их учитель.

В беседах со своими сотрудниками Егор Егорович часто говорил о том счастливом времени, когда все они будут работать в лабораториях, оборудованных новейшими приборами и аппаратами, оснащенных всеми техническими приспособлениями для облегчения их нелегкого труда. Долгие годы мечты оставались мечтами... И только в конце 1890-х годов мелькнул луч надежды.

Все началось с того, что 14 апреля 1898 г. Вагнер был назначен членом учрежденного в Варшаве Комитета по сооружению нового специального высшего учебного заведения — Политехнического института, подведомственного министерству финансов, ассигновавшему на строительство значительные средства.

17 мая 1898 г. профессор А. Е. Лагорио, назначенный директором Варшавского политехнического института, предложил Вагнеру перейти на работу в возглавляемый им институт, который должен был открыться уже осенью 1898 г. На другой же день, 18 мая, Егор Егорович ответил на это предложение следующим письмом [1]<sup>1</sup>:

Милостивый государь Александр Евгеньевич!

Весьма польщенный чрезвычайно лестным для меня предложением, изложенным в Вашем письме от 17 мая, спешу уведомить Вас, что я с глубочайшей благодарностью приму его, если окажется возможным выполнить нижеследующие условия:

1. Назначить меня на должность ординарного профессора института по кафедре органической химии с обязательством излагать на механическом и инженерном отделениях общий курс химии; оставить вместе с тем на занимаемой мной должности профессора университета впредь до окончательного устройства имеющей быть выстроенной лаборатории органической химии института.

2. Выдавать мне до момента полного перехода на службу в одном только Политехническом институте за службу в последнем половинный оклад содержания, присвоенный должности ординарного профессора...

Точно так же я с готовностью приму на себя на первое время должность декана химического отделения, если Вы,

<sup>1</sup> Материалы (микрофильмы), отражающие деятельность Вагнера в Варшавском политехническом институте, получены из Государственного архива в Варшаве. Они находятся в Центральном государственном архиве Октябрьской революции (ЦГАОР, хранилище микрофильмов).

милостивый государь, встречаете надобность в моем содействии Вам при решении вопросов, касающихся укомплектования учащего персонала отделения».

Вопрос о приглашении Вагнера в Варшавский политехнический институт был положительно решен министром финансов. Об этом мы узнаем из письма директора Института от 12 августа 1898 г. [2]:

«Г. ординарному профессору Варшавского  
университета Е. Е. Вагнеру

Департамент торговли и мануфактуры уведомил меня, что г. министр финансов 1 минувшего июля изволил изъявить согласие на назначение Вашего высокородия ординарным профессором Варшавского политехнического института по кафедре химии с первого сего августа с оставлением Вас в занимаемой должности профессора Варшавского университета.

Вместе с тем его высокопревосходительство изъявил также согласие на назначение Вашего высокородия временно исполняющим обязанности декана химического отделения Института... Сообщая о вышеизложенном, имею честь покорнейше просить Ваше высокородие в виду спешности дела немедленно вступить в исполнение новых Ваших служебных обязанностей по Варшавскому политехническому институту».

Торжественное открытие Варшавского политехнического института состоялось 4 сентября 1898 г., а уже на следующий день Вагнер прочел свою первую лекцию по курсу общей химии совместно студентам механического и инженерно-строительного отделений.

В отчете Варшавского политехнического института за 1898/99 учебный год мы читаем: «5 сентября начались лекции и прочие учебные занятия на всех отделениях института во временном помещении впредь до постройки собственного здания института. В этом помещении были устроены две большие аудитории для слушания лекций, читаемых одновременно несколькими отделениям, и несколько малых аудиторий, далее — химическая лаборатория, физический, механический, геодезический, минералогический и ботанический кабинеты, а также чертежные и рисовальные залы» [3].

Являясь деканом химического отделения, Вагнер отдавал много сил организационной работе, и его труды увенча-

лись успехом — с первых же дней академическая жизнь протекала вполне нормально. По всем дисциплинам химического отделения не только читались лекционные курсы, но и проводились лабораторные занятия. На химическом отделении уделялось много внимания методическим вопросам. Большой педагогический опыт Вагнера сыграл важную роль в совершенствовании учебного процесса.

Практические занятия по химии проводились магистром фармации К. С. Славинским, который по представлению Егора Егоровича на первом же заседании Совета Варшавского политехнического института 11 сентября 1898 г. был избран старшим лаборантом на кафедре химии. На этом же заседании было принято решение об ассигновании 600 рублей на «нужды химической лаборатории» [4]. На следующем заседании Совета, 14 октября, было одобрено «предложение профессора Е. Е. Вагнера о назначении под его руководством вечерних собеседований по химии для студентов 1 курса механического и инженерно-строительного отделений по три часа в неделю» [5].

С первых же месяцев своей новой работы Егор Егорович с большим воодушевлением взялся за организацию строительства химического павильона. Весной 1899 г. он обратился в Совет Варшавского политехнического института со следующим заявлением [6]: «Честь имею покорнейше просить Совет о командировании меня на пасхальное вакационное время в Берлин для ознакомления с вновь строящейся там химической лабораторией с пособием в двести рублей.

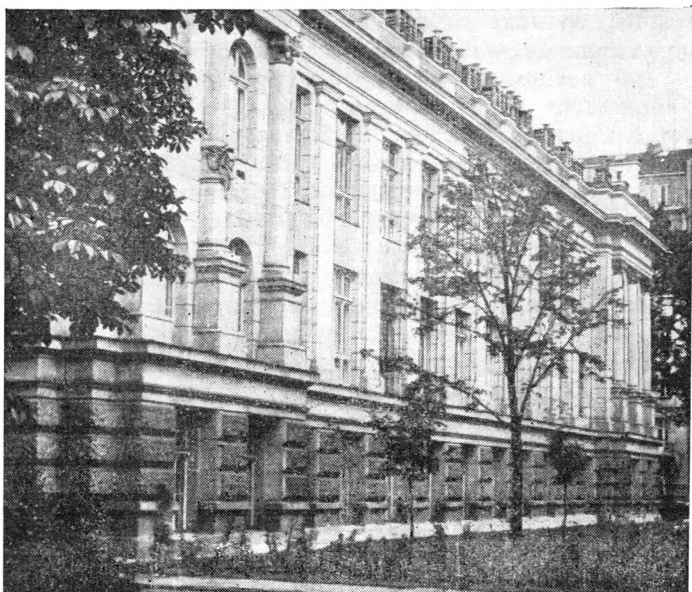
1 апреля 1899 г.

Профессор Е. Вагнер».

На другой же день директор Варшавского политехнического института направил членам Совета письмо следующего содержания: «В виду спешности дела, имею честь покорнейше просить г. г. членов Совета сообщить на сем же о своем согласии или несогласии на командировку за границу профессора Е. Е. Вагнера на пасхальное вакационное время сего года для осмотра химических лабораторий ввиду предстоящего строительства здания института» [7].

Члены Совета единодушно одобрили заграничную командировку Вагнера. После того, как Петербург уведомил, что «г. товарищ министра финансов изволил изъявить согласие на командирование ординарного профессора Ваг-





*Химический павильон Варшавского политехнического института*

нера за границу на время пасхальных каникул» [8], Егор Егорович смог отправиться в Германию. В Берлине ученый проводил целые дни на строительстве университетского химического института, воздвигавшегося по плану известного немецкого химика Эмиля Фишера, который охотно поделился с варшавским коллегой своим богатым опытом, приобретенным в ходе строительства.

Возвратившись в Варшаву, Егор Егорович совместно с архитектором в течение нескольких недель детально разрабатывал проект химического павильона. По его докладу проект был утвержден специальной строительной комиссией без каких-либо изменений; как члену комиссии Вагнеру было поручено постоянное наблюдение за его выполнением. «Ученый, — вспоминал один из сотрудников Егора Егоровича, — превратился в техника, колбы и реторты были заменены циркулями и линейками. Каждая деталь внутреннего оборудования здания была им строго обдумана, не было крана, которого он бы сам не осмотрел, и в результа-

те этого громадного труда явилось великолепное здание химических лабораторий» [9].

А вот воспоминание и другого современника: «Надо было видеть, с какой неутомимостью и быстротой лазил Егор Егорович по лесам и взбирался по животрепещущим мостикам около строящегося здания... В эти моменты он как будто совсем перерождался, забывал о своей тучности и не чувствовал вовсе усталости» [10, стр. 24].

Постройка химического павильона началась в 1899 г. Егору Егоровичу удалось добиться быстрых темпов его сооружения — в конце того же года корпус был уже под крышей, а к осени 1900 г. Варшава украсилась роскошным монументальным зданием химического павильона Политехнического института, имевшем вид замкнутого четырехугольника с перемычкой посередине<sup>2</sup>. В верхней части этой перемычки была расположена аудитория на 250 мест, а внизу находился музей горного искусства. В здании химического павильона имелось восемь больших залов площадью от 200 до 300 м<sup>2</sup>, одна большая и две малых аудитории и около двухсот комнат размером от 20 до 100 м<sup>2</sup>. Каких только лабораторий не было здесь: неорганической, аналитической и органической химии, физической химии и электрохимии, общей химической технологии, технологии углеводов, технологии пигментов, металлургии и горнозаводской технологии. Все эти лаборатории разместились в помещениях, которые без преувеличения можно было признать идеальными как по метражу, так и по планировке.

В здании химического павильона находилась также библиотека с богатейшим фондом специальной литературы, включая полные комплекты всех периодических изданий, как отечественных, так и зарубежных. Егор Егорович принес в дар Варшавскому политехническому институту многие ценные книги из своей личной библиотеки, в связи с чем Правление института сочло своим долгом выразить ему благодарность [11].

Много энергии затратил Вагнер на устройство своего любимого детища — отделения органической химии, которое занимало не более и не менее, как 24 комнаты. По-

---

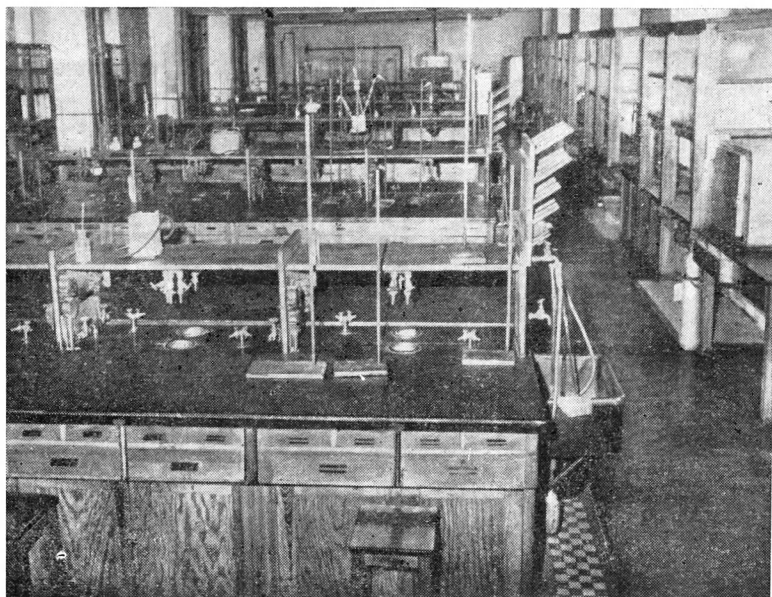
<sup>2</sup> Как сообщил нам проректор Варшавского политехнического института, здание химического павильона было частично разрушено в 1939 г. и полностью — в 1944 г. Оно восстановлено по прежнему проекту в 1948—1952 гг.

мещение, предназначенное для обязательного студенческого практикума, состояло из двух комнат, в которых имелось 46 рабочих мест. Была создана специальная, достаточно большая лаборатория для научных исследований. В отделении органической химии находилось много особых помещений, предназначенных для весовой, физических и оптических измерений, для прессов и для запаивания трубок. Строительство химического павильона было завершено в 1900 г. Теперь предстояло заняться «внутренним устройством и оборудованием лаборатории органической химии» [10, стр. 26], и Вагнер решил предварительно ознакомиться с опытом некоторых отечественных и зарубежных лабораторий. 11 марта 1901 г. он обратился к директору Варшавского политехнического института со следующим заявлением [12]:

«Ввиду предстоящего снабжения лаборатории органической химии электрической энергией, водой высокого давления, сжатым и разреженным воздухом, я нахожу весьма полезным ознакомиться предварительно с устройством таких приспособлений в лабораториях С.-Петербургского университета, Рижского политехникума и Берлинского университета.

С другой стороны, для приобретения наиболее выгодным образом потребных для лаборатории приборов, аппаратов и посуды следует постараться войти в непосредственные сношения с изготовителями их, минуя общеизвестных поставщиков, удерживающих значительный процент в свою пользу; сведения же о том, к кому именно надлежит обратиться за теми или другими предметами, можно надеяться добыть из переговоров с товарищами по науке, особенно теми, которые имели случай оборудовать большие лаборатории, а потому честь имею покорнейше просить Ваше превосходительство исходатайствовать мне командировку в С.-Петербург, Ригу и за границу сроком с 1 по 15 апреля сего года».

Директор Варшавского политехнического института направил 15 марта это заявление в министерство финансов заведующему учреждениями по части торговли и промышленности, сопроводив его письмом [13]: «Вполне присоединяясь к мнению профессора Е. Е. Вагнера, имею честь покорнейше просить не отказать в своем ходатайстве о разрешении ему командировки для означенной цели в С.-Петербург, Ригу и за границу сроком с 1 по 15 апреля».



*Лаборатория органической химии Варшавского политехнического института*

27 марта директор Института получил из Петербурга уведомление, что «министр финансов изволил изъявить согласие на командирование ординарного профессора Е. Е. Вагнера в г.г. С.-Петербург, Ригу и за границу... с целью предварительного ознакомления с устройством лабораторий органической химии» [14].

Прежде всего Егор Егорович направился в столицу. Здесь он детально ознакомился с оборудованием химической лаборатории, находящейся в сравнительно недавно построенном корпусе Петербургского университета. Побывал он и в лаборатории Технологического института, заполняя свои записные книжки разнообразными сведениями, которые могли пригодиться в Варшаве.

Много ценных наблюдений сделал варшавский ученый в Риге, так как местный политехникум славился превосходно оборудованными лабораториями. Известный химик П. И. Вальден, работавший в то время в Рижском политех-

никуме, дал Егору Егоровичу весьма ценную информацию по всем интересовавшим его вопросам.

В Германии Вагнер ознакомился с лабораториями Берлинского университета и Лейпцигского физико-химического института, создателем которого являлся бывший профессор Рижского политехникума В. Оствальд. Из Германии Егор Егорович отправился в Швейцарию, где осмотрел химическую лабораторию Цюрихского политехникума, построенную и оборудованную под руководством немецкого химика-органика профессора Виктора Мейера.

По возвращении домой Егор Егорович вплотную занялся оборудованием лаборатории органической химии. Завалив свой письменный стол каталогами и справочниками и используя все виденное в отечественных и зарубежных лабораториях, ученый разрабатывал конструкции рабочих столов, вытяжных шкафов и другого оборудования. Под наблюдением Егора Егоровича были сделаны многочисленные рисунки и чертежи, и по ним уже местные фабрики выполняли заказы.

Много труда потребовалось, чтобы оборудовать лабораторию органической химии совершенными приборами и аппаратами и приобрести необходимый ассортимент реактивов и химической посуды.

Лаборатория органической химии Варшавского политехнического института своим превосходным оборудованием, самым своим простором «неволью поражала всякого нового посетителя, даже знакомого с новейшими заграничными лабораториями» [10, стр. 26].

Современники единодушно признавали, что созданная в Варшаве лаборатория — это воплощение «изумительной по своей напряженности деятельности профессора Е. Е. Вагнера, потребовавшей немалую долю его жизненной энергии и сил. Весь химический павильон, смело можно сказать, представляет плоть от плоти этого выдающегося ученого» [10, стр. 26].

В период строительства химического павильона исполнилось 25 лет государственной службы Егора Егоровича. По существовавшим в то время правилам профессора, прослужившие двадцать пять лет, должны были уйти на пенсию. В связи с этим директор Варшавского политехнического института возбудил перед министерством финансов ходатайство об оставлении профессора Е. Е. Вагнера на службе еще на пять лет. Вскоре из Петербурга сообщили,

что «министр финансов изволил изъявить согласие на оставление ординарного профессора по кафедре химии и временно исполняющего обязанности декана химического отделения Варшавского политехнического института доктора химических наук Е. Е. Вагнера, как выслужившего 2 ноября 1899 г. 25 лет, на службе на пять лет в должности ординарного профессора по кафедре химии и разрешить ему временно исполнять обязанности декана химического отделения» [15].

Несмотря на сильную загруженность организационными делами, Вагнер продолжал педагогическую деятельность в обоих учебных заведениях — Варшавском университете и Варшавском политехническом институте. Пунктуально, точно по расписанию, он появлялся на профессорской кафедре, и не было случая, чтобы Егор Егорович в период строительства пропустил хотя бы одну лекцию<sup>3</sup>. Что касается исследовательской работы, то, естественно, ученый не мог в то время принимать в ней непосредственное участие, лично проводить научные эксперименты. Однако в его лаборатории в Варшавском университете жизнь не замирала — ученики профессора продолжали интенсивно работать, и результаты их исследований время от времени докладывались на заседаниях Отделения физики и химии Варшавского общества естествоиспытателей.

В 1902 г. лаборатория органической химии Варшавского политехнического института распахнула свои двери перед студентами, которым предстояло здесь «получать химическое воспитание и образование, здесь должны они были воспитывать в себе страстное стремление к правде научной и здесь превращаться в будущих специалистов, несущих посильный труд на пользу людям» [9, стр. 32].

Благодаря весьма высокому научному авторитету профессора Е. Е. Вагнера органическая химия в Варшавском политехническом институте приобрела значение профилирующей дисциплины со всеми вытекающими последствия-

---

<sup>3</sup> Читая курс общей химии, Вагнер придавал особое значение усвоению студентами теоретической основы этой дисциплины — атомно-молекулярного учения. Поэтому он написал специальное пособие «Из лекций по химии. Атом и частица» (1898), в котором с предельной ясностью излагались главнейшие химические понятия. Эта небольшая работа явилась ценным вкладом в учебную химическую литературу, и ею широко пользовались не только учащиеся, но и преподаватели.

ми — разрешалось выполнять дипломные работы, посвященные проблемам этой науки, и даже защищать диссертации на соискание ученых степеней.

В июне 1902 г. Вагнер покинул Варшавский университет и теперь вся его деятельность — педагогическая, научная и организационная — сосредоточилась в Политехническом институте. Здесь он — один из наиболее видных и авторитетных членов Совета и Правления, о чем говорит хотя бы то, что на время отъезда из Варшавы по служебным делам директора института его обязанности возлагались на профессора Вагнера [16].

Занимая пост декана химического отделения, Егор Егорович постоянно общался со студентами, был в курсе всех событий их институтской жизни. Студенты относились к нему с глубоким уважением и как к ученому, и как к человеку. Они охотно прощали ему проявлявшуюся иногда резкость и чрезмерную строгость, так как одновременно ему была свойственна доброжелательность и справедливость. Студенты понимали, что декан является их настоящим другом, прекрасно понимающим чаяния учащейся молодежи. Об этом свидетельствовал хотя бы следующий факт. В начале 1902 г. в связи с усилившимся политическим брожением среди студентов царской России министр финансов телеграфировал директору Варшавского политехнического института, что «он не может допустить никаких сходов... Если студенты пожелают сделать сходку против его приказаний, то Совет должен будет обратиться к местной власти для ее прекращения» [17].

На заседании Совета института 26 февраля 1902 г. Вагнер внес предложение «обратиться с ходатайством перед министром финансов о том, чтобы Совету дано было полномочие разрешать сходы» [18]. Совет единогласно одобрил это предложение. Однако министр финансов оставил в силе свое распоряжение, что вызвало сильное возмущение студентов.

На последнем этапе научной деятельности Вагнера, в лаборатории органической химии Варшавского политехнического института, исследования проводились со все возрастающей интенсивностью. Факел исканий, зажженный ученым еще в молодые годы, разгорелся, и пламя его освещало дорогу творчества и старым и новым ученикам, среди которых был сын Егора Егоровича — Е. Е. Вагнер-младший [19].

«Сам горячо отдаваясь любимой им химии,— вспоминал один из студентов Политехнического института,— и нас увлекал Егор Егорович, заставляя целиком отдаваться теоретическим занятиям и эксперименту... С необычайной сердечностью встречал нас наш учитель, когда мы стучались в двери лаборатории, с жгучим интересом открывал он нам своими темами новые научные перспективы и с волнением и юношеским пылом следил за нашими работами... Его энергия, его неутомимое искание научной истины, его любовь к науке, горячая вера в нее, пылкое увлечение заронились в наши души... Идеальный образ профессора Вагнера из уст в уста будет передаваться входящим в нашу лабораторию» [9, стр. 32—33].

В лаборатории Политехнического института возникла та же творческая атмосфера, которая была столь характерна для университетской лаборатории, для любой лаборатории, в которой работал профессор Вагнер.

Спустя год после открытия новой лаборатории, в мае 1903 г., Егор Егорович отправился в Петербург, чтобы лично доложить о выполненных в ней работах. В протоколе заседания Отделения химии Русского физико-химического общества от 8 мая 1903 г. мы читаем [20]:

«Е. Е. Вагнер сообщает:

«О превращениях среди соединений камфорной группы»:

- а) от имени В. О. Брыкнера и своего «О борнилене»;
- б) от их же имени «О превращении изоборнеола в борнеол и о терпене из изоборнеола»;
- в) от имени А. А. Лемисhevского и своего «О камфенилоне».

В своем выступлении Егор Егорович особо отметил, что он докладывает о первых работах, проведенных им совместно с учениками в лаборатории Политехнического института. Он, конечно, не мог предвидеть, что эти первые работы окажутся для него и последними.



## Эпилог

---

Вагнер никогда не жаловался на свое здоровье. Правда, с давних пор он был склонен к полноте, но тучность нисколько не отражалась на его физическом самочувствии и работоспособности. Но вот, когда Егору Егоровичу не было еще и пятидесяти лет, он стал страдать сильной одышкой. К этому недугу присоединились еще и боли в пояснице, которые особенно давали себя знать при движении. Из-за этого Егор Егорович был вынужден прекратить загородные прогулки, что его очень огорчало и заметно влияло на настроение. В начале 1902 г. состояние здоровья Егора Егоровича стало внушать тревогу, так как появились стойкие боли в желудке.

Лето 1903 г. Егор Егорович провел на берегу Балтийского моря в Сопоте. Он купался, загорал, пил минеральные воды. Возвратившись домой окрепшим и отдохнувшим, он энергично принялся за работу. Но спустя всего лишь месяц возобновились боли в брюшной области, сопровождавшиеся общим лихорадочным состоянием.

27 сентября 1903 г. Вагнер выступил на заседании Варшавского общества естествоиспытателей с докладом на тему «О циклене из изоборнеола», в котором сообщил о последних экспериментальных работах, проводившихся в его лаборатории в Политехническом институте [1]. Всем присутствовавшим на заседании бросился в глаза болезненный вид докладчика. Егору Егоровичу трудно было скрыть недомогание, хотя он и старался казаться веселым и бодрым. Он не отказался даже от того, чтобы отправиться вместе с коллегами в ресторан, где по традиции заседание продолжалось далеко за полночь. Ни сам Егор Егорович, ни кто-либо другой не могли предположить, что в тот

день он в последний раз выступал на заседании Общества естествоиспытателей, что в последний раз там звучал его голос.

Несмотря на прогрессирующую болезнь, Вагнер оставался на посту декана, по-прежнему ежедневно бывал в лаборатории, обсуждал с учениками возникавшие в ходе исследований вопросы, но сам заниматься экспериментальной работой уже не мог. Чтение лекций также пришлось прекратить, что сильно его удручало.

Поздняя осень 1903 г. Егор Егорович чувствовал себя все хуже и хуже. По настоянию родных и друзей он обратился к врачам, хотя и совсем в них разуверился. Был созван консилиум виднейших профессоров. После тщательного обследования у больного обнаружили раковую опухоль. Было признано необходимым хирургическое вмешательство, чтобы хоть на несколько месяцев оттянуть почти неизбежную трагическую развязку.

12 ноября Егора Егоровича Вагнера оперировали. При вскрытии обнаружили раковую опухоль, развившуюся до столь крупных размеров, что удалить ее оказалось невозможным. Первое время после операции больной чувствовал себя сносно, но к середине следующего дня он стал заметно слабеть, силы его оставили.

14 ноября 1903 г. Егора Егоровича Вагнера не стало. Он скончался на руках родных, оставаясь почти до самой смерти в полном сознании.

Егор Егорович ушел из жизни в зените славы, в расцвете своего могучего таланта, полный творческих замыслов, оригинальных идей. Он расстался с жизнью, когда наконец-то осуществилась его заветная мечта — была создана великолепная, прекрасно оборудованная лаборатория, не лаборатория даже, а настоящий дворец науки. Была создана научная школа, его школа, способная на большие дела. Путь к дальнейшим открытиям расстилался перед ученым, но идти по этому пути ему уже не пришлось...

\* \* \*

Смерть Егора Егоровича Вагнера глубоко потрясла и взволновала научные круги России, воспринявшие весть о безвременной кончине крупнейшего отечественного ученого с великой болью. Непрерывным потоком шли в Варшаву телеграммы соболезнования со всех концов страны

от университетов, институтов, научных обществ. «Не находим слов,— читаем в телеграмме Русского физико-химического общества,— чтобы выразить чувство глубокой скорби по поводу кончины профессора Е. Е. Вагнера, бывшего одним из выдающихся деятелей в области химии и украшением Русского физико-химического общества» [2, стр. 1258].

Виднейшие ученые откликнулись на горе, постигшее «дружину» русских химиков. Прислали соболезнования профессор Д. И. Менделеев, Д. П. Коновалов, А. Е. Фаворский, В. Е. Тищенко, В. В. Марковников, Н. Д. Зелинский, П. И. Вальден, Л. А. Чугаев и многие другие. Учитель покойного А. М. Зайцев телеграфировал: «Печальное известие о кончине дорогого Егора Егоровича нас тяжело поразило; память о его неустанной научной деятельности и славных заслугах всегда с благодарностью сохранится в сердцах химиков» [2, стр. 1259].

Русская студенческая молодежь тяжело переживала смерть ученого. Так из столицы пришла следующая телеграмма: «Студенты-химики Петербургского университета глубоко опечалены незаменимой потерей, понесенной наукой в лице незабвенного Егора Егоровича Вагнера, в течение десятков лет своим примером воодушевлявшего молодежь лучшими бескорыстными стремлениями и любовью к знанию. Благодарные ученики дорогого учителя» [2, стр. 1258].

В последний путь провожали Вагнера сотни студентов обоих высших учебных заведений Варшавы — Университета и Политехнического института. За гробом следовали друзья, сотрудники и ученики покойного, варшавские профессора и преподаватели, делегации высших учебных заведений из многих городов России, специально прибывшие для участия в похоронной процессии, в том числе делегация Ново-Александрийского института сельского хозяйства и лесоводства. У открытой могилы со словом прощания выступили представители студенчества, профессуры, научной общественности.

Спустя десять дней после кончины Егора Егоровича, 24 ноября 1903 г., Совет Политехнического института, рассмотрев предложение химического отделения об увековечении памяти покойного ученого, постановил [3, стр. 8]:

1. Установить бюст Е. Е. Вагнера в библиотеке и вестибюле химического павильона.

2. Вписать фамилию его на потолке главной химической аудитории среди других умерших знаменитых химиков.

3. Прибить мраморную доску в вестибюле химического павильона с надписью о создании химических лабораторий профессором Е. Е. Вагнером.

4. Ходатайствовать об учреждении премии имени Е. Е. Вагнера за лучшие химические дипломные работы студентов, оканчивающих институт.

Вскоре министр финансов известил Варшавский политехнический институт, что разрешается «открыть между служащими в высших учебных заведениях империи подписку на сооружение бюста покойного Е. Е. Вагнера в библиотеке химического отделения и на образование фонда для премий его имени за лучшие химические дипломные работы» [3, стр. 18].

4 декабря 1903 г. в Петербургском университете состоялось заседание Отделения химии Русского физико-химического общества, на котором Б. Н. Меншуткин от имени отсутствовавшего по болезни Н. А. Меншуткина зачитал речь, посвященную памяти Е. Е. Вагнера. «Сегодня нам приходится,— говорилось в ней,— с чувством глубокого горя занести в летопись русской химии смерть Егора Егоровича Вагнера. Еще в прошлом мае, здесь, среди нас, он докладывал о своих работах. Казалось, он был полон сил... Все наши надежды, что Егору Егоровичу суждено еще долго украшать своими работами страницы нашего журнала, неожиданно рухнули... Как не всегда бывает даже с талантливыми химиками, Вагнер с первых же шагов на научном поприще зарекомендовал себя превосходными работами». Обрисовав в общих чертах творчество покойного ученого, оратор продолжал: «Вы припоминаете его массивную, но весьма подвижную фигуру и его живую образную речь. В ней звучала значительная твердость, и он не стеснялся называть дурным то, что казалось ему дурным. В наш во всех отношениях серый век Вагнер представлял выдающуюся личность, и его утрата крайне чувствительна» [4].

Заседание, посвященное памяти Е. Е. Вагнера, состоялось 6 марта 1904 г. в Варшавском университете. На нем были сделаны доклады о различных сторонах научного творчества ученого.

Ближайший сотрудник Егора Егоровича в последние

годы его жизни В. О. Брыкнер свой доклад «О строении камфена и соединений камфорной группы» закончил следующими словами:

«К глубокому сожалению, эти чудные работы были последними, которые лично исполнял наш незабвенный учитель. В тот момент, когда все сложилось самым счастливым образом для научных трудов Егора Егоровича, и когда следовало только в скором будущем ожидать окончательных результатов его многочисленных блестящих открытий и остроумных теорий, неумолимая судьба прервала нить его плодотворной жизни...

Как деревья каждую осень одаряют человечество своими плодами, так и Егор Егорович одарял науку, а с ней вместе и все человечество, плодами своего гения. И как не собрать всех плодов, даваемых деревом за всю его жизнь, в какую-нибудь одну корзину, так и нам здесь не перечесть в один вечер всего того, что гений Вагнера подарил науке» [5].

На заседании Отделения физики и химии Варшавского общества естествоиспытателей, состоявшемся 10 апреля 1904 г., было рассмотрено заявление 19 членов Отделения, в котором предлагалось «учредить премию имени Е. Е. Вагнера за лучшую химическую работу» [6]. Это предложение получило единогласное одобрение и на одном из следующих заседаний Отделения была избрана «комиссия фонда имени Е. Е. Вагнера» [7].

Егор Егорович Вагнер безвременно ушел из жизни. Но остались его блестящие работы, выдержавшие самое трудное испытание — испытание временем. И сейчас, спустя три четверти века после кончины Е. Е. Вагнера, учащая молодежь находит его имя на страницах учебников органической химии, знакомится с его прекрасным способом синтеза вторичных спиртов, с его знаменитым методом окисления непредельных органических соединений, который в литературе известен как метод «окисления по Вагнеру». И наконец, изучая химию терпенов, современное студенчество узнает, что раскрытию тайны строения многих из них наука обязана все тому же профессору Вагнеру.

Труды этого замечательного ученого занимают видное место в истории отечественной и мировой химии.

## Литература

---

### Глава первая

1. *Лавров В.* Егор Егорович Вагнер. Его жизнь и деятельность. Спб., 1904.
2. Центр. гос. архив ТАССР, ф. 977, оп. Ректор, д. 1663, л. 74.
3. *Аксаков С. Т.* Собр. соч., т. III. Спб., изд-во «Просвещение», 1909.
4. Центр. гос. архив ТАССР, ф. 977, оп. Ректор, д. 1700, л. 16.
5. Центр. гос. архив ТАССР, ф. 977, оп. Юрид. фак., д. 470, л. 15.
6. *Реформатский А.* Биография профессора Александра Зайцева.— ЖРФХО, 1911, т. 43, вып. 6, стр. 857—876.
7. *Никольский В. И.* Воспоминание о профессоре А. М. Зайцеве, как о лабораторном руководителе.— В сб.: Памяти Александра Михайловича Зайцева. Варшава, 1911, стр. 61—64.
8. Центр. гос. архив ТАССР, ф. 977, оп. Физ.-мат. фак., д. 668, лл. 74, 74 об., 75.
9. Центр. гос. архив ТАССР, ф. 977, оп. Физ.-мат. фак., д. 632, л. 5.
10. Там же, л. 6.
11. Там же, лл. 1 и 1 об.
12. Там же, л. 4.
13. Там же, лл. 7 и 7 об.
14. *Курилов В. В.* Памяти Александра Михайловича Зайцева.— В сб.: Памяти Александра Михайловича Зайцева. Варшава, 1911, стр. 3—17.
15. Прот. зас. Хим. о-ва 13 декабря 1873 г.— ЖРХО и ФО, 1874, т. 6, вып. 1, стр. 9.
16. *Вагнер Е., Зайцев А.* Новый синтез алкоholes (предварит. сообщение).— ЖРХО и ФО, 1874, т. 6, вып. 3, стр. 122.
17. *Вагнер Е., Зайцев А.* Синтез диэтилкарбинола, нового изомера амильного алкоholes.— ЖРХО и ФО, 1874, т. 6, вып. 9, стр. 290—308.
18. *Frankland E., Duppa B. F.* Ueber die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Jodäthyl und oxalsaurem Methyl.— Ann. Chem. Pharm., 1865, Bd 135, H. 1, S. 25—29.
19. *Frankland E., Duppa B. F.* Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf leucinsaures Aethyl.— Ann. Chem. Pharm., 1865, Bd 135, H. 1, S. 29—36.
20. *Канонников И., Зайцев А.* Новый синтез вторичного бутильного алкоholes.— ЖРХО и ФО, 1874, т. 6, вып. 9, стр. 308—312.
21. *Зайцев А. М.* К вопросу о превращении диэтилкарбинола в ме-

- тилпропилкарбинол: синтез и свойства диэтилуксусной и метилпропилуксусной кислот.— ЖРХО и ФО, 1878, т. 10, вып. 3, стр. 107—119.
22. *Есафов В. И.* Роль русских химиков в развитии методов синтеза с помощью цинкорганических соединений.— Труды Ин-та ист. ест. и техн., т. 6. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 318—337.
  23. *Зайцев А.* К вопросу о порядке присоединения и выделения элементов иодистого водорода в органических соединениях.— ЖРХО и ФО, 1875, т. 7, вып. 8, стр. 289—293.
  24. Научное наследство. Ест.-науч. серия, т. IV. Письма русских химиков к А. М. Бутлерову. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 118.
  25. *Вагнер Е., Зайцев А.* О бромистом амилене и амилловом гликоле из диэтилкарбинола.— ЖРХО и ФО, 1875, т. 7, вып. 8, стр. 293—302.
  26. *Вагнер Е., Зайцев А.* Превращение диэтилкарбинола в метилпропилкарбинол.— ЖРХО и ФО, 1875, т. 7, вып. 8, стр. 302—312.
  27. Центр. гос. архив ТАССР, ф. 977, оп. Физ.-мат. фак., д. 632, л. 8.
  28. Там же, лл. 9 и 9 об.
  29. ЛГИА, ф. 14, оп. 1, д. 7572, лл. 2 и 2 об.

#### Глава вторая

1. *Марковников В. В.* Московская речь о Бутлерове.— Труды Ин-та ист. ест. и техн., т. 12. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 139.
2. Научное наследство. Ест.-науч. серия, т. IV. Письма русских химиков к А. М. Бутлерову. М., Изд-во АН СССР, 1961.
3. ЛГИА, ф. 14, оп. 1, д. 7572, л. 3.
4. Прот. зас. Хим. о-ва 6 ноября 1875 г. (п. 8).— ЖРХО и ФО, 1875, т. 7, вып. 9, стр. 315.
5. *Rieth R., Beilstein F.* Ueber die Zersetzung der Aldehyde und Azetone durch Zinkäthyl.— Ann. Chem. Pharm., 1863, Bd 126, H. 2, S. 241—247.
6. *Реформатский С., Альбицкий А.* Ученая деятельность проф. А. М. Зайцева.— ЖРФХО, 1911, т. 43, вып. 6, стр. 876—932.
7. *Петров А. Д.* Петербургская школа А. М. Бутлерова.— Труды Ин-та ист. ест. и техн., т. 35. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 197—211.
8. *Меншуткин Н.* Воспоминание об Александре Михайловиче Бутлерове.— ЖРФХО, 1887, т. 19, вып. 1, стр. 3—12.
9. *Густавсон Г.* Александр Михайлович Бутлеров как представитель школы.— ЖРФХО, 1887, т. 19, вып. 1, стр. 58—68.
10. *Коновалов Д. П.* А. М. Бутлеров в своей лаборатории Петербургского университета (1878—1881).— В сб.: А. М. Бутлеров. 1828—1928. Л., Изд-во АН СССР, 1929, стр. 55—72.
11. *Чугаев Л. А.* Русское физико-химическое общество.— «Наука и ее работники», 1922, № 1, стр. 14—20.
12. *Лавров В.* Егор Егорович Вагнер. Его жизнь и деятельность. Спб., 1904.
13. ЛГИА, ф. 14, оп. 1, д. 7572, л. 7.
14. Центр. гос. архив ТАССР, оп. Физ.-мат. фак., д. 632, лл. 10 и 10 об.
15. ЛГИА, ф. 14, оп. 1, д. 7572, л. 10.

16. *Соловьев Ю. И.* Из неопубликованных писем А. Л. Потылицына.— Труды Ин-та ист. ест. и техн., т. 12. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 365—370.
17. Прот. зас. Отд. химии РФХО, 5 февраля 1881 г.— ЖРФХО, 1881, т. 13, вып. 3, стр. 175—176.
18. *Вагнер Е., Зайцев А.* Синтез диэтилкарбинола нового изомера амильного алкоголя.— ЖРХО и ФО, 1874, т. 6, вып. 9, стр. 290—308.
19. *Вагнер Е.* Действие цинкэтила на уксусный альдегид.— ЖРХО и ФО, 1876, т. 8, вып. 1, стр. 37—40.
20. *Вагнер Е.* Об отношении альдегидов к цинкорганическим соединениям (общий способ получения вторичных спиртов).— ЖРФХО, 1884, т. 16, вып. 4, стр. 283—353.
21. *Тищенко В.* О действии цинкорганических соединений на оксиметилен. Синтез первичных спиртов.— ЖРФХО, 1887, т. 19, вып. 6, стр. 483—486.
22. *Кувшинов И.* Об отношении цинкметила к валерялю.— ЖРФХО, 1887, т. 19, вып. 4, стр. 204—207.
23. *Соклов Е.* О действии цинкизоамила и цинкизобутила на уксусный альдегид.— ЖРФХО, 1887, т. 19, вып. 4, стр. 197—204.
24. *Зайцев А.* Заметка об образовании и о свойствах непредельных спиртов, описанных в предыдущих работах.— ЖРХО и ФО, 1877, т. 9, вып. 1, стр. 17—24.
25. Прот. зас. Отд. химии РФХО 5 марта 1887 г. (п. 4).— ЖРФХО, 1887, т. 19, вып. 3, стр. 178.
26. *Вагнер Е.* К реакции окисления непредельных углеродистых соединений. Варшава, 1888.
27. *Wagner G.* Synthese ungesättigter Alkohole.— Ber., 1894, Jg. 27, Bd. II, S. 2436—2439.
28. *Бевад И. И.* Вагнеровский синтез вторичных спиртов и об окислении кетонов.— Прот. зас. Отд. физ. и хим. Варш. общ. ест. ест. 6 марта 1904 г. № 3.— Прот. зас. и труды Варш. общ. ест. ест. физ. и хим. 1903—1904 гг. (годы XIV и XV). Варшава, 1906, стр. 36—44.

### Глава третья

1. *Селиванов Ф. Ф.* Алексей Лаврентьевич Потылицын.— ЖРФХО, 1908, т. 40, вып. 7, стр. 1149—1161.
2. ЛГИА, ф. 14, оп. 1, д. 7572, лл. 25 и 25 об.
3. Там же, л. 26.
4. Центр. гос. арх. ТАССР, ф. 974, оп. Ректор, д. 33206, лл. 19 об. и 20.
5. Там же, лл. 20 об. и 21.
6. *Лавров В.* Егор Егорович Вагнер. Его жизнь и деятельность. Спб., 1904.
7. Центр. гос. архив ТАССР, ф. 974, оп. Ректор, д. 33206, лл. 21 об. 22 об. и 23.
8. Прот. зас. Отд. химии РФХО 4 февраля 1882 г.— ЖРФХО, 1882, т. 14, вып. 3, стр. 113.
9. *Меншуткин Б. Н.* Жизнь и деятельность Николая Александровича Меншуткина. Спб., 1908.
10. *Старосельский П. И., Соловьев Ю. И.* Николай Александрович Меншуткин. М., «Наука», 1969, стр. 46.
11. ЛГИА, ф. 14, оп. 1, д. 8573, л. 1.



12. Там же, л. 2.
13. Там же, л. 6.
14. Научное наследство. Ест.-научн. серия, т. IV. Письма русских химиков к А. М. Бутлерову. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 139.
15. *Чугаев Л.* Памяти профессора Е. Е. Вагнера.— «Научное слово», 1904, кн. V, стр. 105.
16. Центр. гос. архив ТАССР, ф. 974, оп. Ректор, д. 33206, лл. 21 об. и 22.
17. *Вагнер Е.* Об окислении монокарбонильных кетонов. Статья первая. Отношение кетонов к хромовой смеси.— ЖРФХО, 1884, т. 16, вып. 8, стр. 645—679.
18. *Charles Gerhardt.* Traité de chimie organique, t. IV. Paris, 1856.
19. *H. Kolbe.* Ueber die secundären Alkohole.— Ann. Chem. Pharm., 1864, Bd 132, N. 1, S. 102—117.
20. *Ropoff A.* Ueber die Isomerie der Ketone.— Zeit. f. Chem., 1865 (2), Bd 1, S. 577—580.
21. *Быков Г. В.* Очерк жизни и деятельности Александра Никифоровича Попова.— Труды Ин-та ист. ест. и техн., т. 12. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 205.
22. *Бутлеров А. М.* Мнение о диссертации на степень кандидата студента камерального разряда Александра Попова.— Изв. и учен. зап. Казанского ун-та, 1865, вып. 4, стр. 374.
23. *Попов А.* Об окислении кетонов одноатомных. Казань, 1869.
24. *Kolbe H.* Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe. Braunschweig, 1869.
25. *Попов А. Н.* О законности окисления кетонов и о применении ее к определению строения алкоголей и кислот. Варшава, 1872.
26. *Вагнер Е.* Об отношении альдегидов к динкормическим соединениям (общий способ получения вторичных спиртов).— ЖРФХО, 1884, т. 16, вып. 4, стр. 283—353.
27. *Wagner G.* Zur Oxydation gemischter Monokarbonsylketone der aliphatischen Reihe.— J. prakt. Chem., 1891, N. F., Bd 44, S. 257—308.
28. *Вагнер Е.* Об окислении монокарбонильных кетонов. Статья первая. Отношение кетонов к хромовой смеси (окончание).— ЖРФХО, 1884, т. 16, вып. 9, стр. 695—732.
29. *Бутлеров А. М.* О химическом строении пинаколиина.— Соч., т. I. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 305—307.
30. Прот. зас. Отд. химии РФХО 5 марта 1887 г. (п. 3).— ЖРФХО, 1887, т. 19, вып. 3, стр. 177.
31. *Бевад И. И.* Вагнеровский синтез вторичных спиртов и об окислении кетонов.— Прот. зас. Отд. физ. и хим. Варш. общ. ест. 6 марта 1904 г. № 3.— Прот. засед. и труды Варш. общ. ест. Отд. физ. и хим. 1903—1904 гг. (годы XIV и XV). Варшава, 1906, стр. 36—44.

#### Глава четвертая

1. ЦГИА СССР, ф. 733, оп. 150, д. 6, лл. 58—59.
2. Там же, лл. 61 об., 62.
3. Там же, лл. 73, 73 об.
4. *Чугаев Л.* Памяти профессора Е. Е. Вагнера.— «Научное слово», 1904, кн. V, стр. 104—112.

5. *Лавров В.* Егор Егорович Вагнер. Его жизнь и деятельность. Спб., 1904.
6. Варш. унив. изв., 1887, VI, стр. 13.
7. Варш. унив. изв., 1893, VI, стр. 11.
8. ЖРФХО, 1904, т. 36, вып. 1, стр. 37.
9. Варш. унив. изв., 1887, VII, стр. 104.
10. Варш. унив. изв., 1888, VI, стр. 1.
11. Варш. унив. изв., 1888, VII, стр. 19.
12. Варш. унив. изв., 1888, IX, стр. 355.
13. ЛГИА, ф. 14, оп. 1, д. 8573, л. 7.
14. Варш. унив. изв., 1889, VII, стр. 398—399.
15. ЦГИА СССР, ф. 733, оп. 150, д. 418, лл. 1—3.
16. Варш. унив. изв., 1889, VI, стр. 16.
17. Варш. унив. изв., 1889, I, стр. 1.
18. Труды Варш. общ. естеств. Прот. общ. собр., 1891—1892 гг., стр. 2.
19. Дневник VIII съезда русск. естеств. и врачей, 1890, № 5, стр. 3.
20. Варш. унив. изв., 1891, VI, стр. 14.
21. *Красуский К. А.* Памяти проф. Е. Е. Вагнера.— ЖРФХО, 1903, т. 35, вып. 9, стр. 1252—1255.
22. *Вагнер Е.* Памяти Н. Н. Мариуцы.— ЖРФХО, 1897, т. 29, вып. 1, стр. 1—3.
23. Дневник X съезда русск. естеств. и врачей, 1898, № 6, стр. 187.
24. Там же, № 8, стр. 278.
25. Там же, № 10, вып. II, стр. 438.
26. Варш. унив. изв., 1894, III, стр. 30.
27. Варш. унив. изв., 1899, VII, стр. 3.
28. Варш. унив. изв., 1894, II, стр. 9.
29. Варш. унив. изв., 1894, VII, стр. 23.
30. Труды Варш. общ. ест. Прот. общ. собр., 1900, XI, стр. 5.
31. Варш. унив. изв., 1899, VI, стр. 27.
32. Там же, стр. 20.
33. *Козлов В. В.* Очерки истории химических обществ СССР. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 490.
34. Варш. унив. изв., 1901, I, стр. 7.
35. Сокращ. прот. засед. Совета Варш. ун-та за 1891 г.— Варш. унив. изв., 1892, II, стр. 42.
36. Сокращ. прот. засед. Совета Варш. ун-та за первое полугодие 1892 г. (окончание).— Варш. унив. изв., 1892, VII, стр. 35.

#### Глава пятая

1. *Чугаев Л.* Памяти профессора Е. Е. Вагнера.— «Научное слово», 1904, кн. V, стр. 104—112.
2. *Kekule A.* Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds.— Ann. Chem. Pharm., 1872, Bd 162, N. 2, 3, S. 309—320.
3. *Бутлеров А.* Полимеризация углеводов этиленного ряда. Статья 2-я. Об изодибугиле, одном из видоизменений октилена.— ЖРХО и ФО, 1877, т. 9, вып. 2, стр. 38—76.
4. *Necht O.* Ueber die Oxydationsprodukte des Hexylens aus Mannit.— Ber., 1878, Jg. 11, S. 1152—1154.
5. *Павлов Д.* О тетраметилэтилене и его производных и о химическом строении пинакона.— ЖРХО и ФО, 1878, т. 10, вып. 7, стр. 286—292.

6. *Эльтеков А. П.* Материалы по вопросу о молекулярных перемещениях между углеводородами ряда этилена и между предельными спиртами. Харьков, 1884.
7. *Berthelot M.* Sur l'oxydation des carbures d'hydrogène.— Ann. chim. phys. (4), 1870, t. XIX, p. 427—429.
8. *Zeidler O., F.* Ueber die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n}$ .— Ann., 1879, Bd 197, N. 2, S. 243—256.
9. *Бутлеров А.* Об окислении триметилкарбинола и третичных алкоholes вообще.— ЖРХО, 1871, т. 3, вып. 8, стр. 277—284.
10. *Алексеев П.* Обзор русской химической литературы за 1884 г.— ЖРФХО, 1885, т. 17, вып. 7, отд. 2, стр. 182—183.
11. *Вагнер Е.* К реакции окисления непредельных углеродистых соединений. Варшава, 1888.
12. *Berthelot M.* Nouvelle méthode pour la synthèse de l'acide oxalique et des acides homologues.— Ann. chim. phys. (4), 1868, t. XV, p. 343—353.
13. *Сорокин В.* К вопросу о строении некоторых непредельных соединений с повторяющейся двойной связью. Окисление диаллила и диаллилметилкарбоната. Казань, 1879.
14. *Арбузов А. Е.* Егор Егорович Вагнер (к 100-летию со дня рождения).— Труды Ин-та ист. ест., т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 46—61.
15. *Эльтеков А.* О некоторых окисях ряда  $C_nH_{2n}O$  и об отношении их к воде.— ЖРФХО, 1882, т. 14, вып. 9, стр. 355—396.
16. *Петров А. А., Бальян Х. В., Троценко А. Т.* Органическая химия. М., «Высшая школа», 1969.
17. *Кондаков И.* Материалы к разъяснению вопроса о последовательности реакции. II. Исследование продуктов действия хлора на триметилэтилен.— ЖРФХО, 1885, т. 17, вып. 6, стр. 290—303.
18. *Зайцев А.* К вопросу о порядке присоединения и выделения элементов водистого водорода в органических соединениях.— ЖРХО и ФО, 1875, т. 7, вып. 8, стр. 289—293.
19. *Эльтеков А.* О действии воды в присутствии окиси свинца на галоидные соединения углеводородов ряда этилена.— ЖРХО и ФО, 1878, т. 10, вып. 5, стр. 211—222.
20. *Красуский К. А.* Вагнеровский метод определения положения многократных связей в непредельных соединениях.— Прот. зас. Отд. физ. и хим. Варш. о-ва ест. 6 марта 1904 г. № 3. Прот. зас. и труды Варш. о-ва ест. Отд. физ. и хим., 1903—1904 гг. (годы XIV и XV), Варшава, 1906, стр. 44—53.
21. *Зайцевы М., А.* Синтез и свойства аллилдиметилкарбинола.— ЖРХО и ФО, 1876, т. 8, вып. 9, стр. 363—380.
22. *Широков А.* О бетадипропил- и бетадиэтилэтиленмолочной кислотах и об окислении марганцовокислым калием аллилдиметилкарбинола и диаллилкарбинола.— ЖРФХО, 1879, т. 11, вып. 9, стр. 405—412.
23. *Булацкий Н. П.* О приоритете Е. Е. Вагнера в установлении строения олеиновой кислоты.— Сб. хим. фак. Одесск. ун-та, 1954, т. 4, стр. 109—111.
24. *Varrentrapp F.* Ueber die Oelsäure.— Ann. Chem. Pharm., 1840, Bd 35, N. 2, S. 196—215.

25. *Limpach L.* Ueber die Oxydationsproducte der Stearolsäure.— Ann., 1878, Bd 190, H. 3, S. 294—304.
26. *Baruch J.* Ueber die Constitution der Stearolsäure.— Ber., 1894, Jg. 27, Bd I, S. 172—176.
27. *Harries C., Thieme C.* Ueber die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen. Ueber die Isomerie der Oel- und Elaidinsäure.— Ann., 1905, Bd 343, H. 2, 3, S. 354—360.
28. *Уинни У. П.* О значении работ русских химиков для мировой химии. Л., Науч. хим.-техн. изд-во, 1924.
29. *Wagner G.* Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen.— Ber., 1888, Jg. 21, S. 3347—3355.
30. *Wagner G.* Ueber die Oxydation der Olefine und der Alkohole der Allylalkoholreihe.— Ber., 1888, Jg. 21, S. 1230—1240.
31. *Идзьковская М., Вагнер Е.* К реакции окисления алициклических соединений. Окисление ацетилтриметилен.— ЖРФХО, 1898, т. 30, вып. 3, стр. 259—269.
32. *Лавров В.* Егор Егорович Вагнер. Его жизнь и деятельность. Спб., 1904.
33. *Воллосович.* Об окислении коричневого спирта.— ЖРФХО, 1892, т. 24, вып. 4, стр. 249.
34. *Вагнер Е., Бушмакина С.* Об окислении сафрولا и изосафрولا марганцовокалиевой солью. Прот. зас. Отд. физ. и хим. № 2, 18 мая 1891 г.— Прот. зас. и труды Варш. общ. естеств. Отдел. физ. и химии, 1891—1892, стр. 40.
35. *Wagner G.* Zur Oxydation aromatischer Verbindungen mit der Seitenkette  $C_3H_5$ .— Ber., 1891, Jg. 24, S. 3488—3491.
36. *Вагнер Е.* Об окислении этиленовых углеводородов и спиртов (предварит. сообщ.).— ЖРФХО, 1888, т. 20, вып. 1, стр. 72—77.
37. *Wagner G.* Zur Frage über die Betheiligung des Wassers an der Oxydation ungesättigter Verbindungen.— Ber., 1888, Jg. 21, S. 3356—3360.
38. *Wagner G.* Ueber die Oxydation der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$ . Ber., 1888, Jg. 21, S. 3343—3346.
39. *Вагнер Е.* К истории реакции окисления непредельных соединений.— ЖРФХО, 1895, т. 27, вып. 4, стр. 219—236.
40. Курс органической химии по лекциям профессора Вагнера. Варшава, 1900—1901.

#### Глава шестая

1. *Марковников В. В.* Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1955.
2. *Oppenheim A.* Verwandlung des Terpentinöls in Cymol.— Ber., 1872, Jg. 5, S. 94—100.
3. *Kekule A.* Neue Umwandlung des Terpentinöls in Cymol.— Ber., 1873, Jg. 6, S. 437—439.
4. *Арбузов А. Е.* Краткий очерк развития органической химии в России. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1948.
5. *Вагнер Е.* Об окислении этиленовых углеводородов и спиртов (предварительное сообщение).— ЖРФХО, 1888, т. 20, вып. 1, стр. 72—77.
6. *Wagner G.* Ueber Camphenglycol und den vieratomigen Alkohol aus Limonen.— Ber., 1890, Jg. 23, S. 2307—2318.

7. Вагнер Е. К строению терпенов и им родственных соединений. Статья вторая.— ЖРФХО, 1896, т. 28, вып. 1, стр. 56—108.
8. Вагнер Е. К строению терпенов и им родственных соединений. Статья первая.— ЖРФХО, 1894, т. 26, вып. 7, стр. 327—362.
9. Вагнер Е. К строению терпенов и им родственных соединений.— Варш. унив. изв., 1894, вып. VII, стр. 1—24; вып. VIII, стр. 25—47.
10. Wagner G. Zur Oxydation cyclischer Verbindungen.— Ber., 1894, Jg. 27, S. 1636—1654, 2270—2276.
11. Wallach O., Otto A. Zur Kenntniss der Terpene. Ueber eine mit Campher isomere Verbindung. Dreizehnte Abhandlung.— Ann. Chem., 1889, Bd 253, H. 3, S. 249—267.
12. Wallach O. Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele (Sechszwanzigste Abhandlung).— Ann. Chem., 1893, Bd 277, H. 1—2, S. 105—154.
13. Wallach O. Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele. Fünfzehnte Abhandlung.— Ann. Chem., 1890, Bd 259, H. 2—3, S. 309—331.
14. Славинский К. О пинолгликолах.— ЖРФХО, 1898, т. 30, вып. 2, стр. 195—214.
15. Schryver S. B. Researches on the oxidation products of turpentine oil.— J. Chem., Soc., 1893, v. 63/64, p. 1327—1345.
16. Славинский К. О пиноле. (Статья Е. Вагнера) — ЖРФХО, 1896, т. 28, вып. 6, стр. 565—568.
17. Sobrero A. Ueber eine neue Verbindung des Terpeninöls.— Ann. Chem., 1851, Bd 80, H. 1, S. 106—108.
18. Wagner G. Ueber die Oxydation der Olefine und der Alkohole der Allylalkoholreihe.— Ber., 1888, Jg. 21, S. 1230—1240.
19. Гинзберг А. О собрероле ( $\Delta^6$ -ментен-2,8-диоле).— ЖРФХО, 1896, т. 28, вып. 6, стр. 569—572.
20. Baeyer A. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe (Fünfte vorläufige Mittheilung).— Ber., 1894, Jg. 27, S. 436—454.
21. Wallach O. Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele. Dreissigste Abhandlung.— Ann. Chem., 1894, Bd 281, H. 1, S. 127—147. Einunddreissigste Abhandlung.— Ibid., S. 147—166.
22. Wallach O. Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele. Vierundzwanzigste Abhandlung.— Ann. Chem., 1893, Bd 275, H. 2—3, S. 145—183.
23. Гинзберг А. К дегидратации ментан(1, 2, 8) триола(триокси-гексагидроцимола).— ЖРФХО, 1896, т. 28, вып. 2, стр. 122—132.
24. Baeyer A. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe (Dritte vorläufige Mittheilung).— Ber., 1893, Jg. 26, S. 2558—2565.
25. Wallach O. Ueber Terpene und Campher.— Ber., 1891, Jg. 24, S. 1525—1579.
26. Goldschmidt H., Kisser E. Untersuchungen über das Carvol.— Ber., 1887, Jg. 20, S. 486—492.
27. Best O. Oxyterpenylsäure, ein Oxydationsproduct des Carvols.— Ber., 1894, Jg. 27, S. 1218—1225.
28. Tiemann F., Semmler F. W. Ueber den Abbau des Dihydrocarveols und Limonens.— Ber., 1895, Jg. 28, S. 2141—2150.
29. Goldschmidt H., Zürrer R. Ueber das Carvoxim.— Ber., 1885, Jg. 18, S. 1729—1733.
30. Годлевский И. К вопросу о продуктах окисления лимонена (карвена).— ЖРФХО, 1899, т. 28, вып. 2, стр. 140—143.

31. *Годлевский И.* К строению лимонена.— ЖРФХО, 1899, т. 31, вып. 2, стр. 211—213.
32. *Гинзберг А.* Терпены и их производные.— ЖРФХО, 1898, т. 30, отд. II, вып. 3, стр. 53—92; вып. 4, стр. 93—108.
33. *Baeyer A.* Ueber die Constitution des Benzols.— Ann. Chem., 1888, Bd 245, H. 1—2, S. 103—190.
34. *Tilden W. A.* Kohlenwasserstoffe, erhalten von Pinus sylvestris und Bemerkungen über die Constitution der Terpene.— Ber., 1878, Jg. 11, S. 151—152 (Ref.).
35. *Флавицкий Ф. М.* Взгляд на строение терпенов.— ЖРФХО, 1878, т. 10, вып. 7, стр. 311—317.
36. *Armstrong H. E.* Ueber Terpentин- und Campherformeln.— Ber., 1878, Jg. 11, S. 1689 (Ref.).
37. *Канонников И. И.* О соотношениях между составом и светопреломляющей способностью химических соединений. Казань, 1883.
38. *Bredt J.* Ueber die Constitution des Camphers und einiger seiner Derivate.— Ber., 1893, Jg. 26, S. 3047—3057.
39. *Гинзберг А. С.* О продуктах перехода пинена в ряд моноциклических соединений и о реакции Соберо. Маг. дис. Спб., 1897.
40. *Бутлеров А. М.* Об изодибутиле, одном из видоизменений октилена.— Соч., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 321—349. Окисление изодибутилена марганцовокалиевой солью. Там же, стр. 405—411.
41. *Вагнер Е. Е.* К реакции окисления непредельных углеродистых соединений. Варшава, 1888.
42. *Wagner G.* Zur Constitution des Pinens.— Ber., 1891, Jg. 24, S. 2187—2190.
43. *Флавицкий Ф.* О некоторых свойствах терпенов и их взаимных отношениях. Казань, 1880.
44. *Tiemann F., Semmler F. W.* Ueber Pinen.— Ber., 1895, Jg. 28, S. 1344—1353.
45. *Tiemann F.* Ueber Campher.— Ber., 1895, Jg. 28, S. 1079—1093.
46. *Tiemann F., Schmidt R.* Ueber die Umwandlung von d- und l-Linalool und Geraniol in Terpinhydrat.— Ber., 1895, Jg. 28, S. 2137—2140.
47. *Гинзберг А., Вагнер Е.* Строение пинена.— ЖРФХО, 1896, т. 28, вып. 5, стр. 494—501.
48. *Baeyer A.* Ortsbestimmungen in der Terpenreihe (Neunte vorläufige Mittheilung).— Ber., 1895, Jg. 28, S. 639—652.
49. *Baeyer A.* Ortsbestimmungen in der Terpenreihe (Fünfzehnte vorläufige Mittheilung).— Ber., 1896, Jg. 29, S. 326—329.
50. *Tiemann F.* Zur Terpen- und Campherfrage.— Ber., 1896, Jg. 29, S. 119—131; *Tiemann F., Semmler F. W.* Ueber Pinonsäure.— Ber., 1896, Jg. 29, S. 529—544.
51. *Ерчиковский Г., Вагнер Е.* Кислые продукты окисления пинена.— ЖРФХО, 1896, т. 28, вып. 5, стр. 484—494.
52. *Wheeler C. G.* Ueber die Einwirkung von wässriger unterchlorigen Säure auf Terpentинöl und Campher.— Zeit. f. Chem., 1868, Jg. 11 (N. F. Bd 4), S. 170—171.
53. *Гинзберг А., Вагнер Е.* О продуктах действия хлорноватистой кислоты на пинен.— ЖРФХО, 1898, т. 30, вып. 6, стр. 675—680.
54. *Гинзберг А.* О хлоргидрине из пивола.— ЖРФХО, 1898, т. 30, вып. 6, стр. 681—685.

55. *Славинский К. С., Вагнер Е. Е.* Продукты действия хлорноватистой кислоты на пинен.—ЖРФХО, 1898, т. 30, вып. 8, стр. 877—879. (Сообщ. на засед. РФХО 3 дек. 1898 г.).
56. *Wagner G., Slawinski K.* Zur Constitution des Pinens.—Ber., 1899, Jg. 32, S. 2064—2083.
57. *Baeyer A.* Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. (Siebente vorläufige Mittheilung).—Ber., 1894, Jg. 27, S. 1915—1923.
58. *Baeyer A.* Ortsbestimmungen in der Terpenreihe (Zwanzigste vorläufige Mittheilung).—A. Baeyer und W. Ipatiew. Ueber die Caronsäure.—Ber., 1896, Jg. 29, S. 2796—2802.
59. *Baeyer A.* Ueber Terpentинöl.—Chem. Zeit., 1894, N 103, S. 2041—2042 (Ref.).
60. *Чугаев Л. А.* Исследования в области терпенов и камфоры.—Избр. труды, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 17—255.
61. *Bredt J.* Ueber die Constitution der Camphoronsäure.—Ann. Chem., 1884, Bd 226, H. 3, S. 249—261.
62. *Wallach O.* Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oels. Dritte Abhandlung.—Ann. Chem., 1885, Bd 230, H. 2, S. 225—272
63. *Perkin W. H., Thorpe J. F.* Synthesis of i-camphoronic acid.—J. Chem. Soc., 1897, v. 71, p. 1169—1194.
64. *Маевский И., Вагнер Е.* О камфениловой кислоте и ее производных.—ЖРФХО, 1897, т. 29, вып. 2, стр. 124—132.
65. *Balbiano L.* Ueber die Oxydationsproducte der Camphensäure.—Ber. 1895, Jg. 28, S. 1506—1508.
66. *Balbiano L.* Ueber die Constitution der Camphersäure.—Ber., 1897, Jg. 30, S. 1901—1909.
67. *Bredt J.* Untersuchungen über die Constitution des Kamphers und seiner Derivate (Dritte Abhandlung).—Ann. Chem., 1896, Bd 292, H. 1—2, S. 55—132.
68. *Ерчиковский Г.* Об окислении  $\alpha$ -пиноновой кислоты в пиноилмуравьиную кислоту (сообщено 11 апреля 1898 г.).—Труды Варш. о-ва ест. Отд. физ. и хим., 1898, прот. № 3, стр. 1—9 (Приписка Е. Вагнера, стр. 4—9).
69. *Вагнер Е. Е.* О строении камфена (сообщение).—ЖРФХО, 1899, т. 31, вып. 7, стр. 680—684.
70. Chem. Zeit., 1897, Jg. 21, N 79, S. 799. (Сообщение о докладе Е. Е. Вагнера на 69-м съезде нем. естествоисп. и врач. в Брауншвейге).
71. *Tietmann F.* Ueber die Constitution der Isocamphoronsäure.—Ber., 1896, Jg. 29, S. 2612—2615. A. Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe (Neunzehnte vorläufige Mittheilung).—Ber., 1896, Jg. 29, S. 2775—2796.
72. *Wagner G., Brickner W.* Ueber die Beziehung der Pinenhaloidhydrate zu den Haloidanhydriden des Borneols.—Ber., 1899, Jg. 32, S. 2302—2325.
73. *Jünger E., Klages A.* Ueber Halogenderivate des Camphens und Hydrocamphens.—Ber., 1896, Jg. 29, S. 544—547. A. Reychler. Ueber Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat.—Ber., 1896, Jg. 29, S. 697—699.
74. *Маевский И. Л.* Об отношении камфена к некоторым окислителям (сообщение).—ЖРФХО, 1899, т. 31, вып. 7, стр. 678—679.
75. *Wagner G., Moycho St., Zienkowski F.* Zur Kenntniss des Camphens.—Ber., 1904, Jg. 37, S. 1032—1037.

76. *Wagner G., Brykner W.* Bornylen, ein neues Terpen.— *Ber.*, 1900, Jg. 33, S. 2121—2125.
77. *Чугаев Л. А.* О камфене из борнеола (сообщение).— *ЖРФХО*, 1900, т. 32, вып. 5, стр. 360—362.
78. *Чугаев Л. А.* Новый способ получения неопределенных углеводородов (сообщение).— *ЖРФХО*, 1899, т. 31, вып. 9, стр. 959—961.
79. *Чугаев Л. А.* Избранные труды, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955.
80. *Чугаев Л. А.* О борнилене (сообщение).— *ЖРФХО*, 1900, т. 32, вып. 8, стр. 653—654.
81. *Вагнер Е. Е., Брыкнер В. О.* О борнилене (сообщение).— *ЖРФХО*, 1903, т. 35, вып. 5, стр. 534—537.
82. *Вагнер Е. Е., Брыкнер В. О.* О превращении изоборнеола в борнеол и о терпене из изоборнеола (сообщение).— *ЖРФХО*, 1903, т. 35, вып. 5, стр. 537—538.
83. *Пигулевский Г. В.* Химия терпенов. Л., Изд-во ЛГУ, 1949.
84. *Реутов О. А.* Теоретические основы органической химии. М., Изд-во МГУ, 1964.
85. *Неницеску К. Д.* Органическая химия, т. II. М., ИЛ, 1963.
86. *Ingold C. K.* Old and new ideas on saturated rearrangements.— *J. Chem. Soc.*, 1953, N 9, p. 2845—2852.
87. *Вагнер Е. Е., Лемшевский А. А.* О камфенилоне (сообщение).— *ЖРФХО*, 1903, т. 35, вып. 5, стр. 538—540.
88. *Вагнер Е. Е., Славинский К. С.* О хлоргидрине камфена (сообщение).— *ЖРФХО*, 1903, т. 35, вып. 5, стр. 536 (примеч.). *К. С. Славинский.* О продуктах действия хлорноватистой кислоты на камфен.— Труды Варш. о-ва ест., Отд. физ. и хим., 1904, прот. № 1, стр. 4—8.
89. *Годлевский И., Вагнер Е.* О терпене из твердого бромистого пинена (предварит. сообщение).— *ЖРФХО*, 1897, т. 29, вып. 2, стр. 121—124.
90. *Годлевский И. О.* О циклене и продуктах присоединения брома к пинену и камфену. Маг. дис. Варшава, 1903.
91. *Чугаев Л.* Русское физико-химическое общество.— Наука и ее работники, 1922, № 1, стр. 14—20.

#### Глава седьмая

1. Гос. архив в Варшаве.
2. Там же.
3. Отчет Варш. политехн. ин-та за 1898/99 учебный год.— Изв. Варш. политехн. ин-та, 1900, вып. 1, стр. 2.
4. Извлечения из протоколов засед. Совета Варш. политехн. ин-та за 1898/99 учебный год.— Изв. Варш. политехн. ин-та, 1903, вып. 1, стр. 2.
5. Там же, стр. 3.
6. Гос. архив в Варшаве.
7. Там же.
8. Там же.
9. *ЖРФХО*, 1904, т. 36, вып. I, стр. 35.
10. *Лавров В.* Егор Егорович Вагнер. Его жизнь и деятельность. Спб., 1904.



11. Извлечение из протоколов засед. Совета Варш. политехн. ин-та за 1898/99 учебный год.— Изв. Варш. политехн. ин-та, 1903, вып. 1, стр. 4.
12. Гос. архив в Варшаве.
13. Там же.
14. Там же.
15. Там же.
16. Извлечение из протоколов засед. Совета Варш. политехн. ин-та за 1901/02 учебный год.— Изв. Варш. политехн. ин-та, 1907, вып. 1, стр. 18.
17. Там же, стр. 15—16.
18. Там же, стр. 25.
19. Там же, стр. 5.
20. ЖРФХО, 1903, т. 35, вып. 5, стр. 528—540.

#### Э п и л о г

1. Прот. зас. Отд. физ. и хим. Варш. общ. естеств. № 4 27 сентября 1903 г. Прот. зас. и труды Варш. общ. естеств. Отд. физ. и хим. 1903—1904 гг. (годы XIV и XV). Варшава, 1906, стр. 24.
2. Вагнер Е. Е. (некролог).— ЖРФХО, 1903, т. 35, вып. 9, стр. 1255—1261.
3. Извлечение из протоколов засед. Совета Варш. политехн. ин-та за 1903/04 учебный год.— Изв. Варш. политехн. ин-та, 1907, вып. 1.
4. Меншуткин Н. А. Речь, посвященная памяти Е. Е. Вагнера.— ЖРФХО, 1903, т. 35, вып. 9, стр. 1250—1252.
5. Прот. зас. Отд. физ. и хим. Варш. общ. ест. № 3 6 марта 1904 г. Прот. зас. и труды Варш. общ. ест. Отд. физ. хим. 1903—1904 гг. (годы XIV и XV). Варшава, 1906, стр. 80.
6. Прот. зас. Отд. физ. и хим. Варш. общ. ест. № 4 10 апреля 1904 г. Прот. зас. и труды Варш. общ. ест. Отд. физ. и хим. 1903—1904 гг. (годы XIV и XV). Варшава, 1906, стр. 91.
7. Прот. зас. Отд. физ. и хим. Варш. общ. ест. № 6 30 октября 1904 г. Прот. зас. и труды Варш. общ. ест. Отд. физ. и хим. 1903—1904 гг. (годы XIV и XV). Варшава, 1906, стр. 109.

## Именной указатель

---

- Аксаков С. Т. 11  
Алексеев П. П. 113  
Апухтин А. Л. 57, 62, 67, 84, 86, 87  
Арбузов А. Е. 114, 116, 132, 138, 142  
Армстронг Г. Э. 134, 140, 157, 158  
Архангельский А. 101, 155  
Афанасьева А. А. 104  
Байер А. 134, 140, 147—152, 156, 157, 166, 168—170, 173, 175, 186, 201  
Балакирев М. А. 5  
Бальбиано Л. 181, 182  
Барух И. 130  
Бархатова В. А. 18, 39, 40  
Бахман 7, 8, 9  
Бевад И. И. 52, 83  
Бейльштейн Ф. Ф. 30, 40—44  
Бертло М. 109, 113, 140  
Берцелиус И. Я. 90  
Бест О. 152, 155  
Бородин А. П. 5  
Бредт Ю. 158, 159, 176—178, 180, 181, 184, 185, 190, 191, 194  
Брыкнер В. О. 101, 186, 189, 194, 196, 212, 217  
Бутлеров А. М. 5, 12, 14, 17, 19, 20, 25, 27—35, 42, 50, 53, 66, 70, 71, 80, 104, 109—113, 116, 140, 160  
Бушмакина С. 98, 135  
Вагнер А. 7  
Вагнер Е. А. 7, 8  
Вагнер Е. Е. (мл.) 211  
Валлах О. 140—144, 146, 148—150, 152, 158—163, 165, 168, 176, 177, 199, 201  
Вальден П. И. 208, 216  
Вант-Гофф Я. Г. 66  
Варрентрап Ф. 128, 129  
Васильковский 91  
Вилер 170  
Волосович 134  
Вреден Ф. Р. 140  
Гарриес С. 130  
Гехт О. 109  
Гильдебранд 91  
Гинзберг А. С. 52, 100, 147, 149, 156, 158, 165, 170  
Глинский Г. Н. 15  
Годлевский И. О. 101, 155  
Голдшмидт Г. 140, 150, 152  
Горвиц Л. 102  
Гурко И. В. 90  
Густавсон Г. Г. 32, 33  
Делянов И. Д. 90  
Достоевский Ф. М. 5  
Дубиневич 91  
Душа В. 21  
Дюма Ж. Б. 140  
Ерчиковский Г. О. 101, 168, 169  
Есафов В. И. 24  
Жерар Ш. 68, 69  
Жураковский 91  
Зайцев А. М. 12—17, 19—31, 40, 50, 53, 64, 66, 86, 104, 119, 121, 125, 126, 216  
Зайцев М. М. 125, 126  
Зелинский Н. Д. 100, 215  
Земмлер Ф. 166, 168, 170  
Зенковский Ф. 194  
Зилов П. А. 84  
Зинин Н. Н. 12

- Идзьковская М. 98, 133  
 Ингольд К. К. 198  
 Ипатьев В. Н. 100, 175
- Каблуков И. А.** 100  
**Канонников И. И.** 24, 140, 141, 157, 158, 176, 177  
**Кекуле А.** 108, 109, 134, 136, 141, 157, 158  
**Кирпичев В. Л.** 103  
**Клагес А.** 187  
**Кольбе Г.** 69, 70, 71, 72, 93  
**Кондаков И. Л.** 119  
**Коновалов Д. П.** 34, 92, 215  
**Крамской И. Н.** 39  
**Красуский К. А.** 122, 127, 138  
**Кувшинов И.** 48, 51, 59, 61  
**Курилов В. В.** 19
- Лавровский** 85  
**Лавуазье А.** 57  
**Лагорио А. Е.** 84, 202  
**Лемишевский А. А.** 212  
**Лимпах Л.** 128, 129  
**Львова А. М.** 8  
**Любавин Н. Н.** 31
- Маевский И. Л.** 184, 190, 191  
**Мариуца Н. Н.** 163, 168  
**Марковников В. В.** 24, 48, 111, 141, 215  
**Меервейн Г.** 198  
**Менделеев Д. И.** 5, 39, 215  
**Меншуткин Н. А.** 31, 32, 35, 37, 44, 53, 54, 61, 62, 63, 64, 92, 216  
**Милобендзкий Ф. И.** 102  
**Михайленко Я. И.** 100  
**Мойхо С.** 194
- Наметкин С. С.** 198  
**Никольский В. И.** 13
- Оппенгейм А.** 141, 157, 158  
**Оствальд В.** 209
- Павлов Д. П.** 109  
**Перкин В. Г. (мл)** 177  
**Попов А. Н.** 61, 70—74, 80, 84—86  
**Потылицын А. Л.** 37, 38, 53—55, 62, 84, 85, 86
- рейхлер А.** 187
- Ремезов П.** 51  
**Реформатский А. Н.** 13  
**Римский-Корсаков Н. А.** 5  
**Рит Р.** 30, 40—44
- Селиванов Ф. Ф.** 90  
**Сент-Клер-Девиль А. Э.** 140  
**Славинский К. С.** 101, 144, 146, 170, 172, 198, 204  
**Собреро А.** 142, 146, 165  
**Соколов Е.** 49, 50  
**Сонин Н. Я.** 84  
**Сорокин В. И.** 109, 113
- Теплиц А.** 51, 91  
**Тильден У. А.** 140, 157, 158  
**Тиман Ф.** 140, 166—168, 170, 180, 186, 199, 201  
**Тиме С.** 130  
**Тищенко В. Е.** 46, 215  
**Толлочко С.** 101  
**Толстой Л. Н.** 5  
**Торпе Дж.** 177  
**Траубе М.** 136, 137  
**Тургенев И. С.** 5
- Уинни У. П.** 5, 130  
**Ульянин В. Н.** 84
- Фаворский А. Е.** 215  
**Фиттиг Р.** 34  
**Фишер Э.** 205  
**Флавицкий Ф. М.** 98, 100, 101, 140, 141, 157, 158, 161  
**Флоринский В. М.** 66  
**Франкланд Э.** 21
- Харичков К. В.** 100
- Цейдлеры О. и Ф.** 109, 112—114, 117, 118
- Чайковский П. И.** 5  
**Чугаев Л. А.** 66, 87, 89, 108, 176, 195, 196, 199, 215
- Широков А.** 125, 126  
**Шипкин И. И.** 39  
**Шривер С. Б.** 144
- Эльтеков А. П.** 109, 110, 112, 113, 117, 122, 127, 136
- Юнгер Е.** 187
- Ярошенко Н. А.** 39

## Оглавление

---

От авторов . . . . .	5
Глава первая	
Начало жизненного пути . . . . .	7
Глава вторая	
В Петербургском университете . . . . .	28
Глава третья	
Научная зрелость . . . . .	53
Глава четвертая	
Профессор Варшавского университета . . . . .	84
Глава пятая	
«Окисление по Вагнеру» . . . . .	108
Глава шестая	
«Терпеновый узел» . . . . .	140
Глава седьмая	
Осуществление мечты . . . . .	201
Эпилог . . . . .	213
Литература . . . . .	218
Именной указатель . . . . .	230

Павел Исаакович Старосельский, Евгения Павловна Никулина

**Егор Егорович Вагнер**

1849—1903

*Утверждено к печати редколлегией научно-биографической серии  
Академии наук СССР*

Редактор *В. М. Тарасенко*. Редактор издательства *Н. Б. Прокофьева*

Художественный редактор *И. П. Капралова*

Технические редакторы *В. Н. Волкова, Ф. М. Хенох*

Корректоры *М. М. Баранова, К. В. Кастрова*

Сдано в набор 14/IX 1976 г. Подписано к печати 22/II 1977 г.

Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Бумага типографская № 2. Усл. печ. л. 12,18.

Уч.-изд. л. 12,2. Тираж 11000. Т-03342. Тип. зак. 1268. Цена 78 коп.

Издательство «Наука» 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99,  
Шубинский пер., 10

**Е. Е. Вагнер**

*П. И. Старосельский, Е. П. Никулина*



*П. И. Старосельский,  
Е. П. Никулина*

**Егор Егорович  
ВАГНЕР**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»



ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ КНИГА:

---

Гречкин Н. П., Кузнецов В. И.  
Александр Ерминингельдович АРБУЗОВ

16 л. 1 р.

В 1977 году исполняется сто лет со дня рождения выдающегося химика, Героя Социалистического Труда, академика А. Е. Арбузова (1877—1968). В книге наряду с биографическими сведениями дан анализ трудов ученого, особенно в области исследования фосфора и его соединений, рассмотрены работы по истории химии, освещена его педагогическая, научно-организационная, государственная и общественная деятельность. Книга рассчитана на широкий круг читателей, интересующихся историей отечественной науки.

Для получения книги почтой заказы просим направлять по адресу:

117464 МОСКВА, В-464, Мичуринский проспект, 12, магазин «Книга — почтой» Центральной конторы «Академкнига»;  
197110 ЛЕНИНГРАД, П-110, Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга — почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига» или в ближайшие магазины «Академкнига».

Цена 78 коп.