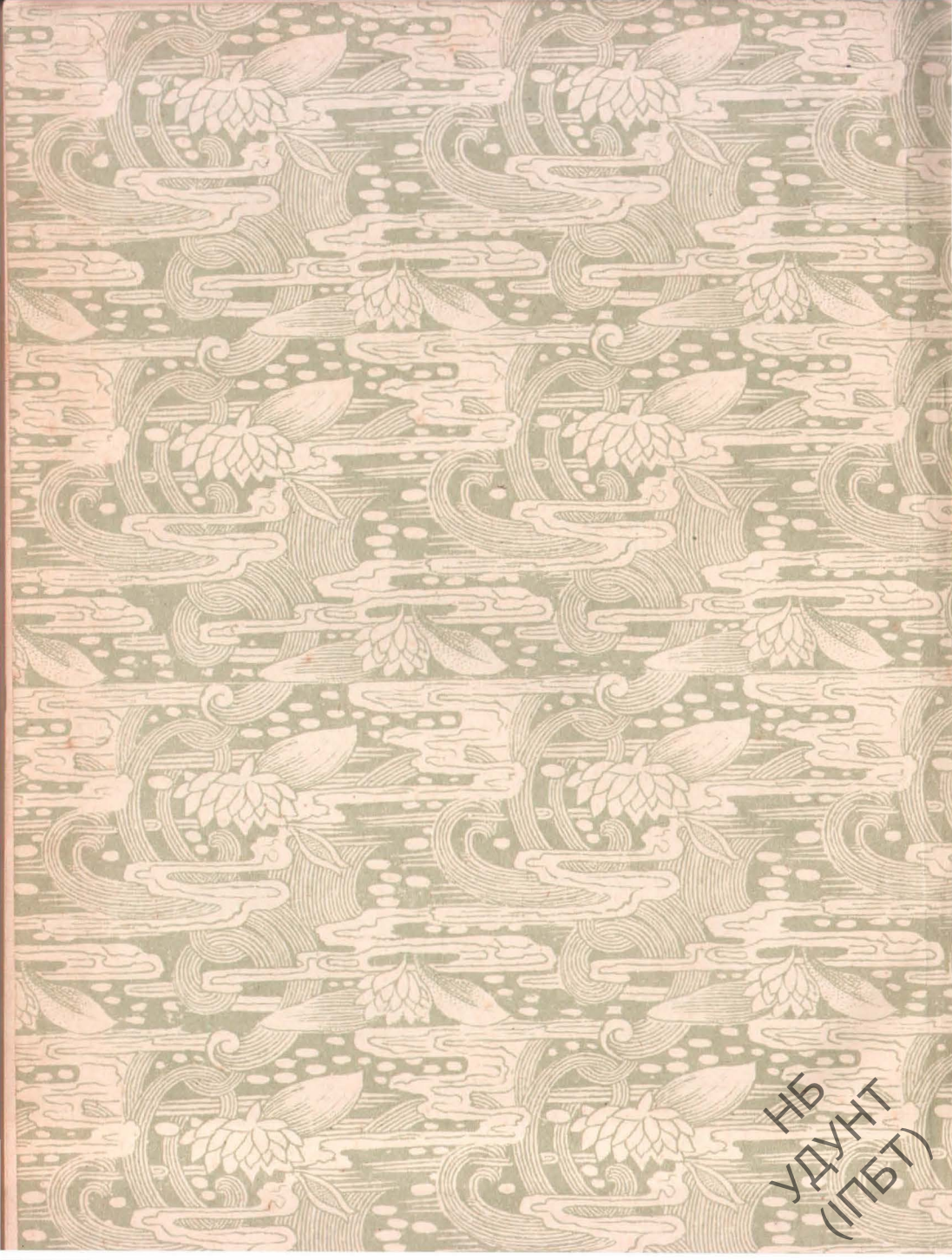


541-2
x85

J. H. van't Hoff.

Расположеніе атомовъ
въ пространствѣ.

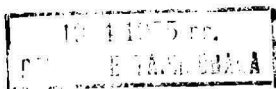
НБ
УДУНТ
(ШБТ)



НБ
УДУНТ
(17БТ)

J. H. van't Hoff

541.2
x 85



РАСПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВЪ ВЪ ПРОСТРАНСТВѢ

Добр. 48

Авторизованный переводъ съ III-го переработаннаго нѣмецкаго изданія.

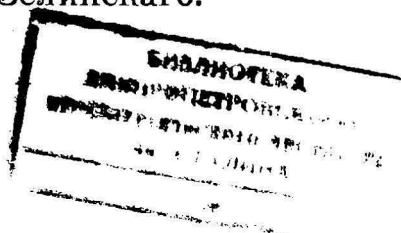
Бориса Беркенгейма.

ПОДЪ РЕДАКЦІЕЙ

ПРОФЕССОРА МОСКОВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

Н. Д. Зелинскаго.

ш. 31654



МОСКВА.

Т—во „Печатня С. Н. Яковлева“. Петровка. Салтыковскій пер., д. Т—ва, № 9.

1911.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)



J. M. von Hoff.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Предисловіе къ первому изданію.

Еще немного времени прошло съ тѣхъ поръ, когда со стороны представителей наиболѣе передовыхъ возрѣній въ области теоретической химіи открыто высказывался протестъ противъ мысли, что когда-нибудь для объясненія свойствъ химическаго соединенія будутъ привлечены представленія о пространственномъ расположеніи атомовъ въ молекулѣ. Этотъ протестъ вызывался постояннымъ и упорнымъ непониманіемъ идей, составляющихъ сущность, такъ называемой, структурной химіи и основывался на состояніи эмпирическаго научнаго матеріала въ то время. Кромѣ того всеобщій интересъ изслѣдователей привлекали въ то время иные вопросы.

Что атомы элементовъ, образующіе молекулу, — поскольку мы вообще считаемся съ ихъ существованіемъ, — должны быть расположены въ пространствѣ тѣмъ или инымъ образомъ, что одни и тѣ же атомы при одинаковой послѣдовательности ихъ взаимнаго соединенія могутъ въ сложныхъ молекулахъ все же располагаться въ пространствѣ различнымъ образомъ и что, благодаря этому обстоятельству, могутъ явиться основанія для небольшихъ отклоненій въ свойствахъ молекулъ одинаковой структуры, — все это уже тогда невольно оставляло на себѣ вниманіе по крайней мѣрѣ теоретиковъ; мало того, уже были извѣстны отдѣльные

УДУИТ
(ИПБТ)

факты, которые требовали попытокъ объясненія въ этомъ смыслѣ. Но такія идеи или не высказывались вовсе, или, если высказывались, то очень робко и неопредѣленно.

Между тѣмъ изслѣдованія изомерныхъ органическихъ соединеній, характеризующія современную точку зрѣнія въ области химической науки, шли впередъ своимъ естественнымъ путемъ и привели къ неопровержимымъ фактамъ, для пониманія которыхъ никоимъ образомъ нельзя было удовольствоваться одной теоріей строенія.

Я самъ увидѣлъ себя вынужденнымъ въ моей работѣ о парамолочной кислотѣ высказать мысль, что факты заставляютъ объяснить различіе изомерныхъ молекулъ, имѣющихъ одинаковую структурную формулу, различнымъ расположеніемъ ихъ атомовъ въ пространствѣ; такимъ образомъ я самъ открыто высказался за необходимость предоставить химіи право пользоваться геометрическими представленіями для разъясненія строенія молекулъ углеродистыхъ соединеній.

Но тѣмъ, что этотъ шагъ былъ сдѣланъ вполне опредѣленно и въ высшей степени удачно, мы обязаны van't Hoff'у. Основная идея его теоріи заключается въ доказательствѣ, что соединенія одного углероднаго атома съ четырьмя неодинаковыми простыми или сложными радикалами должны обнаруживать каждый разъ по два случая пространственной изомеріи.

Чѣмъ болѣе поразительной явилась эта мысль для меня при прочтеніи брошюры van't Hoff'a „La chimie dans l'espace“, тѣмъ убѣдительнѣе были его дальнѣйшіе математическіе доводы и примѣненіе его идеи къ все болѣе и болѣе возрастающему числу случаевъ изомеріи, названной мною „геометрической“, и къ оптически дѣятельнымъ органическимъ соединеніямъ.

Пусть выводы van't Hoff'a выходятъ, отчасти, за предѣлы необходимыхъ въ настоящее время допущеній, пусть нѣкоторыя изъ частныхъ примѣненій этихъ выводовъ не получаютъ впослѣдствіи полнаго подтвержденія: все же этими выводами теорія углеродистыхъ соединений сдѣлала дѣйствительный и важный шагъ впередъ и этотъ шагъ является органическимъ и внутренно необходимымъ. Онъ развиваетъ въ логической послѣдовательности тѣ воззрѣнія, которыя до сихъ поръ были обоснованы наилучшимъ образомъ, и онъ служитъ для нихъ подкрѣпленіемъ, потому что распространяетъ ихъ и на тѣ случаи, которые фактически были наблюдаемы, но, на первый взглядъ, выходили за ихъ предѣлы.

Несмотря на то, что Dr van't Hoff разослалъ свою брошюру нѣкоторымъ изслѣдователямъ, наиболѣе близко стоящимъ къ разбираемымъ въ ней вопросамъ, все же ея содержаніе оказалось распространеннымъ гораздо енѣ, чѣмъ того заслуживаютъ затронутыя въ ней идеи.

Поэтому вполне своевременнымъ является позаботиться о распространеніи этихъ идей, выпустивъ въ свѣтъ нѣмецкое изданіе его брошюры. Dr Felix Herrmann, который съ пониманіемъ дѣла, живѣйшимъ интересомъ и самостоятельнымъ сужденіемъ переработалъ van't Hoff'овскую брошюру, охотно взялъ на себя выполнение этой задачи и съ согласія автора и даже до нѣкоторой степени съ непосредственнымъ участіемъ послѣдняго, онъ составилъ предлагаемую вниманію нѣмецкихъ химиковъ переработку, имѣющую нѣкоторыя немаловажныя преимущества сравнительно съ первоначальнымъ изданіемъ.

Что теорія van't Hoff'a и эта книжка не нуждаются въ моей рекомендаціи, — въ этомъ я твердо убѣжденъ. Если же я тѣмъ не менѣе охотно даю эту рекоменда-

цію, то я хочу только этимъ пойти навстрѣчу желанію van't Hoff'a и печатно высказать свое отношеніе къ его теоріи, послѣ того какъ она подверглась критикѣ и постороннымъ обсужденіямъ.

Вюрцбургъ, октябрь 1876.

Johannes Wislicenus.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Предисловіе но второму изданію.

Книгоиздательство и авторъ желали бы снабдить и второе нѣмецкое изданіе „Расположенія атомовъ въ пространствахъ“ краткимъ предисловіемъ, написаннымъ моимъ перомъ. Но теперь мое предисловіе никоимъ образомъ не можетъ уже имѣть того же значенія, какое оно могло имѣть для перваго, выпущеннаго Неггманн'омъ изданія.

Въ то время я долженъ былъ своей рекомендаціей поддержать передъ нѣмецкими химиками мало извѣстную гипотезу еще совсѣмъ молодого ученаго; *теперь* имя автора приобрѣло исключительную славу, основанную на поражающемъ числѣ значительныхъ и проложившихъ новые пути въ наукѣ работъ, и моя рекомендація его книги явилась бы совершенно излишней даже и въ томъ случаѣ, если бы излагаемая въ ней теорія еще не успѣла бы завоевать того положенія въ зданіи химической науки, какое она фактически занимаетъ въ настоящее время.

Былыя нападки на теоретическія основы воззрѣній van't Hoff'a теперь окончательно умолкли. Тамъ, гдѣ онѣ возникаютъ вновь, онѣ относятся уже только къ самой исходной точкѣ теоріи, къ атомистическому представленію вообще; но никто уже не отрицаетъ, что ученіе о пространственномъ расположеніи атомовъ является дальнѣйшей ступеню, можетъ быть окончательной,

УДНУНТ
(ИПБТ)

послѣдовательнаго и неизбѣжнаго развитія химической атомистики. Въ большинствѣ случаевъ оппозиція направлена, — иногда вполне основательно, — противъ частныхъ примѣненій этого ученія къ выясненію отдѣльныхъ, изученныхъ экспериментально, процессовъ и ихъ условій. Такимъ образомъ существенное содержаніе ученія о пространственномъ расположеніи атомовъ собственно не подвергается сомнѣнію. Ни съ какой стороны уже не можетъ быть подвергнуто сомнѣнію и тотъ фактъ, что это ученіе не въ меньшей степени, чѣмъ всѣ другія научныя гипотезы представило само свое внутреннее оправданіе. Уже теперь оно въ полной мѣрѣ осуществило то, что вообще только и можетъ быть осуществлено гипотезой: оно сумѣло органически связать съ основными химическими теоріями тѣ факты, которые, казалось, выходили за ихъ предѣлы, и дать для этихъ фактовъ простое, вытекающее изъ названныхъ теорій объясненіе; оно возбудило новыя проблемы и этимъ сильно подтолкнуло эмпирическое изслѣдованіе, и послужило причиной накопленія обильнаго фактического матеріала; оно указало путь къ нахожденію новыхъ методовъ наблюденія и такимъ образомъ сдѣлало возможнымъ свою собственную экспериментальную провѣрку; оно, наконецъ, явилось поводомъ для новаго, полнаго глубокаго значенія, движенія, въ извѣстномъ смыслѣ, даже новой эры въ нашей наукѣ.

Какимъ образомъ, въ какой мѣрѣ это ученіе сумѣло сдѣлать все вышесказанное, — объ этомъ въ столь же краткой, сколько ясной и исчерпывающей формѣ излагается въ настоящей книгѣ. Предлагаемая книга пріобрѣтетъ себѣ и въ настоящемъ, измѣненномъ видѣ, въ которомъ она является скорѣе переработкой сочиненія van't Hoff'a „Dix annees dans l'histoire d'une theorie“, дополненной выросшимъ за семь лѣтъ эксперименталь-

УДУНТ
(ИПБТ)

нымъ и теоретическимъ матеріаломъ и въ которомъ она уже значительно отличается отъ его первоначальной брошюры, многочисленныхъ друзей и явится для многихъ желаннымъ руководителемъ при изученіи даннаго вопроса и указателемъ въ уже значительно выросшей литературѣ современной стереохиміи.

Вѣроятно всякій пойметъ то радостное чувство, которое я испытываю при каждомъ новомъ изданіи исключительной по своему значенію работы van't Hoffa.

Когда она появилась впервые подъ именемъ „La chimie dans l'espace“, ей предшествовало въ видѣ эпиграфа положеніе, высказанное мною еще въ 1869 году (см. Berliner Berichte II, стр. 550 и, въ особенности, стр. 620); я пытался тогда внести мою лепту въ дѣло распространенія новой теоріи, а впоследствии сумѣлъ участвовать кое-чѣмъ въ ея укрѣпленіи и экспериментальной провѣркѣ. Поэтому я съ радостью принимаю оказанную мнѣ честь написать предисловіе и къ новой переработкѣ настоящаго сочиненія и шлю моему знаменитому другу свой благодарный привѣтъ въ Амстердамъ.

Лейпцигъ, апрѣль 1894 года.

Johannes Wislicenus.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Предисловіе къ третьему изданію.

Первое изданіе предлагаемой книжки появилось въ 1877 году и представляло изъ себя свободную переработку моей брошюры „La chimie dans l'espace (P. M. Bazendijk, Rotterdam 1875), предпринятую F. Herrmann'омъ.

Еще тогда J. Wislicenus напутствовалъ ее нѣсколькими теплыми словами рекомендаціи.

Для второго изданія у этого теперь уже покойнаго друга также нашлось привѣтливое слово.

Въ качествѣ предисловія къ третьему изданію я хочу присоединить къ книгѣ оба предисловія, которыми J. Wislicenus снабдилъ прежнія изданія. Вѣдь именно благодаря его рекомендаціи нѣмецкіе химики впервые обратили вниманіе на стереохимію. Наконецъ, и собственныя экспериментальныя работы Wislicenus'a въ области стереохиміи являются даже еще и по сіе время предметомъ обсужденія и затрагиваютъ самыя широкія темы, которыхъ въ этомъ изданіи я постарался коснуться съ наибольшей подробностью.

Берлинъ, іюнь 1908 года.

J. H. van't Hoff.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Содержаніе.

Сtereoхимія углерода.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Асимметрическій атомъ углерода.

| | <i>Стран.</i> |
|--|---------------|
| I. Основныя понятія..... | 3 |
| II. Экспериментальное подтвержденіе основной идеи..... | 8 |
| A. Характеръ изомеріи, обусловленной асимметрическімъ атомомъ углерода..... | 8 |
| B. Фактическое доказательство совпаденія оптической изомеріи съ наличностью асимметрическаго атома углерода..... | 13 |

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Соединенія съ нѣсколькими асимметрическими атомами углерода.

| | |
|--|----|
| I. Примѣненіе основной идеи..... | 22 |
| II. Экспериментальное подтвержденіе..... | 26 |
| A. Случай двухъ асимметрическихъ атомовъ углеродовъ..... | 28 |
| B. Случай недѣятельнаго тѣла, не поддающагося раздѣленію на оптическіе антиподы..... | 28 |
| C. Случай съ тремя асимметрическими атомами углерода..... | 30 |
| D. Случай съ четырьмя асимметрическими атомами углерода..... | 32 |

НІВ
УДУНТ
(ІПБТ)

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Циклическія соединенія.

| | <i>Стран.</i> |
|--|---------------|
| I. Гомоциклическія соединенія. | 35 |
| A. Трехчленный циклъ. | 35 |
| B. Четырехчленный циклъ. | 37 |
| C. Пятичленный циклъ. | 37 |
| D. Шестичленный циклъ. | 38 |
| II. Гетероциклическія соединенія. | 40 |

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Полученіе изолированных антиподовъ.

| | |
|--|----|
| I. Самопроизвольное раздѣленіе недѣятельныхъ комплексовъ. Температура обращенія. | 46 |
| II. Полученіе изолированныхъ антиподовъ при помощи опти- чески дѣятельныхъ соединеній. | 56 |
| A. Раздѣленіе недѣятельныхъ комплексовъ при помощи дѣятельныхъ соединеній. | 56 |
| B. Раздѣленіе, основанное на разницѣ въ скоростяхъ реакціи. | 59 |
| C. Асимметрической синтезъ. | 59 |

ГЛАВА ПЯТАЯ.

Опредѣленіе строенія стереоизомеровъ.

| | |
|----------------------------------|----|
| I. Жирныя соединенія. | 62 |
| II. Циклическія соединенія. | 69 |
| III. Дѣйствіе энзимовъ. | 71 |

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

Превращеніе оптическихъ антиподовъ.

| | |
|--|----|
| I. Положеніе равновѣсія въ случаѣ одного асимметрическаго атома углерода. Ауторацемизація. | 79 |
| II. Равновѣсіе въ случаѣ нѣсколькихъ асимметрическихъ ато- мовъ углерода. | 84 |
| III. Образование оптическихъ антиподовъ. | 87 |

НБ
 УДУНТ
 (ИПБТ)

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

Многоратныя углеродныя связи.

| | <i>Стран.</i> |
|--------------------------------------|---------------|
| I. Основныя понятія..... | 90 |
| II. Подтвержденіе основной идеи..... | 93 |

ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

Числовая величина вращения плоскости поляризації.

| | |
|--|-----|
| I. Условія необходимыя для сравнимости цифровыхъ данныхъ..... | 105 |
| II. Вращеніе электролитовъ. Законъ Oudemans'a—Landolt'a.. | 107 |
| III. Вращеніе полуюлектролитовъ. Органическія кислоты..... | 113 |
| IV. Вліяніе насыщенности химическаго соединенія на его вращательную способность..... | 118 |
| V. Вліяніе циклической связи на вращеніе..... | 121 |
| VI. Взгляды Guze и Stum Brown'a..... | 128 |
| VII. Болѣ сложные случаи. Оптическая суперпозиція..... | 132 |

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

Сtereoхимическія воззрѣнія, не относящіяся къ тѣламъ съ молекулярной диссимметрией.

| | |
|--|-----|
| I. Stereoхимія дериватовъ этилена..... | 137 |
| II. „ циклическихъ соединеній..... | 144 |
| III. Нѣкоторыя еще не разсмотрѣнныя въ предыдущемъ stereoхимическія явленія..... | 149 |

Сtereoхимія другихъ элементовъ.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Оптическая изомерія у другихъ элементовъ.

| | |
|--|-----|
| I. Stereoхимія четырехвалентныхъ элементовъ..... | 154 |
| II. Оптическая изомерія у пятиявалентнаго азота..... | 163 |

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Стереохимія другихъ элементовъ безъ оптической изомеріи.

| | <i>Стран.</i> |
|--|---------------|
| I. Трехвалентный азотъ..... | 175 |
| II. Неорганическія комплексныя соединенія..... | 183 |
| Приложеніе..... | 191 |
| Указатель..... | 193 |

НБ
УДУНТ
(ІПБТ)

В В Е Д Е Н І Е.

Писать стереохимию теперь, въ 1907 году,—это совсѣмъ иная задача, чѣмъ писать ее въ 1894 году, когда вышло въ свѣтъ предыдущее изданіе этой книги. Если въ то время можно было радоваться каждому новому факту, который могъ бы поддержать еще неокрѣпшее ученіе, то теперь приходится признаться, что мы охотнѣе имѣли бы дѣло съ менѣе богатымъ матеріаломъ, ибо современный авторъ долженъ усвоить все, что сдѣлано до него.

Я бы и не взялъ на себя этой задачи, если бы мнѣ не помогъ въ ея осуществленіи одинъ изъ моихъ бывшихъ учениковъ Dr Just. Выражаю ему за это мою глубокую благодарность.

Въ этомъ изданіи я стремился достигнуть возможно болѣе сжатаго изложенія; такимъ образомъ оно уже не представляетъ изъ себя такой защитительной рѣчи, какъ прежнія изданія, — да въ этомъ теперь и нѣтъ надобности.

Отдѣльные принципы сопровождаются лишь самыми простыми примѣрами; но за то я добросовѣстно старался упомянуть о всѣхъ не вполне разрѣшенныхъ еще вопросахъ.

Наконецъ, это изданіе отличается отъ прежнихъ еще тѣмъ, что въ немъ болѣе вниманіе удѣлено

дѣйствию энзимовъ, а также и стереохиміи другихъ элементовъ. Счастливымъ случаемъ слѣдуетъ считать, что переработка моей книжки совпала по времени съ появленіемъ „Равновѣсія стереоизомеровъ“ Meyerhoffer'a и „Сtereoхиміи пятиявалентнаго азота“ Wedekind'a, а также и съ опубликованіемъ общихъ обзоровъ, доложенныхъ Walden'омъ и Wegner'омъ Нѣмецкому Химическому Обществу.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Стереохимія углерода.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Асимметрическій атомъ углерода.

І. Основныя понятія.

Отъ сочиненія, трактующаго о расположеніи атомовъ, современный читатель потребуеть, чтобы оно прежде всего заняло ту или иную позицію по отношенію къ понятію объ атомѣ вообще; но, въ сущности, въ этомъ нѣтъ большой надобности. Пусть даже все атомы безъ исключенія подвержены медленному распаду, все же средняя продолжительность существованія даже, быть можетъ, наименѣе долговѣчнаго изъ нихъ атома радія, какъ показываетъ вычисленіе, настолько велика, что это время практически можно приравнять при рѣшеніи обыкновенныхъ химическихъ и, въ частномъ случаѣ, стереохимическихъ вопросовъ,—вѣчности. Такимъ образомъ такой атомный распадъ можетъ быть совершенно оставленъ безъ вниманія.

Другое дѣло, если мы хотимъ вникнуть въ конечныя причины, вызывающія то или иное расположеніе атомовъ. Уже въ предыдущемъ изданіи было подчеркнута, что такая, если можно такъ выразиться, атомная механика имѣетъ въ виду изученіе взаимодействія ато-

мовъ при абсолютномъ нулѣ, ибо въ этомъ случаѣ согласно господствующимъ воззрѣніямъ отпадаетъ, по крайней мѣрѣ, такой усложняющій дѣло факторъ, какъ движеніе атомовъ.

Но какія силы обусловливаютъ построеніе молекулы въ ея цѣломъ, если и самъ атомъ является комплексомъ? Отвѣта на этотъ вопросъ слѣдуетъ искать въ изученіи силъ, свойственныхъ составнымъ частямъ атома и направленныхъ во внѣшнее пространство.

Всѣ воззрѣнія, касающіяся этого вопроса, само собою разумѣется, находятся, какъ и воззрѣнія относительно распада самихъ атомовъ, еще въ стадіи возникновенія. Далѣе другихъ заходятъ представленія данныя Thomson'омъ и Lorenz'омъ. Эти ученые строятъ атомъ исключительно изъ электричества, вѣрнѣе, изъ атомовъ электричества. Сила тяготѣнія Ньютона могла бы съ этой точки зрѣнія имѣть причиной то обстоятельство, что противоположныя электричества притягиваются сильнѣе, чѣмъ отталкиваются другъ отъ друга электричества одноименныя. Въ парѣ электрически нейтральныхъ конгломератовъ избытокъ электрическаго притяженія замѣнилъ бы тогда современное представленіе о тяготѣннй вещества.

Но, быть можетъ, будетъ не лишнимъ коснуться и другого воззрѣнія на природу матеріи и электричества, которое исторически предшествовало изложенному воззрѣнію Thomson'a. Мы говоримъ объ идеяхъ Helmholtz'a, изложенныхъ имъ въ его Фарадѣйской лекціи. Матерію, являющуюся по его мнѣнію электрически нейтральнымъ конгломератомъ, и само электричество онъ представлялъ себѣ раздѣленными на атомы. По отношенію къ взаимодействующимъ силамъ, мы однако сдѣлаемъ шагъ впередъ. Мы будемъ, по старому, себѣ представлять, что при взаимодействіи матеріи съ мате-

УДУНТ
(ИПБТ)

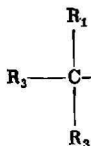
рией проявляется законъ Ньютона, а при взаимодействии электричества съ электричествомъ — законъ Кулона; новое же въ нашемъ воззрѣніи касается того случая, когда другъ на друга дѣйствуютъ матерія и электричество. Такое взаимодействие мы знаемъ съ тѣхъ поръ, какъ Zeeman своими извѣстными опытами установилъ существованіе колебательнаго движенія электрическихъ атомовъ (электроновъ); простѣйшее объясненіе, которое можно дать этому явленію, состоитъ въ томъ, что электрическіе атомы связаны съ матеріальными центрами дѣйствіемъ силы, имѣющей много общаго съ силой упругости. Эти замѣчанія мы сочли необходимымъ сдѣлать предварительно, чтобы ниже воспользоваться ими, правда, въ весьма ограниченной мѣрѣ.

Недостаточность структурной теоріи. Еще въ 1874 году въ отдѣльныхъ случаяхъ обнаруживалась недостаточность обычныхъ структурныхъ формулъ для объясненія нѣкоторыхъ явленій изомеріи, встрѣчавшихся при экспериментальныхъ изслѣдованіяхъ. Теперь это является общепризнаннымъ. Несомнѣнно также и то, что, если мы ограничимся пока углеродистыми соединеніями типа $C(R_1R_2R_3R_4)$, т.-е. такими, у которыхъ съ углеродомъ связаны четыре отдѣльныя группы или атома, то новый видъ изомеріи появится лишь въ томъ случаѣ, когда эти четыре группы будутъ неодинаковы (такъ наз., асимметрической атомъ углерода), чтобы снова исчезнуть, когда хотя бы только двѣ изъ нихъ сдѣлаются одинаковыми. Исходя изъ предположенія о неподвижномъ состояніи соответствующихъ радикаловъ вокругъ углероднаго атома, мы не сумѣемъ объяснить эти явленія иначе, какъ тетраэдрической группировкой этихъ радикаловъ вокругъ углерода; фиг. 3 и 4 поясняютъ сказанное, при равенствѣ R_3 и R_4 обѣ эти фигуры сдѣлаются идентичными. Если же мы представимъ тѣ же формулы,

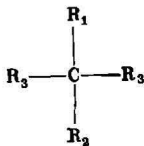
УДУНТ
(ИПБТ)

напр., на плоскости, какъ на фиг. 1 и 2, то въ этомъ случаѣ и при равенствѣ указанныхъ радикаловъ сохранится возможность изомеріи.

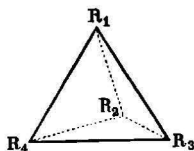
Фиг. 1.



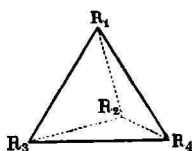
Фиг. 2.



Фиг. 3.



Фиг. 4.



Чтобы пояснить сказанное при помощи модели, мы можем воспользоваться склеенными изъ картона тетраэдрами, у которыхъ различные радикалы будутъ обозначаться разноцвѣтными бумажными колпачками, наклеиваемыми на гранные углы. Такъ, напр., R_1 —будетъ соответствовать бѣлый колпачекъ, R_2 —желтый, R_3 —черный и R_4 —красный. Чтобы показать тождество двухъ радикаловъ, мы можемъ пользоваться особой парой колпачковъ, напр., черныхъ, которые можно укрѣпить хотя бы на углу R_4 . Въ настоящее время, впрочемъ, имѣются въ продажѣ разнообразнѣйшія модели.

Тетраэдрическое расположеніе атомовъ можно вывести также и на основаніи разобранныхъ выше указаній относительно механики атомовъ. Если мы представимъ себѣ для простѣйшаго случая, что іонъ углерода, т.-е. атомъ, связанный съ четырьмя одинаковыми электрическими атомами, подчиненъ закону Кулона, и что сила связывающая матерію и электричество похожа на силу упругости, то у насъ возникнетъ система, находящаяся въ равновѣсіи и соответствующая рис. 3; углеродъ будетъ находиться въ центрѣ, а электрическіе атомы по угламъ тетраэдра отъ R_1 до R_4 ; эти че-

УДУНТ
(ИПБТ)

тыре точки такъ или иначе являются точками прикрѣпленія другихъ атомовъ ¹⁾).

Слѣдуетъ однако сдѣлать нѣсколько замѣчаній относительно формы тетраэдра. Если все дѣло сводится къ тому, чтобы представить существованіе двухъ указанныхъ возможныхъ изомеровъ, ихъ своеобразную асимметрію, энантиоморфизмъ и ихъ переходъ другъ въ друга при тождествѣ двухъ радикаловъ, то мы можемъ вполне удовлетвориться правильнымъ тетраэдромъ съ окрашенными углами.

Другое дѣло,—если мы хотимъ принять во вниманіе также и механику атома: въ этомъ случаѣ, мы должны допустить, что каковы бы ни были наши воззрѣнія на природу дѣйствующихъ въ молекулѣ силъ, послѣднія между различными радикалами въ общемъ случаѣ будутъ неодинаковы; между равными радикалами, наоборотъ, одинаковы. Вслѣдствіе этого различіе между фиг. 3 и 4 проявится также и въ размѣрахъ различныхъ геометрическихъ элементовъ тетраэдра.

Въ каждой изъ обѣихъ фигуръ ребра R_1R_1 , R_1R_3 и т. д. уже не будутъ одинаковыми, но симметрично соотвѣтствующіе элементы, напр., ребро R_1R_4 въ фиг. 3 и ребро R_1R_4 въ фиг. 4 будутъ равны.

Въ этомъ случаѣ оба тетраэдра самой формою своею выразятъ свою неспособность къ совмѣщенію, свой, такъ наз., энантиоморфизмъ въ полномъ соотвѣтствіи съ требованіями механики; тогда различіе въ окраскѣ угловъ станетъ излишнимъ, потому что отождествленіе теперь уже возможно показать лишь при помощи двухъ новыхъ моделей, въ которыхъ соотвѣтственно съ требо-

¹⁾ См. также Le Bel, Bull. Soc. Chim. (3) 3, 788. (1890).

ваніями механики R_4 и R_3 должны занимать новое положеніе, равно удаленное отъ вновь возникшей, проходящей черезъ R_1R_2 плоскости симметріи. Дѣйстви- тельно, теперь:

$$R_4 R_1 = R_3 R_1 \text{ и } R_4 R_2 = R_3 R_2.$$

Слѣдуетъ замѣтить, что отклоненіе отъ формы прави- льнаго тетраэдра вслѣдствіе большой величины электрическихъ силъ, о которыхъ говорилось на стр. 4 и 5 и которыя то вѣроятнo и играютъ роль направ- ляющихъ силъ, — по всей вѣроятности, крайне незна- чительно.

II. Экспериментальное подтвержденіе основной идеи.

A. Характеръ изомеріи, обусловленной наличностью асимметрическаго атома углерода.

Оптическая дѣятельность. Изомерія, характеризую- щаяся различіемъ описанныхъ энантиоморфныхъ формъ, прежде всего выражается тѣмъ, что ея появленія можно ожидать при наличности углероднаго атома, связаннаго съ четырьмя разными радикалами (такъ наз., асиммет- рическаго атома), и что наличность такого атома яв- ляется необходимымъ условіемъ ея возникновенія.

Но кромѣ того и при идентичности всѣхъ размѣ- ровъ частицы можетъ появиться особый видъ изомеріи, отличающійся полнѣйшимъ тождествомъ обѣихъ формъ: изомерія эта была съ несомнѣнностью обнаружена и экспериментально, и ея характеръ можетъ быть фор- мулированъ слѣдующимъ образомъ.

Всѣ физическія свойства, которыя можно въ конеч- номъ счетѣ свести къ молекулярнымъ размѣрамъ и притяженіямъ, въ такихъ изомерахъ идентичны; такъ,

УДУНТ
(ИПБТ)

напр., удѣльный вѣсъ, критическая температура, максимальная упругость пара, точка кипѣнія, плавленія, скрытая теплота плавленія и парообразованія и т. д. То же самое можно сказать и относительно свойствъ, обнаруживающихся при соприкосновеніи такихъ изомеровъ съ посторонними тѣлами и являющихся также проявленіемъ этихъ основныхъ величинъ, напр., о растворимости. Что касается химическихъ свойствъ, то мы можемъ предсказать такое же тождество для устойчивости указанныхъ изомеровъ, слѣдовательно для ихъ скоростей образованія и обращенія, для условій равновѣсія при наличности одинаковыхъ количествъ. Мы можемъ предсказать, что при переходѣ одного изъ такихъ изомеровъ въ другой не обнаружится теплота перехода, а слѣдовательно, что они оба имѣютъ одну и ту же величину для теплоты образованія.

Но, наконецъ, все-таки мы встрѣтимся съ нѣкоторымъ различіемъ обоихъ изомеровъ, имѣющимъ своей причиной исключительно только ихъ диссиметрію. Это различіе физически проявится въ противоположной оптической дѣятельности обоихъ изомеровъ, въ такъ назыв., правомъ и лѣвомъ вращеніи, обнаруживаемомъ такими тѣлами въ аморфномъ, расплавленномъ, парообразномъ и растворенномъ состояніи; (такимъ образомъ это вращеніе проистекаетъ изъ молекулярной, а не изъ кристаллической структуры). Такіе изомеры носятъ названіе оптическихъ антиподовъ (*d* и *l* отъ словъ *dextro* и *laevo*). Важно замѣтить, что это не единственный случай, когда энантиоморфная структура вызываетъ появленіе двухъ противоположныхъ оптическихъ дѣятельностей; такъ, въ оптически дѣятельныхъ кристаллахъ, напр., въ кварцѣ, кристаллическій энантиоморфизмъ сопровождается также противоположной дѣятельностью обѣихъ энантиоморфныхъ формъ по отношенію къ поляризованному лучу.

УДУНТ
(ИПБТ)

То же самое относится и къ прозрачнымъ, скручен-
нымъ вправо или влѣво по спирали эластическимъ
тѣламъ, равно какъ и къ оптически дѣятельнымъ ком-
бинаціямъ слюдяныхъ пластинокъ, полученнымъ
Reusch'емъ наслоеніемъ тонкихъ пластинокъ двуосной
слюды подъ угломъ въ 60° ¹⁾.

Для общаго случая необходимость такихъ оптиче-
скихъ явленій у асимметрическихъ образований была
выведена теоретически Sarrau ²⁾.

Кристаллическая форма. Диссиметрія проявляется кромѣ
того и въ кристаллографическомъ отношеніи; при этомъ

Фиг. 5.



Фиг. 6.



изомеры, вызванные наличностью
асимметрическаго углерода, обна-
руживаютъ также и соответствую-
ющій ихъ молекулярной струк-
турѣ энантиоморфизмъ кристал-
лической формы; приведенныя
рядомъ фиг. 5 и 6, изображающія
кристаллы лѣво- и правовраща-
ющей соли кислаго яблочно-кислаго аммонія поясняютъ
сказанное.

Прибавимъ, что Soret ³⁾ въ общемъ случаѣ дока-
залъ необходимость такого соответствія.

Кромѣ того еще Pasteur ⁴⁾ подчеркнул ту мысль,
что указанныя оптическія и кристаллографическія
свойства должны имѣть своей причиной асимметриче-
скую группировку атомовъ въ молекулѣ, и даже ука-
залъ на тетраэдръ, какъ на возможную форму такой
группировки.

1) Wyruboff, Ann. chim. phys. [6] 8, 340 (1886).

2) Journ. de Math. pures et appliquees [2] 12, (1867).

3) Arch. de Geneve 24 592 (1890).

4) Lecons de Chimie 1860, p. 25.

„Расположены ли атомы (правой) винной кислоты по изгибамъ винта, направленного въ правую сторону, или они находятся въ углахъ неправильнаго тетраэдра, или, наконецъ, имѣютъ какое либо третье опредѣленное асимметрическое расположеніе? Мы пока не можемъ дать отвѣта на этотъ вопросъ. Но не подлежитъ ни малѣйшему сомнѣнію, что атомы въ такихъ случаяхъ имѣютъ какое то асимметрическое расположеніе, и это расположеніе напоминаетъ предметъ и его зеркальное отраженіе, которое никогда не можетъ быть совмѣщено съ самимъ предметомъ. Такъ же несомнѣнно и то, что атомы лѣвой кислоты имѣютъ какъ разъ противоположное диссимметрическое расположеніе“.

Различіе между оптическими изомерами въ химическомъ, физиологическомъ и т. п. отношеніяхъ. Тождественность въ химическихъ свойствахъ асимметрическихъ изомеровъ, на которую указывалось выше, и которая вмѣстѣ съ тождественностью въ физическихъ свойствахъ изомеровъ такъ затрудняетъ раздѣленіе смѣси антиподовъ, прекращается, какъ только дѣло идетъ объ отношеніяхъ къ веществамъ, которыя сами по себѣ являются асимметрическими. Замѣтимъ, что и съ механической точки зрѣнія мы не можемъ ожидать здѣсь тождественности взаимодействія, какъ не можемъ ожидать, что правовращающій и лѣвовращающій винты одинаково отнесутся, напр., къ соответствующей правому винту гайкѣ.

Соответственно съ этимъ антиподы относятся различнымъ образомъ къ одному и тому же оптически дѣятельному соединенію; лѣвая и правая винныя кислоты образуютъ съ оптически дѣятельнымъ стрихниномъ соли, различной растворимости, различной кристаллической формы, съ различнымъ содержаніемъ кристаллизационной воды.

А уже съ этимъ обстоятельствомъ связано различіе въ фізіологическомъ дѣйствіи антиподовъ, рѣзко проявляющееся, напр., въ неодинаковомъ вкусѣ обоихъ аспарагиновъ ¹⁾, обѣихъ глутаминовыхъ кислотъ ²⁾, лейциновъ ³⁾, валиновъ ⁴⁾ и сериновъ ⁴⁾. Позднѣе мы подробно коснемся этого различія обоихъ антиподовъ, ибо это дало возможность произвести раздѣленіе смѣси двухъ антиподовъ. Здѣсь мы замѣтимъ только, что это неодинаковое отношеніе обоихъ антиподовъ къ организму находится въ связи съ тѣмъ, что и самъ матеріалъ, изъ котораго построенъ организмъ, — оптически дѣятеленъ. Принципіально допустимымъ могло бы быть различное отношеніе къ антиподамъ праваго и лѣваго циркулярно поляризованнаго свѣта; однако такой методъ изслѣдованія еще не былъ примѣненъ до сихъ поръ съ замѣтнымъ успѣхомъ ⁵⁾; быть можетъ, соотвѣтствующій опытъ съ примѣненіемъ фотографіи имѣетъ шансы на успѣхъ.

Въ прошломъ изданіи было, наконецъ, сдѣлано предположеніе, что, можетъ быть, растворимость антиподовъ въ оптически дѣятельномъ растворителѣ окажется неодинаковой. Это предположеніе съ тѣхъ поръ не подтвердилось ⁶⁾.

Однако два наблюденія въ этой области заставляютъ надѣь собой задуматься: Kipping и Pore ⁷⁾ наблюдали,

1) Piutti, Berl. Ber. **19**, 1691 (1886) Pasteur, Compt. rend. **103**, 138 (1886).

2) Menoni, Appioni, Acc. d. Linc. **11**, 421 (1893).

3) Fischer, Berl. Ber. **39**, 2328 (1906).

4) Ibidem **39**, 2942 (1906).

5) Byk, Zeitschr. physik. Chem. **49**, 641 (1904).

6) Tolloczko, Ibidem **20**, 412 (1896). Goldschmidt und Cooper, Ibidem **26**, 711 (1898). Cooper, Amer. Chem. Journ. **23**, 255 (1900); Jones, Cambridge Phil. Soc. 1907, p. 27.

7) Journ. Chem. Soc. **73**, 606 (1898).

РБ
УДУНТ
(ИПБТ)

что при кристаллизаціи правыхъ и лѣвыхъ натрій-аммонійныхъ солей винной кислоты изъ раствора декстрозы выпадаютъ преимущественно кристаллы правой соли. Очевидно, здѣсь какую то роль играетъ скорость кристаллизаціи; но вѣдь въ тѣсной связи со скоростью находится равновѣсіе, а слѣдовательно и растворимость. Затѣмъ Wallerant ¹⁾ наблюдалъ, что оптически противоположныя кислоты, какъ правая и лѣвая винныя кислоты, будучи сплавлены, напр., съ имидомъ малоновой кислоты, вызываютъ при охлажденіи сплава винтообразное распространеніе процесса кристаллизаціи малонимида въ соотвѣтственно противоположныхъ направленіяхъ.

Быть можетъ стоило бы еще произвести дальнѣйшее изслѣдованіе эвтектическихъ температуръ смѣсей пары антиповъ съ какимъ либо другимъ оптически дѣятельнымъ тѣломъ. Если растворимость вполнѣ одинакова для обоихъ антиповъ, то обѣ комбинаціи дадутъ одну и ту же точку. Въ противномъ случаѣ эвтектическія точки будутъ различны.

В. Фактическое доказательство совпаденія оптической изомеріи съ присутствіемъ асимметрическаго атома углерода.

Тотъ фактъ, что соединенія содержащія асимметрической атомъ углерода всегда встрѣчаются въ видѣ двухъ оптическихъ антиповъ, нашель себѣ всеобщее признаніе. Но въ обыкновенной лабораторной практикѣ они всегда получаютъ либо въ видѣ недѣятельной смѣси, состоящей изъ одинаковыхъ количествъ обоихъ антиповъ и весьма трудно поддающейся раздѣленію, либо въ видѣ,

¹⁾ Compt. rend. **143**, 555 и 1169 (1906).

такъ называемаго, рацемическаго соединенія обоихъ антиподовъ, которое также недѣлательно. Въ первомъ случаѣ передъ названіемъ вещества смѣси ставятся буквы „dl“, во второмъ случаѣ соединеніе обозначается символомъ „rac-“, предшествующимъ формулѣ или названію вещества.

Мы приведемъ лишь самые простые изъ относящихся сюда примѣровъ.

1. Тѣла съ единственнымъ атомомъ углерода въ молекулѣ (асимметрической атомъ углерода условимся обозначать въ формулѣ косою буквой *C*) въ родѣ, на примѣръ:



до сихъ поръ пока въ дѣлательной формѣ получить не удалось.

2. Для соединеній съ двумя атомами углерода до сихъ поръ извѣстены лишь одинъ примѣръ оптически дѣлательнаго соединенія, а именно: хлорбромфторуксусная кислота ¹⁾

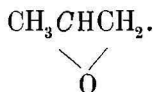


3. При наличности трехъ атомовъ углерода оптическая дѣлательность наблюдалась въ такомъ множествѣ случаевъ, что мы закончимъ нашъ перечень примѣровъ приведеніемъ нѣкоторыхъ изъ этихъ случаевъ:

Пропиленгликоль ²⁾



Пропиленоксидъ ²⁾



¹⁾ Schwartz, Bull. de l'Acad. de Belgique [3] **31**, 28 (1896).

²⁾ Le Bel, Bull. Soc. Chim. [2] **34**, 129 (1880).

| | |
|---|--|
| Пропилендіаминъ ¹⁾ | $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ |
| Этилиденмолочная кислота ²⁾ | $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{O})\text{CO}_2\text{H}$. |
| Глицериновая кислота ³⁾ | $\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$. |
| Глицероза | $\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$. |
| Оксиглицериновая кислота ⁴⁾ | $\text{CH}(\text{O})\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. |
| Бром- и хлорпропіоновая кислота ⁵⁾ | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br}, \text{Cl})\text{CO}_2\text{H}$. |
| Аланинъ ⁶⁾ | $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$. |
| Серинъ ⁷⁾ | $\text{HOCH}_2\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$. |
| Цистеинъ ⁸⁾ | $\text{CH}_2\text{SHCHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$. |
| Глицеринфосфорная кислота ⁹⁾ | $\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{PO}_3\text{H}_2)$. |
| Изосеринъ ¹⁰⁾ | $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CO}_2\text{H}$. |
| Діаминопропіоновая кислота ¹⁰⁾ | $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$. |

1) Baumann, Berl. Ber. **28**, 1179 (1895).

2) Wislicenus, Ann. Chem. und Pharm. **167**, 302 (1873).

3) Lewkowitsch, Berl. Ber. **16**, 2720 (1883).

4) Neuberg und Silbermann, Ibidem **38**, 3112 (1905).

5) Ramberg, Ibidem **33**, 3354 (1900).

6) Skraup, Monatshefte f. Chemie **26**, 683 (1905).

7) Fischer und Jakobi, Berl. Ber. **39**, 2942 (1906).

8) Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chemie 8305.

9) Journ. Chem. Soc. Trans. 1906 p. 1749.

10) Fischer und Jakobi, Berl. Ber. **40**, 1057 (1907).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Подтвержденіе прогноза оптической дѣятельности. Итакъ, во всѣхъ оптически дѣятельныхъ тѣлахъ встрѣчается асимметрическій атомъ углерода, и во многихъ случаяхъ оптическая дѣятельность первоначально только предсказывалась на основаніи строенія, и лишь впоследствии подтверждалась экспериментально. Такъ случилось, напр., съ лейциномъ, тирозиномъ, цистеиномъ, пропиленгликолемъ, глицериновой и миндальной кислотами, вторичнымъ бутиловымъ, амиловымъ и гексиловымъ алкоголями, изопропиленгликолевой кислотой, гидронафталиндиаминомъ и т. д.

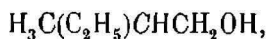
Всѣ тѣ случаи, когда при отсутствіи асимметрическаго атома углерода веществу приписывали оптическую дѣятельность, опровергнуты и имѣютъ поэтому лишь историческій интересъ; къ такимъ примѣрамъ относятся: пропиловый алкоголь, стироль, триметилэтилстибин-іодидъ, β -метилпиридинъ, папаверинъ, хлорфумаровая и хлормалеиновая кислоты и лимоненъ. Выяснился также и тотъ единственный случай, который ко времени появленія въ свѣтъ предыдущаго изданія настоящей книги вызывалъ, повидимому, нѣкоторыя сомнѣнія, а именно оптическая дѣятельность оксипириновинogradной кислоты, $\text{CO}_2\text{HCOCH}_2\text{OH}$; это соединеніе представляетъ изъ себя смѣсь указанной кислоты, и изомерной съ ней альдегидокислоты $\text{CHOCHONCO}_2\text{H}$. Первая по очищеніи оптически недѣятельна ¹⁾, вторая, какъ этого и слѣдовало ожидать на основаніи ея формулы, оптически дѣятельна ²⁾.

Исчезновеніе оптической дѣятельности у дериватовъ. Особенно важнымъ является затѣмъ прослѣдить оптическую дѣятельность у производныхъ различныхъ

1) Aberson, Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 17 (1899).

2) Neuberg und Silbermann, Berl. Ber. **38**, 3112 (1905).

группъ; оказывается, что она постоянно исчезаетъ вмѣстѣ съ исчезновеніемъ асимметрическаго углероднаго атома. Это обстоятельство пріобрѣтаетъ особое значеніе потому, что прежде считалось, будто вращеніе обусловливается какимъ-либо особымъ активнымъ типомъ или радикаломъ. Но это воззрѣніе нельзя признать вполне яснымъ, ибо нельзя напередъ указать, при какихъ условіяхъ этотъ типъ исчезаетъ. Въ амиловомъ ряду, среди дериватовъ оптически дѣятельнаго амиловаго алкоголя



оптическая дѣятельность сохраняется въ простыхъ эфирахъ и сѣрнокислыхъ сложныхъ эфирахъ, въ хлоридѣ, бромидѣ и іодидѣ, въ амиламинѣ и соляхъ послѣдняго, въ альдегидѣ и въ валерьяновой кислотѣ, въ диамилѣ, словомъ, въ 43 изслѣдованныхъ Guye ¹⁾ соединеніяхъ, число которыхъ въ настоящее время еще болѣе возросло.

Если не считаться съ теоріей, то легко было бы предположить, что оптическая дѣятельность сохранится во всѣхъ вообще дериватахъ; однако, Le Bel ²⁾ и Just ³⁾, руководствуясь теоріей, изслѣдовали тѣ изъ простѣйшихъ дериватовъ, у которыхъ болѣе не встрѣчается асимметричeskій атомъ углерода. Первый изслѣдовалъ метиламилъ, $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{CHCH}_3$, и амиленъ, $\text{H}_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CCH}_2$, второй—амилгидриуръ, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHC}_2\text{H}_5$. И дѣйствительно, у всѣхъ этихъ тѣлъ оптическая дѣятельность отсутствовала.

Та же особенность встрѣчается и у дериватовъ винной кислоты. Исходя изъ правой винной кислоты, мы

¹⁾ Theses, Paris 1891.

²⁾ Bull. Soc. Chim. [2] 25, 565 (1876).

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 220, 146 (1883).

видимъ, что оптическая дѣятельность сохраняется въ соляхъ и эфирахъ, въ тартраминовой кислотѣ и тартрамидѣ, словомъ, въ 41 производныхъ, въ свое время полученныхъ тѣмъ же Guye, и, между прочимъ, въ яблочной кислотѣ, ея соляхъ, эфирахъ и ея амидѣ. Но что оптическая дѣятельность исчезаетъ въ янтарной кислотѣ¹⁾, $\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, которая получается возстановленіемъ яблочной кислоты, этого не могъ предполагать даже Пастеръ²⁾.

То же самое можно сказать и относительно хлорфумаровой кислоты³⁾, $\text{CO}_2\text{HCClCHCO}_2\text{H}$, полученной обработкой винной кислоты пятихлористымъ фосфоромъ. Отправляясь въ другомъ направленіи отъ той же яблочной кислоты, мы снова приходимъ къ оптически дѣятельными метокси-и этоксиантарнымъ кислотамъ, хлорянтарной кислотѣ, аспарагину, аспарагиновой кислотѣ съ ея обоими рядами солей, наконецъ, къ урамидоантарной кислотѣ⁴⁾; наоборотъ, янтарная кислота, полученная изъ аспарагина, опять-таки недѣятельна.

Приведемъ еще нѣсколько отдѣльныхъ случаевъ, подтверждающихъ сказанное:

Полученная изъ оптически дѣятельнаго сахара⁵⁾, или оптически дѣятельной винной кислоты щавелевая кислота недѣятельна, равно какъ и фурфуроль, полученный изъ дѣятельной арабинозы или ксилозы⁶⁾; оптически дѣятельный фенилцистинъ, обработанный баритомъ, даетъ недѣятельный фенилмеркаптанъ⁷⁾.

1) Bremer und van't Hoff, Berl. Ber. **9**, 215 (1876).

2) Bull. Soc. Chim. **23**, 339 (1875).

3) van't Hoff, Berl. Ber. **10**, 620 (1877).

4) Piutti, Compt. rend. **103**, 134 (1886).

5) van't Hoff, Berl. Ber. **10**, 620 (1877).

6) Idem, Ibidem **10**, 1620 (1877).

7) Baumann und Preusse, l. c.

Оптически дѣятельная оксимасляная кислота Minowsky'аго и Külz'a даетъ опять таки недѣятельную кротоновую кислоту ¹⁾.

Изъ всёхъ этихъ наблюденій совершенно исключительнаго вниманія заслуживаютъ, наконецъ, тѣ, которыя относятся къ появленію при броженіи, т.-е. благодаря дѣятельности живыхъ организмовъ соединеній, не имѣющихъ асимметрическаго атома углерода; потому что, обыкновенно, какъ разъ жизнѣдѣятельность организмовъ особенно благоприятствуетъ возникновенію оптически дѣятельныхъ соединеній.

Поэтому, если при этихъ условіяхъ изъ оптически дѣятельнаго тѣла возникаетъ недѣятельное, то весьма вѣроятно, что его недѣятельность объясняется несомѣстностью его строенія съ оптической дѣятельностью. Съ этой точки зрѣнія уже въ 1875 году было обращено вниманіе на этиловый, пропиловый, бутиловый и амиловый алкоголи, возникающіе благодаря броженію изъ оптически дѣятельнаго углевода. Съ тѣхъ поръ я имѣлъ случай еще сдѣлать слѣдующія наблюденія:

Янтарная кислота ²⁾, возникающая благодаря броженію оптически дѣятельнаго яблочно- и виннокислаго кальція, аспарагина и крахмала—недѣятельна.

Затѣмъ г-нь Beyerinck, которому я обязанъ этими полученными еще Fritziemъ препаратами янтарной кислоты, предоставилъ въ мое распоряженіе еще препаратъ искусноэтиловаго эфира, полученнаго имъ путемъ броженія изъ оптически дѣятельной мальтозы. van Deventer установилъ недѣятельность этого препарата.

Мы могли бы, наконецъ, здѣсь привести всё недѣятельныя продукты растеній, которыя вѣдь въ боль-

¹⁾ Deichmüller, Szymansky und Tollens, Ann. Chem. Pharm. **228**, 95 (1885).

²⁾ Berl. Ber. **10**. 1620 (1877); **11**, 142 (1872); **12**, 474 (1879).

20 ВСЯКОЕ РАЗЛИЧІЕ ГРУППЪ ВЫЗЫВАЕТЪ АНТИПОДНЫЙ ХАРАКТЕРЪ.

шинствѣ случаевъ возникаютъ подѣ вліяніемъ организмовъ изъ оптически дѣятельнаго матеріала.

Такъ, напр., какъ уже указывалось выше, недѣятельность лимонной кислоты заставляетъ предположить для нея формулу $\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{CONCO}_2\text{HCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; эта формула и дѣйствительно была подтверждена экспериментально.

Достаточно ли всякаго различія группъ, связанныхъ съ углеродомъ, чтобы вызвать въ химическомъ соединеніи оптическую дѣятельность? Этотъ вопросъ возникалъ еще при появленіи перваго изданія этой книги и съ тѣхъ поръ окончательно разрѣшенъ экспериментально въ положительномъ смыслѣ. Какія бы то ни было сомнѣнія и возраженія по этому поводу могли возникать до тѣхъ поръ, пока еще не доставало примѣровъ, ясно доказывающихъ, что даже различія между галоидомъ и водородомъ, этими простѣйшими одноатомными группами, вполне достаточно, чтобы вызвать оптическую дѣятельность ¹⁾.

Сомнѣнія по этому вопросу могли возникать вслѣдствіе того, что во многихъ случаяхъ при замѣнѣ одной группы другой, напр., гидроксила хлоромъ, оптическая дѣятельность исчезала, несмотря на то, что всѣ четыре связанныхъ съ углеродомъ группы оставались разными.

Такъ, напр., были получены слѣдующія недѣятельныя соединенія изъ указанныхъ рядомъ дѣятельныхъ тѣлъ:

Бромянтарная кислота изъ яблочной кислоты ²⁾.

Дихлорянтарная кислота изъ винной кислоты ³⁾.

Иодгексилъ изъ маннита ⁴⁾.

¹⁾ См. ниже разсужденія Guye.

²⁾ Bayer, Ann. Chem. Pharm. **130**. 172. Berl. Ber. **24**, 2687 (1891).

³⁾ Walden, Berl. Ber. **26**, 212 (1893).

⁴⁾ E. Erlenmeyer und J. Wanklyn, Ann. Chem. Pharm. **135**, 120 (1865).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Фенилбромуксусная кислота изъ фенилгликолевой кислоты ¹⁾.

Изопропилфенилхоруксусная кислота изъ изопропилфенилгликолевой кислоты ²⁾.

Но въ то же время стали извѣстны совершенно опредѣленные тѣла, у которыхъ наблюдавшаяся оптическая дѣятельность оставалась и послѣ замѣщенія. Въ то время какъ въ простѣйшемъ случаѣ оптически дѣятельнаго тѣла, въ хлорбромфторуксусной кислотѣ, возможность вращенія обусловливается различіемъ галоидныхъ атомовъ, параллельно была получена, между прочимъ, и дѣятельная хлорпропіоновая кислота изъ молочной кислоты; упомянутая выше фенилбромуксусная кислота, изъ фенилгликолевой кислоты также обнаруживаетъ въ надлежащихъ условіяхъ эксперимента оптическую дѣятельность ³⁾. Впрочемъ, въ дальнѣйшемъ мы будемъ имѣть случай выяснить причину такого неожиданнаго исчезновенія оптической дѣятельности, о которомъ мы говорили выше.

1) Easterfield, Journ. Chem. Soc. **59**, 71 (1891). Proc. 1891, p. 152.

2) Fileti, Gazz. chim. [2] **22**, 395 (1892).

3) Walden, Berl. Ber. **28**, 1287 (1895).

ГЛАВА ВТОРАЯ.

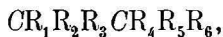
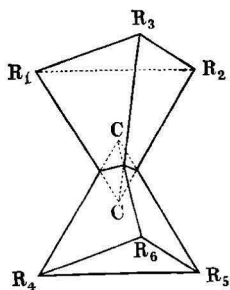
Соединенія съ нѣсколькими асимметрическими атомами углерода.

1. Примѣненіе основной идеи.

Пространственныя представленія. Свободное вращеніе.

Изъ сдѣланнаго нами допущенія, что четыре группы, связанныя съ асимметрическимъ углеродомъ, представляютъ изъ себя асимметрическое тетраэдрическое выраженіе, непосредственно вытекаетъ, что и у соединенія съ двумя связанными другъ съ другомъ асимметрическими атомами углерода:

Фиг. 7.



конфигурація является до нѣкоторой степени опредѣленной. Дѣйствительно, каждый изъ двухъ углей долженъ одновременно находиться въ центрѣ одного и на одной изъ вершинъ другого тетраэдра, какъ это изображено на фиг. 7.

Но съ такимъ же успѣхомъ, какъ конфигурація, изображенная на рис. 7, основному нашему представленію объ асимметрическомъ углеродѣ будетъ отвѣчать и

УДУНТ
(ИПБТ)

всякая другая схема, которая получится отъ вращенія (напр., нижняго тетраэдра) вокругъ оси—С—С—.

Для того, чтобы объяснить отсутствіе безконечнаго числа случаевъ изомеріи, которые, на первый взглядъ, могли бы встрѣчаться при данныхъ условіяхъ, нѣтъ надобности прибѣгать къ какой-либо дополнительной гипотезѣ.

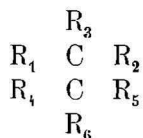
Благодаря принципу свободнаго вращенія, допущенному въ нашемъ основномъ понятіи, взаимодействие между группами $R_1R_2R_3$ съ одной стороны, и группами $R_4R_5R_6$ съ другой стороны, вызоветъ установленіе единственной, наиболѣе устойчивой при данныхъ условіяхъ, конфигураціи. Выборъ этой конфигураціи намъ до поры до времени не важенъ, и мы пока примемъ расположеніе, представленное на рисункѣ 7, гдѣ R_1 расположено надъ R_4 , R_2 —надъ R_5 и R_3 надъ R_6 .

Но къ принятію такого свободнаго вращенія насъ вынуждаютъ и другіе факты: дѣйствительно, безъ него мы должны были бы ожидать многихъ изомеровъ уже для соединенія C_2H_6 . Между тѣмъ извѣстны лишь тѣ изъ соединеній указанной формулы, которыя согласуются съ предположеніемъ, сдѣланнымъ выше. Есть, впрочемъ, единственное исключеніе, которое притомъ до сихъ поръ не подтверждено. Это — наблюденія Aberson'a ¹⁾, который считаетъ, что онъ выдѣлилъ кромѣ правой и лѣвой модификацій яблочной кислоты $CO_2HCNHCN_2CO_2H$ и кромѣ ихъ рацемата или недѣятельной смѣси обѣихъ кислотъ еще дальнѣйшую модификацію, названную имъ крассуляцеевой яблочной кислотой (*Crassulaceenäpfelsäure*). Такъ называемая, недѣятельная и въ то же время не раздѣлимая на антиподы яблоч-

¹⁾ Berl. Ber. 31, 1432 (1898). Chem. Zentralblatt 1898, II стр. 274 и 1169; Walden, Berl. Ber. 31, 2706 (1898).

ная кислота, которую въ свое время приводилъ Berthelot въ качествѣ сомнительнаго случая, оказалась въ послѣдствіи тождественной съ рацемическимъ соединеніемъ ¹⁾.

Для иллюстраціи этихъ взаимоотношеній могутъ быть очень полезны модели. Но съ другой стороны для дальнѣйшихъ разсужденій можно пользоваться по предложенію Fischer'a ²⁾ и по моему предложенію особымъ принципомъ проектированія формулъ, по которому переднія группы R_3 и R_6 переносятся кверху и книзу.

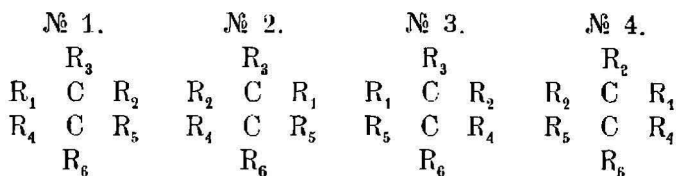


Этими проекціями удобно пользоваться для объясненія возможныхъ случаевъ изомеріи. Очевидно, что такихъ изомеровъ можетъ встрѣтиться четыре, потому что каждый изъ обоихъ асимметрическихъ атомовъ вызываетъ появленіе второго изомера. Всѣ различные случаи можно представить, измѣняя порядокъ группъ $R_1R_2R_3$ и $R_4R_5R_6$. Если мы просто, не измѣняя порядка, перенесемъ R_1 на мѣсто R_2 , R_2 на мѣсто R_3 и R_3 на мѣсто R_1 , то этимъ мы произведемъ лишь упомянутое выше вращеніе и не придемъ поэтому къ новому изомеру. Если же мы заставимъ R_1 и R_2 помѣняться мѣстами, то мы получимъ новый изомеръ. То же самое произойдетъ, если мѣстами помѣняются R_4 и R_5 ; такимъ образомъ четыре возможныхъ изомера представятся слѣдующими символами:

¹⁾ J. H. van't Hoff, Maandblad voor Natuurwetenschappen 1885, Bydrage tot de kennis van het inactief Appelzuur. Diss. 1885. Berl. Ber. **18**, 2170 (1885), Bremer, Rec. trav. chim. Pays-Bas **4**, 180 (1885).

²⁾ Berl. Ber. **24**, 2684 (1891).

УДУНТ
(ИПБТ)

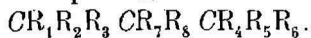


Отсюда непосредственно вытекаетъ, что такого рода схемы будутъ соответствовать определенной конфигураціи лишь до тѣхъ поръ, пока мы ихъ будемъ передвигать *только въ плоскости чертежа*; какъ только мы повернемъ такую схему вокругъ нѣкоторой оси, лежащей въ плоскости чертежа, она уже перестанетъ соответствовать прежней конфигураціи.

Ясно, что число изомеровъ съ четырехъ упадетъ до двухъ, то есть, мы вновь будемъ имѣть дѣло съ прежнимъ типомъ только въ томъ случаѣ, если асимметрія одного углерода исчезнетъ благодаря тождеству, напр., R₄ съ R₅. Дѣйствительно, различіе между № 1 и № 3 съ одной стороны, и № 2 и № 4 съ другой, въ этомъ случаѣ пропадаетъ.

Нѣсколько асимметрическихъ атомовъ углерода. Особое преимущество вышеприведенныхъ схемъ состоитъ въ томъ, что онѣ значительно упрощаютъ представление въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ дѣло касается наиболѣе запутанныхъ примѣровъ. Для представленія изомеріи въ простѣйшихъ случаяхъ онѣ мало пригодны; для случая съ двумя асимметрическими атомами углерода онѣ, пожалуй, равноцѣнны съ картонными моделями; но уже для случая съ тремя асимметрическими атомами, углерода, онѣ значительно удобнѣе. Въ виду новаго удвоенія числа изомеровъ, мы должны для этого случая ждать восьми изомеровъ. Вообще число изомеровъ равно 2ⁿ, гдѣ n есть число асимметрическихъ атомовъ угля.

При трехъ асимметрическихъ атомахъ углерода въ среднемъ изъ нихъ присоединены только два радикала



УДУНТ
(ИПБТ)

Если мы при помощи модели выяснимъ конфигурацію такого соединенія, принимая во вниманіе принятыя выше принципы и если, пользуясь свободнымъ вращеніемъ, мы выберемъ для него наиболѣе простое расположеніе, такъ чтобы R_1 и R_2 , R_7 и R_8 , R_4 и R_5 лежали бы на параллельныхъ линіяхъ, то соотвѣтственная проекція приведетъ насъ къ формулѣ, данной ниже (схема № 1). Всѣ восемь изомеровъ мы получимъ изъ нея, заставляя R_1 и R_2 , R_7 и R_8 , R_4 и R_5 , обмѣниваться мѣстами.

| | | | |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| № 1. | № 2. | № 3. | № 4. |
| R_3 | R_3 | R_3 | R_3 |
| R_1 C R_2 | R_2 C R_1 | R_1 C R_2 | R_2 C R_1 |
| R_7 C R_8 | R_7 C R_8 | R_7 C R_8 | R_7 C R_8 |
| R_4 C R_5 | R_4 C R_5 | R_5 C R_4 | R_5 C R_4 |
| R_6 | R_6 | R_6 | R_6 |
| № 5. | № 6. | № 7. | № 8. |
| R_3 | R_3 | R_3 | R_3 |
| R_1 C R_2 | R_2 C R_1 | R_1 C R_2 | R_2 C R_1 |
| R_8 C R_7 | R_8 C R_7 | R_8 C R_7 | R_8 C R_7 |
| R_4 C R_5 | R_4 C R_5 | R_5 C R_4 | R C R_4 |
| R_6 | R_6 | R_6 | R_6 |

II. Экспериментальное подтвержденіе.

Полученіе на опытѣ ожидаемыхъ согласно вышеизложеннымъ разсужденіямъ четырехъ, восьми и т. д. изомеровъ, (смотря по тому, имѣются ли въ соединеніи 2, 3 и т. д. асимметрическихъ атома углерода), является дѣломъ весьма простымъ въ томъ случаѣ, когда эти тѣла могутъ быть получены, благодаря соединенію нѣсколькихъ тѣлъ, въ каждомъ изъ которыхъ содержалось бы по одному асимметрическому атому углерода.

УДУНТ
(ИПЫТ)

Такъ, напр., если мы будемъ исходить изъ обѣихъ оптически дѣятельныхъ молочныхъ кислотъ, то изъ нихъ мы можемъ получить съ двумя оптически дѣятельными же амиловыми алкоголями четыре амиловыхъ эфира молочной кислоты. Мы могли бы далѣе подставить на мѣсто водорода гидроксильной группы радикалъ какой-нибудь кислоты, встрѣчающейся въ двухъ оптическихъ изомерахъ, напр., радикалъ хлорбромфторуксусной кислоты, и пришли бы такимъ образомъ къ восьми тѣламъ.

Что касается характера этой изомеріи, то внимательное разсужденіе и взглядъ на схемы №№ 1—4 на стр. 25 и №№ 1—8 на стр. 26 указываютъ, что эти изомеры можно сгруппировать попарно. Символы № 1 и № 4, № 2 и № 3 въ первомъ случаѣ, и соотвѣтственные символы во второмъ случаѣ, (ихъ легко подобрать), опять таки являются взаимными зеркальными изображеніями. Ихъ можно такимъ образомъ противопоставить другъ другу какъ антиподы съ простой асимметрией. Они до такой степени напоминаютъ другъ друга по своимъ свойствамъ, что ихъ легко смѣшать другъ съ другомъ; существованіе второго асимметрическаго углерода обнаруживается только благодаря появленію второго типа, который тоже имѣетъ два изомера, но вообще отличается отъ предыдущаго по оптической дѣятельности, точкѣ плавленія, растворимости; такимъ образомъ въ этихъ различныхъ типахъ мы имѣемъ дѣло съ простыми, часто даже легко отдѣлимыми другъ отъ друга изомерами.

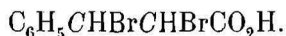
Оставаясь при вышеприведенномъ, воображаемомъ опытѣ, мы должны заключить, что № 1 и № 4 соотвѣтствовали бы l-амил-l-молочной и d-амил-d-молочной кислотамъ, а № 2 и № 3—d-амил-l-молочной и l-амил-d-молочной кислотамъ.

Приведемъ для подтвержденія сказаннаго простѣйшіе примѣры:

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

А. Случай двухъ асимметрическихъ атомовъ углерода.

Простѣйшій изъ относящихся сюда случаевъ мы встрѣтимъ въ четырехъ дибромидахъ коричной кислоты, изслѣдованныхъ Liebermann'омъ ¹⁾,



Ихъ конфигурація выразится слѣдующими символами:

| № 1. | № 2. | № 3. | № 4. |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| C_6H_5 | C_6H_5 | C_6H_5 | C_6H_5 |
| HCBr | H CBr | BrCH | BrCH |
| HCBr | BrCH | H CBr | BrCH |
| CO_2H | CO_2H | CO_2H | $\text{C O}_2\text{H}$ |

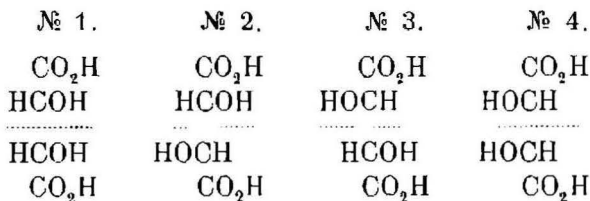
№ 1 и № 4, равно какъ № 2 и № 3 относятся другъ къ другу какъ антиподы и называются въ первомъ случаѣ (№ 1 и № 2) дибромидомъ коричной кислоты во второмъ случаѣ (№ 4 и № 3) дибромидомъ аллокоричной кислоты; они и по своимъ символамъ представляютъ изъ себя зеркальныя изображенія другъ друга; для этого мы должны себѣ представить, что зеркало проходить по средней чертѣ перпендикулярно къ плоскости бумаги. Что же касается номеровъ 1 и 2 съ одной стороны и 4 и 3 съ другой, то они подобно обыкновеннымъ изомерамъ отличаются своими точками плавленія (195° и 92°) и т. д.

В. Недѣятельный и нераздѣлимый типъ.

Несмотря на присутствіе двухъ асимметрическихъ атомовъ углерода иногда одна изъ двухъ паръ антиподовъ становится недѣятельнымъ нераздѣлимымъ типомъ. Такой случай можетъ встрѣтиться тогда, когда съ обоими асимметрическими атомами связаны одинаковыя

¹⁾ Berl. Ber. **26**, 245, 829, 1664 (1893); **27**, 883, 2037 (1894).

радикалы и когда благодаря этому формула, выражающая конфигурацію соединенія пріобрѣтаетъ симметрической видъ. Вліяніе обоихъ атомовъ углерода въ этомъ случаѣ одинаково по величинѣ, по противоположно по направленію, и поэтому взаимно уничтожается. Такой случай представился бы, на примѣръ, при томъ условіи если бы въ приведенныхъ выше дибромкоричныхъ кислотахъ обѣ конечныя группы C_6H_5 и CO_2H были одинаковы, на примѣръ, были бы обѣ равны CO_2H , какъ это дѣйствительно имѣетъ мѣсто для дибромантарныхъ кислотъ. Впервые такой случай былъ осуществленъ на соответственныхъ винныхъ кислотахъ. Для послѣднихъ взаимныя отношенія выясняются изъ слѣдующихъ символовъ:



Символы 1 и 4 характеризуются своей симметрией по отношенію къ линіи, проведенной пунктиромъ; вслѣдствіе этого такая конфигурація связана съ тѣмъ явленіемъ, что по отношенію къ зеркалу, помѣщенному перпендикулярно къ плоскости бумаги вдоль по этимъ линіямъ, верхній и нижній асимметрические атомы представляютъ изъ себя взаимныя зеркальныя изображенія и взаимно уничтожаютъ свое дѣйствіе, подобно тому, какъ это происходитъ въ рацемическомъ соединеніи; разница заключается лишь въ томъ, что такое соединеніе не можетъ быть подобно рацемическому разделено на оптическіе антиподы.

УДУНТ
(ИПБТ)

Кромѣ того слѣдуетъ отмѣтить еще тотъ важный фактъ, что соединенія 1 и 4 тождественны; ихъ символы могутъ быть приведены къ совмѣщенію путемъ вращенія въ плоскости бумаги, а вѣдь только такое движеніе, какъ было указано, допускается при рѣшеніи вопроса о тождественности такихъ символовъ; въ противномъ случаѣ также и символы 2 и 3 слѣдовало бы признать тождественными (стр. 25).

Все сказанное станетъ особенно яснымъ при разсматриваніи пространственной модели. Въ разбираемомъ случаѣ мы будемъ такимъ образомъ имѣть только три изомера вмѣсто четырехъ: два (2 и 3) — съ характеромъ антиподовъ и одинъ (1 или 4), представляющій изъ себя недѣлятельное и нераздѣлимое соединеніе. Дѣйствительно, всѣ эти изомеры были, какъ извѣстно, получены въ видѣ l-винной, d-винной и мезовинной кислотъ. Обѣ первыя кислоты могутъ кромѣ того соединиться въ рацемическую виноградную кислоту.

С. Случай съ тремя асимметрическими атомами углерода.

Восемь изомеровъ, появленія которыхъ слѣдуетъ ожидать для этого случая, мы можемъ раздѣлить попарно, (въ каждой парѣ будутъ оба антипода), на четыре типа; несмотря на большое число изомеровъ ихъ общій обзоръ значительно упростится, если мы для каждаго типа будемъ выбирать только одинъ символъ, т.-е. одинъ изъ обоихъ антиподовъ. Такъ, на примѣръ, для, такъ назыв., пентозъ $C_5H_{10}O_5$ изъ группы углеводовъ, имѣющихъ структурную формулу



НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

будеть вполне достаточно слѣдующихъ символовъ:

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| 1. (l,d) | 2. (l,d) | 3. (l,d) | 4. (l,d) |
| COH | COH | COH | COH |
| HCOH | HCOH | HCOH | HCOH |
| HCOH | HCOH | HOCH | HOCH |
| HCOH | HOCH | HOCH | HCOH |
| CH ₂ OH | CH ₂ OH | CH ₂ OH | CH ₂ OH. |

Дѣйствительно, всё эти четыре возможныхъ типа были найдены, и представляютъ изъ себя рибозу, люксозу, арабинозу и ксилозу. Недѣятельному и нераздѣлимому типу въ этомъ случаѣ будутъ соответствовать такія соединенія, въ которыхъ крайнія группы COH и CH₂OH стануть одинаковыми, на примѣръ, превратятся объ въ группу CO₂H. Это имѣетъ мѣсто, напр., въ триоксиглутаровыхъ кислотахъ:



Тогда вышеприведенные символы пріобрѣтутъ видъ:

| | | |
|-------------------|-------------------|--------------------|
| № 1. | № 2, равный № 3. | № 4. |
| CO ₂ H | CO ₂ H | CO ₂ H |
| HCOH | HCOH | HCOH |
| HCOH | HCOH | HOCH |
| HCOH | HOCH | HOCH |
| CO ₂ H | CO ₂ H | CO ₂ H. |

Теперь у № 1 и у № 4 оба антипода (l и d) стали тождественны и соответствуютъ изомернымъ и нераздѣлимымъ недѣятельнымъ формамъ. Послѣднія дѣйствительно и были получены въ видѣ триоксиглутаровыхъ кислотъ, добываемыхъ изъ рибозы и ксилозы. Символы № 2 и № 3 стали также равны между собой, какъ это можно видѣть, повернувъ одинъ изъ нихъ въ плоскости бумаги на 180°. Они соответствуютъ дѣятельному энантиоморфному типу, осуществленному въ обоихъ антиподахъ глутаровой кислоты.

УДУНТ
(ИПБТ)

Mohr'омъ ¹⁾ былъ поднять вопросъ: не имѣется ли, строго говоря, въ этихъ недѣятельныхъ триоксиглутаровыхъ кислотахъ все же нѣкоторой асимметріи въ смыслѣ наличности асимметрическаго углерода; дѣйствительно, помѣстивъ себя мысленно въ положеніе средняго углерода символа № 1 и взглянувъ кверху, мы замѣтимъ, что порядокъ, въ которомъ будутъ слѣдовать HCO_2H и OH соответвуетъ направленію стрѣлки часовъ; если же мы посмотримъ внизъ, то тамъ порядокъ этихъ группъ будетъ противоположнымъ.

Трудно только отвѣтить на вопросъ, не находится ли это въ связи съ тѣмъ поворотомъ, который мы сами должны были произвести, посмотрѣвъ сначала кверху и желая затѣмъ посмотрѣть книзу. Въ такихъ случаяхъ, когда возникаетъ сомнѣніе по поводу тождества или оптической противоположности двухъ изомеровъ, мы поступимъ правильнѣе всего, если обратимся къ модели: тождество такой модели съ ея зеркальнымъ изображеніемъ и отличіе отъ послѣдняго тотчасъ же выяснитъ сомнѣніе. Также и для символа № 1 (см. выше) и его зеркальнаго изображенія мы получимъ такимъ путемъ разрѣшеніе нашего сомнѣнія въ смыслѣ ихъ тождества.

Д. Случай съ четырьмя асимметрическими атомами углерода.

Мы легко разберемся во всѣхъ восьми типахъ съ шестнадцатью изомерами, соответствующими этому случаю, если представимъ себѣ для простоты что съ четырьмя асимметрическими атомами углерода связаны тѣ же самыя группы, напр., группы H и OH въ альдогексозахъ:



¹⁾ Mohr, Zeitschrift f. pract. Chemie [2] **68**, 369 (1903).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Обозначая группу НСОН знакомъ плюсь, а группу НОСН знакомъ минусъ, мы слѣдующимъ образомъ сгруппируемъ всѣ восемь типовъ:

| | | | | | | | |
|--------------------------|---|---|---|----|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| СОН | | | | | | | |
| + | + | + | + | -- | + | + | + |
| + | + | + | - | + | + | - | - |
| + | + | - | + | + | - | + | - |
| + | - | + | + | + | - | - | + |
| $\text{СН}_2 \text{ОН.}$ | | | | | | | |

Для альдогексозъ намъ извѣстны шесть изъ этихъ восьми типовъ: талозы, гулозы, глюкозы, манпозы, идозы и галактозы.

Ясно, что когда формула приобретаетъ симметричный видъ, напр., когда группы СОН и $\text{СН}_2\text{ОН}$ превратятся въ $\text{СО}_2\text{Н}$ (тетраоксиадининовыя кислоты), то 1 и 8 превратятся въ два недѣятельныхъ и нераздѣлимыхъ типа. Кромѣ того символы 3 и 4 сдѣлаются идентичными: дѣйствительно, если 3 повернуть въ плоскости бумаги на 180° , то мы получимъ 3а, представляющій зеркальное изображеніе номера 4:

| | |
|----|---|
| 3а | 4 |
| - | + |
| + | - |
| - | + |
| - | + |

При этомъ мы должны себѣ представить, что зеркало расположено перпендикулярно къ бумагѣ вдоль пунктирной черты: 3 и 4 стали антиподами. Такимъ образомъ мы для данного случая имѣемъ 10 возможностей вмѣсто 16, допускаемыхъ въ случаѣ различія конеч-

ныхъ группъ. Перечислимъ ихъ: 1 и 8 въ недѣятельной формѣ, 3 и 4 равно какъ 2 и 5 въ видѣ антиподовъ и, наконецъ, 6 и 7, каждый въ видѣ двухъ оптически противоположныхъ формъ. Сказанное пояснимъ слѣдующей схемой, гдѣ зеркало слѣдуетъ себѣ представлять перпендикулярнымъ къ плоскости бумаги и проходящимъ черезъ пунктирную линію.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 3 | 2 | 6 | 7 | |
| | | | + | + | + | + | } |
| | 1 | 8 | + | + | + | - | |
| { | + | + | - | + | - | + | } |
| | + | - | + | - | - | - | |
| | + | - | + | - | - | - | } |
| | + | + | - | + | - | + | |
| | | | + | + | + | - | } |
| | | | + | + | + | + | |
| | | | 4 | 5 | 6 | 7 | |

Недѣятельнымъ типамъ 1 и 8 соответствуютъ недѣятельныя слизевая и аллослизевая кислоты; четыремъ дѣятельнымъ типамъ — талослизевая, сахарная, манносахарная и идосахарная кислоты.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Циклическія соединенія.

Глава первоначальной брошюры, посвященная циклическимъ соединеніямъ, была выпущена въ первомъ нѣмецкомъ изданіи; дѣйствительно, въ то время можно было указать на изомерию гидро- и изогидромеллитовой кислотъ *v. Baeyer*'а. Но съ тѣхъ поръ эта область благодаря изслѣдованіямъ главнымъ образомъ того же *v. Baeyer*'а пріобрѣла по своему объему и содержанию столь крупный интересъ, что во второмъ изданіи оказалось возможнымъ подвергнуть ее болѣе или менѣе систематической обработкѣ. Въ настоящее же время эта область настолько округлилась, и вопросы, относящіеся къ ней, пріобрѣли такую опредѣленность, что эту главу въ противоположность прошлому изданію мы предположимъ разбору случая углерода съ двойной связью.

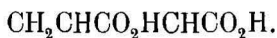
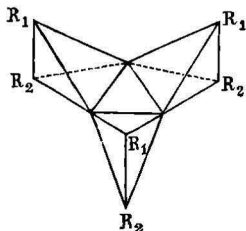
I. Гомоциклическія соединенія.

A. Трехчленный циклъ.

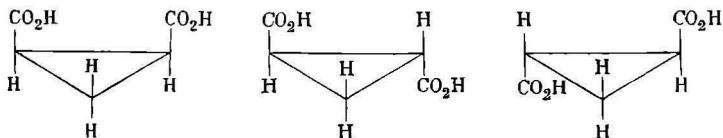
Исходя изъ тетраэдрической группировки атома, въ первоначальной брошюрѣ была предложена схема для дериватовъ триметилена, изображенная на фиг. 8, и была выяснена возможность для такого случая изомеріи.

И дѣйствительно, съ тѣхъ поръ были получены всѣ три ожидаемые для простѣйшаго случая сообразно съ этой схемой изомера въ видѣ триметилендикарбоновыхъ кислотъ,

Фиг. 8.



Вышеприведенная схема можетъ быть съ пользой для болѣе яснаго представленія получающихся изомеровъ преобразована для триметилендикарбоновыхъ кислотъ слѣдующимъ образомъ:



Мы получимъ такимъ образомъ три схемы, изъ которыхъ вторая и третья являются взаимными зеркальными изображеніями, неспособными совмѣщаться, а слѣдовательно и взаимно противоположными оптически антиподами. Изъ двухъ недѣятельныхъ изомеровъ, найденныхъ прежде ¹⁾, одинъ дѣйствительно могъ быть раздѣленъ на антиподы ²⁾. Такимъ образомъ характеръ изомеріи напоминаетъ здѣсь случай винной кислоты, ибо ея ангидридъ, если мы замѣнимъ CH_2 на O , также будетъ соответствовать вышеприведенному требованію: два асимметрическихъ атома углерода при симметрической формулѣ. Впрочемъ, при простотѣ схематическаго представленія конфигураціи, нѣтъ надобности обращать

¹⁾ Buchner, Berl. Ber. **23**, 702 (1890).

²⁾ Ibidem, **38**, 3114 (1905).

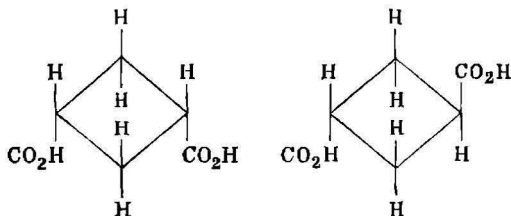
непремѣнно вниманіе на асимметрической атомъ углерода; замѣтимъ только, что первая конфигурація, въ которой замѣщенные группы находятся по одну сторону, обозначается словомъ *cis*-, а обѣ другія—словомъ *trans*-.

В. Четырехчленный циклъ.

Изъ относящихся сюда дериватовъ такъ называемаго тетраметилена простѣйшимъ примѣромъ являются опять таки дикарбоновые кислоты.

Если карбоксильныя группы связаны съ сосѣдними атомами углерода (1,2), то получится та же самая картина, какъ и выше, т.-е. типъ винной кислоты. Но при замѣщеніи въ положеніи 1,3 слѣдуетъ ожидать двухъ изомеровъ, неспособныхъ къ раздѣленію на антиподы; эти изомеры дѣйствительно и были получены ¹⁾.

Такимъ образомъ мы могли бы въ данномъ случаѣ говорить, какъ это мы выяснимъ позднѣе, объ этиленовомъ типѣ:

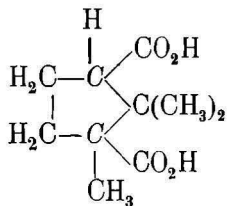


С. Пятичленный циклъ.

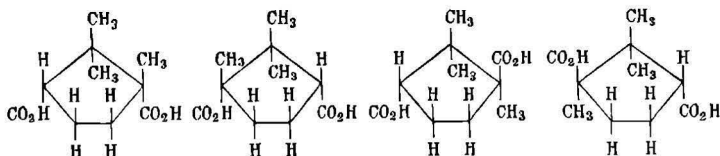
Простѣйшимъ примѣромъ для данного случая, соответствующаго типу винной кислоты, являются оба изомера пентаметиленадикарбоновыхъ кислотъ (1, 2) и (1, 3)

¹⁾ Howarth, Perkin, Journ. Chem. Soc. Trans. 1898, p. 330.

Но въ обѣихъ парахъ антиподовъ камфорной и изокамфорной кислотъ мы встрѣчаемъ новый случай, который будетъ соответствовать соединеніямъ съ двумя асимметрическими атомами углерода и съ несимметрической формулой.



Всѣ четыре конфигураціи выразились бы въ слѣдующихъ двухъ парахъ антиподовъ:



Д. Шестичленный циклъ.

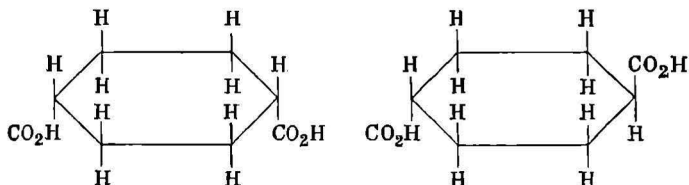
Шестичленный циклъ имѣеть особое значеніе благодаря своему отношенію къ бензолу. И въ этомъ случаѣ опять таки наиболѣе подробно изучались дикарбоновые кислоты, въ особенности въ работахъ v. Ваеуег'а ¹⁾.

Для гексагидротерефталевой кислоты $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CO}_2\text{H})_2$ 1, 4 были найдены оба неспособные къ раздѣленію изо-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **245**, 103 (1888); **251**, 258 (1889); **258**, 1, 145 (1890).

УДНБ
УДУНТ
(ИПБТ)

мера, которые соответствовали приведеннымъ выше дериватамъ (1, 3) тетраметилена, т. е. этиленовому типу:



Дериваты (1, 2) и (1, 3) подобно деривату (1, 2) для триметилена должны появиться въ двухъ модификаціяхъ, изъ которыхъ одна могла бы быть раздѣлена на антиподы. Другими словами эти дериваты принадлежать къ типу винной кислоты. Такого раздѣленія одного изъ двухъ изомеровъ на антиподы осуществить до сихъ поръ не удалось, но обѣ модификаціи были получены и описаны подъ именемъ гексагидрофталевой и гексагидроизофталевой кислотъ ¹⁾.

Наконецъ важное значеніе вслѣдствіе ихъ находженія въ природѣ имѣютъ также и тѣ дериваты гексаметилена, которые при каждомъ углеродѣ содержатъ одну замѣщенную группу. Сюда относятся гидромеллитовая и изогидромеллитовая кислоты C₆H₆(CO₂H)₆; ихъ изомерія была первымъ примѣромъ въ области циклическихъ соединений ²⁾; теперь извѣстны болѣе простые гексахлорбензолы C₆H₆Cl₆, также встрѣчающіеся въ двухъ модификаціяхъ ³⁾.

Кромѣ того наиболѣе подробно изучены въ этой области гидроксильные дериваты формулы C₆H₆(OH)₆,

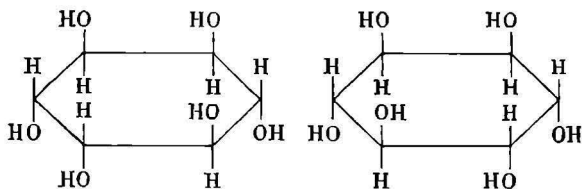
¹⁾ Mackenzie и Perkin, Journ. Chem. Soc. Trans. 1892, p. 174; Perkin, Ibidem 1891, p. 814.

²⁾ v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 43 (1870).

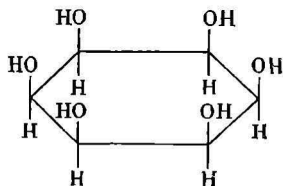
³⁾ Paterno, Gazz. chim. 19, 195 (1889); Friedel, Bull. Soc. Chim. (3) 5, 130 (1891); Matthews, Chem. Soc. Journ. 1891 p. 165.

УДУНТ
(ИПБТ)

такъ наз., инозиты. Maquenne ¹⁾ получилъ два оптическихъ антипода изъ встрѣчающихся въ природѣ монометил-производныхъ. Эти полученные имъ антиподы, названные имъ пинитомъ (β -пинитомъ) и квебрахитомъ, вѣроятно соотвѣтствуютъ слѣдующимъ схемамъ:



Что же касается недѣятельныхъ модификацій, (инозита, кокосита) ²⁾, имѣющихъ конфигурацію, напр.:



то онѣ встрѣчаются въ растительныхъ и животныхъ тканяхъ.

II. Гетероциклическія соединенія.

Совершенно такимъ же образомъ слѣдуетъ подходить и къ выясненію стереохиміи гетероциклическихъ соединеній, простѣйшимъ примѣромъ которыхъ является

¹⁾ Ann. chim. (6) **22**, 264 (1891).

²⁾ Müller, Chem. Soc. Trans. 1907, p. 1780.

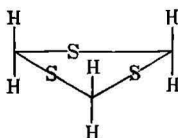
уже упоминавшийся нами оптически дѣятельный пропиленоксид слѣдующей конфигураціи:



Только для шестичленного гетероциклическаго цикла мы встрѣтимъ нѣчто принципиально новое.

Насъ интересуютъ главнымъ образомъ тѣ полиметиленовыя соединения, въ которыхъ одна или нѣсколько группъ CH_2 замѣнены группой NH или O . Мы обратимъ вниманіе здѣсь только на тѣ соединения, которыя представляютъ собой новые типы и поэтому наиболѣе полно разберемъ въ шестичленныхъ циклахъ.

Предварительно важно обратить вниманіе на полимерныя (тримерныя) тиоальдегиды, ¹⁾ которые слѣдуетъ разсматривать какъ такіе дериваты тритометилена,



въ которыхъ одинъ водородный атомъ въ каждой метиленовой группѣ замѣненъ на группу R , что приводитъ къ слѣдующимъ двумъ возможнымъ случаямъ:



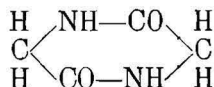
Оба случая представляютъ изъ себя недѣятельныя и нераздѣлимыя на антиподы соединенія.

¹⁾ Baumann и Fromm, Berl. Ber. **24**, 1429 до 1448, 3591 (1891); Wörner, *Ibidem* **29**, 142 до 154 (1896).

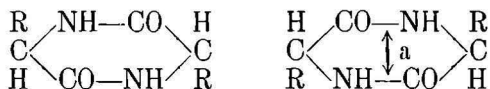
УДУНТ
(ИПБТ)

Въ полномъ соотвѣтствіи съ этимъ является съ одной стороны присутствіе изомеріи у тритіобензальдегида, у альдегидовъ тритіокоричной, тритіоанисовой, тритіофурфуровой, тритіотолуиловой и т. под. кислотъ, съ другой стороны отсутствіе ея у тритіометилена или тритіодиметилметилена, полученнаго изъ метальдегида H_2CO или изъ ацетона $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$ путемъ введенія въ молекулу вмѣсто кислорода сѣры и послѣдующей полимеризаціи.

Принципіальное значеніе имѣеть изомерія у, такъ наз., 2, 5 дикетопиперазиновъ¹⁾, продуктовъ замѣщенія и гомологовъ такого соединенія:



Мы встрѣчаемся здѣсь съ явленіемъ изомеріи въ томъ случаѣ, если въ обѣ метиленныя группы вступаеть какая-нибудь замѣщающая группа, напр., метиль и если такимъ образомъ мы получимъ соединенія общей формулы:

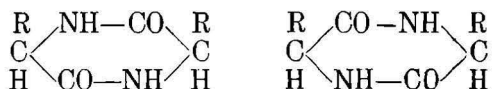


или же дериваты такихъ соединеній, въ которыхъ водородъ имидной группы замѣщенъ еще какими нибудь другими группами. Важно отмѣтить, что въ этой транс-модификаціи, не имѣющей плоскости симметріи мы все же имѣемъ дѣло съ недѣятельнымъ, не поддающимся раздѣленію на антиподы типомъ²⁾, ибо зеркальное изоб-

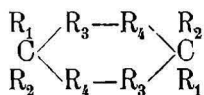
¹⁾ Bischoff, Berl. Ber. **22**, 23 (1889) и **25**, 2950 (1892).

²⁾ Ladenburg, Berl. Ber. **28**, 1996 (1895); Journ. f. prakt. Chemie **55**, 49.

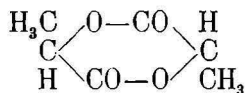
раженіе, (зеркало помѣщено перпендикулярно къ плоскости бумаги вдоль по пунктирной линіи), совмѣстится съ оригиналомъ при вращеніи на 180° вокругъ оси *a*. Сюда слѣдуетъ присоединить въ качествѣ изомеровъ еще двѣ дѣятельныя *cis*-модификаціи:



Такимъ образомъ характеръ изомеріи для даннаго случая въ общемъ соотвѣтствуетъ типу винной кислоты. Это соотвѣтствие было подтверждено экспериментально въ простѣйшемъ случаѣ на диметилпиперазинѣ, который былъ полученъ въ двухъ недѣятельныхъ модификаціяхъ. Оптически дѣятельнымъ оказался, напри- мѣръ, *d*-аланил-*d*-аланиловый ангридридъ. Относи- тельно этого типа изомеріи необходимо еще замѣтить, что его появленія слѣдуетъ ожидать для всякой конфи- гураціи такого вида:



Изъ этой общей схемы непосредственно видно, что мы имѣемъ въ данномъ случаѣ дѣло съ двумя равно- цѣнными асимметрическими атомами углерода, постро- енными здѣсь энантиоморфно. Еще большую ясность внесетъ одинъ частный случай, а именно, ангридридъ молочной кислоты $\text{CH}_3\text{CHONCO}_2\text{H}$, дилактидъ:



Здѣсь оба антипода построены изъ *d*-, соотвѣтствъ, *l*-молочной кислоты, недѣятельный и не поддающийся

УДНБ
УДУНТ
(ИПБТ)

раздѣленію на антиподы типъ—изъ l-и d-молочной кислоты. Соответственнымъ образомъ Fischer'омъ былъ полученъ недѣятельный d-аланил-l-аланинанидридъ изъ дѣятельнаго аланилаланина $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NHCOCHNH}_2\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Полученіе изолированныхъ антиподовъ.

Такимъ образомъ всякое оптически дѣятельное тѣло, встрѣчающееся въ двухъ своеобразныхъ модификаціяхъ, всегда содержитъ асимметрической атомъ углерода. Съ другой стороны, существуетъ много тѣлъ, содержащихъ асимметрической углеродъ и не обнаруживающихъ все-таки оптической дѣятельности; болѣе того, при полученіи такихъ дериватовъ въ лабораторіи изъ недѣятельныхъ соединеній мы никогда не обнаруживаемъ непосредственно ихъ оптической дѣятельности.

Le Bel и я считали уже съ самаго начала вытекающіе отсюда затрудненія кажущимися. Полнымъ соответствіемъ внутренняго строенія обоихъ изомеровъ $CR_1R_2R_3R_4$ обусловливается то обстоятельство, что при образованіи новаго соединенія изъ $CR_1R_2R_3R_3$, (гдѣ одинаковыя группы R_3 занимаютъ вполне аналогичныя положенія по обѣ стороны плоскости симметріи тетраэдра, проходящей черезъ CR_1R_2), реакція будетъ протекать съ одинаковой скоростью въ двухъ направленіяхъ: продуктъ будетъ состоять изъ одинаковыхъ количествъ двухъ изомеровъ, возникшихъ черезъ замѣну одной или другой изъ обѣихъ группъ R_3 на группу R_4 .

НВ
УДУНТ
(ИПБТ)

Мы получимъ такимъ образомъ недѣятельную смѣсь и притомъ такую, которая можетъ быть раздѣлена на свои компоненты только особеннымъ образомъ, потому что въ химическихъ и физическихъ свойствахъ послѣднихъ наблюдается полнѣйшее совпаденіе. Слѣдуетъ кромѣ того замѣтить, что оба изомера могутъ подобно лѣвой и правой виннымъ кислотамъ вступать другъ съ другомъ въ особое, такъ назыв., рацемическое соединеніе, соответствующее виноградной кислотѣ, вслѣдствіе чего ихъ раздѣленіе становится еще болѣе затруднительнымъ.

Такія соединенія, какъ уже было сказано на стр. 14, носятъ названіе рацемическихъ тѣлъ; такъ, наприм., гас-винная кислота соответствуетъ виноградной кислотѣ, dl-винная кислота—смѣси антиподовъ.

Методы раздѣленія, выработанные еще Пастеромъ сводятся къ слѣдующему: I—самопроизвольное раздѣленіе, II—раздѣленіе при помощи оптически дѣятельныхъ соединеній, III—раздѣленіе при помощи организмовъ. Послѣдній методъ будетъ изложенъ нами въ одной изъ дальнѣйшихъ главъ.

I. Самопроизвольное раздѣленіе недѣятельныхъ комплексовъ. Температура обращенія.

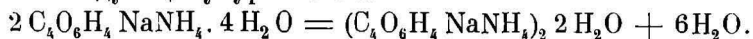
Явленіе, лежащее въ основѣ этого метода, было открыто Пастеромъ при кристаллизаціи натрійаммонійной соли виноградной кислоты: оказалось, что оба антипода сами по себѣ выкристаллизовывались отдѣльно другъ отъ друга. Наоборотъ Städel ¹⁾ наблюдалъ кристаллиза-

¹⁾ Berl. Ber. 11, 1752 (1878).

цію рацемата натрійаммонійной соли, выпаривая такой же растворъ, изъ котораго въ рукахъ Пастера выдѣлились обѣ модификаціи.

Это кажущееся противорѣчіе было устранено благодаря тщательному изслѣдованію итальянскимъ ученымъ Scacchi ¹⁾ соответственнаго рацемата, которое показало, что высокая температура кристаллизаціи способствуетъ образованію рацемата, въ то время какъ при обыкновенной температурѣ образуются преимущественно оба изомера. Вырубову ²⁾ удалось даже показать, что это явленіе подчиняется очень простой законности, если только мы не будемъ имѣть дѣла съ пересыщенными растворами. Можно указать вполне опредѣленную, лежащую около 28°, предѣльную температуру: въ зависимости отъ того, будетъ ли происходить кристаллизація при температурѣ болѣе высокой, или болѣе низкой, чѣмъ эта предѣльная температура, мы будемъ получать при испареніи въ первомъ случаѣ соль виноградной кислоты, во второмъ—виннокислая соли.

Температура обращенія. Изслѣдованія, произведенныя затѣмъ мною совместно съ van Deventer'омъ ³⁾ доказали, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ своеобразнымъ явленіемъ, которое можетъ встрѣтиться не только въ растворѣ: смѣсь обоихъ антиподовъ виннокислой соли, будучи нагрѣта нѣсколько выше 27°, теряетъ часть кристаллизационной воды и переходитъ количественно въ рацематъ по слѣдующему уравненію:



При температурѣ болѣе низкой, чѣмъ указанная происходитъ обратный процессъ. Эта температура соответствуетъ той, которую указывалъ Вырубовъ, и найден-

¹⁾ Rend. Accad. d. Napoli 1865, p. 250.

²⁾ Wyruboff, Bull. Soc. Chim. **41**, 210 (1884).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 171 (1887).

ный законъ обращенія выясняетъ такимъ образомъ исполнѣ его наблюденія.

Такое обращеніе (Umwandlung) одной модификаціи въ другую обнаруживается кромѣ того слѣдующими фактами:

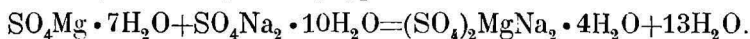
1. Если мы смѣшаемъ при температурѣ ниже 27° рацематъ съ вышеуказаннымъ количествомъ воды, то первоначально мягкая масса затвердѣетъ и наконецъ застынетъ окончательно въ видѣ совершенно сухой смѣси обоихъ антиподовъ виннокислой соли.

2. Смѣсь одинаковыхъ количествъ обоихъ антиподовъ виннокислой соли при нагрѣваніи выше 27° въ запаянныхъ трубкахъ отчасти плавится, освобождая кристаллизационную воду и образуя рацематъ.

3. Наконецъ, расширеніе, которымъ сопровождается образованіе рацемата, даетъ возможность болѣе подробно изучить это явленіе. *Дилатометръ*, употребляемый для этой цѣли, состоитъ изъ большой термометрической трубки, въ резервуаръ которой насыпается нѣкоторое количество смѣси обѣихъ виннокислыхъ солей, послѣ чего онъ наполняется масломъ. Высота уровня масла въ термометрической трубкѣ отсчитывается по шкалѣ. Если мы будемъ достаточно долго нагрѣвать этотъ дилатометръ до опредѣленныхъ температуръ, то при температурѣ между $26,7^{\circ}$ и $27,7^{\circ}$ наблюдается медленное но упорное и очень значительное расширеніе, сопровождаемое полнѣйшимъ измѣненіемъ содержимаго въ резервуарѣ; вещество отчасти плавится, и изъ него образуются хорошо развитые кристаллы рацемата. При охлажденіи наблюдается обратное явленіе.

Этотъ процессъ раздѣленія представляетъ особый интересъ еще и потому, что онъ является однимъ изъ первыхъ случаевъ подробно изученнаго класса явленій химическаго равновѣсія, характеризующихся существо-

ваніемъ опредѣленной температуры, такъ называемой, „температуры обращенія“, (Umwandlungstemperatur), выше и ниже которой способна къ существованію лишь одна изъ обѣихъ системъ. Такое „обращеніе“ испытываетъ, напр., смѣсь сѣрнокислаго магнія $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и сѣрнокислаго натрія $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, когда она при температурѣ 21° переходитъ въ двойную соль, астраханитъ, по слѣдующему уравненію:

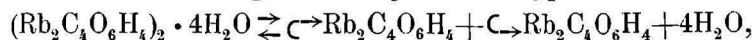


Ниже 21° , наоборотъ, образуются опять изъ двойной соли, содержащей 13 мол. воды, обѣ отдѣльныя соли, обозначенныя въ лѣвой части уравненія.

Такимъ образомъ этотъ случай аналогиченъ образованію при 27° рацемата изъ обѣихъ его составныхъ частей d-и l-виннокислыхъ солей.

Соотвѣтственно съ этимъ въ обоихъ случаяхъ наблюдается при температурахъ обращенія одна и та же замѣчательная особенность растворимости. При этой температурѣ растворимости обѣихъ системъ равны между собою, и обѣ кривыя растворимости пересѣкаются.

Для рацемата рубидія, которому свойственно подобное же явленіе обращенія при 40° по уравненію:



но для котораго при повышеніи температуры происходитъ, какъ разъ наоборотъ, раздѣленіе рацемата, наблюдались слѣдующія константы растворимости (въ гр.-мол. $\text{Rb}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$ на 100 гр.-мол. воды):

| | | | | | |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Растворимость при... | $25,0^\circ$ | $35,0^\circ$ | $40,4^\circ$ | $40,7^\circ$ | $54,0^\circ$ |
| Смѣсь антиподовъ... | 13,— | — | — | 13,5 | 13,8 |
| Рацематъ..... | 10,9 | 12,6 | 13,5 | — | — |

Эти отношенія растворимости интересно раздѣлать еще и на тотъ случай, когда одна изъ обѣихъ антиподовъ имѣется въ избыткѣ. Правда, благодаря

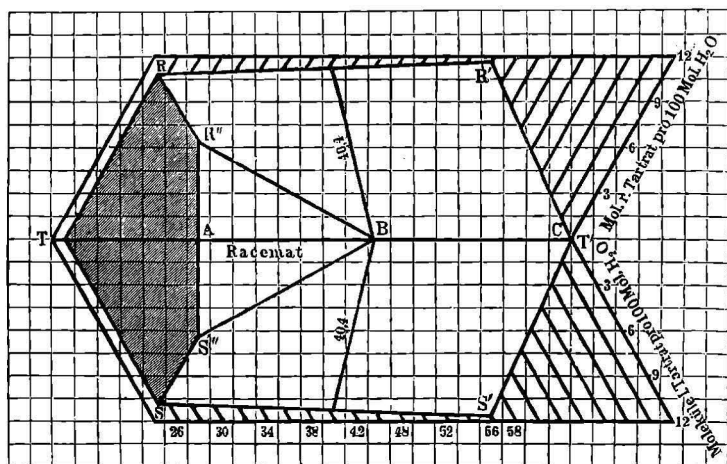
УДКУНТ
(ИПБТ)

этому обстоятельству нисколько не измѣнится растворимость смѣси обоихъ антиподовъ, зато рацематъ образуетъ два новыхъ насыщенныхъ раствора въ зависимости отъ того, находятся ли въ избыткѣ l или d . Эти растворы содержатъ одинаковый избытокъ соответствующаго антипода и при температурѣ обращенія совпадаютъ.

| Температура. | d -винноукислая соль. | l -винноукислая соль. | $\frac{d-l}{d+l}$. |
|--------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| 25,00 | 9,15 | 2,8 | 0,53 |
| 30,0 | 8,46 | 4,11 | 0,35 |
| 35,0 | 7,8 | 5,12 | 0,21 |
| 40,4 | 6,74 | 6,71 | 0 |

На фиг. 9 эти данныя нанесены въ видѣ проекціи модели. На TT' наносится температура, на TR и на TS ,

Фиг. 9.



(въ модели взаимно перпендикулярныхъ), — количества соответствующихъ антиподовъ; тогда AB , BC , RR' и SS'

УДУНТ
(ИПБТ)

$R''B$ и $S''B$ будутъ соответствовать растворимости рацемата, смѣси антиподовъ, антиподовъ въ отдѣльности и рацемата съ однимъ изъ антиподовъ.

Наконецъ, еще одна законность, которая обнаруживалась и у двойныхъ солей, проявляется также и здѣсь: раздѣленіе и образованіе рацемата при высокой температурѣ находятся въ связи съ количествомъ кристаллизационной воды, при чемъ обращенія всегда совершаются такъ, чтобы при нагрѣваніи выдѣлялась кристаллизационная вода. Это происходитъ оттого, что, съ одной стороны, отщепленіе воды совершается съ поглощеніемъ тепла, а, съ другой стороны, перемѣщеніе равновѣсія съ повышеніемъ температуры всегда сопровождается поглощеніемъ тепла.

Нельзя сказать, чтобы изученные случаи обращенія и самопроизвольнаго раздѣленія были многочисленны. Кромѣ обоихъ упомянутыхъ рацематовъ натрійаммонійнаго и рубидіеваго слѣдуетъ еще назвать: натрійкалійный рацематъ (Goldschmidt и Jorissen) ¹⁾, кислый яблочнокислый аммоній (Kentrick) ²⁾, калийный рацематъ (Müller) ³⁾, метилманнозидъ (Fischer и Beensch) ⁴⁾, оксимъ камфоры (Adriani) ⁵⁾.

Безъ указанія на температуру обращенія при помощи самопроизвольнаго раздѣленія были раздѣлены ⁶⁾: цинкаммонійная соль молочной кислоты, аспарагинъ, лактонъ гулоновой кислоты, глутаминовая и хлорглутаминовая кислоты, гомоаспарагиновая, камфорная

1) Zeitschrift. f. physik. Chem. **17**, 49 и 505 (1895).

2) Berl. Ber. **30**, 1749 (1897); **31**, 528 и 2206 (1898).

3) Ibidem **32**, 857 (1899).

4) Chem. Zentralbl. 1897, **1** 282.

5) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 467 (1900).

6) Meyerhoffer, Gleichgewicht der Stereomeren 1907, стр. 26 и 46

кислоты, изогидробензоинъ, фенилглицериновая кислота, сульфохлоридъ камфоры, *cis*- π -камфорная кислота.

Характеристика рацемата и смѣси антиподовъ. Псевдо-рацемія.

Иногда разница между рацематомъ и смѣсью антиподовъ бываетъ такъ очевидна, что не требуется опредѣленныхъ признаковъ, чтобы ее констатировать.

Такъ, напр., виноградная кислота, кристаллизующаяся съ одной молекулой воды, уже хотя бы этимъ однимъ отличается отъ безводной смѣси антиподовъ винной кислоты.

Кромѣ того и форма кристалловъ, если они хорошо образованы, можетъ выяснитъ съ чѣмъ мы имѣемъ дѣло; Pasteur впервые это показалъ на примѣрѣ виннокислой натрійаммонійной соли. Но въ большинствѣ случаевъ обстоятельства складываются такимъ образомъ, что по составу соединенія намъ невозможно заключать о характерѣ его модификаціи и что распознать въ смѣси энантиоморфныя кристаллическія формы является задачей весьма затруднительной. Относящіеся сюда методы выработаны какъ разъ въ самое послѣднее время и они заслуживаютъ того, чтобы быть здѣсь упомянутыми.

Эти методы, правда, еще не привели къ практическому разрѣшенію вопроса о раздѣленіи, ибо они предполагаютъ, что одинъ изъ антиподовъ имѣется у насъ уже въ отдѣленномъ состояніи; но тѣмъ не менѣе они все же двинули впередъ наши знанія о явленіяхъ обращенія, которыя дадутъ намъ ключъ и къ разрѣшенію вопроса о практическомъ раздѣленіи антиподовъ.

Простѣйшимъ признакомъ является переходъ въ новое агрегатное состояніе, т.-е. въ парообразное или жидкое состояніе изъ твердаго. При плавленіи рацематъ

УДУНТ
(ИПБТ)

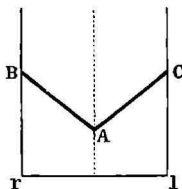
отличается отъ смѣси антиподовъ виннокислой соли въ томъ отношеніи, что точка плавленія отъ прибавленія одного изъ антиподовъ въ первомъ случаѣ понижается, во второмъ—остается неизмѣнной.

Чтобы показать, какимъ образомъ можно при помощи плавленія найти температуру обращенія, мы приведемъ полную кривую плавленія.

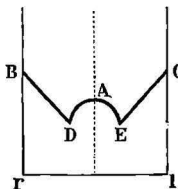
Картину аналогичную кривой плавленія представить изъ себя и кривая растворимости, что было видно уже изъ фиг. 9 на стр. 50.

Дѣйствительно, поперечное сѣченіе, проведенное перпендикулярно къ оси температуръ, выше и ниже точки обращенія, напр., $R'CS'$ и $RR''AS''S$, соответствуетъ фигурамъ 10 и 11. Такимъ образомъ мы видимъ, что

Фиг. 10.



Фиг. 11 1).



смѣсь антиподовъ не измѣняетъ ни своей растворимости, ни точки плавленія, подъ вліяніемъ избыточнаго содержанія въ ней одного изъ антиподовъ, въ то время какъ рацематъ отъ малаго прибавленія обнаруживаетъ другую растворимость и иную точку плавленія.

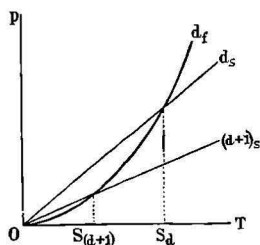
Но и точки плавленія какого либо посторонняго тѣла при прибавленіи къ нему то смѣси антиподовъ, то ра-

1) Adriani, Zeitschrift f. physik. Chem. 33, 467 (1900); Для диметилового эфира винной кислоты B и C равны $43,3^{\circ}$, D и E равны $41,6^{\circ}$ A — равно $89,4^{\circ}$.

цемата съ однимъ изъ антиподовъ представлять картину, соответствующую фигурамъ, даннымъ выше и такимъ образомъ мы имѣемъ возможность,—(а еще вѣрнѣе при помощи опредѣленія растворимости),—опредѣлить температуру обращенія, какъ это было указано Bruni ¹⁾, для точекъ замерзанія, которыя въ концѣ концовъ соответствуютъ точкамъ плавленія и, какъ это было затѣмъ подтверждено Adriani ²⁾, для точки обращенія при 103° оксима камфоры (стр. 55).

Разсмотрѣнїе кривыхъ насыщенія пара позволяетъ намъ, какъ было указано въ особенности Meyerhoffer'омъ,

Фиг. 12.



сдѣлать еще шагъ дальше и найти математическую функциональную зависимость между точками плавленія антиподовъ и точкой плавленія ихъ смѣси. На фиг. 12 нанесены для этой цѣли графически максимальныя упругости пара одного изъ изомеровъ въ твердомъ и жидкомъ состоянїи въ видѣ кривыхъ d_f и d_s ; точка ихъ пересѣченія соответствуетъ точкѣ плавленія S_d . Въ смѣси антиподовъ каждый антиподъ сохраняетъ въ твердомъ состоянїи свою максимальную упругость пара въ видѣ парціальной упругости; въ жидкой смѣси соответственно тому факту, что она имѣетъ ту же точку кипѣнїя, что и антиподы, парціальная упругость будетъ равна $(d+l)_s$, половинѣ отъ d_s ; точка плавленія такой смѣси была бы равна такимъ образомъ $S_{(d+l)}$. Примѣняя формулу:

¹⁾ Gazz. Chim. **30**, I, 35 (1900); Bruni и Finzi, Atti R. Acad. Lincei (5) **13**, II, 349 (1904).

²⁾ Zeitschrift f. physik. Chem. **33**, 453 (1900); **36**, 168 (1901)

$$\frac{dlp}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

и интегрируя это выраженіе для постояннаго q (Kg молекулярная теплота испаренія):

$$lp = a - \frac{q}{2T}$$

и

$$l \frac{p_f}{p_s} = a_f - a_s - \frac{q_f - q_s}{2T} = A - \frac{W}{2T},$$

имѣемъ отсюда приблизительно, принявъ $p_f = p_s$ для S_a и $2p_f = p_s$ для $S_{(a+b)}$, что

$$S_a - S_{(a+b)} = 1,4 \frac{S_a^2}{W},$$

гдѣ W обозначаетъ молекулярную скрытую теплоту плавленія антиподовъ. При помощи извѣстной теплоты плавленія органическихъ соединеній мы можемъ такимъ образомъ получить числа, лежащія въ предѣлахъ между 15^0 и 45^0 . У лактона гулоновой кислоты, антиподы котораго плавятся при 180^0 , въ то время какъ смѣсь ихъ плавится при 160^0 , наблюдаемое значеніе лежитъ такимъ образомъ между вычисленными предѣлами.

Упомянемъ здѣсь еще объ одномъ явленіи, а именно, о наблюдавшейся Роуе и Кирринг'омъ¹⁾, напр., для оксима камфоры псевдорацеміи; она заключается въ томъ, что смѣси антиподовъ могутъ быть гомогенными при различныхъ количественныхъ отношеніяхъ. Здѣсь напрашивается сравненіе съ изоморфными смѣсями или съ твердыми растворами. Вся кривая плавленія отъ l до d принимаетъ здѣсь видъ кривой линіи, какъ это было подтверждено Адриані для оксима камфоры при температурахъ выше 103^0 .

¹⁾ Proc. chem. Soc. **135** (1896/97); Zeitchr. f. Krist. **30**, 443 (1899).

II. Полученіе изолированныхъ антиподовъ при помощи оптически дѣятельныхъ соединеній.

И этотъ методъ также былъ впервые примѣненъ Пастеромъ для раздѣленія виноградной кислоты при помощи цинхонина. Съ тѣхъ поръ этотъ методъ получилъ столь распространенное примѣненіе, что онъ можетъ считаться наиболѣе обычнымъ способомъ полученія активныхъ модификацій. Но раздѣленіе при помощи активныхъ тѣлъ можетъ быть достигнуто и нѣсколькими иными образомъ, чѣмъ въ указанномъ опытѣ Пастера, и мы разберемъ послѣдовательно три способа раздѣленія антиподовъ по этому методу: способъ Пастера, способъ основанный на разницѣ въ скорости реакціи, и способъ асимметрическаго синтеза.

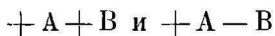
A. Раздѣленіе недѣятельныхъ комплексовъ при помощи дѣятельныхъ соединеній.

Раздѣленіе антиподовъ при помощи оптически дѣятельныхъ тѣлъ, способныхъ вступать съ ними въ соединеніе, достигается для кислотъ, какъ видно на примѣрѣ виноградной кислоты, черезъ посредство оптически дѣятельныхъ оснований. Наоборотъ, основанія могутъ быть раздѣлены, какъ это показалъ Ladenburg и др. на примѣрѣ синтетическаго коніина, при помощи оптически дѣятельной кислоты, въ приведенномъ случаѣ—винной. Вслѣдъ затѣмъ Fischer показалъ, что аминокислотамъ, (напр., лейцину), у которыхъ ихъ кислотный характеръ не настолько ясно выраженъ, чтобы онѣ могли быть раздѣлены при помощи оптически дѣятельныхъ оснований, кислотный характеръ можетъ быть сообщенъ черезъ временное введеніе въ нихъ ацетильной группы.

УДУНТ
(ИПБТ)

Равнымъ образомъ и у альдегидовъ и кетоновъ ихъ способность вступать въ соединеніе съ аминами можетъ быть использована ¹⁾ для раздѣленія изодифенилгидроксиэтиламина, а ихъ способность давать соединенія съ гидразинами ²⁾—для раздѣленія арабинозы.

Всѣ методы, имѣющіе въ настоящее время наибольшее значеніе для раздѣленія антиподовъ, основаны на томъ, что соединенія, о которыхъ у насъ идетъ рѣчь и которыя въ общей формѣ могутъ быть обозначены такимъ образомъ:



никоимъ образомъ не имѣютъ характера антиподовъ, а могутъ быть раздѣлены подобно обыкновеннымъ изомерамъ хотя бы благодаря ихъ неодинаковой растворимости.

Но при этомъ необходимо отмѣтить тотъ фактъ, что и такія соединенія, которыя не обладаютъ характеромъ антиподовъ, тѣмъ не менѣе могутъ соединяться другъ съ другомъ подобно антиподамъ въ комплексы. Такіе комплексы Fischer назвалъ частичными (paritelle) рацематами. Для нихъ опять таки играетъ важную роль температура обращенія, которая и дѣйствительно наблюдалась Ladenburg'омъ и Doktor'омъ ³⁾ для винограднокислаго стрихнина; ниже 30° оказался устойчивымъ частичный рацематъ, выше этой температуры стабильной формою была смѣсь виннокислыхъ солей стрихнина; послѣднее обстоятельство опять таки находится въ полномъ соотвѣтствіи съ меньшимъ содержаніемъ въ такой смѣси кристаллизационной воды.

¹⁾ Erlenmeyer junior и Arnold, Berl. Ber. **36**, 976 (1903); Ann. d. Chem. и Pharm. **337**, 307 (1904);

²⁾ Neuberg, Berl. Ber. **36**, 1192 (1903).

³⁾ Berl. Ber. **32**, 50 (1899).

Но и въ условіяхъ растворимости такихъ тѣлъ обнаруживается явленіе, которое было отмѣчено выше, какъ характерное для температуры обращенія: насыщенные растворы рацемата и смѣси виннокислыхъ солей при 30° становятся одинаковыми, какъ это было найдено тѣмъ же Ladenburg'омъ; но кривыя растворимости должны испытывать на себѣ вліяніе фактора, обусловленнаго неантиподнымъ характеромъ обѣихъ виннокислыхъ солей и усложняющаго ихъ ходъ; хотя это обстоятельство еще до сихъ поръ не подтверждено экспериментально ¹⁾).

Второй случай наблюдался на безводномъ частично рацемическомъ тартратѣ d- и l- пипекolina, который образуется выше 39° изъ смѣси содержащихъ кристаллизационную воду отдѣльныхъ соединеній той же соли.

Meyerhoffer обратилъ вниманіе на то, что мы имѣемъ въ данномъ случаѣ полнѣйшую аналогію съ столь подробно изученными теперь явленіями образованія и расщепленія двойныхъ солей. И въ томъ и въ другомъ случаѣ мы встрѣчаемъ какъ характерную для даннаго тѣла температуру обращенія, при которой происходитъ полное расщепленіе, такъ и предшествующій этой температурѣ интервалъ, въ предѣлахъ котораго можетъ совершаться обращеніе и въ предѣлахъ котораго частичный рацематъ отчасти распадается подъ вліяніемъ растворителя съ выдѣленіемъ одного изъ компонентовъ.

Однако слѣдуетъ замѣтить, что образованіе частичнаго рацемата встрѣчается какъ исключеніе, въ то время какъ образованіе рацемата есть общее правило, и это обстоятельство является причиною большого практическаго значенія этого метода раздѣленія.

¹⁾ Roozeboom, Berl. Ber. **32**, 539 (1899); Meyerhoffer, Gleichgew. usw. Стр. 46.

В. Раздѣленіе, основанное на разницѣ въ скоростяхъ реакціи.

Методы раздѣленія, разобранные выше, основывались на условіяхъ химическаго равновѣсія. Только, имѣя дѣло съ пересыщенными растворами, мы можемъ, внося въ нихъ одинъ изъ антиподовъ, использовать скорость его кристаллизаціи для раздѣленія смѣси. Но Marekwald обратилъ вниманіе на то обстоятельство, что воздѣйствіе введеннаго асимметрическаго тѣла можетъ для разныхъ антиподовъ протекать съ неодинаковой скоростью.

Частичное раздѣленіе гас-миндальной кислоты было осуществлено по этому способу при помощи 1-ментиламина съ образованіемъ амида ¹⁾. Изъ опытовъ было вычислено отношеніе скоростей, которое оказалось равнымъ 0,86 (отношеніе скорости правой къ скорости лѣвой миндальной кислоты). Съ тѣхъ поръ было изучено довольно значительное число примѣровъ въ области омыленія эфировъ; такъ, напр., при частичномъ омыленіи гас-миндальной кислоты съ 1-ментоломъ, мы имѣемъ въ остаткѣ продуктъ, который содержитъ одинъ изъ антиподовъ миндальной кислоты въ избыткѣ ²⁾.

С. Асимметрическій синтезъ.

Всѣ предыдущіе методы были по существу направлены къ тому, чтобы отдѣлить другъ отъ друга, антиподы, содержащіеся въ недѣятельномъ комплексѣ въ количествѣ по 50% каждый. Асимметрическій синтезъ

¹⁾ Marekwald und Meth, Berl. Ber. **38**, 801 (1905).

²⁾ Mc Kenzie и Thompson, Trans. chem. Soc. **87**, 1004 (1905);
91, 1814 (1907).

УДНБ
УДУНТ
(ИПБТ)

имѣть своей цѣлью непосредственное полученіе отдѣльныхъ антиподовъ и можетъ такимъ образомъ въ идеальномъ случаѣ давать выходъ въ 100%.

Если мы исходимъ отъ активнаго соединенія, то обыкновенно эта цѣль въ дѣйствительности до извѣстной степени и достигается въ виду того, что введеніе асимметріи совершается всегда въ пользу одного изъ антиподовъ; такъ, напр., оптически дѣятельная манноза $C_5H_{11}O_5(COH)$ образуетъ съ ціанистоводородной кислотой главнымъ образомъ лишь одинъ изъ обоихъ нитриловъ $C_5H_{11}O_5(CHCNON)$.

Если мы исходимъ отъ недѣятельнаго соединенія, то мы могли бы ожидать того же самого въ томъ случаѣ, если бы въ это недѣятельное соединеніе былъ введенъ асимметрический комплексъ. Въ этомъ направленіи были поставлены опыты Fischer'омъ и Slimmer'омъ, которые сначала оказались безрезультатными, пока, наконецъ, Marckwald'у и Mc-Kenzie ¹⁾ удалось доказать правильность положенной въ ихъ основаніе мысли, хотя практически результатъ этихъ опытовъ оставляетъ желать многого въ виду слишкомъ незначительнаго преобладанія одного антипода надъ другимъ.

Такъ, бруциновая соль метилэтилмалоновой кислоты $CO_2HC(CH_3)(C_2H_5)CO_2H$ при нагрѣваніи превращается съ отщепленіемъ углекислоты въ соответствующее соединеніе метилэтилуксусной кислоты, которое обнаруживаетъ слабое вращеніе влѣво.

Точно также l-ментиловой эфиръ бензоилмуравьиной кислоты $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ при возстановленіи образовалъ миндальную кислоту, въ которой лѣвая модификація была въ небольшомъ избыткѣ. То обстоятельство,

¹⁾ Berl. Ber. **37**, 4696 (1904); Trans. chem. Soc. **85**, 1249 (1904); **87**, 1004, 1373 (1905); **89**, 365 (1906).

что въ подобныхъ опытахъ наблюдалось лишь незначительное асимметрическое дѣйствіе, напоминаетъ намъ тотъ фактъ, что на растворимость одного изъ антиподовъ не оказываетъ сколько нибудь замѣтнаго вліянія оптическая дѣятельность растворителя (стр. 12); то же самое было найдено Bredig'омъ ¹⁾ и для скорости реакціи. Эти опыты, повидимому, указываютъ кромѣ того и на то, что лишь черезъ посредство углеродной связи, (а не кислородной), можетъ быть передаваемо въ сколько нибудь значительной степени асимметрическое дѣйствіе.

¹⁾ Balcom, Dissert. Heidelberg 1905

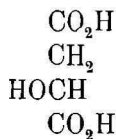
НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

ГЛАВА ПЯТАЯ.

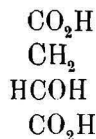
Опредѣленіе строенія стереоизомеровъ.

I. Жирныя соединенія.

Такимъ образомъ число дѣйствительно существующихъ стереоизомеровъ соотвѣтствуетъ предсказаніямъ теоріи; но теперь является дальнѣйшая задача, аналогичная той, которую намъ приходится разрѣшать въ ароматическомъ ряду, когда мы опредѣляемъ, который изъ трехъ изомеровъ двузамѣщенного бензола соотвѣтствуетъ положеніямъ 1,2, 1,3 и 1,4. Въ нашемъ случаѣ эта задача до сихъ поръ разрѣшена только отчасти. Нѣтъ возможности опредѣлить, который изъ двухъ энантиоморфныхъ символовъ соотвѣтствуетъ, напримѣръ, лѣвоповорачивающему соединенію. Fischer'омъ былъ предложенъ изъ соображеній, о которыхъ скажемъ впослѣдствіи, совершенно произвольно, для того только, чтобы внести единообразіе въ символы, употребляемые различными авторами, слѣдующій видъ обозначенія: наприм., для яблочной кислоты:



d - яблочная кислота.

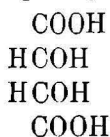


l - яблочная кислота.
(естественная изъ рябины).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Знакъ *d* здѣсь не относится къ направленію вращательной способности; онъ только является групповымъ признакомъ. Однако слѣдуетъ при этомъ замѣтить, что, строго говоря, антиподы не группируются въ двѣ, связанные другъ съ другомъ, группы, какъ это имѣетъ мѣсто для орто-, -мета- и пара-производныхъ бензола: такъ напр., изъ *d*-CXYZV можетъ образоваться *d*-C_xYZV, въ которомъ X замѣщено черезъ *x*, но можетъ также образоваться и *l*-C_xYZV, въ которомъ послѣдовательно Y замѣщено черезъ *x* и X—черезъ Y. Такимъ образомъ полученіе въ окончательномъ продуктѣ *d*-группы возможно лишь при выборѣ опредѣленной послѣдовательности замѣщенія. Но выводъ, сдѣланный относительно конфигураціи, остается тѣмъ не менѣе въ полной силѣ ¹⁾.

Въ то время какъ при наличности одного асимметрическаго атома присужденіе одного изъ обоихъ символовъ одному изомеру, другого — другому, должно быть совершенно произвольнымъ, дѣло обстоитъ однако инымъ образомъ тамъ, гдѣ мы имѣемъ нѣсколько асимметрическихъ атомовъ углерода. Такъ, напр., для мезовинной кислоты (стр. 29) символъ:

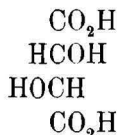


отвѣчаетъ вслѣдствіе своей симметріи „недѣятельному, не поддающемуся раздѣленію типу“; остальные двѣ возможные схемы остаются для лѣвой и правой винныхъ кислотъ. Для обозначенія послѣднихъ намъ приходится прибѣгнуть къ произвольному выбору, указанному выше для яблочной кислоты. Символомъ *d* мы обозначали ту яблочную кислоту, которая получается

¹⁾ Fischer, Berl. Ber. **40**, 102 (1906).

НЕ
УДУНТ
(ИПБТ)

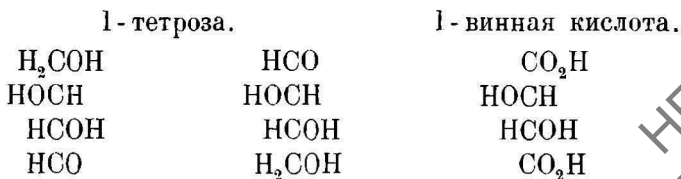
изъ естественной правовращающей винной кислоты. Въ виду этого мы и послѣднюю будемъ называть d-винной кислотой и относить къ ней символъ:



d-винная кислота изъ винограда.

Но главный интересъ такого опредѣленія конфигураціи вызываютъ въ насъ углеводы въ виду того, что для нихъ соотношенія выяснены наиболѣе полно и въ виду того, что именно съ конфигураціей этихъ соединений оказались тѣсно связанными ихъ важныя физиологическія свойства. Для обоихъ простѣйшихъ углеводовъ H_2CO и HCOCH_2OH , метиловаго альдегида и гликолеваго альдегида, въ виду отсутствія въ нихъ асимметрическаго атома вопросы ихъ конфигураціи не играютъ еще никакой роли; лишь у третьяго углевода $\text{HCOCHONCH}_2\text{OH}$, глицерозы, насъ могла бы интересовать съ указанной точки зрѣнія конфигурація; однако это соединеніе не было получено въ оптически дѣятельной формѣ.

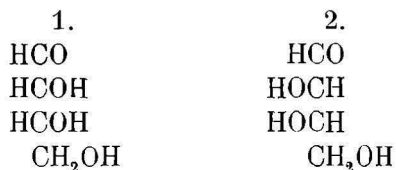
Въ четвертой группѣ углеводовъ, въ группѣ, такъ наз., тетрозъ, опредѣленіе конфигураціи отчасти оказалось возможнымъ: полученная Мадеппе'омъ изъ l-ксилозы, (естественной ксилозы), l-тетроза дала при окисленіи l-винную кислоту:



НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Оба первыхъ символа тождественны, ибо при вращеніи въ плоскости бумаги на 180° могутъ быть приведены къ совмѣщенію.

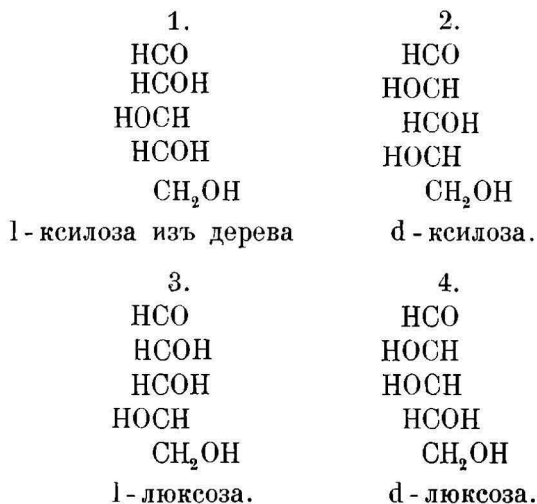
Изъ тетрозъ извѣстны затѣмъ обѣ эритрозы, соотвѣтствующія типу недѣятельной мезовинной кислоты:



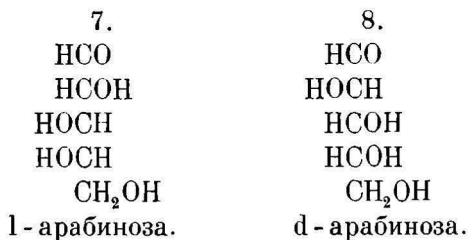
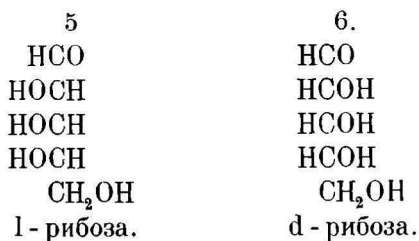
Основываясь на отношеніи ихъ къ арабинозамъ, слѣдуетъ признать d-, а 2—1-эритрозой.

П е н т о з ы .

Три асимметрическихъ атома углерода вызываютъ существованіе $2 \cdot 2 \cdot 2 = 8$ изомеровъ:



НБ
 УДУНТ
 (ИПБТ)
 5



Очевидно 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6, 7 и 8 будутъ оптиче-скими антиподами. Мы сдѣлаемъ шагъ дальше въ во-просѣ опредѣленія конфигураціи, изслѣдуя, что полу-чится изъ этихъ символовъ, если верхняя и нижняя группы сдѣлаются одинаковыми. Тогда средній атомъ углерода утратитъ свой асимметрическій характеръ, и мы должны будемъ ожидать появленія лишь $2 \cdot 2 = 4$ модификацій. Замѣстимъ, напр., группы НСО и СН₂ОН одинаковыми группами СО₂Н. Мы придемъ тогда къ триоксиглутаровымъ кислотамъ. Символы 1 и 2 будутъ тогда соотвѣтствовать недѣятельнымъ и идентичнымъ соединеніямъ (вращеніе на 180° въ плоскости бумаги) и могутъ оба быть замѣнены однимъ символомъ I (см. далѣе). 3 и 4 остаются оптически дѣятельными и сохраняютъ свой характеръ антиподовъ; имъ соотвѣ-ствуютъ символы II и III. 5 и 6 опять таки теряютъ оптическую дѣятельность и переходятъ въ модификаціи идентичныя одна другой, обозначенныя символомъ IV. 7 и 8 сохраняютъ оптическую дѣятельность, остаются

УДУНТ
(ИПБТ)

антиподами, но при вращеніи въ плоскости бумаги на 180° совмѣщаются съ II и III.

| | |
|--|---|
| I. CO_2H HCON HOCH HCON CO_2H недѣятельная. | II. CO_2H HCON HCON HOCH CO_2H дѣятельная. |
| III. COOH HOCH HOCH HCON COOH дѣятельная. | IV. COOH HOCH HOCH HOCH COOH недѣятельная. |

Обѣ ксилозы при окисленіи переходятъ въ недѣятельныя триоксиглутаровыя кислоты; для нихъ слѣдовательно возможны только четыре символа 1, 2, 5 и 6, которые приводятъ къ недѣятельнымъ модификаціямъ I и IV. Но съ другой стороны естественная ксилоза по Wohl'ю переходитъ съ потерей группы HCON въ l-тетрозу, а эта послѣдняя въ l-винную кислоту; но все это возможно только для модификаціи 1, поэтому естественная ксилоза должна считаться l-ксилозой и обозначаться символомъ 1; тогда 2 будетъ соответствовать d-ксилозѣ.

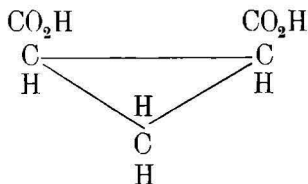
Въ виду того, что арабинозы при окисленіи даютъ оптически дѣятельныя триоксиглутаровыя кислоты, онѣ могутъ соответствовать только типамъ II и III или, что одно и то же, модификаціямъ 3 и 4 или 7 и 8. Но 3 и 4, какъ это мы сейчасъ увидимъ, соответствуютъ лизомамъ; такимъ образомъ на долю арабинозъ остаются

модификаціи; такимъ образомъ мы придемъ, если верхняя и нижняя группы будутъ соответствовать CO_2H , къ тетраоксиадипиновымъ кислотамъ, представленнымъ на схемѣ, помѣщенной выше.

II. Циклическія соединенія.

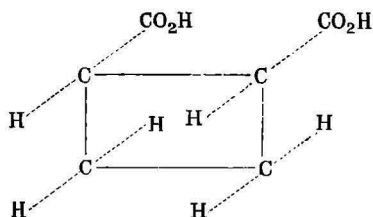
По отношенію къ циклическимъ соединеніямъ интересующій насъ вопросъ въ значительной степени выяснился благодаря тому, что для недѣятельнаго нераздѣлимаго типа конфигурація можетъ считаться установленной, а для антиподовъ приходится выбирать между остальными символами.

Въ простѣйшемъ случаѣ, для триметилендикарбонвой кислоты уже изъ предыдущаго ясно, что нераздѣлимой *cis*-кислотѣ соответствуетъ символъ:

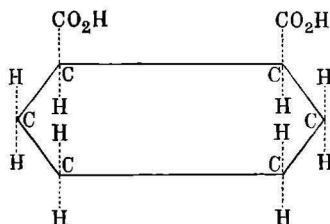


а для обѣихъ остальныхъ модификацій, символы которыхъ должны соответствовать обоимъ антиподамъ, получаемымъ изъ *trans*-кислоты, мы опять таки не имѣемъ возможности рѣшить вопроса о ихъ конфигураціи. Недѣятельной и нераздѣлимой на антиподы модификаціи (т. пл. 137° — 138°) 1, 2—тетраметилендикарбонвой кислоты соответствуетъ слѣдующая *cis*-конфигурація:

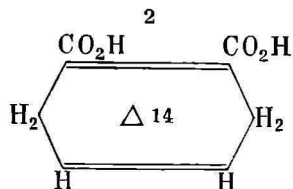
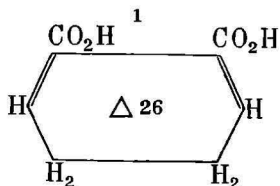
УДУНТ
(ИПБТ)



Оба остальных возможных символа остаются на долю рацемической *trans*-модификации (т. пл. 131°). Подобным же образом дело обстоит и для гексагидрофталевых кислот. Конфигурация недвѣйтельной *cis*-модификации можетъ быть представлена слѣдующимъ образомъ:

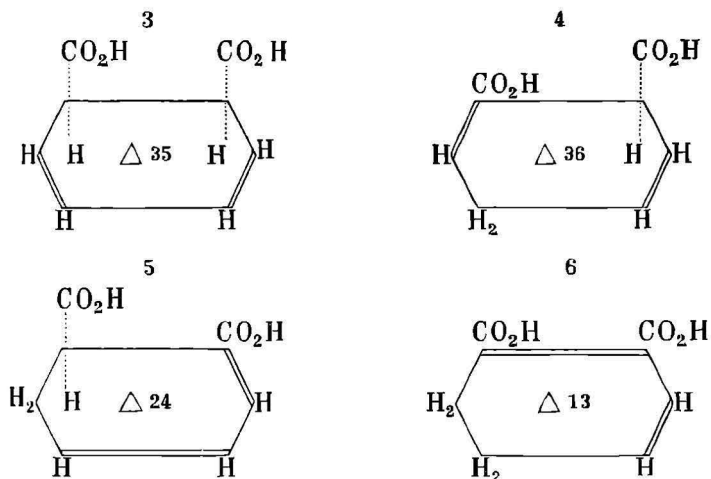


Оба антипода изомерной *trans*-кислоты ¹⁾, которые также были получены, соответствуютъ обѣимъ остальнымъ *trans*-модификаціямъ. Для дигидрофталевыхъ кислотъ $C_6H_6(CO_2H)_2$ возможны шесть циклическихъ системъ, если только обѣ двойныя связи не встрѣчаются въ одномъ и томъ же углеродѣ ²⁾.



¹⁾ Werner und Conrad, Berl. Ber. **32**, 3046 (1899).

²⁾ v. Baeyer, Liebigs Ann. **269**, 145 (1892).



Мы видимъ что для 3 возможна какъ *cis*-такъ и *trans*-модификація, причемъ послѣдняя подобно 4 и 5 имѣеть характеръ антипода. v. Baeyer получилъ 1, 2, 5 и обѣ модификаціи 3. Расщепленіе 3 на *cis*- и *trans*-модификаціи осуществилъ Neville ¹⁾; то же самое удалось сдѣлать Proost'у ²⁾ съ 5. Наконецъ Abadi и de Bernardinis ³⁾ получили антиподъ дигидрофталевой кислоты, которая, быть можетъ, соотвѣтствуетъ одной изъ обѣихъ еще неизвѣстныхъ кислотъ 4 и 6.

III. ДѢЙСТВІЕ ЭНЗИМОВЪ.

Какъ извѣстно, различное отношеніе антиподовъ къ организмамъ было объяснено опять таки Пастеромъ асимметрической структурой послѣднихъ и было при-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. **892**, 1744 (1906).

²⁾ Berl. Ber. **27**, 3185 (1894).

³⁾ Rend. Acc. Napoli 1905, p. 10.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

мѣнено имъ для раздѣленія или, вѣрнѣе, для изолированія отдѣльныхъ антиподовъ. Принципъ этого метода заключается въ томъ, что одинъ изъ антиподовъ скорѣе измѣняется организмами чѣмъ другой, который зачастую практически остается даже совершенно неизмѣненнымъ. Первый опытъ Пастера, относящійся къ этому вопросу, былъ произведенъ съ плѣсневымъ грибомъ *Penicillium glaucum*; этотъ грибокъ способствуетъ окисленію d-виннокислаго аммонія въ водномъ растворѣ при прибавленіи фосфатовъ, такъ что, если мы будемъ исходить изъ виноградной кислоты, у насъ въ реакціонной смѣси останется l-виннокислая соль.

Но не всѣ организмы дѣйствуютъ непременно на тотъ же самый антиподъ; такъ, напр., изъ недѣятельной рацемической глицериновой кислоты подѣ дѣйствіемъ *Penicillium* образуется лѣвовращающая, подѣ вліяніемъ *Bacillus ethaceticus*—правовращающая модификація ¹⁾.

Очевидно съ этимъ асимметрическимъ дѣйствіемъ стоитъ въ связи то обстоятельство, что организмы производятъ главнымъ образомъ оптически дѣятельныя соединенія; это обнаруживается главнымъ образомъ въ царствѣ растений, но и животныя иногда производятъ (напр., въ мочѣ) оптически дѣятельныя соединенія, происшедшія изъ недѣятельныхъ. Такъ, на примѣръ, Wohlgemuth ²⁾ нашелъ, что изъ рацемическаго недѣятельнаго лейцина и другихъ аминокислотъ компонентъ, встрѣчающійся въ нашемъ тѣлѣ почти весь сгораетъ, другой же компонентъ, никогда не встрѣчающійся въ тѣлѣ животнаго, частью или вполнѣ выдѣляется вмѣстѣ съ мочей.

¹⁾ Lewkowitsch, Berl. Ber. **16**, 2721 (1883); Tutton, Journ. Chem. Soc. Trans. 1891, 233.

²⁾ Berl. Ber. **38**, 2064 (1905).

Въ связи съ этимъ фактомъ, что однимъ организмомъ выбирается одинъ изъ обоихъ антиподовъ, другимъ—другой, находится, по всей вѣроятности, то обстоятельство, что въ одномъ видѣ растений мы встрѣчаемъ камфору, въ другомъ видѣ — антиподъ обыкновенной камфоры, такъ наз., матрикаріевую камфору. Эти факты, правда, еще не могутъ быть непосредственно уяснены при помощи стереохиміи; тѣмъ болѣе основаній подробнѣе коснуться наиболѣе важныхъ для выясненія этого вопроса явленій.

Первый шагъ на пути къ выясненію этого вопроса заключается въ томъ, что мы можемъ совершенно исключить дѣятельность живыхъ клѣтокъ и примѣнять для раздѣленія антиподовъ не самые организмы, а вырабатываемыя ими особыя вещества, которыя и вызываютъ ту или иную реакцію и называются энзимами. Такъ, Berthelot изолировалъ инвертазу, Buchner—зимазу.

Мы приведемъ здѣсь списокъ наиболѣе важныхъ энзимовъ ¹⁾).

1. Энзимъ броженія: зимаза.
2. Энзимъ окисляющій: лакказа.
3. Энзимъ восстанавлиющій.
4. Энзимы гидролизующіе; къ нимъ относится большинство энзимовъ: діастазъ, эмульсинъ, липаза, ураза, пепсинъ, трипсинъ, пектаза.

Второй шагъ былъ сдѣланъ Fischer'омъ, доказавшимъ, что опредѣленные энзимы избирательно дѣйствуютъ на тѣ изъ стереоизомеровъ, которые въ своей конфигураціи имѣютъ много общаго; такъ, напр., изъ гекозъ способны бродить подъ вліяніемъ мальтазы дрожжей или зимазы только:

¹⁾ Buchner, Die Zymasegärung 1903.

| | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| d-глюкоза | d-манноза | d-фруктоза | d-галактоза |
| НСО | НСО | СН ₂ ОН | НСО |
| НСОН | НОСН | СО | НСОН |
| НОСН | НОСН | НОСН | НОСН |
| НСОН | НСОН | НСОН | НОСН |
| НСОН | НСОН | НСОН | НСОН |
| СН ₂ ОН | СН ₂ ОН | СН ₂ ОН | СН ₂ ОН |

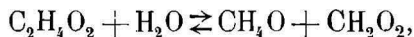
Изъ нихъ ближе всего подходятъ другъ къ другу по своей конфигураціи d-глюкоза, d-манноза и d-фруктоза, т. к. всѣ онѣ одинаковы по своимъ тремъ нижнимъ асимметрическимъ углероднымъ атомамъ; эти три тѣла и бродятъ одинаково легко. Бродитъ также и d-галактоза, но уже значительно менѣе энергично; она и по своимъ нижнимъ тремъ асимметрическимъ атомамъ углерода обнаруживаетъ совсѣмъ иную конфигурацію.

Эта постоянно наблюдаемая способность энзимовъ къ избирательному дѣйствию лишь на нѣкоторыя опредѣленные конфигураціи дала поводъ Fischer'у сравнить энзимы и вещество, на которое они дѣйствуютъ съ „ключемъ“ и „замкомъ“. По всей вѣроятности различіе въ дѣйствиі различныхъ энзимовъ стоитъ въ связи съ небольшими особенностями конфигураціи послѣднихъ. Но эти энзимы принадлежатъ къ наиболѣе сложнымъ соединеніямъ, (они близки къ бѣлковымъ веществамъ), и относительно ихъ строенія мы еще ничего опредѣленнаго не знаемъ. Winther ¹⁾ находитъ, что дѣйствіе нѣкоторыхъ организмовъ идетъ рука объ руку съ незначительной растворимостью нѣкоторыхъ алкалоидныхъ соединеній. Въ дѣйствиі на винную, молочную, миндальную и этоксиантарную кислоты мы дѣйствительно можемъ провести нѣкоторую аналогію въ этомъ смыслѣ между *Penicillium* и стрихниномъ, между *Schizomycetes* и цинхоиномъ.

¹⁾ Berl. Ber. **20**, 3016 (1895).

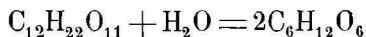
Все большее и большее значеніе приобрѣтаетъ еще одно дѣйствіе энзимовъ, которое въ конечномъ итогѣ тоже стоитъ въ связи съ вопросомъ о конфигураціи. Мы говоримъ о, такъ наз., реверсии (Reversion). Теоретически можно было предсказать, что энзимъ, если только его дѣйствіе соотвѣтствуетъ дѣйствію, такъ наз., идеальнаго катализатора, можетъ только ускорить достиженіе равновѣсія.

Поэтому, если образованіе продуктовъ расщепленія ускоряется подъ вліяніемъ дѣйствія энзима, подобно тому, какъ это происходитъ, напр., въ процессѣ этерификаціи съ продуктами омыленія,



то и обратный процессъ, т.-е. процессъ этерификаціи долженъ ускоряться подъ тѣмъ же вліяніемъ.

Для катализаторовъ это правило было давнымъ давно подтверждено экспериментально. Въ области же ферментативнаго дѣйствія аналогичная работа была сдѣлана сравнительно недавно Hill'емъ ¹⁾, который перевелъ глюкозу, образующуюся изъ мальтозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) подъ вліяніемъ мальтазы дрожжей по уравненію:



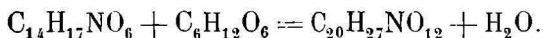
обратно въ изомерную форму мальтозы (изомальтозу), при чемъ ему удалось это сдѣлать при помощи той же мальтазы, которая вызывала и обратный процессъ.

Первый удачный опытъ обратимаго синтеза (reversible Synthese), удавшійся по этому методу, принадлежитъ Emmerling'у, ²⁾ который получилъ при помощи маль-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **173**, 634 (1894); Berl. Ber. **34**, 1380, 2206 (1901); Emmerling, Ibidem **34**, 600 (1901).

²⁾ Berl. Ber. **34**, 3810 (1901).

тазы изъ глюкозида нитрила миндальной кислоты и изъ глюкозы амигдалинъ:



Съ тѣхъ поръ фактической матеріалъ накопился настолько, что мы для большинства группъ тѣлъ, имѣющихъ важное физиологическое значеніе, можемъ указать отдѣльные примѣры синтеза при помощи энзимовъ гидролиза:

1. **Жиры.** Эти соединенія, какъ сложные эфиры глицерина, принадлежать къ упомянутымъ выше продуктамъ этерификаціи и представляютъ изъ себя поэтому подходящіе объекты для опыта. Дѣйствительно, липаза, омыляющая жиры, какъ оказалось, способствуетъ и ихъ образованію. Такъ, Kastle и Löwenhart'y ¹⁾ удалось при помощи діастаза получить этилбутиратъ, а Hanriot ²⁾ и Pottevin ³⁾ получили между прочимъ монозамѣщенный глицеридъ олеиновой кислоты.

2. **Углеводы.** Кромѣ уже упомянутаго нами синтеза изомальтозы, произведеннаго Hill'емъ, слѣдуетъ назвать еще синтезъ, произведенный Fischer'омъ и Armstrong'омъ ⁴⁾, которые обрабатывали смѣсь галактозы и глюкозы, (продукты расщепленія молочнаго сахара), кефирными микроорганизмами, но вмѣсто ожидаемаго молочнаго сахара они получили изолактозу; при помощи эмульсина Fischer получилъ изъ глюкозы, повидимому, мальтозу ⁵⁾. Но особенно интересна еще не законченная работа Visser'a ⁶⁾,

¹⁾ Am. Chem. Journ. **26**, 533 (1901).

²⁾ Compt. rend. **132**, 212 (1901).

³⁾ Ibidem **136**, 1152 (1903).

⁴⁾ Berl. Ber. **35**, 3144 (1903).

⁵⁾ Fischer, Faraday Lecture 1907. Chem. Soc. Trans. стр. 1756.

⁶⁾ K. Akad. v. Wetenschappen. Amsterdam. 1904. стр. 1766, Pannanelli Lincei 1906, стр. 599.

УДУНТ
(ИПБТ)

которая содержитъ указанія на образованіе сахара изъ глюкозы и левулозы.

3. **Глюкозиды.** И въ этомъ классѣ мы имѣемъ очень изящный примѣръ, выполненный тѣмъ же Visser'омъ, получившимъ салицинъ при помощи эмульсина изъ салигенина и глюкозы.

4. **Бѣлковые тѣла.** Мы приблизились бы къ разрѣшенію одного изъ наиболѣе важныхъ вопросовъ, если бы подтвердилось наблюденіе Taylor'a ¹⁾, что при помощи трипсина возможно изъ продуктовъ распада протамина получить протаминъ.

Къ изложенію этихъ опытовъ въ области синтеза при помощи энзимовъ слѣдуетъ еще прибавить, что удачи въ этомъ отношеніи можно ждать лишь для того случая, когда положеніе равновѣсія не перемѣщается слишкомъ односторонне, а это имѣетъ мѣсто лишь для реакцій, протекающихъ безъ значительнаго выдѣленія тепла, какъ, напр., при распадѣ бѣлковъ ²⁾. Уже съ этой точки зрѣнія попытка Aber-son'a обратить процессъ броженія имѣетъ мало видовъ на успѣхъ. Кромѣ того придется серьезно считаться съ необходимостью имѣть чистыя энзимы, чтобы осуществить такое обращеніе и избѣжать обходныхъ путей; вполне естественно предположить, что только тотъ „ключъ“, который служилъ для отмыканія „замка“, окажется способнымъ и замыкать его.

Если новыя изслѣдованія ³⁾, повидимому, и показываютъ, что энзимы не представляютъ изъ себя вполне

¹⁾ University of California, Publ. Pathology 1907, стр. 343. Относительно парануклеина, Robertson, Journ. of Biol. Chem. 1907, стр. 95, см. также Herzog Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 305 (1903).

²⁾ Grafe, Archiv f. Hygiene 62, 216 (1907).

³⁾ Bodenstein, Zeitsch. f. Elektroch. 1906, стр. 605. Eulex, Hoppe-Seyler 1907 стр. 146.

УДНБ
УДУНТ
(ИПБТ)

идеальныхъ катализаторовъ, а перемѣщаютъ въ небольшой степени положеніе равновѣсія и вступаютъ съ тѣлами, на которыя онѣ и дѣйствуютъ, въ соединеніе ¹⁾, то это обстоятельство все же не должно оказать существеннаго препятствія возможности осуществленія обратимаго синтеза.

¹⁾ Fischer, Faraday Lecture 1907; Chem. Soc. Trans. стр. 1756.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

Взаимный переходъ оптическихъ анти- подовъ.

Все изложенное до сихъ поръ можно было отнести къ неподвижнымъ конфигураціямъ, какъ мы ихъ себѣ представляемъ, напримѣръ, при абсолютномъ нулѣ. Выше этой температуры, какъ это вытекаетъ изъ нашихъ кинетическихъ представленій, атомы начинаютъ приходить въ движеніе, при чемъ сначала это движеніе—колебательное и совершается около прежнихъ положеній равновѣсія, какъ около центра, но затѣмъ, при дальнѣйшемъ повышеніи температуры, такое движеніе можетъ повести къ перманентнымъ измѣненіямъ конфигураціи тѣла. Такія измѣненія намъ предстоитъ теперь разсмотрѣть.

I. Положеніе равновѣсія въ случаѣ одного асимметрическаго атома углерода. Ауторацемизація.

Состояніе оптическаго антипода мы можемъ считать неустойчивымъ равновѣсіемъ. Однако эта неустойчивость не всегда, въ особенности въ органическихъ соединеніяхъ, можетъ быть непосредственно обнаружена; такъ, наприм., извѣстно, что d-винная кислота сохра-

УДУНТ
(ИПБТ)

няется практически неизмѣнной неопредѣленно долгое время. Но уже при самомъ полученіи этой кислоты обнаружилось ея превращеніе въ рацемическую виноградную кислоту. Вообще оптическіе антиподы, если возстановленію равновѣсія способствуютъ катализаторы, повышеніе температуры или долгое время, наконецъ утрачиваютъ свою оптическую дѣятельность съ образованіемъ смѣси равныхъ количествъ обоихъ антиподовъ, или ихъ рацемата.

Въ простѣйшемъ случаѣ, при наличности единственнаго асимметрическаго атома углерода, процессъ протекаетъ вслѣдствіе взаимнаго превращенія одного антипода въ другой, совершающагося съ одинаковой скоростью, по уравненію

$$dx_a = kx_i - kx_a,$$

гдѣ x_a и x_i обозначаютъ количества обоихъ антиподовъ, которые въ концѣ процесса при $dx_a = 0$ становятся равными другъ другу.

Уже Lebel воспользовался этимъ превращеніемъ, чтобы изъ оптически дѣятельнаго амиловаго алкоголя получить посредствомъ рацемизаціи и послѣдующаго раздѣленія его оптической антиподъ. И дѣйствительно, указанный процессъ можетъ считаться почти общимъ методомъ для этой цѣли.

Миндальная кислота при нагрѣваніи образуетъ недѣятельную смѣсь, раздѣленную Lewkowitsch'емъ ¹⁾. Schulze и Borchhard ²⁾ получили изъ оптически дѣятельнаго лейцина недѣятельную и рацемическую форму. Michael и Wing ³⁾ получили аспарагиновую кислоту, которую Engel'ю ⁴⁾ удалось раздѣлить на антиподы и

¹⁾ Berl. Ber. **15**, 1505 (1882).

²⁾ Ibidem **18**, 588 (1885); Zeitschr. f. physiol. Chem. **10**, 134.

³⁾ Berl. Ber. **18**, 2984 (1885).

⁴⁾ Compt. rend. **106**, 173 (1888).

т. д. Успѣхъ такихъ реакцій обращенія часто вызывался вмѣшательствомъ, такъ назыв., каталитическихъ воздѣйствій, какъ, напр., дѣйствіе оснований при переходѣ гіосціамина въ атропинъ ¹⁾, или при превращеніи винной кислоты въ мезовинную ²⁾.

Но такой процессъ можетъ протекать и самопроизвольно, при обыкновенной температурѣ, и тогда онъ носитъ названіе *ауторацемизаціи*. Это можно было предвидѣть и изъ приведеннаго выше уравненія. Дѣйствительно, константа скорости k въ общемъ случаѣ уменьшается при пониженіи температуры на 10^0 только немногимъ болѣе, чѣмъ на половину. Поэтому мы вправѣ ожидать и при низкой температурѣ тѣхъ же явленій, что и при высокой. Но лишь Walden'у ³⁾ удалось впервые наблюдать такой самопроизвольный процессъ, а именно, на метиловомъ, этиловомъ и изопропиловомъ эфирахъ d-бромянтарной кислоты, а также и на эфирахъ d-бром- и d-хлорпропионовой кислотъ и d-фенилбромуксусной кислоты; быстрѣе всего процессъ ауторацемизаціи протекалъ въ послѣдней изъ указанныхъ кислотъ, которая въ бензольномъ растворѣ утратила окончательно въ теченіе трехъ лѣтъ свое вращеніе, равное $45,4^0$. Важно замѣтить, что у всѣхъ этихъ легко рацемизирующихся антиподовъ съ асимметрическимъ атомомъ углерода связанъ галоидъ.

Благодаря этой рацемизаціи объясняется образованіе недѣятельныхъ комплексовъ изъ дѣятельныхъ соединеній безъ утраты асимметріи. Тирозинъ, лейцинъ, глутаминовая кислота были получены въ недѣятельномъ

¹⁾ Will und Bredig, Berl. Ber. 21, 2777 (1888).

²⁾ Jungfleisch, Compt. rend. 85, 805 (1877); Hollemann und Boeseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 66 (1898); Winther Zeitschr. f. phys. Chem. 56, 465 и 719 (1906).

³⁾ Berl. Ber. 31, 1416 (1895).

состояніи изъ альбуминоидовъ нагрѣваніемъ съ баритомъ. При полученіи ихъ дѣйствіемъ соляной кислоты, они оказывались оптически дѣятельными. Ауторацемизація въ особенности характерна для тѣхъ дериватовъ, у которыхъ съ асимметрическимъ атомомъ углерода связанъ галоидъ, напр., для бромантарной кислоты, получающейся изъ І-яблочной. Указанное явленіе повторялось съ такимъ постоянствомъ на разныхъ примѣрахъ, что уже въ прошломъ изданіи этой книги казался умѣстнымъ вопросъ, всякаго ли различія группъ, связанныхъ съ асимметрическимъ атомомъ углерода, достаточно для того, чтобы вызвать антиподный характеръ. Еще теперь мы не знаемъ ни одного оптически дѣятельнаго тѣла съ однимъ только углероднымъ атомомъ въ частицѣ, а также ни одного такого, у котораго бы съ асимметрическимъ углеродомъ былъ бы связанъ атомъ іода.

Но съ тѣхъ поръ, какъ Walden ¹⁾ показалъ, что если избѣгать повышенія температуры, то и галоидные дериваты можно получить въ оптически дѣятельной формѣ, — исчезновеніе оптической дѣятельности при сохраненной асимметріи тѣла должно быть приписано всецѣло ауторацемизаціи. Не подлежитъ теперь сомнѣнію, что и хлорбромфторметанъ CHClBrF удастся получить въ оптически дѣятельной формѣ дѣйствіемъ щелочей на оптически дѣятельную хлорбромфторуксусную кислоту.

Теорія. Интересно разсмотрѣть равновѣсіе антиподовъ съ теоретической точки зрѣнія. Такому равновѣсію соответствуетъ простѣйшій случай въ этой области. Приведенное нами выше уравненіе представляетъ положеніе дѣла съ кинетической точки зрѣнія: двѣ противоположныя реакціи наиболѣе простаго вида, такъ наз.

¹⁾ Berl. Ber. 28, 1287 (1895).

мономолекулярныя, (которыя мы можем себѣ представить протекающими совершенно самостоятельно въ предѣлахъ одной молекулы), протекають съ равными и противоположными скоростями ($k_1 = k_2 = k$). Тотъ же выводъ можно сдѣлать и на основаніи термодинамическихъ соображеній. Отношеніе скоростей или, такъ назыв., константа равновѣсія K находится въ зависимости отъ величины работы превращенія E . Эта зависимость опредѣляется слѣдующимъ уравненіемъ ¹⁾:

$$\log K = \log \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E}{2T}.$$

Здѣсь E вслѣдствіе механической симметріи антиподовъ равняется нулю; такимъ образомъ:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = 1.$$

Что это равновѣсіе не зависитъ отъ температуры, вытекало уже изъ равенства k_1 и k_2 , справедливаго для всякой температуры. Но тому же самому соответствуетъ второе уравненіе ²⁾:

$$\frac{dK}{KdT} = \frac{q}{2T^2},$$

гдѣ q обозначаетъ теплоту превращенія одного антипода въ другой, которая также равна нулю, почему

$$\frac{dK}{dT} = 0.$$

Въ виду того, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ простѣйшимъ видомъ равновѣсія, вліяніе различныхъ факторовъ, хотя бы температуры, на скорости реакціи должно здѣсь проявляться яснѣе, чѣмъ въ другихъ реак-

¹⁾ van't Hoff, Kongl. Svenska Akad. Handl. 1886. См. также: Ostwalds Klassiker; Nernst, Silliman Lecture. 1907, стр. 76.

²⁾ van't Hoff, Etudes de dynamique chimique.

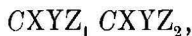
ціяхъ. Winther считаетъ, что въ присутствіи ѣдкаго натра скорость ауторацемизаціи винной кислоты (правда, въ этомъ процессѣ образуются не антиподы, а мезовинная кислота) возрастаетъ отъ повышенія температуры на $18,8^{\circ}$ въ 5,2 разъ.

II. Равновѣсіе въ случаѣ нѣсколькихъ асимметрическихъ атомовъ углерода.

Если мы имѣемъ нѣсколько асимметрическихъ атомовъ углерода, то къ такому случаю все вышесказанное можетъ быть примѣнено только въ томъ отношеніи, что и здѣсь оптическая дѣятельность исчезаетъ одновременно съ установленіемъ равновѣсія, но не всегда такое состояніе достигается благодаря простому переходу половины вещества въ противоположный антиподъ.

Прежде всего для тѣлъ съ симметрической структурою сохранена возможность перехода въ недѣятельное состояніе благодаря образованію, такъ назыв., нераздѣлимаго типа. Въ качествѣ примѣра мы можемъ привести винную кислоту, которая дѣйствительно переходитъ при нагрѣваніи въ недѣятельную нераздѣлимую винную кислоту; образованіе виноградной кислоты является результатомъ уже послѣдующаго превращенія мезовинной кислоты.

Если же данное тѣло не обладаетъ симметрической структурою, какъ, напр., въ простѣйшемъ случаѣ:



то при наступленіи положенія равновѣсія будутъ протекать процессы, которые мы легко уяснимъ себѣ, обозначивъ возможные изомеры черезъ:

1. $A + B$, 2. $-(A + B)$, 3. $A - B$, 4. $-(A - B)$.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Конечному состоянію будетъ соотвѣтствовать недѣятельная смѣсь обоихъ комплексовъ 1, 2 и 3, 4. Въ твердомъ состояніи, при данной температурѣ устойчивымъ является одинъ изъ этихъ обоихъ комплексовъ, напр., 1, 2; но опредѣленная температура обращенія можетъ отдѣлять область, въ предѣлахъ которой устойчивымъ соединеніемъ является 1, 2, отъ подобной же области устойчивости для 3, 4. Въ жидкомъ, соотв., парообразномъ или растворенномъ состояніи, вообще говоря, могутъ существовать обѣ пары, и повышеніе температуры непрерывно измѣняетъ отношеніе ихъ количествъ въ пользу той пары, которая образуется изъ другой съ поглощеніемъ тепла; мы имѣемъ такимъ образомъ особый случай, такъ называемой, таутомеріи.

Возможны два случая:

а) форма 1 превращается въ изомерную 2 съ уменьшеніемъ и исчезновеніемъ оптической дѣятельности;

б) форма 1 превращается въ пару изомеровъ 3, 4, тоже недѣятельныхъ, Но этому процессу предшествуетъ образованіе 3 или 4; такимъ образомъ оптическая дѣятельность не стремится непосредственно приблизиться къ нулю, но можетъ первоначально даже увеличиваться, или мѣняетъ свой знакъ. Особый интересъ представляетъ какъ разъ превращеніе одного изомера въ другой, не служащій ему антиподомъ, которое соотвѣтствуетъ этому второму возможному случаю. Иллюстрируемъ этотъ процессъ, носящій названіе *частичной рацемизации* (*partielle Racemisierung*), простѣйшими примѣрами.

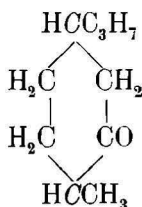
Превращеніе арабоновой кислоты въ рибоновую ¹⁾:



лѣвоповорачивающаго ментола въ правоповорачивающій: ²⁾

¹⁾ Fischer, Berl. Ber. **24**, 4216 (1891).

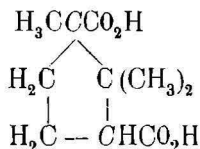
²⁾ Beckmann, Ann. Chem. Pharm. **250**, 322 (1889).



глюконовой, галактоновой и гулоновой кислотъ, соотв., въ манноновую, гулоновую и идоновую кислоты ¹⁾:



правовращающей камфорной кислоты въ лѣвовращающую:



Интересно, что въ подобныхъ случаяхъ вращеніе часто почти точно принимаетъ противоположную величину, какъ это впервые наблюдалъ Вескмапп на ментолѣ. Получается впечатлѣніе, какъ будто происходитъ образованіе оптическаго антипода ²⁾. Но въ другихъ отношеніяхъ характеръ антипода не проявляется, и, повидимому, мы здѣсь имѣемъ дѣло съ своеобразнымъ соотношеніемъ, существующимъ между величинами вращенія; къ этой особенности мы еще вернемся въ послѣдствіи.

¹⁾ Fischer, Berl. Ber. **23**, 800 (1890); **24**, 2622 (1891).

²⁾ Mauthner недавно замѣтилъ подобное же явленіе для дибромхолестерина.

УДѢЛЪ
УДУНТ
(ИПБТ)

III. Образование оптических антиподовъ.

Выяснивъ условія равновѣсія, мы должны коснуться еще одного явленія, наблюдаемаго при этомъ; опять таки мы сначала рассмотримъ наиболѣ простой случай съ однимъ асимметрическимъ атомомъ углерода.

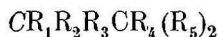
Положеніе дѣла при одномъ асимметрическомъ атомѣ углерода было съ самаго начала совершенно ясно. Если мы будемъ вводить въ соединеніе $CR_1R_2(R_3)_2$ асимметрію, замѣщая одну изъ обѣихъ группъ R_3 группою R_4 , то въ виду вполне равноцѣннаго положенія въ молекулѣ обѣихъ группъ R_3 обѣ онѣ въ одинаковой степени и съ одинаковой скоростью будутъ замѣщаться группою R_4 ; въ результатѣ мы получимъ, какъ извѣстно, недѣятельный комплексъ обоихъ антиподовъ.

При внесеніи въ молекулу многократной асимметріи слѣдуетъ различать два случая: въ молекулѣ могла уже существовать асимметрія, и мы къ одному уже имѣвшемуся въ ней асимметрическому атому прибавляемъ еще другой, другими словами, мы только повышаемъ степень асимметріи на единицу; или же, въ другомъ случаѣ, въ симметрическомъ тѣлѣ могутъ одновременно возникать два асимметрическихъ атома.

Первый случай. Внося въ тѣло, уже содержащее асимметрію, и именно въ одинъ изъ его антиподовъ ($+A$) новый асимметрическій атомъ углерода, мы получаемъ въ общемъ случаѣ оба изомера



Такимъ образомъ мы теперь замѣщаемъ въ асимметрическомъ тѣлѣ:



одну изъ двухъ группъ R_5 группою R_6 ; въ этомъ слу-

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

чаѣ опять таки могутъ протекать двѣ реакціи въ зависимости отъ того, будетъ ли замѣщаться одна или другая изъ двухъ группъ R_5 . Но обѣ эти группы въ асимметрическомъ исходномъ матеріалѣ уже не могутъ считаться расположенными равноцѣнно (симметрично). Поэтому обѣ реакціи протекаютъ теперь съ неодинаковой скоростью, т.-е., $A + B$ и $A - B$ образуются въ общемъ случаѣ не въ одинаковыхъ количествахъ, и одна изъ этихъ модификацій можетъ иногда преобладать настолько, что практически мы можемъ считать, что имѣемъ дѣло съ однимъ только процессомъ, напр., съ образованіемъ $A + B$. Это явленіе составляетъ основу, такъ назыв., асимметрическаго синтеза (стр. 60).

Изслѣдованія Mongolfier ¹⁾ и Haller'a ²⁾ даютъ подходящіе примѣры ко всему сказанному. При превращеніи въ борнеоль $C_9H_{16}ON$ правовращающая камфора $C_9H_{16}CO$ даетъ два изомера: правую, устойчивую естественную модификацію борнеола и лѣвую, менѣе устойчивую модификацію, превращающуюся при нагрѣваніи въ первую; простой дробной кристаллизацией мы можемъ раздѣлить эти оба стереоизомера, ибо они уже не имѣютъ характера взаимныхъ антиподовъ. При окисленіи оба они переходятъ въ первоначальную правовращающую камфору. Вполнѣ аналогичную картину мы имѣемъ и для лѣвовращающей, такъ назыв., матрикаріевой камфоры съ той только разницей, что всѣ значенія вращательной способности имѣютъ противоположный знакъ.

Второй случай. Если второй асимметрическій атомъ углерода вступаетъ въ недѣятельный комплексъ анти-

1) Theses sur les isomeres et les derives du camphre et du borneol.

2) Compt. rend. **105**, 227 (1887); **109**, 187 (1889); **110**, 149 (1890); **112**, 143 (1891).

УДУНТ
(ИПБТ)

подовъ, то все указанное совершается какъ съ однимъ антиподомъ (+ A), такъ и съ другимъ антиподомъ (— A), и при этомъ въ одинаковой степени съ обоими, соотвѣтственно съ ихъ симметрическимъ значеніемъ.

Въ результатѣ мы такимъ образомъ получаемъ недѣятельную смѣсь двухъ паръ антиподовъ, которыя легко могутъ быть отдѣлены одна отъ другой:

1. + A + B и — A — B,
2. + A — B и — A + B.

На основаніи тѣхъ соображеній, которыя мы приводили для перваго случая, отношеніе количествъ первой и второй пары могутъ варіировать, причемъ въ частномъ случаѣ одна пара можетъ даже совершенно исчезнуть.

Первымъ примѣромъ этого рода былъ дипентенъ (dl-лимоненъ) $C_{10}H_{16}$, изслѣдованный Wallach'омъ и Congady ¹⁾; при введеніи въ него новаго асимметрическаго атома углерода черезъ превращеніе его въ нитрозилхлоридъ ($C_{10}H_{16}NOCl$), послѣднее соединеніе получалось въ видѣ двухъ легко отдѣлимыхъ другъ отъ друга недѣятельныхъ изомеровъ (α и β , вполне соотвѣтствовавшихъ 1 и 2 парѣ, приведеннымъ выше). Что они дѣйствительно имѣли дѣло съ двумя комплексами антиподовъ (рацематами), Wallach и Congady доказали тѣмъ, что полученные ими продукты оказались тождественными съ тѣломъ, получающимся отъ смѣшенія α -нитрозилхлоридовъ лѣво-вращающаго и правовращающаго лимонена, (соотвѣтств., такихъ же β -соединеній).

¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. **252**, 144 (1889).

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

Многократныя углеродныя связи.

І. Основныя понятія.

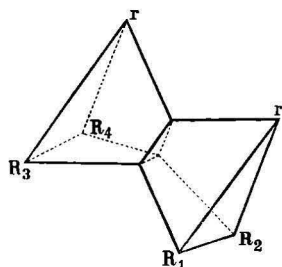
Относительное положеніе группъ, соединенныхъ съ двукратно связанными атомами углерода; прекращеніе свободнаго вращенія. Основное положеніе теоріи, заключающееся въ томъ, что четыре группы, связанныя съ атомомъ углерода, располагаются по угламъ тетраэдра въ примѣненіи къ соединеніямъ съ двояко связаннымъ углеродомъ должно быть дополнено болѣе яснымъ представленіемъ о природѣ двойной связи. Въ этомъ отношеніи мы допустимъ, что оба соединенные между собою тетраэдра будутъ занимать то самое относительное положеніе, какъ и въ томъ случаѣ, если бы они были связаны простою связью. Но только здѣсь два угла тетраэдра будутъ играть ту роль, которую въ случаѣ простой связи исполнялъ одинъ. Далѣе, исходя изъ общепризнанной въ настоящее время равноцѣнности четырехъ единицъ сродства углероднаго атома, заключаемъ еще, что оба угла тетраэдра играютъ совершенно одинаковую роль въ актѣ соединенія двумя связями одного углероднаго атома съ другимъ. Для того, чтобы построить группировку, отвѣчающую этимъ представленіямъ, необходимо найти такое относительное положеніе обоихъ тетраэдровъ, которое лежитъ посрединѣ между двумя случаями съ простою связью, изъ которыхъ въ первомъ

УДНТ
(ИПБТ)

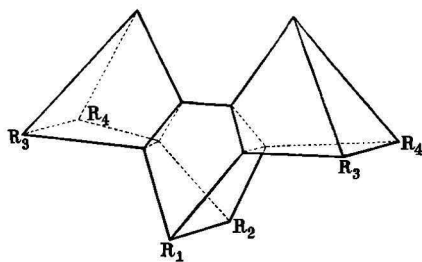
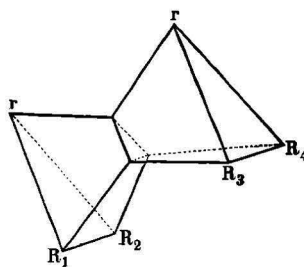
одна, во второмъ—другая пара угловъ тетраэдра вступаетъ въ соединеніе.

Разсмотримъ, напр., соединеніе $C(R_1R_2r)C(R_3R_4r)$ и построимъ его двумя различными способами, именно, оставляя группу CR_1R_2 въ одномъ и томъ же положеніи и присоединяя къ ней группы r и CR_3R_4r двоякимъ образомъ, какъ показываютъ фиг. 13а и 13б.

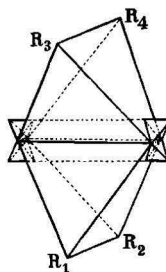
Фиг. 13а.



Фиг. 13б.



Фиг. 14.

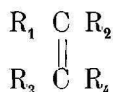


Фиг. 15.

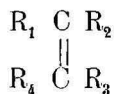
Для того, чтобы теперь перейти къ ненасыщенному соединенію $CR_1R_2 = CR_3R_4$, нужно удалить обѣ группы r , а группы CR_3R_4 дать положеніе среднее между тѣми, которые она занимала въ двухъ предыдущихъ случаяхъ. Это положеніе легко найти, если соединить оба крайнихъ случая въ одинъ, какъ это сдѣлано на фиг. 14.

Искомое положеніе представлено на фиг. 15, и мы видимъ, что группы R_3R_4 и R_1R_2 лежатъ въ одной плоскости, по отношенію къ которой оба положенія фиг. 14 являются симметричными.

Графическое изображеніе. Выведенную только что группировку можно очень просто представить, пользуясь слѣдующимъ способомъ обозначенія:



Предсказаніе случаевъ изомеріи. На ряду съ описаннымъ относительнымъ расположеніемъ группъ $R_1R_2R_3R_4$ существуетъ еще другое, также удовлетворяющее даннымъ условіямъ, но не тождественное съ первымъ. Именно, группы R_1R_2 , продолжая находиться въ одной плоскости съ R_3 и R_4 и по прежнему будучи связаны съ тѣмъ же атомомъ углерода, могутъ располагаться иначе, а именно: R_1 будетъ лежать противъ R_4 и R_2 противъ R_3 :



Слѣдовательно здѣсь должна имѣть мѣсто изомерія, которую не позволяютъ предвидѣть наши прежнія структурныя формулы. Ясно также, что эта изомерія можетъ наступить только въ томъ случаѣ, когда группы, связанные съ однимъ и тѣмъ же атомомъ углерода, не одинаковы. Наоборотъ, здѣсь не имѣеть значенія, одинаковы или нѣтъ группы, связанные съ различными атомами углерода, такъ что, напр., для соединенія $CR_1R_2CR_1R_2$ также можетъ наблюдаться изомерія.

При этомъ слѣдуетъ еще замѣтить, что, такъ назыв., свободное вращеніе, о которомъ говорилось на стр. 23

УДНБ
УДУНТ
(ИПБТ)

для случая съ простой связью, теперь, когда связь между углями двойная, невозможно. Самое большее, чего мы могли бы здѣсь ожидать, это движенія вокругъ оси, соединяющей обѣ пары вершинъ тетраэдровъ, которыя соприкасаются для образованія двойной связи. При этомъ четыре группы $R_1 \dots R_4$ останутся въ одной плоскости. Хотя и въ этомъ случаѣ не исключена возможность появленія различныхъ положеній равновѣсія, а вмѣстѣ съ этимъ и увеличенія числа изомеровъ. Этотъ вопросъ долженъ быть разрѣшенъ опытомъ; для случая съ простой связью опытъ рѣшительно высказывается противъ такого предположенія, да и для двойной связи еще не было до сихъ поръ наблюдаемо ни одного несомнѣннаго случая такого увеличенія числа изомеровъ.

II. Подтвержденіе основной идеи.

Общій характеръ изомеріи углеродистыхъ соединеній съ двойной связью. Прежде всего необходимо опредѣлить характеръ изомеріи ненасыщенныхъ соединеній углерода, потому что этимъ путемъ есть надежда найти существенное различіе между этимъ новымъ видомъ изомеріи и тѣмъ, который обуславливается присутствіемъ асимметрическаго атома углерода.

Согласно развитому выше взгляду мы не имѣемъ здѣсь ни диссимметричной ни энантиморфной атомной структуры и потому не можемъ ожидать ни вращательной способности, противоположной по знаку въ обоихъ изомерахъ, ни геміэдрии въ кристаллической формѣ, сопровождающей, обыкновенно, оптическую дѣятельность; какъ мы увидимъ ниже, обѣ эти особенности дѣйствительно совершенно отсутствуютъ.

Обнаруживъ такое различіе между характеромъ изомеріи, вызываемой существованіемъ асимметрическаго

УДНБ
УДУНТ
(ИПБТ)

угля, съ одной стороны, и характеромъ изомеріи соединенийъ съ двойной связью—съ другой, мы можемъ ожидать, что и въ другихъ свойствахъ проявится глубокое различіе между обоими родами изомеріи. Между тѣмъ, какъ изомеры съ противоположнымъ вращеніемъ, (антиподы), во всѣхъ отношеніяхъ идентичны, что вполне гармонируетъ съ предполагаемой тождественностью ихъ молекулярныхъ размѣровъ, здѣсь, наоборотъ, должно господствовать всюду полное различіе въ физическихъ свойствахъ вообще, (различіе величины δ въ уравненіи Ванъ-деръ Ваальса), въ удѣльномъ вѣсѣ, въ температурахъ плавленія и кипѣнія, въ растворимости и проч., а равно и въ химическомъ отношеніи, т.-е., въ степени устойчивости, въ теплотахъ образованія и т. д.

Что въ соответствующихъ случаяхъ мы встрѣчаемъ такой видъ изомеріи, въ настоящее время уже не подлежитъ никакому сомнѣнію; вмѣсто того, чтобы приводить многочисленные примѣры, какъ это было сдѣлано въ предыдущемъ изданіи, мы ограничимся самыми простыми случаями:

- 1) Два диметилэтилена ¹⁾, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$;
- 2) Двѣ бромакриловые кислоты ²⁾, $\text{CO}_2\text{HCH}=\text{CHBr}$;
- 3) Фумаровая и малеиновая кислоты, $\text{CO}_2\text{HCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$;
- 4) Коричная и изокоричная кислоты ³⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$.

Однако мы не можемъ умолчать о томъ, что неоднократно раздавались голоса въ пользу большей сложности явленій въ области этиленовыхъ соединенийъ. Особенно ревностнымъ представителемъ такой точки зрѣ-

¹⁾ Wislicenus, Ann. Chem. und Pharm. **313**, 207 (1900).

²⁾ Michael, Berl. Ber. **19**, 1385 (1886).

³⁾ Liebermann, Ibidem, **23**, 147 (1890).

ня является въ послѣднее время Erlenmeyer младшій. Прослѣдимъ историческій ходъ развитія всего этого вопроса.

Разсмотрѣвъ въ предыдущемъ дериваты метана CH_4 , мы должны теперь изучить съ интересующей насъ точки зрѣнія дериваты этилена C_2H_4 . Здѣсь задача становится болѣе запутанной въ виду того, что тутъ мы имѣемъ дѣло съ относительнымъ положеніемъ шести атомовъ, въ то время какъ прежде намъ приходилось считаться лишь съ пятью атомами. Соответственно съ этимъ здѣсь положеніе вопроса должно считаться болѣе сложнымъ.

Что касается дериватовъ метана, то взгляды, высказанные Le Bel'емъ и мною, привели къ одному и тому же результату; для этилена же открывалась, по крайней мѣрѣ, *возможность* нѣкотораго разногласія. Моя основная мысль заключалась въ принятіи тетраэдрической группировки, т.-е., въ признаніи нѣкоторой силы, которая вслѣдствіе неизвѣстныхъ дотолѣ причинъ стремится разогнать группы, связанныя съ углеродомъ въ возможно далекое другъ отъ друга, т.-е., въ тетраэдрическое положеніе. Если при этомъ и не выражалось требованія, чтобы этотъ тетраэдръ былъ обязательно правильнымъ, ибо взаимодействіе неодинаковыхъ группъ можетъ нѣсколько измѣнять его форму, то все же предполагалось, что стремленіе къ такому правильному тетраэдру существуетъ, и оно осуществляется въ случаѣ равенства группъ, какъ, напр., для CH_4 .

Le Bel считаетъ для себя установленнымъ лишь отсутствіе симметріи въ случаѣ неодинаковыхъ группъ; такъ, напр., CH_4 можно было бы, по его мнѣнію, себѣ представить въ видѣ правильной четырехсторонней пирамиды съ углеродомъ въ вершинѣ и водородными атомами въ углахъ квадратнаго основанія ¹⁾.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. (3) 3, 788 (1890).

Рѣшить этотъ вопросъ пока не представляется возможнымъ, и относительно дериватовъ метана у насъ практически нѣтъ почвы для разногласія.

Иначе обстоитъ дѣло съ производными этилена. Я тотчасъ же заключилъ, какъ это было выяснено выше, что четыре связанныхъ съ углеродомъ группы помещаются въ той же самой плоскости, въ которой лежатъ и сами углеродные атомы; такимъ образомъ здѣсь никогда невозможно ожидать появленія диссимметріи, а изомерія можетъ встрѣчаться только такая, какая наблюдается у фумаровой и малеиновой кислотъ. Для Le Bel'я вопросъ оставался открытымъ; разрѣшить его долженъ былъ опытъ.

Но до сихъ поръ мы не знаемъ еще ни одного неоспоримаго экспериментальнаго примѣра оптической дѣятельности, которая вызывалась бы той или иной группировкой вокругъ пары углеродныхъ атомовъ, связанныхъ другъ съ другомъ при помощи двойной связи.

Le Bel ¹⁾ тщетно пытался добиться раздѣленія аллиловаго алкоголя $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$, и α -кетоновой кислоты $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$; не удалось ему также добиться этого и для малеиновой ²⁾ и фумаровой ³⁾ кислотъ $\text{CO}_2\text{HCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ и для мезаконовой и цитраконовой кислотъ $\text{H}_3\text{CC}(\text{CO}_2\text{H})=\text{CHCO}_2\text{H}$. Какъ извѣстно, указанія на оптически дѣятельный стироль $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, равно какъ на оптически дѣятельныя хлорфумаровую и хлормалеиновую кислоты $\text{CO}_2\text{HCCl}=\text{CHCO}_2\text{H}$ были опровергнуты ⁴⁾.

¹⁾ Berl. Ber. **27**, 469 (1894).

²⁾ См. также Anschütz und Hintze, Ann. Chem. und. Pharm. **239**, 164 (1887).

³⁾ Объ отрицательномъ результатѣ сообщилъ мнѣ письмомъ Walden.

⁴⁾ Walden, Berl. Ber. **26**, 508 (1893).

Особенно убѣдительными являются затѣмъ встрѣчающіеся въ природѣ дериваты этилена, потому что естественные продукты въ большинствѣ случаевъ обнаруживаютъ, если только это допускается строеніемъ соединенія, оптическую дѣятельность. Но какъ тиглиновая кислота, $\text{CNOCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, такъ и многочисленные члены ряда олеиновой кислоты, фумаровая кислота, коричная кислота, анетоль, азаронъ, пиперинъ и т. д. оказались недѣятельными. Наконецъ, мы можемъ привлечь еще и тѣ дериваты этилена, которые получаются изъ оптически дѣятельныхъ соединеній: всѣ они безъ исключенія опять-таки оказались недѣятельными.

Фумаровая кислота изъ дѣятельныхъ яблочной и бромантарной кислотъ;

Хлорфумаровая и хлормалеиновая кислоты изъ дѣятельной винной кислоты ¹⁾;

Кротоновая кислота изъ дѣятельной β -оксимасляной кислоты ²⁾;

Фурфуроль изъ дѣятельныхъ арабинозы и ксилозы ³⁾;

Кониферировый алкоголь изъ кониферина;

Бромкоричная кислота изъ дѣятельнаго дибромида коричной кислоты ⁴⁾.

Обдумаемъ всѣ эти обстоятельства, въ особенности тотъ фактъ, что въ этиленѣ даже при наличности четырехъ различныхъ между собою группъ, (какъ, напр., въ бромкоричной и тиглиновой кислотахъ), не обнаруживается оптической дѣятельности; обратимъ кромѣ

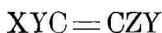
¹⁾ van't Hoff, Berl. Ber. **10**, 1620 (1877), Walden loc. cit.

²⁾ Deichmüller, Szimansky, Tollens, Ann. Chem. und pharm. **228**, 95 (1885).

³⁾ van't Hoff, loc. cit.

⁴⁾ Liebermann, второе изданіе этой книги. стр. 70.

того вниманіе на то обстоятельство, что мы съ увѣренностью должны были бы ожидать оптической дѣятельности у соединений, содержащихъ четыре различныя группы, не лежащія въ той же самой плоскости, симметрично которой расположены оба углеродныхъ атома. Тогда мы почти съ абсолютной необходимостью должны будемъ принять предложенное мною расположеніе атомовъ въ одной плоскости. Мы могли бы еще ожидать появленія оптической дѣятельности въ томъ частномъ случаѣ, если бы въ



плоскость, проходящая черезъ $\text{XYC} = \text{C}$ была бы перпендикулярна той, которая проходитъ черезъ $\text{C} = \text{CZY}$. Но тогда уже для типа



напримѣръ, для хлормалеиновой кислоты

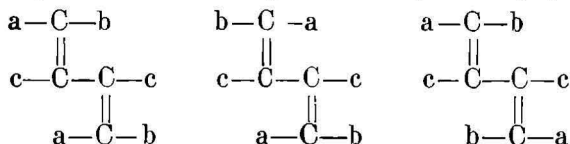


мы должны были бы ожидать появленія оптической дѣятельности.

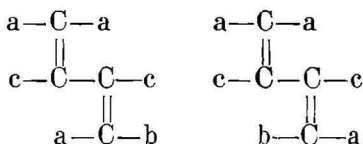
Если бы такимъ образомъ опыты Erlenmeyer'a доказали ¹⁾, что дѣйствительно рядомъ съ коричной и аллокоричной кислотами встрѣчаются еще и другіе изомеры (онъ предполагаетъ, что, не считая изокоричной кислоты, должны существовать еще нѣкоторые изомеры), то такое явленіе изомеріи пришлось бы все-таки объяснить еще какимъ-нибудь инымъ образомъ, оставляя въ силѣ предположеніе, что четыре связанныхъ съ углеродомъ группы въ дериватахъ этилена расположены въ одной плоскости (см. стр. 92).

¹⁾ См. между прочимъ соображенія Marckwald'a, Berl. Ber. **39**, 1966, 2598 (1905). Erlenmeyer loc. cit. **40**, 663 (1906).

Тѣла съ двумя этиленовыми связями симметрическаго строенія: $abC : Cc.Cc : Cab$ согласно теоріи должны бы были существовать въ трехъ изомерныхъ формахъ:



Если въ одномъ изъ стоящихъ на концѣ углеродныхъ атомовъ a сдѣлается равнымъ b , то число теоретически мыслимыхъ изомеровъ уменьшится до двухъ:

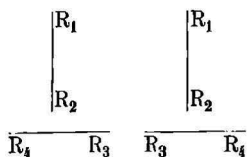


Примѣрами для этихъ дериватовъ бутадиена являются: дибензалантарная кислота: $C_6H_5.CN : C(COON).C(COON) : SHC_6H_5$ и α -бензалдифенилитоконовая кислота: $(C_6H_5)_2C : C(COON).C(COON) : SHC_6H_5$. Но по изслѣдованіямъ Stobbes'a ¹⁾, страннымъ образомъ, такихъ кислотъ и ихъ ангидридовъ существуетъ однимъ изомеромъ больше, чѣмъ можно ожидать по теоріи; а именно онъ получилъ четыре модификаціи первой кислоты и три — второй. Эти „лишніе“ изомеры, по мнѣнію автора, также имѣютъ характеръ стереоизомеровъ; но они не могутъ быть объяснены при помощи нашихъ современныхъ представлений относительно конфигураціи этиленовыхъ тѣлъ и поэтому вызываютъ, по его мнѣнію, необходимость видоизмѣненія теоріи.

Типъ аллилена; второй случай оптической дѣятельности.
 Приведемъ здѣсь дословно предсказаніе, сдѣланное въ одномъ изъ прежнихъ изданій этой книги.

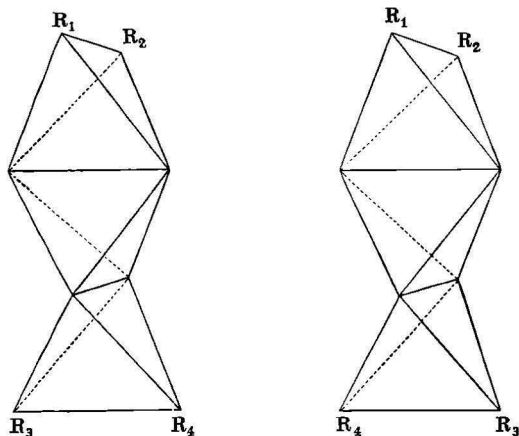
¹⁾ Verhandlungen deutscher Naturforscher und Ärzte 1899, стр. 88.

Для комбинаціи $(R_1R_2)C=C=C(R_3R_4)$, представленной на фиг. 18, также слѣдуетъ ожидать двухъ изомеров, какъ это видно изъ различія схемъ, которыя даются при мѣненіемъ вышеупомянутаго графическаго метода (фиг. 16 и 17).

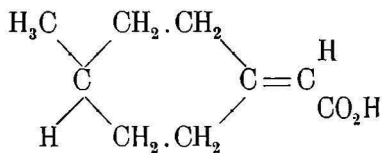


Условія тождества или различія группъ, соединенныхъ съ С, здѣсь тѣ же, что и въ предыдущемъ случаѣ, но модели изомеровъ въ этомъ случаѣ являются энантиморфными.

Фиг. 18.



Можетъ быть осуществленіе сдѣланнаго выше предположенія заключается въ раздѣленной Marckwald'омъ и Meth'омъ ¹⁾ на антиподы кислотъ:



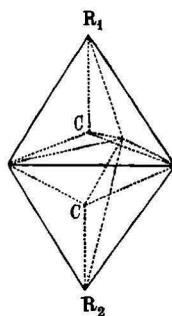
¹⁾ Berl. Ber. 39, 1171, 2404 (1906).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

но только одна двойная связь въ ней замѣнена цикломъ. Хотя структура этой кислоты до сихъ поръ является сомнительной ¹⁾.

Тройная связь. Модель тройной связи между двумя атомами углерода, изображаемая въ обыкновенныхъ формулахъ символомъ $C\equiv C$ при допущеніи равноцѣнности связей углерода представится въ видѣ двухъ тетраэдровъ, обладающихъ тремя общими вершинами, слѣдовательно, совмѣщающихся другъ съ другомъ одной общою гранью и образующихъ одну трехгранную двойную пирамиду (фиг. 19). На рисункѣ R_1 и R_2 представляютъ одноатомныя группы, которыми насыщаются обѣ свободныя единицы сродства системы. Въ этомъ случаѣ различное расположеніе насыщающихъ группъ невозможно, а вмѣстѣ съ тѣмъ исключается и возможность изомеріи, что находится въ совершенномъ согласіи съ общепринятымъ воззрѣніемъ.

Фиг. 19.



Производныя бензола. Если мы теперь перейдемъ къ дериватамъ самого бензола, то здѣсь вмѣстѣ съ исчезновеніемъ этиленнаго характера теряется и условіе, необходимое для изомеріи. Наступленіе ацетиленоваго типа устраняетъ всякій поводъ для стереохимическихъ разсужденій.

На этотъ пунктъ слѣдуетъ обратить особенное вниманіе: все склоняетъ насъ къ допущенію, что негидрогенизированные дериваты бензола вовсе лишены, между прочимъ, и вращательной способности, конечно, если нѣтъ асимметрическаго атома углерода въ боковой цѣпи.

Такой выводъ основывается съ одной стороны на

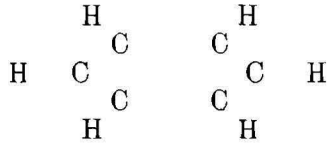
томъ, что многочисленные дериваты бензола, встрѣчающіеся въ природѣ, напр., салициловый альдегидъ, ванилинъ, кумаринъ и т. д. всѣ, безъ исключенія, оптически недѣятельны. Съ другой стороны опыты, предпринятыя для раздѣленія подобнаго рода соединений также окончились неудачей. Такъ Le Bel ¹⁾ сдѣлалъ попытку съ ортотолуидиномъ, Lewkowitsch ²⁾ съ β -метагомосалициловой кислотой $C_6H_3(CH_3)(COOH)(OH)$ (1, 2, 3), съ β -ортогомометоксibenзойной $C_6H_3(OH)(CH_3)(COOH)$ (1, 2, 3) и съ метокситолуиловой кислотой $C_6H_3(OCH_3)(CH_3)(COOH)$ (1, 2, 3). Ни въ одномъ изъ этихъ случаевъ не удалось добиться раздѣленія. Но понятно, что только такія бензольныя формулы, въ которыхъ атомы углерода и водорода находятся въ одной плоскости, не будутъ обнаруживать явленій энантиоморфизма Наоборотъ, хотя бы въ случаѣ призматической формулы, асимметрия обнаружилась бы уже у двузамѣщенныхъ дериватовъ.

Возраженія. Въ предыдущемъ изложеніи вопросъ о замыканіи цикловъ былъ разсмотрѣнъ въ послѣдовательности постепеннаго перехода отъ метиленовыхъ производныхъ къ бензолу. При этомъ однако осталось скрытымъ одно затрудненіе, о которомъ здѣсь слѣдуетъ упомянуть. Построеніе при помощи тетраэдровъ хорошо удается для производныхъ метилена, какъ это видно уже изъ чертежей. Но при конструкціи бензола, если мы только будемъ держаться основнаго принципа теоріи Кекуле, возникаетъ извѣстная разница между положеніями 1, 2 и 1, 6, тогда какъ Ладенбурговская призма заставляетъ предвидѣть оптическую дѣятельность уже для двузамѣщенныхъ. Такое возраженіе однако устраняется,

¹⁾ Bull. Soc. Chim. **38**, 98 (1882).

²⁾ Journ. Chem. Soc. **1888**, 781. Berl. Ber. **16**, 1576 (1883).

если тетраэдрическую группировку разсматривать не как нечто дѣйствительно существующее, а только какъ причину окончательнаго расположенія атомовъ. Для бензола мы будемъ тогда имѣть, принимая распредѣленіе атомовъ въ одной плоскости, слѣдующую схему:



НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

Числовая величина вращенія плоскости поляризаціи.

Между тѣмъ какъ въ предыдущемъ изложеніи мы говорили только о присутствіи или отсутствіи оптической дѣятельности, теперь намъ предстоитъ рассмотретьъ вопросъ о вращеніи съ количественной стороны. Исслѣдованія въ этомъ смыслѣ велись уже давно; при этомъ въ качествѣ рациональнаго выраженія для величины вращательной способности было принято, такъ называемое, молекулярное вращеніе $[M]$, т. е., отнесенное къ единицѣмъ вѣса удѣльное вращеніе $[\alpha]$ ¹⁾, умноженное на молекулярный вѣсъ (и, для удобства, раздѣленное на 100). Въ числѣ главныхъ обобщеній, добытыхъ этими исслѣдованіями слѣдуетъ упомянуть о положеніи высказанномъ Mulder'омъ Krecke и Thomson'омъ²⁾ и гласящемъ, что молекулярныя вращенія веществъ, принадлежащихъ къ опредѣленнымъ группамъ, выражаются въ простыхъ отношеніяхъ, а также о наблюденіи, которое было сдѣлано Oudemans'омъ и Landolt'омъ и которое заключается въ томъ, что различныя соли одного и того же дѣятельнаго основанія или кислоты показываютъ

¹⁾ Вращеніе, вызываемое слоемъ вещества въ 1 dm., причеиъ плотность его принимается равной единицѣ.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. **58**, 1868 (1907). Journ. f. pr. Ch. 1872, 5, 6. Berl. Ber. 1880, 1881.

УДНБ
УДУНТ
(ИПБТ)

въ разведенныхъ водныхъ растворахъ одинаковое молекулярное вращеніе.

Дальнѣйшія изслѣдованія въ этомъ направленіи приобрѣли новый интересъ для стереохиміи съ тѣхъ поръ, какъ Guye ¹⁾ и Stun Brown ²⁾ сдѣлали попытку выразить зависимость между величиной вращенія и природой группъ, связанныхъ съ асимметрическимъ углеродомъ. Послѣдующій разборъ данныхъ, относящихся къ этому вопросу, ограничивается разсмотрѣніемъ явленій лишь въ растворенныхъ или жидкихъ тѣлахъ.

I. Условія, необходимыя для сравнимости цифровыхъ данныхъ.

Очевидно, что соотношеніе между группами, связанными съ асимметрическимъ углеродомъ и величиной вращенія должно быть таково, что вращеніе равно нулю, когда двѣ изъ этихъ группъ дѣлаются одинаковыми. Но при попыткѣ идти дальше мы тотчасъ же сталкиваемся съ затрудненіемъ, которое заключается въ томъ, что величина вращенія является одной изъ наиболѣе чувствительныхъ константъ и находится въ зависимости отъ длины волны того свѣта, къ которому относится наблюденіе, отъ выбора растворителя и отъ температуры. Поэтому прежде всего необходимо опредѣлить условія, при которыхъ можно надѣяться получать сравнимые цифровые результаты. Мнѣ кажется, что здѣсь важное значеніе имѣетъ примѣненіе новѣйшихъ возрѣній на природу растворовъ.

Непосредственное пользованіе цифрами, полученными при измѣреніи дѣятельныхъ веществъ какъ таковыхъ,

1) Theses (1891). Ann. chim. phys. [6] 25, 145, (1892).

2) Proc. Roy. Soc. Edinburgh 17, 181 (1891).

очевидно, нельзя считать рациональнымъ уже на томъ основаніи, что величина молекулы при этомъ часто не соотвѣтствуетъ простой формулѣ соединенія ¹⁾.

Съ другой стороны вращеніе, вообще говоря, въ значительной степени зависитъ отъ растворителя и притомъ отъ каждаго растворителя въ различной степени, что, быть можетъ, обуславливается неодинаковымъ притяженіемъ частицами растворителя четырехъ группъ, связанныхъ съ асимметрическимъ углеродомъ.

Въ томъ случаѣ, когда вещество изслѣдуется какъ таковое, безъ растворителя, аналогичное вліяніе производится по всей вѣроятности его собственными молекулами; это вліяніе выступаетъ рѣзче всего при образованіи кристалловъ, и въ сѣрноокисломъ стрихнинѣ, напр., ведетъ почти къ полной потерѣ оптической дѣятельности.

Упомянутыя затрудненія исчезаютъ только въ томъ случаѣ, когда изслѣдуемое соединеніе находится въ состояніи разрѣженного газа. Практическая неудобоисполнимость этого метода заставляетъ насъ однако искать другихъ средствъ,—и здѣсь намъ, естественно, приходится остановиться на разведенныхъ растворахъ. При этомъ легко опредѣляется и молекулярный вѣсъ, который, разумѣется, необходимо принимать въ расчетъ, а сравнимость результатовъ лучше всего достигается употребленіемъ въ цѣломъ рядѣ случаевъ одного и того же растворителя.

Что касается до вліянія длины свѣтовой волны и температуры, то оно повидимому не особенно значительно, если только обращено должное вниманіе на особенности каждаго отдѣльнаго случая. Такъ, аномальная вращательная дисперсія (напр., у винной кис-

¹⁾ Ramsay, Journ. Chem. Soc. Trans. 1893, стр. 1098.

лоты въ водномъ растворѣ), которая заключается въ томъ, что знакъ вращенія измѣняется вмѣстѣ съ характеромъ свѣта, очевидно стоитъ въ связи съ явленіями равновѣсія, имѣющими мѣсто въ растворахъ винной кислоты; Biot наблюдалъ ее также для смѣсей изъ право- и лѣво-вращающаго веществъ. То же самое можно сказать о большихъ измѣненіяхъ во вращеніи винной кислоты при перемѣнахъ температуры, концентраціи или растворителя. Всѣ эти явленія, тѣсно связанныя между собой, заставляютъ только съ возможной осторожностью пользоваться цифровыми результатами наблюдений и не привлекать послѣднія въ качествѣ доказательства существованія зависимости между вращеніемъ и конституціей тѣла. Указанія на температуру t и длину волны помѣщаются рядомъ съ выраженіемъ вращенія такимъ образомъ: $[\alpha]_D^t$, гдѣ D указываетъ что въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ линіей D натріеваго спектра.

II. Вращеніе электролитовъ. Законъ Oudemans'a—Landolt'a.

Дѣятельныя основанія. Наблюденія Oudemans'a относительно солей дѣятельныхъ основаній и кислотъ находятся въ полномъ соотвѣтствіи съ воззрѣніями на природу водныхъ растворовъ, согласно которому электролиты при достаточномъ разведеніи подвергаются полному распаду на іоны (Arrhenius). Такъ, при соотвѣтственномъ разведеніи ($\frac{1}{1000}$ -мол. въ 20 см.) молекулярное вращеніе, напр., хирина не зависитъ отъ количества кислоты. На таблицѣ I сопоставлены результаты

УДУНТ
(ИПБТ)

опытовъ Oudemans'a ¹⁾ и Тукосінер'a ²⁾, при чемъ даны величины $[\alpha]_D^{16}$, измѣренныя при 16° и отнесенныя къ свободнымъ основаніямъ.

Въ новѣйшей литературѣ встрѣчается много относящихся сюда примѣровъ, но въ виду всеобщаго признанія приведеннаго выше закона мы оставимъ ихъ безъ разсмотрѣнія.

Дѣятельныя кислоты. Вышесказанное относится также и къ солямъ дѣятельныхъ кислотъ, какъ это было доказано Landolt'омъ для винной кислоты и какъ это видно изъ таблицы II (стр. 110), въ которой приведены для цѣлаго ряда солей удѣльныя вращенія, перечисленныя на свободныя кислоты.

Одинаковое вращеніе показываютъ также щелочныя и щелочноземельныя соли шикимовой кислоты по Еукман'у ³⁾ и ацетиляблочной по Colson'у ⁴⁾; и по данному поводу въ новѣйшей литературѣ имѣется еще много примѣровъ, но опять таки мы оставимъ ихъ безъ разсмотрѣнія.

Наконецъ, слѣдуетъ еще отмѣтить, что слишкомъ низкія цифры, полученныя для баритовой и кальціевой солей метокси- и этоксиантарной кислоты, совпадаютъ съ весьма сильнымъ вліяніемъ концентраціи на вращеніе, наблюдаемымъ для этихъ солей. Такъ, для метоксиантарнаго барита различныхъ концентрацій (въ %) соотвѣтствуютъ слѣдующія величины $[\alpha]_D$.

| | | | | |
|----------------|---------|--------|--------|--------|
| | 26,1% | 12,4% | 5,7% | 1,15% |
| $[\alpha]_D =$ | - 14,3° | - 7,4° | - 2,2° | + 3,2° |

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1, 18 u. 184 (1882).

²⁾ Ibidem 1, 144 (1882). Для никотина см. Schwebel, Berl. Ber. 15, 2850 (1876); Carrara. Gazz. chim. 23 [2] 593. (1893); 24 (2), 94 (1894).

³⁾ Berl. Ber. 26, 1281 (1887).

⁴⁾ C. R. 116, 818 (1893).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Т а б л и ц а I.

Въ этой таблицѣ сопоставлены результаты, полученные Oudemans'омъ¹⁾ и затѣмъ Tuckers'омъ²⁾; приведенныя въ ней величины удѣльнаго вращения $[\alpha]_D^{16}$ относятся къ температурѣ 16° и перечислены на свободныя основанія.

| | HCl. | HNO ₃ . | HClO ₃ . | C ₂ H ₄ O ₂ . | CH ₃ CO ₂ . | H ₂ SO ₄ . | C ₂ H ₂ O ₄ . | H ₃ PO ₄ . | HBr. | HClO ₄ . | C ₆ H ₈ O ₇ . |
|---|--------|--------------------|---------------------|--|-----------------------------------|----------------------------------|--|--|------|--|--|
| Хинаминъ | + 110 | 118 | 117 | 118 | 118 | 117 | 118 | 117 | — | — | — |
| Конхинаминъ | + 228 | — | — | 229 | 228 | 229 | 228 | 229 | 229 | — | — |
| Хининъ | — 279 | 284 | 286 | 279 | 281 | 279 | 272 | 280 | — | 288 | — |
| Хинидинъ | + 326 | 329 | 329 | 318 | 326 | 322 | 316 | 325 | — | 334 | — |
| Цинхонинъ | — 259 | 258 | 263 | 251 | 259 | 259 | 254 | 259 | 256 | 263 | — |
| Цинхонидинъ | — 176 | 178 | 183 | 174 | 178 | 180 | 178 | 180 | — | 183 | — |
| Апоцинхонинъ | + 212 | 213 | 216 | 206 | 216 | 213 | 208 | 214 | 213 | 218 | 206 |
| Хлористоводородный апоцинхонинъ | + 227 | 226 | 231 | 227 | 229 | 227 | 225 | 235 | 225 | 229 | 223 |
| Бруцинъ | — 35,9 | — | — | 35,8 | 36,5 | 34 | 34,1 | 35,5 | 35,5 | H ₃ A ₃ O ₄ | 35,9 |
| Стрихнинъ | — 34,7 | 34,4 | — | 34 | 34 | 35 | 34,4 | 34,4 | — | 34 | 34,4 |
| Морфинъ | — 128 | 128 | — | 129 | 129 | 128 | 128 | 128 | — | 128 | 128 |
| Кодеинъ | — 134 | 134 | — | 135 | 135 | 134 | 134 | C ₃ H ₆ O ₂ | — | 134 | 134 |
| Никотинъ | + 14,4 | 12,6 | — | 13,8 | — | 14,5 | — | 12,2 | 12,2 | — | — |

1) Rec. trav. chim. Pays-Bas. 1, 18 и 184 (1882).

2) Ibidem 1, 144 (1882). Для никотина см. Schwebel, Berl. Ber. 15, 2850 (1876); Carrara, Gazz. chim. 23 (2), 593 (1893); 24 (2), 94 (1894).

Т а б л и ц а II.

| | Li. | Na. | K. | NH ₄ . | Ca. | Sr. | Ba. | Mg. | Zn. | Cd. |
|--|-------|-------|------|-------------------|------|------|------|------|-----|-----|
| Подокарпировая кислота ¹⁾ | — | +133 | 134 | 133 | — | — | — | — | — | — |
| Хинная ¹⁾ "..... | — | —48,9 | 48,8 | 47,9 | 48,7 | 48,7 | 46,6 | 47,8 | 51 | — |
| Холаловая ²⁾ "..... | — | +28,6 | 31 | — | — | — | — | — | — | — |
| Гамфорная ³⁾ "..... | +19,5 | 20,2 | 19,4 | 19,7 | 19,6 | — | 19,9 | 19,8 | — | — |
| Винная ⁴⁾ "..... | +38,6 | 39,9 | 43 | 42 | — | — | — | 41,2 | — | — |
| " (кисл. соль) "..... | +28,5 | 27,5 | 28,3 | 28,5 | — | — | — | — | — | — |
| Яблочная ⁵⁾ "..... | —13,9 | 13,1 | 11,5 | 11,2 | — | — | > 5 | — | — | — |
| " (кисл. соль) "..... | — 8,8 | 8,2 | 8 | 7,7 | — | — | — | — | — | — |
| Глицериновая ⁶⁾ "..... | —22,0 | 19 | 22 | 21 | 16 | 17 | 16 | 22 | 31 | 23 |
| Метоксиянтарная ⁷⁾ "..... | — | — | +14 | 15 | > 6 | — | > 6 | — | — | — |
| " (кисл. соль) "..... | — | — | +29 | 29 | — | — | — | — | — | — |
| Этоксиянтарная "..... | — | — | — | +23 | >14 | — | >12 | — | — | — |
| " (кисл. соль) "..... | — | — | +36 | +37 | — | — | — | — | — | — |
| Ацетиляблочная ⁸⁾ "..... | — | — | — 2 | — | — | — | — 2 | — | — | Ag. |
| β-Оксимутириновая ⁹⁾ "..... | — | —18 | — | — | — | — | — | — | — | —20 |

СОЛИ ДЪВЯТЬДЕЯННХЪ КИСЛОТЪ.

¹⁾ O u d e m a n s. Rec. trav. Chim. Pays-Bas. **4**, 166 (1885). ²⁾ H o p p e - S e y l e r, Journ. f. pr. Ch. **89**, 264, 272 (1863). ³⁾ H a r t m a n n Berl. Ber **21**, 221 (1888). ⁴⁾ L a n d o l t. Berl. Ber **6**, 1073 (1873). ⁵⁾ S c h n e i d e r. Ann. d. Chemie. Pharm. **207**, 284 (1881). ⁶⁾ F r a n k l a n d и A p p l e y a r d. Ch. Soc. J. Trans. 1893, 311. ⁷⁾ P u r d i e и W a l k e r, Ibidem 1893, 248. ⁸⁾ C o l s o n. C. R. **116**, 816 (1893). ⁹⁾ M i n k o w s k y. Berl. Ber. **17**, Ref. 535 (1884).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Очевидно, что предѣльное состояніе здѣсь еще не достигнуто; то же самое относится и къ солямъ глицериновой кислоты съ многоатомными металлами. И въ самомъ дѣлѣ, для солей одноатомныхъ металловъ диссоціація, повидимому, вообще раньше достигаетъ своего максимальнаго предѣла. Наблюденія надъ солями глицериновой кислоты относятся къ 10% растворамъ.

Во всѣхъ только что указанныхъ изслѣдованіяхъ теорія электролитической диссоціаціи является надежнымъ путеводителемъ. Она позволяетъ предвидѣть законъ Oudemans'a—Landolt'a, разсматривая одинаковое вращеніе различныхъ солей какъ слѣдствіе существованія однихъ и тѣхъ же іоновъ.

Соотвѣтственно этому содержаніе таблицы II могло бы быть передано слѣдующимъ образомъ:

| | | | |
|------------------------------------|--|-----------------|------------------|
| [α] _D для іона | CO \bar{O} (CHON) ₂ CO \bar{O} | 43 ⁰ | } $\Delta = 14$ |
| " " | CO \bar{O} (CHON) ₂ COOH | 29 ⁰ | |
| " " | CO \bar{O} CHONCH ₂ CO \bar{O} | 14 ⁰ | |
| " " | CO \bar{O} CHONCH ₂ COOH | 9 ⁰ | |
| " " | CH ₂ ONCHONCO \bar{O} | 22 ⁰ | |
| " " | CO \bar{O} CHONCH ₂ CH ₂ CO \bar{O} | 15 ⁰ | } $\Delta = -14$ |
| " " | CO \bar{O} CHONCH ₂ CH ₂ COOH | 29 ⁰ | |
| " " | CO \bar{O} CHOC ₂ H ₅ CH ₂ CO \bar{O} | 23 ⁰ | } $\Delta = -14$ |
| " " | CO \bar{O} CHOC ₂ H ₅ CH ₂ COOH | 37 ⁰ | |

Отсюда мы сразу можемъ заключить, что въ случаѣ измѣненія величинъ вращенія въ зависимости отъ степени разведенія, слѣдуетъ остановиться на предѣльномъ значеніи, достиженіе котораго въ сомнительныхъ случаяхъ можетъ быть провѣрено опредѣленіемъ электропроводности (и, слѣд., молекулярнаго вѣса), параллельнымъ съ опредѣленіемъ величины вращенія.

Неводные растворы электролитовъ. Въ неводныхъ растворахъ диссоціація на іоны протекаетъ не столь

УДУНТ
(ИПБТ)

совершенно. Соотвѣтственно съ этимъ результаты измѣненія оптической дѣятельности больше расходятся между собой. Такъ, для алкогольныхъ растворовъ солей хинной кислоты ¹⁾ наблюденныя величины лежатъ между -9° и -40° , тогда какъ для соотв. водныхъ растворовъ крайніе предѣлы будутъ -43° и -49° . Тѣмъ не менѣе вращеніе, напр., іодистоводородной, хлорной и азотно-кислой солей хинамина одинаковы между собой. Отсюда можно только заключить, что, какъ и въ другихъ случаяхъ, вещества, способныя раздѣляться на іоны нерѣдко могутъ еще до фактически наступившей диссоціаціи, по своимъ физическимъ свойствамъ, быть близки къ продуктамъ диссоціаціи.

Возможное вліяніе электролитической диссоціаціи на вращеніе обнаруживается при сравненіи результатовъ, полученныхъ относительно водныхъ и алкогольныхъ растворовъ, (показаны крайніе предѣлы, соотвѣтствующія различнымъ солямъ).

| | Въ алкоголь- номъ растворѣ. | Δ | Въ водномъ растворѣ. | Δ |
|-----------------------------|--------------------------------|----------|-------------------------|----------|
| Соли хинамина | 130 до 135 | 5 | 117 до 118 | 1 |
| „ конхинамина | 200 „ 234 | 34 | 228 „ 229 | 1 |
| „ хинидина | 233 „ 255 | 22 | 322 „ 329 | 7 |
| „ цинхонина | 206 „ 240 | 34 | 258 „ 289 | 1 |
| „ цинхонидина | -114 „ -161 | 47 | 176 „ 180 | 4 |
| „ хинной кислоты | - 9 „ - 40 | 31 | -43 „ -49 | 6 |
| Сѣрниокисл. хининъ | -212 | — | -279 | — |
| Уксуснокисл. никотинъ | - 65 | -- | 13,8 | — |

УД
ДУНТ
(ИПБТ)

Особенно интересна здѣсь переменѣна знака для солей никотина, (наблюдаемая также для сѣрнокислой соли ¹⁾).

III. Вращеніе полуэлектролитовъ. Органическія кислоты.

Вещества, принадлежащія къ этой категоріи, требуютъ отдѣльнаго разсмотрѣнія, такъ какъ они образуютъ переходную ступень между электролитами и не электролитами, подвергаясь, по крайней мѣрѣ въ водныхъ растворахъ, сложнымъ измѣненіямъ, которыя до сихъ поръ разъяснены только отчасти. Въ виду существованія извѣстныхъ колебаній въ молекулярной электропроводности и пониженіи точки замерзанія, сопровождающихъ измѣненіе концентраціи, слѣдуетъ признать, что мы имѣемъ и здѣсь дѣло съ глубокимъ нарушеніемъ молекулярной структуры, происходящимъ подъ вліяніемъ воды и заключающимся въ диссоціаціи. Для относящихся сюда солей, т. - е. для соединеній съ сильными кислотами и сильными основаніями, диссоціація достигаетъ предѣла при разведеніяхъ, допускающихъ оптическое изслѣдованіе, причемъ соблюдается законъ Oudemans'a; для свободныхъ кислотъ этого не наблюдается.

Тогда какъ для сахара ²⁾, принадлежащаго къ неэлектролитамъ, при измѣненіи концентраціи отъ 70,0% до 0,2%; удѣльное вращеніе претерпѣваетъ едва замѣтное увеличеніе отъ 64,5° до 65,2°, — удѣльное вращеніе средней натріевой соли винной кислоты ³⁾ между

1) Nasini. Gazz. chim. **1893**, стр. 43.

2) Schmitz; Tollens. Berl. Ber. **10**, 1403, 1414 (1871). Pribram, Sitz.-Ber. Preuss. Ak. **1887**, 505.

3) Hesse. Liebigs Ann. **176**, 122 (1875).

концентраціями (с) 5% — 15% измѣняется отъ 25,3° до 27° по формулѣ

$$[\alpha]_D^{20} = 27.85 - 0,17c$$

для свободной винной кислоты ¹⁾ между с=50% и с=5% удѣльное вращеніе измѣняется отъ 8,5° до 14,3° согласно формулѣ.

$$[\alpha]_D^{25} = 14.98 - 0,1303 c$$

а между с=4,7% и с=0,35% (при t=20°) отъ 14,2° до 16,3°. Яблочная кислота даже измѣняетъ лѣвое вращеніе на правое при переходѣ отъ разведенныхъ растворовъ къ концентрированнымъ ²⁾.

Всѣ эти сложныя отношенія подчиняются слѣдующимъ законамъ:

1. Измѣненіе вращенія съ концентраціей идетъ рука объ руку съ измѣненіемъ отъ температуры, при чемъ разведеніе и нагрѣваніе дѣйствуютъ въ одинаковомъ направленіи подобно тому, какъ эти факторы обнаруживаютъ одинаковое вліяніе на диссоціацію. Для сахара ³⁾ и для виннокислыхъ солей ⁴⁾ измѣненіе вращенія съ температурой едва замѣтно. Для винной же кислоты ⁵⁾ и нагрѣваніе и разведеніе влечетъ за собой увеличеніе $[\alpha]_D$.

| t. | 40% | 20% | 10% |
|------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0° | $[\alpha]_D = 5,53^0$ | $[\alpha]_D = 8,66^0$ | $[\alpha]_D = 9,95^0$ |
| 100° | „ 17,66° | „ 21,48° | „ 23,97° |

Для яблочной кислоты въ разведенномъ растворѣ Pasteur констатировалъ при нагрѣваніи повышеніе лѣ-

¹⁾ Arndtsen. Ann. Chim. phys. [3] **54**, 403 (1858). Pribram. l. c

²⁾ Schneider. Liebigs Ann. **204**, 257 (1880).

³⁾ Tuchschildt: J. f. pr. Ch. [2] **2**, 235 (1870).

⁴⁾ Krecke. Arch. Neerl. **7**, 97 (1872).

⁵⁾ Berl. Ber. **16**, 1567 (1883).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

ваго вращения; Schneider получил тот же эффектъ подъ вліяніемъ разбавленія. Для миндальной кислоты Lewkowitsch наблюдалъ уменьшеніе $[\alpha]_D$ отъ нагрѣванія и отъ разведенія; то же самое по Tollens'у имѣеть мѣсто и для рамнозы. И по данному вопросу мы найдемъ много новыхъ примѣровъ въ новѣйшей литературѣ¹⁾. Такъ, Piutti и Magli²⁾ могли констатировать для цѣлаго ряда эфировъ аспарагиновой кислоты увеличеніе праваго вращения какъ слѣдствіе повышенія концентраціи а также и установить пропорціональность между величиной вращения и молекулярнымъ вѣсомъ. Но съ повышеніемъ температуры правое вращеніе исчезаетъ и переходитъ въ лѣвое. Соответственныя натріевыя соли уже при низкихъ температурахъ вращаютъ влѣво. Такъ, упомянутыми выше изслѣдователями было найдено, что:

Для монометилового эфира аспарагиновой кислоты при $20^\circ [\alpha]_D = +1,99^\circ$.

Для монометилового эфира аспарагиновой кислоты при $90^\circ [\alpha]_D = -4,16^\circ$.

Для Na—соли монометилового эфира аспарагиновой кислоты при $20^\circ [\alpha]_D = -7,92^\circ$.

Авторы думаютъ, что переходъ къ лѣвому вращенію обусловливается увеличившимся подъ вліяніемъ роста іонизаціи числомъ аніоновъ. Такое увеличеніе іонизаціи можетъ имѣть своей причиной какъ повышение температуры, такъ и переходъ въ Na—соль.

2. Измѣненіе вращения съ концентраціей идетъ рука объ руку съ измѣненіемъ, обусловливаемымъ перемѣной растворителя; при этомъ концентрированные водные растворы по наблюдаемому въ нихъ вращенію подходят

1) Lieben, Wien. Akad. Ber. 5 Mai 1898. Math. Kl. стр. 115; Pribram. Ibidem. S. 89.

2) Gazz. Chim. Ital. 36, II, 738 (1907).

къ растворамъ тѣхъ же веществъ въ иныхъ растворителяхъ. Такъ, винная кислота, правое вращеніе которой постепенно понижается съ повышеніемъ концентрации, въ другихъ растворителяхъ показываетъ или очень слабое правое или (напр., въ алкогольѣ) даже лѣвое вращеніе ¹⁾. Съ точки зрѣнія теоріи электролитической диссоціаціи это объясняется тѣмъ, что другіе растворители ионизируютъ несравненно болѣе слабо, чѣмъ вода.

3. Измѣненіе, которое претерпѣваетъ вращеніе кислотъ въ зависимости отъ прогрессивнаго разведенія раствора идетъ въ сторону цифръ, наблюдаемыхъ для соотвѣтствующей соли (въ двуосновныхъ кислотахъ кислой соли) и, повидимому, достигаетъ своего предѣла. И здѣсь вопросъ подробнѣе всего изслѣдованъ для случая винной кислоты; постепенное повышеніе $[\alpha]_D^{25}$ отъ $8,5^0$ до $14,3^0$ между 50% и 5% концентрации, очевидно, происходитъ въ сторону цифры 29^0 , соотвѣтствующей кислой соли. Pribram для $0,35\%$ раствора нашелъ даже величину $[\alpha]_D^{20} = 16,3$, а Креске при 100^0 для 10% раствора величину 24^0 ; эти данныя могли бы быть также предусмотрѣны съ точки зрѣнія электролитической диссоціаціи.

Величины вращенія, наблюденныя для яблочной кислоты, правовращающей въ концентрированныхъ ($[\alpha]_D = +3,34^0$ для 70%), и лѣвовращающей въ разведенныхъ ($[\alpha]_D = -2,3^0$ для $8,4\%$) растворахъ, также обнаруживаютъ стремленіе къ совпаденію съ лѣвымъ вращеніемъ солей, хотя и здѣсь предѣльная величина ($[\alpha]_D = -9^0$) еще не достигнута.

Наконецъ, молочная кислота, правое вращеніе которой падаетъ вмѣстѣ съ разведеніемъ, ($[\alpha]_D = 2,7^0$ для

¹⁾ Liebigs Ann. **271**, 64 (1892).

¹⁾ Pribram, Wien. Akad. **97**, 460 (1888).

21⁰/₀ и 2,1⁰ для 16,0⁰/₀, соотвѣтственно съ этимъ въ соляхъ показываетъ лѣвое вращеніе.

4. Кислоты, для которыхъ $[\alpha]_D$ не мѣняется съ разведеніемъ, по величинѣ вращенія приближаются къ своимъ (кислымъ) солямъ. Такъ, метокси- и этоксиантарная кислоты ¹⁾ показываютъ вращеніе, которое почти не измѣняется въ зависимости отъ концентраціи:

метоксиантарная к. 11⁰/₀ $[\alpha]_D = 33,3^0$ 5,6⁰/₀ $[\alpha]_D = 33^0$
 этоксиантарная к. 11⁰/₀ „ = 33⁰; 5,6⁰/₀ „ = 32,5⁰
 и, соотвѣтственно, вращеніе это по величинѣ совпадаетъ съ цифрами, отвѣчающими ихъ кислымъ солямъ: $[\alpha]_D = 29^0$ и 37⁰.

Также для хинной кислоты ²⁾ отъ 2 — 53⁰/₀ наблюдается одно и то же вращеніе $[\alpha]_D = -43,9^0$, между тѣмъ какъ ея соли показываютъ $[\alpha]_D = -49^0$.

Точно такъ же вращеніе шикимовой кислоты ³⁾ мало измѣняется отъ концентраціи (при 36,26⁰/₀ $[\alpha]_D = -204^0$; при 4,03⁰/₀ $[\alpha]_D = -184^0$; для ея аммонійной соли $[\alpha]_D = -189^0$).

Объясненіе всѣхъ этихъ случаевъ сводится къ тому, что не расщепленная молекула кислоты вращаетъ столько же сколько ея іонъ.

5. Значительными измѣненіями величины вращенія въ зависимости отъ разведенія отличаются въ особенности оксикислоты. Въ этомъ отношеніи особенно замѣчательна яблочная кислота, сильная измѣняемость вращенія которой теряется при переходѣ въ дериваты: этокси-и метоксиантарную, а также въ хлорантарную ⁴⁾ и ацетил-яблочную ⁵⁾ кислоты:

1) Journ. Chem. Soc. Trans. **217**, 229 (1893).

2) Hesse, Liebigs. Ann. **176**, 124, (1875).

3) E y k m a n, Berl. Ber. **24**, 1280, 1297 (1891).

4) Berl. Ber. **26**, 215 (1893).

5) G u y e. Arch. sc. phys. nat. [3]. **29**, 430 (1893), Colson. C. R. **116**, 818 (1893).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

| | | | | |
|--|-----|----------------------------|------|--------------------------|
| COONH(ОН)СН ₂ COOH | 70% | [α] _D = + 33.4; | 8,4% | [α] _D = - 2.3 |
| COONHOC ₂ H ₅ СН ₂ COOH | 11% | „ + 33.3; | 5,6% | „ + 33 |
| COONHOC ₂ H ₅ СН ₂ COOH | 11% | „ + 33; | 5,6% | „ + 32.5 |
| COONHСIСН ₂ COOH | 16% | „ + 20,6; | 3,2% | „ + 21.3 |
| COONHOC(C ₂ H ₅ O)СН ₂ COOH | 16% | „ - 11°; | 3,2% | „ - 10°. |

Отсутствие свободной гидроксильной группы вездѣ сказывается въ большемъ постоянствѣ величины вращения. Еще рѣзче своеобразная роль гидроксила проявляется въ постепенныхъ измѣненіяхъ, наступающихъ нерѣдко въ растворахъ оксикислоты вслѣдъ за перемѣнами въ температурѣ или концентрации. Подобное отношеніе было въ первый разъ замѣчено у молочной кислоты ¹⁾, гдѣ при простомъ стояніи свѣжеприготовленнаго раствора происходитъ постепенное пониженіе вращательной способности; то же самое было констатировано и для глицериновой кислоты; причина этого явленія, какъ было показано Wislicenus'омъ, заключается въ этерификаціи (образованіи лактидовъ); о ней еще будетъ рѣчь впереди.

Такимъ образомъ измѣненіе вращательной способности оксикислотъ въ зависимости отъ степени разведенія можетъ обуславливаться явленіями родственными образованію лактоповъ; но здѣсь мы уже вторгаемся въ область мультиротациі, о которой рѣчь будетъ дальше.

IV. Вліяніе насыщенности химическаго соединенія на его вращательную способность.

Существенное вліяніе на величину вращения, видимому, оказываетъ насыщенность или ненасыщенность группъ, связанныхъ съ асимметрическимъ атомомъ

1) Wislicenus. Liebigs Ann. **167**, 302 (1873).

2) Journ. Chem. Soc. Trans. **1893**, 296.

углерода, притомъ въ томъ смыслѣ, что насыщенность этихъ группъ обуславливаетъ незначительную величину вращения, что же касается ненасыщенности и, въ особенности, циклическихъ связей, то онѣ увеличиваютъ оптическую дѣятельность.

1. Незначительное вращеніе при насыщенности.

а) Предѣльные углеводороды ¹⁾; $[\alpha]_D$ при обыкновенной температурѣ:

| | |
|---------------------|----------|
| этиламилъ | + 6,2° |
| пропиламилъ | + 6,4° |
| изобутиламилъ | + 5,6° |
| диамиламинъ..... | + 2,5,5° |

б) Предѣльные алкоголи:

| | |
|--------------------------|--------|
| амиловый алкоголь | — 5,2° |
| гексиловый алкоголь..... | + 8,2° |
| гептиловый алкоголь..... | + 4,7° |

Пентиты, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$:

| | |
|---------------|-----------------------|
| арабитъ | очень слабое вращеніе |
| рамнитъ..... | + 10,7° |

Гекситы, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$:

| | |
|--------------|-----------------------|
| маннитъ..... | очень слабое вращеніе |
| талитъ..... | ” ” ” |

Гептиты, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH}$:

| | |
|--------------------|---------|
| манно-гептитъ..... | — 1,2°. |
|--------------------|---------|

с) Эфиры, амины и т. д. показываютъ всегда, сравнительно, незначительное вращеніе.

д) Предѣльныя кислоты, аминокислоты, оксикислоты ²⁾ и ихъ дериваты. Несмотря на то, что въ кис-

¹⁾ Landolt, Opt. Drehungsvermögen, 2 Aufl. S. 452.

²⁾ Здѣсь исключается образованіе лактоновъ и обращается вниманіе на соли въ слабыхъ растворахъ.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

лотахъ у карбонильной группы имѣется двойная связь, онѣ все-таки по существу отличаются предѣльнымъ характеромъ, и соотвѣтственно съ этимъ, ихъ вращеніе весьма незначительно:

| | | |
|-----------------------------|---|---------------------|
| Валеріановая кислота..... | + | 13,6° |
| Амилуксусная „ | + | 8,4° |
| Молочная „ | + | 2,8° |
| β-Оксимасляная „ | — | 8,6° (серебр. соль) |
| Глицериновая „ | + | 2,1° |
| Яблочная „ | — | 2,6° |
| Триоксистеариновая кислота. | — | 6,2° |
| Арабоновая „ . | + | 2,1° |
| Рибоновая „ . | + | 0,6° |
| Винная (въ ея соляхъ) „ . | + | 2,1° |
| Глюконовая (Cu-соль) „ . | + | 5,0° |
| Сахарная „ . | + | 5,8° |
| Лейцинъ | — | 17,0° |
| Аспарагиновая кислота..... | + | 4,3° |
| Глутаминовая „ | + | 10,2° |

Такимъ образомъ удѣльное вращеніе рѣдко превышаетъ 10°.

2. Увеличеніе вращенія въ случаѣ ненасыщенности соединений. Мы отдѣльно рассмотримъ случаи съ циклической связью, сильно увеличивающей вращеніе, здѣсь же приведемъ слѣдующіе случаи ненасыщенныхъ соединений:

а) *Альдегиды:*

Альдегидъ валеріановой кислоты + 14,1° (изъ амилового алкоголя съ — 4,5°).

УДУНТ
(ИПБТ)

Для оксальдегидовъ трудно рѣшить вопросъ, не играетъ ли здѣсь роли циклическая связь:

| | | |
|-------------------------|---|-----------------------------|
| арабиноза. | $\text{COH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | 105° (158°) |
| ксилоза, | $\text{COH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | 19° (79°) |
| дестроза, | $\text{COH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | 53° (105°) |
| галактоза, | $\text{COH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | 80° (118°) |
| α -глюкогептоза, | $\text{COH}(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | -20° (-25°) |
| манноза, | $\text{COH}(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | 85° |
| α -глюкооктоза, | $\text{COH}(\text{CHOH})_6\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | -50° |
| маннооктоза, | $\text{COH}(\text{CHOH})_6\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | -3° |
| маннононоза, | $\text{COH}(\text{CHOH})_7\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | 50° |

б) *Двойная связь углеродовъ.* Въ этой области Walden ¹⁾ произвелъ систематическое изслѣдованіе, выводомъ котораго явилось признаніе правильнаго роста молекулярнаго вращенія съ введеніемъ двойной углеродной связи; этотъ ростъ въ разныхъ случаяхъ выражается не слишкомъ различными цифрами; примѣрами могутъ служить:

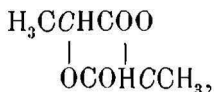
| | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| Янтарнокислый диамилъ | $[\text{M}]_D = 9,7^\circ$ |
| Фумаровокислый „ | $[\text{M}]_D = 15,2^\circ$ |

V. Вліяніе циклической связи на вращеніе.

Взаимодѣйствіе между нѣсколькими группами, стоящими при асимметрическомъ углеродѣ, повидимому, особенно сильно вліяетъ на величину и знакъ вращенія, когда влечетъ за собой замыканіе цѣпи и образованіе цикла. Уже въ предыдущемъ изложеніи встрѣчались отдѣльныя указанія на подобнаго рода соотношенія. Теперь намъ предстоитъ прежде всего остановиться на основныхъ, относящихся сюда, фактическихъ данныхъ.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 569 (1896); см. также Klages, Ber. Ber. 39, 1938 (1906).

1. **Образование лактоновъ.** Уже въ простѣйшемъ случаѣ лактонообразованія, а именно, при переходѣ изъ слабо вращающей молочной кислоты $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ($[\alpha]_D = +2$ и $+3^\circ$) въ ея лактонъ



иначе называемый лактидомъ, происходитъ огромное измѣненіе вращенія ($[\alpha]_D = -86^\circ$ 1), Аналогичное наблюденіе было сдѣлано относительно близко стоящей глицериновой кислоты. Особенно же замѣчательны случаи измѣненія вращенія при образованіи лактоновъ въ группѣ сахаровъ, чѣмъ и пользуются для распознаванія, напр., изомерныхъ сахарныхъ кислотъ, изъ которыхъ одна даетъ лактонъ, другая—дилактонъ, а третья вовсе не образуетъ лактона.

Удѣльные вращенія относящихся сюда кислотъ и соотвѣтствующихъ имъ лактоновъ сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ.

| Кислоты. | $[\alpha]_D$ кислоты. | $[\alpha]_D$ лактопа. |
|--|-------------------------|-----------------------|
| Арабиновая к. $\text{COOH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | $< -8,5^\circ$ 2) | $-74,0^\circ$ 3) |
| Рибоновая к. $\text{COOH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | Cd соль $+0,6^\circ$ 3) | -18° 3) |
| Ксидоновая к. $\text{COOH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | -7° | $+21^\circ$ 4) |
| Глюконовая к. $\text{COOH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | $-1,7^\circ$ 4) | $+68,0^\circ$ 5) |
| Галактоновая к. $\text{COOH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | $< -10,6^\circ$ 4) | $-77,0^\circ$ 6) |
| Манноновая к. $\text{COOH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH} \dots$ | Слабое вращеніе 5) | $+54,0^\circ$ 7) |
| Сахариновая к. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \dots$ | Na соль $-17,2^\circ$ | $+94,0^\circ$ 8) |
| Изосахариновая к. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \dots$ | Лѣвое вращеніе. | $+62,0^\circ$ 8) |
| Раиноновая к. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \dots$ | $-7,7^\circ$ | $-39,0^\circ$ 6) |
| Талослизевая к. $\text{COOH}(\text{CHOH})_4\text{COOH} \dots$ | $> +24^\circ$ | $< 7^\circ$ 9) |
| Сахарная к. $\text{COOH}(\text{CHOH})_4\text{COOH} \dots$ | $+8^\circ$ | $+38^\circ$ 10) |
| Манносахарная к. $\text{COOH}(\text{CHOH})_4\text{COOH} \dots$ | Слабое вращеніе 9) | $+202,0^\circ$ 11) |
| | | Дилактонъ |

1) Wislicenus, Ann. Chem. und. Pharm. **167**, 302 (1873).

2) Ibidem, **260**, 313 (1890). 3) Berl. Ber. **24**, 4217—4219 (1891).

4) Ann. Chem. und Pharm. **271**, 78—85 (1892). 5) Berl. Ber. **23**, 2626 (1890). 6) Ibid. **23**, 2992 (1890). 7) Ibid. **22**, 3218 (1889). 8) Tollens Kohlehydrate стр. 293—295. 9) Berl. Ber. **24**, 3628 (1891). 10) Tollens Kohlehydrate стр. 309. 11) Berl. Ber. **24**, 541 1891.

УДУНТ
(ИПБТ)

Принимаючи во увагу, що значення ці, въ особености, относящіяся къ кислотамъ, не точны, т.-к. сильно измѣняются подѣ впливiемъ времени и концентраціи, мы невольно приходимъ къ предположенію, что образованіе лактоновъ и само по себѣ оказываеъ такое же сильное впливiе. Для молочной кислоты разница не превышаетъ 90° , для арабоновой кислоты она равна 70° или болѣе, для глюконовой кислоты тоже около этого, для сахариновой кислоты 100° и для дилактона 200° . Если же мы будемъ изслѣдовать кислоты въ видѣ ихъ солей, а лактоны въ чистомъ видѣ, то такой зависимости не обнаружится ¹⁾.

2. **Мультиротация.** Явленіе это, впервые наблюденное на глюкозѣ, которая непосредственно послѣ растворенія вращаетъ почти вдвое сильнѣе нежели спустя нѣкоторое время, получило отсюда первоначальное названіе биротации. Дальнѣйшія изслѣдованія, особенно Tollens'a ²⁾ показали однако, что мы имѣемъ здѣсь дѣло вообще съ измѣненіемъ вращательной способности, которое только у глюкозы составляетъ уменьшеніе на половину противъ первоначальной величины, въ другихъ же случаяхъ можетъ, наоборотъ, происходить увеличеніе вращенія (см. таблицу на слѣд. стр.).

Явленіе мультиротации вполне соответствуетъ аналогичному отношенію кислотъ, способныхъ къ образованію лактоновъ; галактоновая кислота, напр., выдѣленная изъ солей, показываетъ постепенно измѣняющееся вращеніе ³⁾; только здѣсь, (у кислотъ), это измѣненіе происходитъ быстро.

¹⁾ Alberda van Ekenstein, Jorissen, Reiher, Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 383 (1896).

²⁾ Liebigs Ann. **257**, 160 (1890) и **271**, 61 (1892).

³⁾ Tollens. Berl. Ber. **23**, 2991.

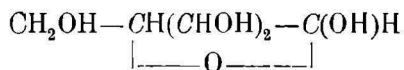
| Вещества. | Биротация. | |
|--|--------------------------------------|--|
| | Начальное вращение ($[\alpha]_D$). | Окончательное вращение ($[\alpha]_D$). |
| Декстроза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (CНОН) ₄ СНО | 105,0° | 53° |
| Галактоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (CНОН) ₄ СНО | 118,0° | 80° |
| Левулоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (CНОН) ₃ СОСН ₂ ОН | -104° | -92° (---53° при t = 90°) |
| Лактоза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ | 83° | 53° |
| Мальтоза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ | 119° | 137° |
| Арабиноза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (CНОН) ₃ СНО | 157,0° | 105° |
| Ксилоза $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ (CНОН) ₃ СНО | - 79° | 19° |
| Рамноза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ | - 3,1° | + 8,6° |
| Сахаринъ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ | + 93° | +88° |

Къ тому же вещества, обладающіе мультиротацией, и кислоты, способныя образовывать лактоны, тѣсно связаны между собой. Мультиротирующіе альдегиды: глюкоза, галактоза, арабиноза, ксилоза, рамноза; соотвѣтствуютъ ряду лактонообразующихъ кислотъ: глюконовой и сахарной, галактоновой, арабановой, ксилоновой и рамновой. Далѣе вещества, обладающіе мультиротацией, подобно оксикислотамъ, заключаютъ гидроксильную и карбонильную группы.

Наконецъ, въ виду того, что образованію циклической связи $[\alpha]_D$, наблюдаемому при переходѣ оксикислотъ въ лактоны, отвѣчаетъ повышеніе вращенія, во всѣхъ же случаяхъ мультиротации, (кромѣ мальтозы), обнаруживается, наоборотъ пониженіе, то весьма воз-

УДУНТ
(ІПБТ)

можно, что послѣднее явленіе объясняется разрывомъ циклической связи. Ксилоза, напр., могла бы имѣть сначала, (тотчасъ по раствореніи), строеніе;



и спустя нѣкоторое время:



Слѣдуетъ еще замѣтить, что причину сильныхъ измѣненій вращательной способности въ зависимости отъ концентраціи и температуры, наблюдаемыхъ для глюкозы, галактозы, рамнозы ¹⁾ и, особенно, левулозы, а также для кислотъ, образующихъ лактоны, очевидно слѣдуетъ отнести на счетъ явленій химическаго равновѣсія. Упомянемъ еще и о томъ, что Grossmann (см. ниже) наблюдалъ биротацію у виннокислыхъ солей арсенила, а Bredig (стр. 61) изучилъ каталитическое вліяніе OH и H на биротацію глюкозы.

Другіе случаи образованія внутреннихъ ангидридовъ. Существуетъ еще нѣсколько отдѣльныхъ случаевъ, аналогичныхъ образованію лактоновъ, въ которыхъ замыканіе циклической связи вызываетъ сильное измѣненіе вращательной способности.

Такъ, пропиленгликоль ($-4^{\circ}35'$ для 22 см.) при переходѣ въ окись пропилена мѣняетъ знакъ вращенія ($+1^{\circ}10'$ для 22 см.) ²⁾. То же самое имѣетъ мѣсто для лѣвовращающей диацетилвинной кислоты ($[\alpha]_D = -19,2^{\circ}$), ангидридъ которой вращаетъ вправо ($[\alpha]_D = +62^{\circ}$).

Далѣе фенилброммолочная кислота даетъ враща-

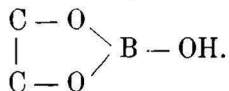
¹⁾ Tollens. Kohlehydrate; Liebigs Ann. **271**, 61 (1892).

²⁾ Jahresbericht **1881**, 512.

³⁾ Jahresbericht **1882**, 856 (для ацетиляблочной кислоты такая перемѣна знака вращенія не имѣетъ мѣста). Berl. Ber. **26**, R. 371, 492.

ющую гораздо сильнѣе и притомъ въ противоположную сторону феноксиакриловую кислоту ¹⁾. Наконецъ, дибромшикимовая кислота $C_7H_{10}Br_2O_5$ ($[a]_D = -58^0$), даетъ правовращающій бромолактонъ $C_7H_9BrO_5$ ($[a]_D = +22^0$ ²⁾. Слѣдуетъ также отмѣтить изслѣдованные Чугаевымъ и Соколовымъ циклическія связи у дериватовъ оптически дѣятельнаго пропилендиаминa $CH_3CHNH_2CH_2NH_2$ ³⁾

4. Борная кислота и многоатомные спирты. Только что отмѣченное повышение вращательной способности, наступающее подъ вліяніемъ циклической связи, бросаетъ новый свѣтъ и на роль борной кислоты въ вызываемомъ ею усиленіи вращенія. Извѣстно, что только благодаря борной кислотѣ удалось констатировать оптическую дѣятельность маннита, сорбита, арабита и др. Многія изслѣдованія, особенно Magnanini ⁴⁾, показали, что мы имѣемъ здѣсь дѣло съ уменьшеніемъ числа частицъ и, слѣд., съ образованіемъ продукта присоединенія. Съ другой стороны замѣчательно, что борная кислота проявляетъ свое дѣйствіе только на многоатомныхъ спиртахъ (въ томъ числѣ и на эритритѣ ⁵⁾) и на оксикислотахъ. Если теперь принять въ расчетъ, что частица маннита, содержащая шесть гидроксильныхъ группъ, связываетъ 3 молекулы борной кислоты и что, слѣдовательно, на каждую молекулу этой послѣдней приходится по два гидроксила, то станетъ весьма возможнымъ допущеніе слѣдующаго цикла:



¹⁾ Berl. Ber. **24**, 2830 (1891).

²⁾ E y k m a n. Berl. Ber. **24**, 1293 (1891); также E. Fischer. Berl. Ber. **26**, 2400 (1893). (етилгликозидъ съ высокимъ вращеніемъ).

³⁾ Berl. **40**, 3461 (1906).

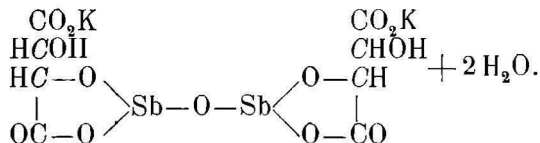
⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 58 (1890); Gazz. Chim. **11**, 899 (1891). [Ref. Z. phys. Chem. **9**, 230 (1892)].

⁵⁾ Klein, C. R. **86**, 826 (1878); **99**, 144 (1884).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Съ этимъ допущеніемъ хорошо согласуются и другія свойства гипотетическаго соединенія: (кислотный характеръ, депрессія, электропроводность).

5. **Рвотный камень и его аналоги.** Подобно предыдущему объясняется и огромное повышение вращательной способности, имѣющее мѣсто при переходѣ отъ винной кислоты и ея солей ($[\alpha]_D = 20^\circ - 30^\circ$) къ рвотному камню ($[\alpha]_D = 143^\circ$), а также аналогичныя явленія, наблюдаемая для яблочной кислоты (соли $[\alpha]_D = -10$ до 20° ; Sb-производное $+115^\circ$)¹⁾. Тотъ фактъ, что только оксикислоты образуютъ аналогичныя соединенія, далѣе составъ рвотнаго камня ($C_4H_4O_6K)_2Sb_2O_2H_2O$)²⁾, его аномальныя реакціи и аномальная депрессія ($i=1\frac{1}{2}$)³⁾ находятся въ полномъ согласіи со слѣдующей предположительной формулой строенія этого вещества:



6. **Соли многоатомныхъ металловъ и многоосновныхъ кислотъ.** Измѣненія вращательной способности солей многоатомныхъ металловъ, какъ уже было указано выше, вѣроятно до нѣкоторой степени зависятъ отъ того, что онѣ по степени электролитической диссоціаціи стоятъ ниже соотвѣтствующихъ солей щелочныхъ металловъ.

Но особенно рѣзко это вліяніе сказывается въ томъ случаѣ, когда благодаря многоатомности кислоты дѣ-

1) Landolt, Opt. Drehverm., S. 221.

2) Berl. Ber. 16, 2386 (1883). Еще гораздо сильнѣе, почти въ сто разъ, увеличиваетъ по Gernez вращательную способность яблочной кислоты молибденовая кислота. Сильное измѣненіе вращательной способности цистеина при переходѣ его въ цистинъ (стр. 15) $C_6H_{12}N_2S_2O_4$ можетъ быть также объяснено образованіемъ цикла.

3) Z. f. physik. Chemie 9, 484 (1892); см. также работу Grossmann'a Ibidem, 57, 533.

УДУНТ
(ИПБТ)

лается возможнымъ взаимодействіе между двумя карбоксилами съ образованіемъ цикла черезъ посредство многоатомнаго металла. Для иллюстраціи сопоставимъ здѣсь измѣненія, наблюдаемыя въ подобнаго рода случаяхъ, и прежде всего приведемъ данныя Schneider'a относительно $[\alpha]_D$ солей яблочной кислоты:

| | | | | | |
|---------|-------|----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|
| | Ba | K ₂ | Na ₂ | Li ₂ | (NH ₄) ₂ |
| 20°/0 > | + 15° | — 9,6° | — 8,2° | — 8,6° | — 8,7° |
| 20°/0 < | — 5° | — 11,5° | — 13,1° | — 13,9° | — 11,2° |

Затѣмъ остановимся еще на интересныхъ наблюденіяхъ, относящихся къ метокси- и этоксиантарной кислотамъ:

| С о л и . | Метоксиантарная кислота . | | Этоксиантарная кислота . | |
|---|---------------------------|--------|--------------------------|--------|
| | | | | |
| (NH ₄) ₂ | 6°/0 | +15,2° | 5,2°/0 | 22,2° |
| (NH ₄) ₂ | 2°/0 | +15,1° | 1,4°/0 | 22,8° |
| K ₂ | 12,0°/0 | +14,3° | — | — |
| K ₂ | 5,0°/0 | +14,2° | — | — |
| Ca | 5,3°/0 | —12,7° | 3,0°/0 | +10,4° |
| Ca | 2,2°/0 | + 5,2° | 1,8°/0 | +14,1° |
| Ba | 26,1°/0 | —27,3° | 25,1°/0 | — 8° |
| Ba | 1,2°/0 | + 6,1° | 4,6°/0 | +11,7° |

VI. Взгляды Guye и Crum Brown'a.

Обстоятельства становятся запутаннѣе тамъ, гдѣ та кой упрощающій дѣло моментъ, какъ расщепленіе на іоны въ электролитахъ, отпадаетъ. Guye и Crum Brown

УДУНТ
(ИПБТ)

попытались пролить свѣтъ и на этотъ случай, и если имъ не удалось достигнуть цѣли, пользуясь избраннымъ ими путемъ, то тѣмъ не менѣе нѣтъ основанія совершенно оставлять этотъ путь.

Въ самой общей формѣ высказанная ими основная идея, одинаковая у обоихъ изслѣдователей, заключается въ слѣдующемъ: разъ, съ исчезновеніемъ разницы группъ пропадаетъ также и оптическая дѣятельность, то послѣдняя должна, наоборотъ, увеличиваться по своей величинѣ, если различіе группъ становится болѣе значительнымъ. Пусть мы имѣемъ возможность измѣрять степень этого различія по какому-нибудь свойству K , и пусть выраженія этого свойства для четырехъ группъ, связанныхъ съ асимметрическимъ углеродомъ, будутъ K_1, K_2, K_3, K_4 ; тогда простѣйшая функція, выражающая количественно то отношеніе, которое выше было определено качественно, будетъ:

$$(K_1 - K_2)(K_1 - K_3)(K_1 - K_4)(K_2 - K_3)(K_2 - K_4)(K_3 - K_4).$$

Эта функція удовлетворяетъ обоимъ основнымъ условіямъ: она становится равной нулю при равенствѣ двухъ значеній K и она, сохраняя свою численную величину, мѣняетъ знакъ въ томъ случаѣ, если два изъ значеній K , напр., K_1 и K_2 помѣняются мѣстами.

Но затѣмъ возникалъ вопросъ, какое изъ свойствъ отдѣльныхъ группъ здѣсь удобнѣе всего примѣнить для сравненія; различныя соображенія заставляли выбрать вѣсь группы, между прочимъ, потому, что мы такимъ путемъ вносимъ въ качествѣ условія въ нашу функцію разстояніе центра тяжести отъ плоскости симметріи правильного тетраэдра. Такимъ образомъ создалося мнѣніе, что удѣльное вращеніе α , можетъ быть, выразится такимъ образомъ:

$$k \frac{(g_1 - g_2)(g_1 - g_3)(g_1 - g_4)(g_2 - g_3)(g_2 - g_4)(g_3 - g_4)}{M^6}$$

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Но скоро обнаружилось, что въ этомъ выраженіи мы не имѣемъ количественнаго отношенія; иначе изслѣдованіе значеній оптической дѣятельности пошло бы совсѣмъ по другому направленію, а именно, его цѣль заключалась бы въ томъ, чтобы, примѣняя одинъ и тотъ же растворитель, произвести, по возможности, сравненіе этихъ значеній.

Но въ виду того, что рѣчь шла здѣсь о рѣшеніи вопроса хотя бы только въ общихъ чертахъ, то представлялось возможнымъ примѣнить для этой цѣли значенія оптической дѣятельности, непосредственно опредѣленные для даннаго тѣла. Такимъ образомъ идея Guye и Crum Brown'a послужила поводомъ къ тому, что былъ собранъ въ высшей степени цѣнный фактическій матеріалъ. Но этотъ матеріалъ оказался настолько разнообразнымъ, что самъ инициаторъ былъ принужденъ отказаться отъ своей основной формулы.

Наиболѣе удовлетворительными оказались данныя для гомологичныхъ рядовъ. Если мы, напр., будемъ увеличивать у эфировъ глицериновой кислоты ¹⁾:



самую большую группу CO_2X , то α будетъ также увеличиваться, а знакъ оптической дѣятельности останется безъ перемѣны; но далѣе α будетъ приближаться къ нѣкоторому максимуму, также въ полномъ соотвѣтствіи съ формулой, которая вѣдь приближается, если g обозначаетъ самую большую группу, къ значенію:

$$\alpha = k \frac{g^3}{g^6} = \frac{k}{g^3}.$$

¹⁾ Frankland and Mac Gregor, Journ. Chem. Soc. 63, 511 и 1440 (1893).

Это обнаруживается на слѣдующихъ эфирахъ глицериновой кислоты:

$$[\alpha]_D = -4,8^0 - 9,2^0 - 12,9^0 - 13,2^0 - 11,3^0 - 10,2.$$

Метил. этил. пропил. бутил. гексил. октилов. эфирь.

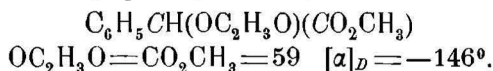
Подобная же картина обнаружилась и для эфирныхъ дериватовъ амиловаго алкоголя, молочной, валеріановой и оксималяной кислотъ и для гомологичныхъ углеводовъ.

Но, съ другой стороны, встрѣчаются самыя рѣзкія противорѣчія, изученныя въ особенности Walden'омъ¹⁾ на примѣръ сильно дѣятельной и поэтому очень удобной для наблюденій миндальной кислоты:

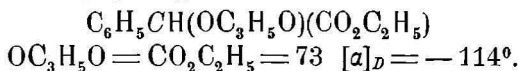


Здѣсь указанный законъ могъ быть провѣренъ съ наибольшей строгостью; для этого нужно было изучить свойства соединенія съ двумя группами одинаковаго вѣса, связанными съ асимметрическимъ углеродомъ:

Метиловый эфирь ацетилминдальной кислоты:

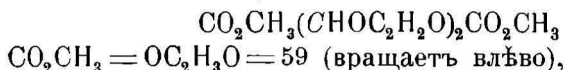


Этиловый эфирь пропионилминдальной кислоты:

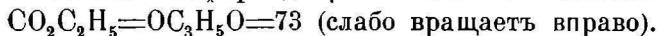


Затѣмъ здѣсь слѣдуетъ привести:

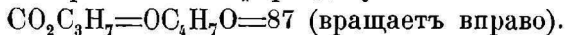
Метиловый эфирь диацетилвинной кислоты:



Этиловый эфирь дипропионилвинной кислоты:



Пропиловый эфирь дибутиоксилвинной кислоты:



¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 718 (1895).

Ацетиляблочная кислота: $\text{CO}_2\text{HCNOC}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$:
 $\text{OC}_2\text{H}_5\text{O} = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} = 59$ (вращаетъ влѣво).

Этиляблочная кислота: $\text{CO}_2\text{HCNOC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$:
 $\text{CO}_2\text{H} = \text{OC}_2\text{H}_5 = 45$ (вращаетъ вправо).

Несмотря на все это, можетъ быть, будетъ все-таки правильнымъ не отказываться отъ основной идеи въ ея самой общей формѣ и предположить, что величина вращенія зависитъ отъ произведенія разностей какого-нибудь изъ свойствъ данной группы. Мы могли бы, можетъ быть, выбрать въ качествѣ такого свойства, напр., объемъ группы¹⁾, ея плотность, или какой-нибудь другой факторъ, находящійся въ связи со свѣтовыми явленіями, въ родѣ преломленія, діэлектрической постоянной и т. д.

Съ этой точки зрѣнія, быть можетъ, особое значеніе приобретаетъ сдѣланное недавно Stewart'омъ²⁾ наблюденіе, что величина вращенія находится въ связи съ абсорпціей свѣта.

Легко допустить, что въ выраженіе величины вращенія для каждой группы мы сумѣемъ вводить величину, находящуюся въ связи съ этимъ явленіемъ.

VII. Болѣ сложные случаи.

Оптическая суперпозиція. Всѣ предыдущія разсужденія относились главнымъ образомъ къ простѣйшимъ случаямъ съ однимъ асимметрическимъ атомомъ углерода. Что же касается тѣль со многими асимметрическими углеродами, то относительно нихъ самъ собою напра-

¹⁾ Winther, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 703, 719 (1903); **55**, 280 (1906); **56**, 366 (1906).

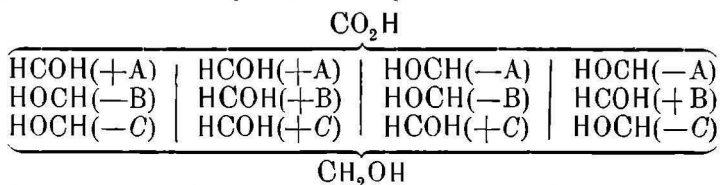
²⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. 1907, стр. 199.

шивается вопросъ, нельзя ли свести общее вращеніе такого тѣла къ парціальнымъ вращеніямъ, свойственнымъ отдѣльнымъ асимметрическимъ атомамъ, заключающимся въ немъ. Для электролитовъ этотъ вопросъ дѣйствительно могъ бы быть разрѣшенъ въ томъ случаѣ, когда оба іона содержатъ асимметрической атомъ углерода, какъ это, напримѣръ, имѣетъ мѣсто для молочнокислаго коніина. Предполагая, что такое тѣло всецѣло диссоціровано на іоны, мы должны были бы допустить, что его молекулярное вращеніе равно суммѣ молекулярныхъ вращеній молочнокислой соли металла и соли коніина съ недѣятельной кислотой.

Но уже въ первомъ изданіи этой книги былъ сдѣланъ шагъ еще въ другомъ направленіи: было принято сравненіе соединеній одной и той же структуры, напр., членовъ группы арабоновой кислоты,



мы имѣемъ здѣсь восемь изомеровъ, которые распределяются въ слѣдующіе четыре типа:



l-арабоновая κ-та. d-рибоновая κ-та. d-люксоновая κ-та. d-ксилоновая κ-та.

Если мы предположимъ, что вращеніе, зависящее отъ верхняго асимметрическаго углерода, для перваго случая (арабоновая кислота), не испытываетъ вліянія пространственныхъ перегруппировокъ въ ниже лежащей части молекулы, то величины вращенія выразятся слѣдующимъ образомъ:

$$\begin{array}{l} \text{№ 1} = A - B - C; \quad \text{№ 2} = A + B + C; \\ \text{№ 3} = -A - B + C; \quad \text{№ 4} = -A + B - C. \end{array}$$

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Откуда:

$$\text{№ 1} + \text{№ 2} + \text{№ 3} + \text{№ 4} = 0.$$

Т.-е., сумма вращений всѣхъ четырехъ тѣлъ равна нулю.

Удобнѣе всего было бы испытать этотъ законъ на слабыхъ растворахъ солей, т.-е. для іоновъ; однако до сихъ поръ такого изслѣдованія еще не было произведено. Слѣдуетъ замѣтить, что это отношеніе находится въ связи съ закономъ Guye и Crum Brown'a и содержитъ предположеніе, что наиболѣе простое измѣненіе группы, при которомъ вѣсь, природа и строеніе группы остаются неизмѣнными, не повліяло бы на ея вращеніе.

Этотъ законъ, такъ называемой, оптической суперпозиціи, давно уже интересуютъ ученыхъ, и его неоднократно пытались провѣрить ¹⁾, въ особенности Guye, Gautier и Walden, которые высказывались въ его пользу; наоборотъ, Розановъ и Patterson недавно выступили съ возраженіями противъ этого закона. Въ виду того, что въ общемъ и цѣломъ у нѣсколькихъ лицъ, отстаивающихъ правильность этого закона, все-таки существуетъ однообразный взглядъ на него, было бы правильнымъ произвести новый рядъ измѣреній при болѣе сравнимыхъ условіяхъ, чѣмъ это было сдѣлано до сихъ поръ.

Для частнаго случая, приведеннаго выше, въ которомъ значеніе имѣютъ только пространственныя измѣненія у асимметрическаго углерода, особый интересъ представляетъ произведенное Walden'омъ сравненіе 1-амилрацемата $(M)_D = 9,8^\circ$ и эфира мезовинной кислоты $(M)_D = -13,8^\circ$; эти обѣ величины враще-

¹⁾ См. сводку между прочимъ у Guye, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 659, 1907 и Rosanoff, Ibidem **56**, 565 (1906).

УДУНТ
(ИПБТ)

нія должны бы, собственно, быть равными; но зато онѣ должны были быть опредѣлены въ одинаковыхъ растворителяхъ, и одновременно слѣдовало опредѣлить ихъ молекулярный вѣсъ.

Если пространственныя измѣненія идутъ дальше, какъ, напримѣръ, у l-амиловаго эфира яблочной, $(M)_D = -11,8^\circ$, и фумаровой $(M)_D = 15,2^\circ$, кислотъ, то эти числа все же не настолько расходятся, чтобы сравненіе при одномъ и томъ же растворителѣ представлялось бы безнадежнымъ.

Даже тогда, когда измѣняется строеніе, и когда мы, напр., переходимъ отъ пропила къ изопропилу, разности остаются весьма малыми, какъ, напр., для пропиловаго и изопропиловаго эфировъ глицериновой кислоты, гдѣ $[\alpha]_D = -12,9^\circ$ и $-11,8^\circ$. Рѣшающимъ былъ бы здѣсь опытъ съ какимъ-нибудь соединеніемъ, которое содержало бы у асимметрическаго углерода, какъ пропиловый, такъ и изопропиловый радикалы, напр., пропилизопропилуксусная кислота; такое соединеніе должно было бы независимо отъ всякихъ обстоятельствъ обнаруживать лишь незначительное вращеніе. Слѣдуетъ еще замѣтить, что перемѣна знака вращенія при частичной рацемизаціи (стр. 59) должна была бы съ точки зрѣнія оптической суперпозиціи быть объяснена тѣмъ, что рацемизованная группа оказываетъ лишь незначительное вліяніе на величину вращенія.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

Стереохимическія возрѣнія, не относящіяся къ тѣламъ съ молекулярной диссимметрией.

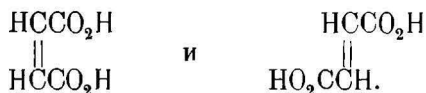
Стереохимія не только освѣщаетъ намъ вопросъ о симметріи или объ асимметріи молекулы, но она даетъ намъ также возможность сдѣлать дальнѣйшіе выводы объ относительномъ положеніи отдѣльныхъ атомовъ и атомныхъ группъ и въ, частномъ случаѣ, объ ихъ разстояніи другъ отъ друга. Поэтому уже съ самаго начала была поставлена задача приблизиться къ возможности экспериментальнаго изслѣдованія также и этого момента. Прежде всего было обращено вниманіе съ этой точки зрѣнія на изомерию фумаровой и малеиновой кислотъ, и, въ особенности Wislicenus ¹⁾, нашелъ здѣсь почву для многочисленныхъ изслѣдованій. Позднѣе, главнымъ образомъ подъ вліяніемъ Ваеуегъа, въ кругъ этихъ вопросовъ были привлечены и циклическія системы. Оба эти случая мы разберемъ въ дальнѣйшемъ отдѣльно другъ отъ друга; чтобы придать изложенію всей этой отрасли болѣе законченный видъ, мы изложимъ кромѣ того еще нѣкоторыя не относящіяся къ этимъ случаямъ стереохимическія явленія.

1) Abhandl. d. Konigl. Sachs. Akad. d. Wissensch. 1887.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

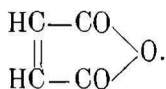
I. Стереохимія дериватовъ этилена.

A. Опредѣленія конфигураціи для фумаровой и малеиновой кислотъ и аналогичныхъ имъ тѣлъ. Между тѣмъ какъ для оптическихъ антиподовъ мы до сихъ поръ не можемъ установить опредѣленную конфигурацію даннаго тѣла, для этиленовыхъ изомеровъ эта задача давно уже разрѣшена; какъ извѣстно, малеиновой и фумаровой кислотамъ соотвѣтствуютъ формулы:

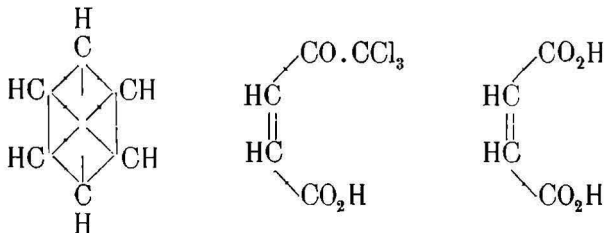


Всѣ свойства малеиновой кислоты указываютъ на то, что въ ней обѣ карбоксильныя группы расположены рядомъ, на одной и той же сторонѣ.

1. Она легко образуетъ ангидридъ съ замыканіемъ кольца:



2. Она образуется изъ бензольнаго кольца съ промежуточнымъ образованіемъ трихлорацетилакриловой кислоты:



3. Меньшая устоячивость: напр., малеиновая кислота въ растворѣ подъ дѣйствіемъ лучей солнца превращается въ присутствіи слѣдовъ брома въ фумаровую

УДУНТ
(ИПБТ)

кислоту 1). Эта меньшая степень устойчивости соответствует меньшей теплотѣ образования 2), она и теоретически находится въ полномъ согласіи съ представленіемъ о взаимномъ отталкиваніи отрицательныхъ карбоксильныхъ группъ 3).

4. Малеиновая кислота является кислотой болѣе сильной, что обнаруживается ея константой диссоціаціи, достигающей величины 1,17, въ то время какъ для фумаровой кислоты эта константа равна 0,093. Эта большая кислотность малеиновой кислоты обусловливается близостью кислорода въ обѣихъ карбоксильныхъ группахъ.

5. Это явленіе наблюдается въ обратномъ смыслѣ для кислыхъ солей, потому что въ іонахъ:



диссоціація второй карбоксильной группы испытываетъ въ первомъ случаѣ большее противодѣйствіе со стороны менѣе удаленнаго отрицательнаго заряда, чѣмъ во второмъ случаѣ, гдѣ отрицательный зарядъ находится дальше отъ второй карбоксильной группы.

В. Механизмъ присоединенія въ соединеніяхъ съ тройной и двойной углеродными связями и обратный процессъ. Что касается до механизма процесса присоединенія, имѣющаго мѣсто при переходѣ тройныхъ углеродныхъ связей въ двойныя и простыя, то для его выясненія мы можемъ воспользоваться тѣмъ же самымъ принципомъ, на которомъ основаны всѣ опредѣленія химиче-

1) Недавно Weigert изслѣдовалъ рядъ аналогичныхъ случаевъ.

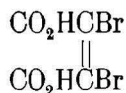
2) Теплота превращенія: 8 Cal на грамммолекулу.

3) Параллельно съ этой меньшей устойчивостью, какъ это обычно наблюдается для изомеровъ, идетъ болѣе низкая температура плавленія, кипѣнія, а равно и болѣе высокая максимальная упругость пара и растворимость.

УДУНТ
(ИПБТ)

ской структуры при помощи уже извѣстныхъ соединеній и превращеній. Этотъ принципъ состоитъ въ предположеніи, что въ химическихъ процессахъ атомистическая структура остается, насколько это возможно, неизмѣненной.

По этому принципу слѣдуетъ такимъ образомъ ожидать, что при присоединеніи къ тѣлу съ тройной углеродной связью двѣ изъ трехъ паръ связанныхъ другъ съ другомъ угловъ обоихъ тетраэдровъ останутся безъ измѣненія ¹⁾. Отсюда слѣдуетъ, что, напр., ацетилендикарбоновая кислота, $C(CO_2H)C(CO_2H)$, при присоединеніи брома перейдетъ въ такое соединеніе:



т. е., въ диброммалеиновую кислоту. Bandrowsky²⁾ констатировалъ, вопреки сказанному, образованіе дибромфумаровой кислоты. Но Wislicenus, руководимый упомянутыми теоретическими воззрѣніями, повторилъ тѣ же самые опыты и доказалъ, что дѣйствительно здѣсь образуется также и малеиновая кислота.

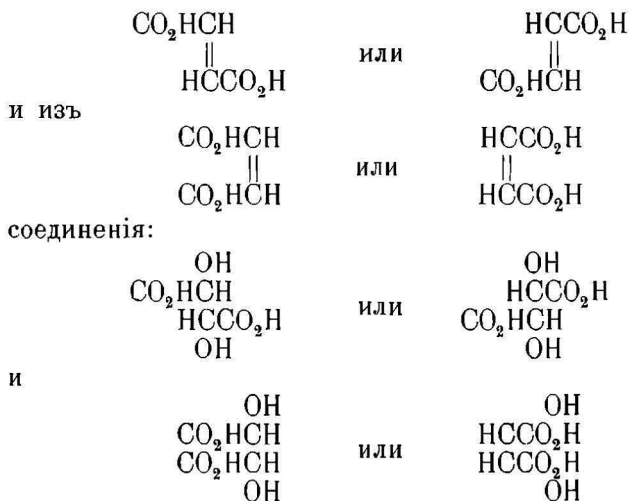
Эти опыты были вновь предприняты Michael'емъ: въ обстоятельной работѣ онъ критически разобралъ приведенныя выше соображенія и констатировалъ образованіе диброммалеиновой кислоты въ количествѣ отъ 28 до 33 процентовъ, но рядомъ съ ней и ея изомера приблизительно въ двойномъ количествѣ сравнительно съ ней. Но сомнѣнія, возникающія въ связи съ образованіемъ этого изомера, не имѣютъ первостепеннаго значенія; вѣдь, извѣстно, съ какой легкостью малеиновая кислота превращается въ фумаровую. Кромѣ того

1) van't Hoff Etudes de dynamique chim. 1884, p. 100.

2) Journ. f. prakt. Chem. 46, 210 (1892).

въ разбираемомъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ особымъ явленіемъ, „status nascens“. Было бы интересно провѣрить, не отойдетъ ли при болѣе низкой температурѣ одинъ изъ изомеровъ на задній планъ.

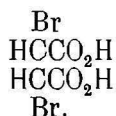
Съ другой стороны, если дѣло идетъ о томъ, чтобы черезъ присоединеніе превратить тѣло съ двойной углеродной связью въ соединеніе съ простой углеродной связью, то вышеприведенный принципъ требуетъ, чтобы изъ двухъ паръ связанныхъ между собой угловъ тетраэдра лишь одна пара оставалась безъ измѣненія. Такимъ образомъ, если мы къ фумаровой и малеиновой кислотамъ присоединимъ гидроксильную группу, то мы получимъ изъ:



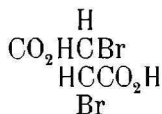
т.-е., мы получимъ виноградную кислоту въ первомъ случаѣ и недѣятельную винную кислоту—во второмъ случаѣ. Это дѣйствительно и было доказано при окисленіи указанныхъ кислотъ перманганатомъ ¹⁾.

¹⁾ Kekule и Anschütz, Berl. Ber. **13**, 2150 (1880) и **14**, 713 (1881)

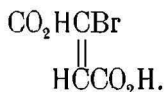
Если, наоборотъ, насыщенное соединеніе испытываетъ обратное превращеніе, то строеніе образовавшагося тѣла можетъ быть предугадано аналогичнымъ же образомъ. Для примѣра возьмемъ изодибромантарную кислоту ¹⁾, которая получается при присоединеніи брома къ малеиновой кислотѣ и поэтому соответствуетъ формулѣ:



Если мы отщепимъ отъ нея бромистый водородъ и для наглядности процесса напишемъ приведенную выше формулу нѣсколько иначе:



то намъ станетъ ясно, что мы получимъ бромфумаровую кислоту:



Этотъ результатъ достоинъ вниманія. Черезъ присоединеніе брома и послѣдующее отщепленіе бромистаго водорода отъ ряда малеиновой кислоты переходимъ къ ряду фумаровой кислоты. Этотъ переходъ былъ подтвержденъ наблюденіемъ.

Само собой разумѣется, и эти разсужденія, основанныя на устойчивости молекулы при частичномъ превращеніи, опираются, какъ это всегда бываетъ съ опредѣленіями строенія, на факты, повидимому, противорѣчивыя. Но нѣкоторые изъ этихъ противорѣчій, въ

¹⁾ Etudes de dynamique chim., p. 100.

родѣ, напр., указаннаго выше случая Бандровскаго, могутъ быть выяснены благодаря возможности вторичнаго перехода одного изомера въ другой. Другія же изъ этихъ противорѣчій такъ и остаются пока открытыми. Слѣдуетъ упомянуть, въ виду особаго интереса, о превращеніи изодибромьантарной кислоты, полученной изъ малеиновой кислоты, въ виноградную кислоту ¹⁾ и о превращеніи правовращающей винной кислоты въ хлорфумаровую кислоту ²⁾ (при дѣйствиіи пятихлористаго фосфора).

Такія противорѣчія были подробно разобраны и подчеркнуты Michael'емъ ³⁾. Но ихъ значеніе существеннымъ образомъ падаетъ благодаря слѣдующему замѣчанію:

Всѣ сомнѣнія относятся къ галоиднымъ дериватамъ. Но уже опыты, приведенные на стр. 20 съ оптически дѣятельными соединеніями, доказали, а затѣмъ реакціи, упомянутые на стр. 81 подтвердили, что, напр., при образованіи дихлорьянтарной кислоты изъ винной, фенилбром- и хлоруксусной кислотъ изъ фенилгликолевой кислоты, іодгексила изъ маннита, бромьантарной кислоты изъ яблочной—происходитъ перегруппировка. Но выводы, сдѣланныя для галоидныхъ дериватовъ, были особенно сильно поколеблены, такъ назыв., Walden'овской перегруппировкой. Послѣдняя, какъ извѣстно, состоитъ въ томъ, что при превращеніяхъ оптически дѣятельныхъ соединеній, если дѣло касается галоида, связаннаго съ асимметрическимъ углеродомъ, часто получается противоположный антиподъ. Такъ, напр., l-хлорьянтар-

¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. **226**, 191 (1884); V. Meyer, Berl. Ber. **21**, 264 (1888).

²⁾ Kauder, Journ. f. prakt. Chem. **31**, 33 (1885); Perkin, Journ. Chem. Soc. 1888, p. 645.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. **46**, 221 (1892) и **52**, 296 и 321 (1895); **75**, 105 (1907).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

ная кислота при дѣйстви ѣдкаго кали даетъ d-яблочную кислоту, при дѣйстви же водной окиси серебра l-яблочную кислоту ¹⁾; въ послѣднемъ случаѣ происходитъ обращеніе конфигураціи. Съ другой стороны, l-аспарагиновая кислота даетъ съ азотистой кислотой l-яблочную, а съ хлористымъ нитрозиломъ l-хлорантарную кислоту, соответствующую d-яблочной; въ послѣднемъ случаѣ мы опять таки встрѣчаемся съ измѣненіемъ конфигураціи. Предпринятая недавно Fischer'омъ ²⁾ разработка этого вопроса привела къ предположенію, что промежуточные продукты присоединенія вызываютъ перегруппировку; но какъ бы то ни было, фактъ перегруппировки заставляеть насъ быть осторожными при опредѣленіи конфигураціи при помощи галоидныхъ дериватовъ даже въ метиленовомъ ряду.

Доказательствъ pro и contra для всего вышесказаннаго слѣдовало бы, по возможности, искать, избѣгая, галоидовъ. Послѣднее удалось осуществить Fischer'у для случаевъ, приведенныхъ на стр. 62 съ блестящимъ успѣхомъ. На основаніи указанныхъ опытовъ мнѣ не представляется своевременнымъ прибѣгать, какъ это дѣлаетъ Pfeiffer ³⁾, къ инымъ представленіямъ о механизмѣ реакціи присоединенія и о всей конфигураціи соединеній, содержащихъ простую, двойную и тройную углеродныя связи. Мы должны только при опредѣленіяхъ конфигу-

1) Berl. Ber. **29**, 133 (1896); **30**, 2795 и 3146 (1897); **32**, 1833 и 1855 (1899).

2) Berl. Ber. **40**, 489 и 5000 (1907). Здѣсь описывается оптически дѣятельный метилбетанинъ CH_3CHCO , который слѣдуетъ внести



въ списокъ, приведенный на стр. 15.

3) Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 48 (1904).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

раціи этиленовыхъ изомеровъ пока не считаетсяъ съ отношеніемъ ихъ къ насыщеннымъ соединеніямъ¹⁾.

II. Стереохимія циклическихъ соединеній.

A. Устойчивость циклической связи.

Въ заключеніе воспользуемся теоріей тетраэдра съ нѣсколько иной точки зрѣнія. Еще много лѣтъ тому назадъ Viktor Meyer²⁾ при общемъ обзорѣ существеннѣйшихъ свойствъ углеродистыхъ соединеній обратилъ вниманіе на своеобразную способность углерода образовывать замкнутыя, состоящія изъ шести атомовъ, цѣпи. Онъ тогда же указалъ и на исключительную устойчивость этихъ соединеній. Въ виду трудности полученія замкнутыхъ цѣпей, напр., изъ трехъ атомовъ, такія тѣла въ то время совершенно не были извѣстны, и образованіе шестичленныхъ цикловъ могло казаться особенно замѣчательнымъ. Справедливо замѣчаетъ V. Meyer, что такое важное свойство могло бы само собой вытекать изъ яснаго представленія о структурѣ органическихъ соединеній.

Я тогда воспользовался случаемъ замѣтить³⁾, что новая тетраэдрическая теорія до извѣстной степени способна объяснить указанную особенность. Но эти замѣчанія не обратили тогда на себя вниманія, и не стоило бы и теперь касаться этихъ отрывочныхъ замѣчаній,

1) Въ особенности представленія о гексанѣ какъ объ октаэдрѣ съ C_2 въ центрѣ не выражаетъ, соотвѣтственно формулѣ H_2CCN_2 , что водородные атомы въ гексанѣ сгруппированы въ двѣ отдѣльныя тройки.

2) Ann. Chem. Pharm. **186**, 192 (1877).

3) Maandblad voor Natuurwetenschappen **6**, 156.

если бы von Baeyer ¹⁾, Wunderlich ²⁾ и J. Wislicenus ³⁾, каждый съ своей собственной точки зрѣнія, не высказали бы затѣмъ совершенно аналогичныхъ идей. Поэтому мнѣ кажется вполне умѣстнымъ здѣсь вновь вернуться къ этому вопросу.

Различныя наблюденія, приведшія названныхъ химиковъ къ мыслямъ аналогичнымъ тѣмъ, которыя высказалъ я, всѣ имѣютъ по существу одинъ общій признакъ; этотъ признакъ заключается въ томъ, что тѣла, содержащія цѣпь изъ нѣсколькихъ углеродныхъ атомовъ, иногда способны подвергаться замѣчательнымъ превращеніямъ, которыя вызываются предпочтительной способностью къ взаимодействію отдаленныхъ другъ отъ друга группъ. Въ качествѣ примѣра приведемъ тотъ фактъ, что изъ оксимасляныхъ кислотъ наиболѣе легко образуетъ лактонъ какъ разъ та, въ которой карбоксиль и гидроксиль, повидимому, расположены дальше всего другъ отъ друга, а именно γ -оксимасляная кислота $\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Такимъ образомъ ангидридъ получается при взаимодействіи обѣихъ крайнихъ группъ съ отщепленіемъ воды. Этотъ фактъ имѣетъ общее значеніе: γ -оксикислоты, содержащія три углеродныхъ атома между гидроксиломъ и карбоксиломъ, всегда отличаются особымъ стремленіемъ къ образованію лактоновъ.

Съ точки зрѣнія нашей теоріи объясненіе взаимодействія группъ, связанныхъ съ длинной цѣпью углеродныхъ атомовъ, не представляетъ никакого труда; болѣе того, она если и не служитъ прямымъ доказательствомъ такого взаимодействія, то во всякомъ случаѣ сильно говоритъ въ пользу того, что такое взаимодействіе

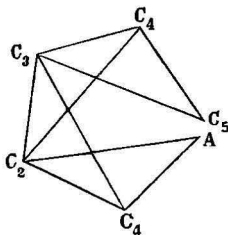
¹⁾ Berl. Ber. 18, 2278 (1885).

²⁾ Konfiguration organischer Moleküle, Würzburg 1886.

³⁾ Abhandl. d. Königl. Sächs. Akad. d. Wiss. 1887, стр. 57.

ствіе вполне возможно. Дѣйствительно, представимъ себѣ группировку нѣсколькихъ атомовъ углерода сообразно съ нашими воззрѣніями. Первый атомъ C_1 съ обѣими группами, которыя онъ соединяетъ, какъ это видно на рис. 20, будетъ находиться на вершинахъ равносторонняго треугольника, при чемъ уголъ A , согласно съ величиной геометрическихъ элементовъ тетраэдра равенъ 35° . Второй атомъ углерода C_2 , равно какъ и соединенныя съ нимъ группы C_1 и C_3 , расположатся въ совершенно идентичномъ положеніи. То же самое можно сказать и относительно третьяго атома C_3 , и относительно четвертаго атома C_4 и т. д. Такимъ образомъ

Фиг. 20.



ясно, что отрезки AC_2 , AC_3 , AC_4 , представляющіе разстоянія, отдѣляющія группы, связанныя съ первымъ, съ первымъ и вторымъ, съ первымъ и третьимъ атомами, не могутъ расти безпредѣльно. Наоборотъ, въ виду того, что соотношенія этихъ разстояній выражаются уравненіемъ:

$$\sin 2A : \sin 3A : \sin 4A : \sin 5A = 1 : 1,02 : 0,67 : 0,07,$$

то, какъ это и видно изъ чертежа, разсматриваемыя разстоянія должны замѣтнымъ образомъ уменьшаться.

Перейдемъ послѣ этихъ общихъ разсужденій къ частностямъ.

Относительно взглядовъ Ваеуег'а слѣдуетъ еще сказать, что этотъ авторъ принимаетъ въ замкнутыхъ по-

УДМУТ
(ИПБТ)

диметиленовыхъ циклахъ симметрическое расположеніе углеродныхъ атомовъ, а уголь, образуемый двумя углеродными атомами, связанными съ третьимъ углероднымъ атомомъ, сравниваетъ съ угломъ C_2C_1A на фиг. 20. Смотря потому, имѣемъ ли мы дѣло съ гекса-, пента-, тетра-, три-, или диметиленомъ, этотъ уголь равенъ 120° , соотвѣтств., 106° , 90° , 60° и 0° , между тѣмъ, какъ уголь C_2C_1A на фиг. 20 равенъ приблизительно 109° . Разность между этими обѣими величинами такимъ образомъ равна 11° , соотвѣтств., 3° , 19° , 49° и 109° , и въ этой то разности авторъ видитъ приблизительное выраженіе для тенденціи къ насыщенію. Въ качествѣ подтвержденія этого взгляда можетъ быть приведена необыкновенная трудность насыщенія гекса-и тетраметиленовыхъ соединений, въ то время какъ триметиленъ уже соединяется съ бромомъ, но еще не соединяется съ бромистымъ водородомъ; для диметилена достаточно уже дѣйствія іода, чтобы вызвать насыщеніе.

Такія же разсужденія можно примѣнить и къ дериватамъ бензола ¹⁾; но въ этомъ случаѣ дѣло усложняется тѣмъ обстоятельствомъ, что проблема относительной группировки шести углеродныхъ атомовъ въ бензолѣ еще не вполне разрѣшена. Примемъ гипотезу Kekule, согласно которой простыя и двойныя связи чередуются въ бензольномъ ядрѣ, и сравнимъ съ бензоломъ тѣ аналогичныя замкнутыя цѣпи съ пятью до восьми углеродныхъ атомовъ, которыя могутъ быть предуготрѣны на основаніи валентности углерода, т.-е. $(CH)_4$, $(CH)_4CH_2$, $(CH)_6$, $(CH_6)CH_2$, $(CH)_8$.

Для этой цѣли сопоставимъ сумму угловъ, которой требуетъ наша теорія, когда два атома углерода свя-

¹⁾ Wunderlich, Konfiguration organischer Moleküle; van't Hoff, Maandblad voor Natuurwetenschappen 7, 150.

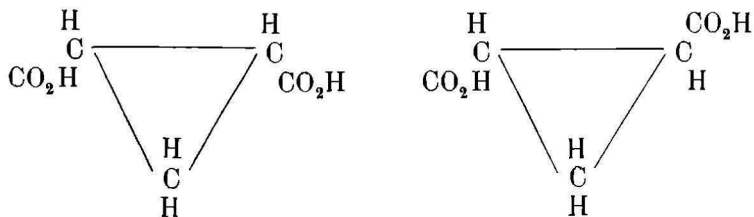
заны съ третьимъ (около 109° для случая простой связи и около 125° для случая двойной связи) съ суммой угловъ замкнутого полиэдра:

| Формула. | Сумма угловъ. | Сумма угловъ полиэдра. | Разница. |
|-------------------------------------|---------------------------|------------------------|----------|
| $(\text{CH})_4$ | $4 \cdot 125 = 500$ | 360 | 140 |
| $(\text{CH})_4 \text{CH}_2$ | $4 \cdot 125 + 109 = 609$ | 540 | 69 |
| $(\text{CH})_6$ | $6 \cdot 125 = 750$ | 720 | 30 |
| $(\text{CH})_6 \text{CH}_2$ | $6 \cdot 125 + 109 = 859$ | 900 | — 41 |
| $(\text{CH})_8$ | $8 \cdot 125 = 1000$ | 1080 | — 80 |

Мы видимъ, что дѣйствительно наибольшая степень приближенія соотвѣтствуетъ бензолу.

В. Опредѣленіе конфигураціи этиленныхъ циклическихъ соединенийъ.

Различіе между cis- и trans- модификаціями, о которомъ говорилось примѣнительно къ малеиновой и фумаровой кислотамъ, существуетъ также и для тѣхъ изъ этиленныхъ циклическихъ соединенийъ, въ которыхъ обѣ связанна съ углеродомъ группы суть водородъ и карбоксиль, какъ, напр., для триметилендикарбонныхъ кислотъ:



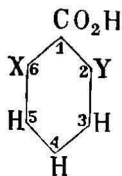
На основаніи этихъ признаковъ уже v. Baeyer'омъ была избрана для ниже плавающейся, легко образую-

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

шей ангидридъ кислоты первая, такъ назыв., *cis*- конфигурація. Затѣмъ былъ найденъ хорошій признакъ, — присутствіе или отсутствіе симметріи, которая для *trans*- кислоты требуетъ способности расщепляться на антиподы, что и было впоследствии подтверждено экспериментально. При этомъ *cis*- модификація напоминаетъ намъ мезовинную, *trans*- модификація близка къ *dl*- или гас-винной кислотѣ. Согласно нашему представленію, изложенному на стр. 140, то же самое имѣетъ мѣсто и для *cis*- модификаціи малеиновой и *trans*- модификаціи фумаровой кислотъ.

III. Нѣкоторыя еще не разсмотрѣнныя въ предыдущемъ стереохимическія явленія.

Victor Meyer ¹⁾ сдѣлалъ наблюденіе, что дериваты бензойной кислоты, содержащія по обѣ стороны отъ карбоксила замѣщающія группы:



при обработкѣ избыткомъ метиловаго алкоголя, насыщеннаго хлористымъ водородомъ, не подвергаются этерификаціи; такъ, напр., изъ соединеній формулы $C_6H_5CO_2HBr_2$ не этерифицируется изомеръ (1,2,6). Наоборотъ, изомеръ (1,2,4) того же соединенія этерифицируется при данныхъ условіяхъ почти количественно. Это наблюденіе V. Meyer'a обратило вниманіе химиковъ на особый видъ стереохимическихъ явленій. Причину этого

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 149 (1896).

явленія, повидимому, слѣдовало искать въ томъ обстоятельствѣ, что сосѣднія группы X и Y пространственно охватываютъ карбоксильную группу и ограждаютъ ее такимъ образомъ отъ всякихъ вліяній извнѣ. Такія явленія были поэтому названы *пространственными загражденіями* *).

Мы коснемся здѣсь этой области лишь примѣнительно къ вопросу объ этерификаціи и замѣтимъ сейчасъ же, что указанное задерживающее вліяніе замѣщенія ближайшихъ водородныхъ атомовъ на образованіе эфировъ, въ сущности, представляетъ изъ себя явленіе, вытекающее изъ наблюденій Меншуткина, который много лѣтъ тому назадъ замѣтилъ, что присутствіе водорода ускоряетъ этерификацію алкоголей, и что, напр., третичные алкоголи $XYZCON$ образуютъ эфиры наиболѣе медленно, за ними вторичные и первичные алкоголи $XUNCON$ и XH_2CON , а у метиловаго алкоголя CH_3OH скорость этерификаціи наибольшая.

Аналогичную правильность Меншуткинъ обнаружилъ для кислотъ $XYZC.CO_2H$, $XUNC.CO_2H$, $XH_2C.CO_2H$ и $H_3C.CO_2H$, при чемъ муравьиная кислота HCO_2H образуетъ эфиръ съ наибольшей скоростью.

Эти оба конечныхъ члена были затѣмъ связаны цѣлой цѣпью промежуточныхъ наблюденій, имѣвшихъ цѣлью точно опредѣлить скорость этерификаціи; опытъ V. Meyer'a имѣлъ преимущественно качественный характеръ, а Меншуткинъ опредѣлялъ лишь, такъ назыв., начальныя скорости, т.-е. количества алкоголей, подвергшіяся черезъ равныя промежутки времени этерификаціи уксусной кислотой въ молекулярномъ отноше-

*) Намъ представляется наиболѣе удобнымъ передать такимъ образомъ смыслъ термина „Sterische Behinderungen“, принятаго въ нѣмецкой химической литературѣ. *Прим. переводчика.*

ніи. Постепенно на мѣсто этихъ приблизительныхъ данныхъ стали приводиться, т. назыв., константы скорости K и кромѣ того, этерификація стала изучаться при условіяхъ, для которыхъ справедливъ законъ скоростей:

$$-\frac{dC_s}{dt} = k C_s C_a,$$

гдѣ C_s и C_a обозначаютъ различныя концентраціи кислоты и алкоголя.

Для этерификаціи алкоголей ¹⁾ при 100° ангидридомъ уксусной кислоты въ ацетонномъ растворѣ константы представляются, если мы константу для метиловаго алкоголя приравняемъ 100, слѣдующимъ образомъ:

| | |
|---|------|
| Метилловый алкоголь, $H_3C.OH$ | 100 |
| Этиловый алкоголь, $H_2(CH_3)COH$ | 48 |
| Диметилкарбиноль, $H(CH_3)_2COH$ | 14 |
| Триметилкарбиноль, $(CH_3)_3COH$ | 0,8. |

Эти числа, какъ мы видимъ, въ своихъ крайнихъ членахъ значительно отличаются другъ отъ друга, что соотвѣтствуетъ вполне выводамъ Меуер'а, у котораго въ одномъ случаѣ этерификація протекала почти сполна, въ другомъ—ея почти совсѣмъ не наблюдалось.

Соотвѣтственныя данныя для этерификаціи кислотъ собралъ Goldschmidt ²⁾; въ его опытахъ кислоты обрабатывались избыткомъ этиловаго алкоголя и небольшимъ количествомъ (0,1 N) соляной кислоты для ускоренія этерификаціи. При 25° были получены слѣдующія константы скорости.

| | |
|---|--------|
| Фенилуксусная кислота, $C_6H_5CH_2.COON$ | 0,9 |
| Бензойная „ C_6H_5COON | 0,007 |
| 1.3 - Метилбензойная кислота $C_6H_4(CH_3)_2CO_2H$.. | 0,0076 |
| 1.2 - Метилбензойная „ $C_6H_4(CH_3)_2CO_2H$.. | 0,0022 |

¹⁾ Меншуткинъ, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 610 (1882).

²⁾ Berl. Ber. 20, 3218 (1887); Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 762 (1907); Kailan, Zentralbl. 1907, II, стр. 1166 и 1411; 1906, II стр. 777.

УДУНТ
(ИПБТ)

Такимъ образомъ мы имѣемъ въ нашемъ распоряженіи числа, которыя помогаютъ намъ рѣзко опредѣлять величину упомянутыхъ пространственныхъ вліяній. Правда, мы не имѣемъ возможности придать попыткамъ объясненія этихъ явленій пространственными загражденіями количественную форму, которая бы облегчила дальнѣйшее изслѣдованіе этихъ явленій, но и другое представленіе объ этихъ явленіяхъ, которое за исходную точку вмѣсто пространственнаго загражденія выбираетъ представленіе о перекрестномъ направленіи валентностей ¹⁾, не избѣгаетъ того же самаго затрудненія.

¹⁾ Kauffmann und Franck, Berl. Ber. **40**, 3999 (1906).

Стереохимія другихъ элементовъ.

(Отдѣльно переработано Just'омъ)

Послѣ того, какъ представленія о пространственномъ расположеніи группъ, связанныхъ съ углеродомъ, получили всеобщее признаніе и быстро нашли себѣ примѣненіе во всѣхъ отдѣлахъ органической химіи, тѣ же принципы начали скоро распространяться и на химію азотистыхъ соединеній. Но послѣдними отнюдь не ограничивается область распространенія стереохимическихъ идей. Дѣйствительно, мы въ правѣ ожидать, что для всѣхъ трехвалентныхъ и многовалентныхъ элементовъ мы встрѣтимся съ явленіями, которыя требуютъ допущенія различнаго пространственнаго расположенія группъ, связанныхъ съ этими элементами. Вслѣдствіе того, что изомерія, связанная съ оптической дѣятельностью, даетъ намъ наиболѣе строгое основаніе для подтвержденія нашихъ стереохимическихъ представлений, мы прежде всего коснемся ея. При этомъ, хотя развитіе стереохиміи азота исторически предшествуетъ стереохиміи другихъ элементовъ, мы все-таки обсудимъ сначала тѣ элементы, которые вслѣдствіе того, что являются элементами четырехвалентными, позволяютъ предугадать во всѣхъ свойствахъ нѣкоторую аналогию съ углеродомъ.

РИБ
УДУНТ
(ИПБТ)

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Оптическая изомерія у другихъ элементовъ.

I. Стереохимія четырехвалентныхъ элементовъ.

Изъ большого числа тѣхъ элементовъ, кромѣ углерода, которые могутъ встрѣчаться въ четырехвалентной формѣ, лишь немногіе, а именно: сѣра, олово, селенъ и кремній были изслѣдованы съ стереохимической точки зрѣнія.

A. Сѣра.

Съ того времени, какъ Öfele открылъ въ 1864 году сульфоніевыя соединенія, цѣлый рядъ изслѣдователей были заняты возможностью соединенія одного атома сѣры съ четырьмя различными группами и тѣсно связаннымъ съ этой возможностью вопросомъ: каково должно быть пространственное расположеніе атомовъ въ такой молекулѣ?

Асимметрической атомъ сѣры мы находимъ въ полученномъ итальянскимъ химикомъ Caspara ¹⁾ бромистомъ метилэтилтетинѣ $(H_3C)(H_5C_2)(CH_2CO_2H)SBr$. Pore и Peacheу ²⁾ пытались раздѣлить это тѣло на его оптически дѣятельные компоненты; ихъ первые опыты

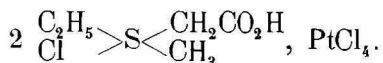
¹⁾ Gazz. chim. ital. **23**, 1, 493 (1893).

²⁾ Trans. **77**, 1072 (1900); Proc. **16**, 12 (1900).

НВ
УДУНТ
(ИПБТ)

окончились неудачей. Они обрабатывали это вещество въ водномъ растворѣ эквивалентнымъ количествомъ d-камфорносульфокислсго серебра; бромистрое серебро отфильтровывалось, а изъ раствора выкристаллизовывалось вещество, которое оказалось несомнѣнно однороднымъ, и анализъ котораго соотвѣтствовалъ d-камфорносульфокислосу метилэтилтетину. Водный растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи свѣта вправо; $[\alpha]_D = +14,2^\circ$ а $[M]_D = +52,0^\circ$. Ионъ камфорносульфокислоты обладаетъ молекулярнымъ вращеніемъ $[M]_D = +51,7^\circ$; такимъ образомъ ионъ тетина не участвуетъ во вращеніи плоскости поляризаціи, т.-е., остается вполнѣ нерасщепленнымъ на дѣятельные компоненты. Соль была затѣмъ перекристаллизована отъ 40 до 50 разъ изъ абсолютнаго алкоголя, послѣ чего обнаруживала въ водномъ растворѣ вращеніе $[\alpha]_D = +18,6^\circ$; $[M]_D = +68,0^\circ$; такимъ образомъ теперь они уже имѣли дѣло съ d-камфорносульфокислымъ d-метилэтилтетиномъ, и иону тетина соотвѣтствовало $[M]_D = +16,3^\circ$.

Совершенно такимъ же былъ ходъ экспериментальнаго изслѣдованія при полученіи d-бромкамфорносульфокислаго d-метилэтилтетина, который для вращенія іона тетина далъ величину $[M]_D = +15,0^\circ$. Обработавъ одну изъ обѣихъ указанныхъ солей, растворенныхъ въ абсолютномъ alcoholѣ, соляной кислотой и хлористой платиной, мы получимъ соединеніе d-метилэтилтетина съ хлористой платиной. Молекулярная формула этого соединенія будетъ:



Для него $[\alpha]_D = +4,6^\circ$, $[M]_D = +30,5$; эта величина, соотвѣтствуя удвоенной молекулярной формулѣ, находится въ полномъ согласованіи съ вышеприведенными

УДУНТ
(ИПБТ)

значеніями $+16,3^{\circ}$ и $15,0^{\circ}$ для тетиноваго радикала. Изъ приведенныхъ опытовъ Pore и Peaschey вывели заключеніе, что атомъ съры въ состояніи присоединить къ себѣ четыре различныя группы, и что эти присоединенныя группы расположатся по угламъ тетраэдра, у котораго въ центрѣ будетъ находиться атомъ съры. Слѣдуетъ замѣтить, что мы здѣсь имѣемъ дѣло съ простѣйшимъ случаемъ оптической дѣятельности, Для углеродистыхъ веществъ съ однимъ атомомъ углерода въ частицѣ оптическая дѣятельность не доказана (стр. 14). Важно также и то обстоятельство, что оптическая дѣятельность обнаруживается въ іонѣ, и такимъ образомъ одна изъ 4 присоединенныхъ къ сѣрѣ группъ несомнѣнно отдѣлена отъ всей молекулы и, вѣроятно, замѣщена электрическимъ зарядомъ.

Кромѣ того и Smiles ¹⁾ знакомить насъ съ оптически дѣятельными сульфиновыми основаніями. Послѣ неудачныхъ попытокъ раздѣлить метилэтилтетинъ на оптически дѣятельные компоненты посредствомъ стрихнина и цинхонина или съ помощью грибка *Penicillium glaucum*, а также и послѣ того, какъ дѣйствіе всевозможнѣйшихъ дѣятельныхъ кислотъ на добытый имъ же самимъ метилэтилфенацилбромсульфинъ $(\text{H}_3\text{C})(\text{H}_5\text{C}_2)(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)\text{S Br}$ оказалось безрезультатнымъ, онъ нашелъ въ α -бромкамфорносульфофокислотѣ подходящее средство для раздѣленія указанного вещества. Онъ получилъ d-бромкамфорносульфокислый d-и l-метилэтилфенацилсульфинъ, который въ водномъ растворѣ имѣлъ въ первомъ случаѣ, (для d-изомера), $[\text{M}]_D = +289^{\circ}$ и во второмъ, (для l-изомера), $[\text{M}]_D = +250^{\circ}$. Принимая во вниманіе величину $[\text{M}]_D = +270^{\circ}$

¹⁾ Trans. **77**, 1174 (1900) См. также и Proc. **15**, 240 (1899) и Trans. **77**. 100 (1900).

УДУНТ
(ИПБТ)

для іона d-бромкамфорной кислоты, мы опредѣлимъ для іона d-и l-тетина $[M]_D = \pm 20^\circ$.

Что мы дѣйствительно имѣемъ передъ собой оба оптическихъ антипода тетинового основанія, въ этомъ можемъ удостовѣриться по образующимся отъ прибавленія пикриновой кислоты пикратамъ:

d-метилэтилфенацилсульфинпикратъ:

$$[\alpha]_D = + 8,1^\circ; [M]_D = + 34,2^\circ.$$

l-метилэтилфенацилсульфинпикратъ:

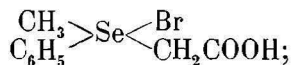
$$[\alpha]_D = - 9,3^\circ; [M]_D = - 39,1^\circ.$$

Полученіе этихъ солей, впервые добытыхъ Smiles'омъ, было позднѣе повторено Pore и Neville'емъ ¹⁾; эти изслѣдователи получили для всѣхъ солей значительно болѣе высокую величину вращенія. Изъ этого они заключили, что Smiles имѣлъ дѣло съ солями, еще не вполнѣ раздѣленными на оптическіе антиподы.

В. С е л е н ь.

Тетраэдрическое расположеніе группъ, соединенныхъ съ четырехатомнымъ селеномъ, было введено Pore и Neville'емъ ¹⁾. Соотвѣтственно съ приведенной ниже схемой они впервые получили алкилселениды съ двумя различными группами.

$(C_6H_5)_2Se \rightarrow C_6H_5Se \cdot Se \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5Se \cdot Na \rightarrow C_6H_5 \cdot Se \cdot CH_3$.
Тѣло, стоящее на концѣ этого ряда соединяется затѣмъ съ бромуксусной кислотой съ образованіемъ селенита;



послѣдній значительно болѣе стойкое соединеніе, чѣмъ соотвѣтственный тетинъ.

¹⁾ Trans. **81**, 1552 (1902).

Раздѣленіе этого недѣятельнаго тѣла на дѣятельные компоненты было достигнуто съ помощью d-бромкамфорносульфоокислаго серебра. Правый антиподъ, какъ менѣе растворимый, осаждается въ первую очередь. Вслѣдствіе полной аналогіи процессовъ съ соответственными соединеніями сѣры, мы ограничимся тѣмъ, что назовемъ полученныя тѣла и укажемъ величину ихъ вращенія.

d-бромкамфорносульфоокислый d - фенилметилселенетинъ $[\alpha]_D = +61,25^{\circ}$; $[M]_D = +330,8^{\circ}$. За вычетомъ $+270^{\circ}$ на долю селенетиноваго радикала остается $[M]_D = +60,8^{\circ}$.

d - бромкамфорносульфоокислый l-фенилметилселенетинъ $[\alpha]_D = +38,81$; $[M]_D = +209,6^{\circ}$. Для селенетиноваго радикала остается $[M]_D = -60,4^{\circ}$.

d- и l-фенилметилселенетинплатинхлориды даютъ $[\alpha]_D = +6,34^{\circ}$; $[M]_D = +55,0^{\circ}$ и $[\alpha]_D = -6,25^{\circ}$; $[M]_D = -54,3^{\circ}$.

Послѣднія двѣ соли не поддаются сравненію съ обѣими первыми относительно ихъ удѣльнаго вращенія, ибо первыя изслѣдовались въ водномъ растворѣ, послѣднія—растворенныя въ ацетонѣ.

С. О л о в о.

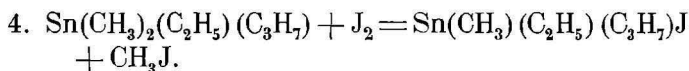
Съ асимметрическимъ четырехвалентнымъ атомомъ олова насъ знакомятъ опять таки Pore и Peachey ¹⁾.

Они пришли послѣ цѣлаго ряда приведенныхъ ниже реакцій къ соединенію типа $\text{SnX}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{X}_4$.

Исходнымъ продуктомъ былъ триметиліодистое олово.

1. $2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J} + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{ZnJ}_2$.
2. $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{J}_2 = \text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J} + \text{CH}_3\text{J}$.
3. $2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J} + \text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 = 2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7) + \text{ZnJ}_2$.

¹⁾ Proc. Chem. Soc. **16**, 42 (1900) и **16**, 116 (1900).



Продуктъ четвертой реакціи метилэтил-*n*-пропил-йодистое олово, являясь само по себѣ оптически недѣятельнымъ веществомъ, можетъ быть раздѣлено на свои оптическіе антиподы съ помощью *d*-камфорносульфокислаго серебра. Осаждающійся правый антиподъ обладаетъ въ водномъ слабомъ растворѣ вращеніемъ $[\text{M}]_D = +95^\circ$, такъ что для радикала олова остается $[\text{M}]_D = +45^\circ$.

Но интереснымъ и новымъ является слѣдующее явленіе, не встрѣчавшееся ни у сѣры ни у селена. Послѣ частичнаго осажденія камфорносульфокислой соли праваго антипода растворъ, казалось бы, долженъ былъ обогащаться солью лѣваго антипода той же кислоты. Однако этого не происходитъ: происходитъ рацемизація. При дальнѣйшемъ выпариваніи раствора снова выпадаетъ правая соль; одновременно подвигается впередъ и рацемизація лѣвой соли. Наконецъ, когда вся вода будетъ выпарена, все вещество окажется перешедшимъ въ правую модификацію. Эта крайне своеобразная ауторацемизація равнымъ образомъ наступаетъ и въ томъ случаѣ, когда *d*-камфорносульфокислая соль замѣняется *d*- α -бромкамфорносульфокислой солью. При этомъ для $[\text{M}]_D$ у радикала олова мы найдемъ $+48^\circ$, что достаточно приближается къ найденной выше величинѣ $+45^\circ$.

Этотъ постепенно подвигающійся впередъ процессъ рацемизаціи станетъ для насъ вполне понятнымъ, если мы примемъ, что такое соединеніе съ асимметрическимъ атомомъ олова въ высокой степени обладаетъ интрамолекулярной подвижностью. Но можно привести еще слѣдующее доказательство наличности такого процесса. Если благодаря рацемизаціи лѣваго антипода

УДУНТ
(ИПБТ)

данной соли вся имѣющаяся въ наличности соль олова переходитъ въ правый антиподъ, то должны существовать условія, при которыхъ такой же процессъ пойдетъ въ обратномъ направленіи, при которыхъ, слѣдовательно, правый антиподъ переходитъ въ рацемическое соединеніе. Однопроцентный холодный водный растворъ правой модификаціи обнаруживаетъ $[M]_D = +318^\circ$. Этотъ растворъ заключается въ трубку и нагревается на водяной банѣ въ теченіе двухъ часовъ. По охлажденіи величина вращенія оказывается равной $[M]_D = +273^\circ$; $+270^\circ$ соотвѣтствуетъ величинѣ $[M]_D$ для асимметрической органической части соли: слѣдовательно вращательная способность радикала олова почти совершенно исчезла. Выпаривая растворъ и растворяя затѣмъ выкристаллизовавшуюся соль снова въ водѣ, мы снова приходимъ къ $[M]_D = +315^\circ$. Кромѣ того мы замѣтимъ, что отъ прибавленія іодистаго калия метилэтилпропиліодистое олово выпадаетъ въ видѣ правовращающей модификаціи въ томъ случаѣ, если мы прибавили іодистый калий до нагреванія. Если же осажденіе было произведено послѣ нагреванія, то соль выпадаетъ въ видѣ недѣятельной модификаціи.

Д. Кремній.

Кремній долгое время какъ бы упрямо противился всѣмъ попыткамъ получить изъ него оптически дѣятельное соединеніе. Около десяти лѣтъ тому назадъ Kipping ¹⁾ поставилъ себѣ эту задачу и началъ съ полученія органическихъ дериватовъ кремнистыхъ соединеній. Уже въ своихъ первыхъ обстоятельныхъ сообщеніяхъ ²⁾ онъ вмѣстѣ съ Lloyd'омъ знакомить насъ съ

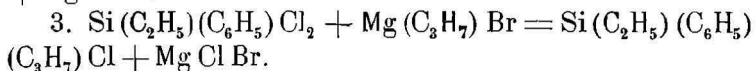
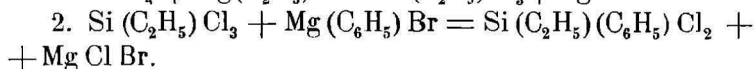
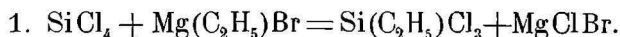
¹⁾ Proc. Chem. Soc. **15**, 174 (1899).

²⁾ Trans. Chem. Soc. **79**, 449 (1901).

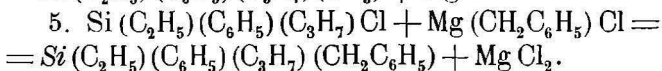
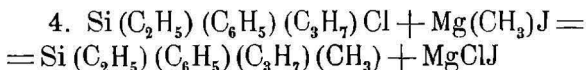
НВ
УДУНТ
(ИПБТ)

соединениями, среди которых нѣкоторыя состоятъ изъ атома кремнія, связаннаго съ четырьмя различными радикалами. Но эти тѣла оказались вслѣдствіе своего крайняго непостоянства не поддающимися раздѣленію на оптическіе антиподы. Поэтому Kipping избралъ для этой цѣли иной путь, который мы здѣсь и изложимъ въ краткихъ чертахъ.

Изъ четырехлористаго кремнія и магнійорганическихъ соединений былъ полученъ согласно уравненіямъ 1—3, этилфенилпропилхлористый кремній ¹⁾.

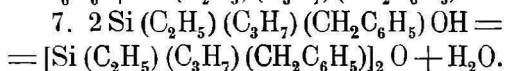
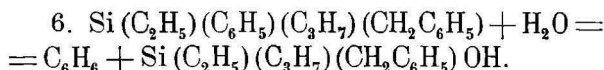


Раздѣлить этотъ конечный продуктъ при помощи оптически дѣятельныхъ органическихъ кислотъ или оснований не удалось; тогда былъ удаленъ и послѣдній Cl, а именно слѣдующимъ образомъ:

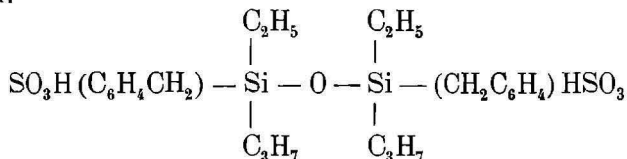


Съ конечнымъ продуктомъ уравненія 5-го Kipping оперировалъ дальше. При дѣйствіи на него крѣпкой сѣрной кислоты прежде всего происходило гидролитическое расщепленіе на силиколъ и окись силицила, при чемъ расщепленіе всегда происходило въ фенольной и никогда не происходило въ бензильной группѣ.

¹⁾ Proc. Chem. Soc. **20**, 15 (1904). Trans. Chem. Soc. **91**, 209 (1907). См. также Dilthey, Ber. **37**, 1139 (1904) и **38**, 4132 (1905).



Затѣмъ изъ окиси силицила путемъ долгой обработки сѣрной кислотой при 100° получалось соединеніе, которому, вѣроятно, соответствуетъ слѣдующая формула:



Интересно замѣтить, что мы имѣемъ здѣсь тѣло съ двумя одинаковыми асимметрическими атомами кремнія. Мы можемъ поэтому ожидать въ данномъ случаѣ кромѣ двухъ оптическихъ изомеровъ появленія одной недѣятельной модификаціи и одного рацемическаго соединенія. Последнее было изолировано Kipping'омъ и, послѣ многихъ тщетныхъ попытокъ, наконецъ таки раздѣлено на оптическіе антиподы посредствомъ d-метилгидриндамина ¹⁾. Изъ раствора соли метилгидриндамина получаютъ два тѣла, рѣзко отличающіяся одно отъ другого точками плавленія и различными другими свойствами. Зато ихъ удѣльные вращения почти одинаковы и почти всецѣло должны быть отнесены къ метилгидриндамину. При переходѣ въ l-ментиламиновыя соли точки плавленія обоихъ тѣлъ очень близко подходятъ другъ другу.

Несмотря на то, что оптическая дѣятельность указанныхъ тѣлъ была не велика, и оба тѣла по своимъ свойствамъ были весьма похожи другъ на друга,

¹⁾ Proc. Chem. Soc. **23**, 9 (1907). Journ. Chem. Soc. **91**, 209 (1907). См. также о метилгидриндаминѣ: Tattersall и Kipping, Trans. Chem. Soc. **83**, 918 (1903).

УДУНТ
(ИПБТ)

Kipping тѣмъ не менѣ могъ показать, что имѣлъ дѣло съ обоими оптическими антиподами. Онъ показалъ, что кислоты, содержащіяся въ обоихъ антиподахъ, весьма различно относятся къ 1-метилгидриндамину. Кромѣ того ему удалось также сдѣлать опредѣленіе вращенія антиподовъ послѣ того, какъ онъ удалилъ кипяченіемъ съ содой d-метилгидриндаминовое основаніе. Болѣе подробныя новѣйшія изслѣдованія показываютъ, что полученные антиподы дѣйствительно являются тѣлами указаннаго выше строенія. Удѣльное вращеніе натріевыхъ солей оказалось равнымъ:

$$[\alpha]_D = \pm 5,8^{\circ}.$$

II. Оптическая изомерія при пятивалентномъ азотѣ.

Попытка перенести пространственныя представленія, относящіяся къ структурамъ углеродистыхъ соединений, также и на соединенія азота была сдѣлана уже давно. Если несмотря на это стереохимія азота развилась въ наглядную и законченную систему лишь въ самое послѣднее время, то это объясняется тѣмъ, что благодаря неодинаковой валентности азота а также благодаря тому, что азотъ встрѣчается въ двухъ формахъ валентности, мы не можемъ для него провести полную аналогію съ углеродомъ.

Въ совсѣмъ недавно появившейся книгѣ Wedekind'a ¹⁾ дается подробное изложеніе развитія теоретической и экспериментальной стереохиміи пятивалентнаго азота и исчерпывающая сводка существующаго въ нынѣшнее время матеріала. Самые главные вопросы, то и дѣло выплывающіе въ исторіи развитія стереохиміи азота, можно формулировать слѣдующимъ образомъ.

¹⁾ Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs. Leipzig 1907.

1. Существуют ли для азота недѣятельные стереоизомеры, обязанные своимъ появленіемъ тому обстоятельству, что порядокъ, въ которомъ опредѣленные группы вводятся въ молекулу, а слѣдовательно и мѣста, занимаемая этими группами различны?

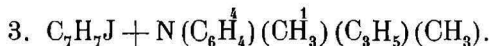
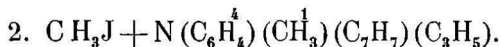
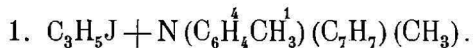
2. Возможна ли для азота оптическая дѣятельность, и, если возможна, то какими условіями она вызывается?

3. Одинаковы ли между собою всѣ пять единицъ сродства азота, или мы должны различать въ азотѣ главныя и второстепенныя единицы сродства?

4. Какъ слѣдуетъ себѣ представлять пространственную конфигурацію молекулы азота?

Первые два вопроса поддаются экспериментальному разрѣшенію. Что касается, въ частности, вопроса 1, то въ литературѣ ¹⁾ имѣлся рядъ наблюденій, указывавшихъ, что въ зависимости отъ того, въ какомъ порядкѣ вводились въ молекулу радикалы, получались неодинаковые продукты. Чтобы выяснитъ этотъ вопросъ было предпринято изслѣдованіе большого числа тетразамѣщенныхъ аммоніевыхъ солей. Добывая различнымъ образомъ эти тѣла, старались выяснитъ не появятся ли такіе изомеры.

Такъ, напр., Wedekind и Oberheide ²⁾ получали бензилаллилметилтолилодистый аммоній слѣдующими тремя способами:



Полученные продукты оказались идентичными. Къ тому же результату пришли Wedekind и другіе во всѣхъ

¹⁾ Schrywer и Collie, Chem. News **63**, 174 (1891); Le Bel, Compt. rend. **110**, 145 (1890); **116**, 513 (1893).

²⁾ Ber. **37**, 2712 (1904).

аналогичныхъ изслѣдованіяхъ. Поэтому вполне обоснованнымъ является общее заключеніе, сдѣланное Wedekind'омъ, а именно: такой принципъ изомеріи, который требовалъ бы существованія недѣятельныхъ стереоизомеровъ, и котораго мы вѣдь не знаемъ и для углерода, не можетъ проявляться и въ азотистыхъ соединеніяхъ. Кромѣ того оказалось, что тѣ случаи кажущейся изомеріи подобнаго рода, которые наблюдались прежде, объяснялись диморфизмомъ.

Второй вопросъ, относительно возможности существованія оптической дѣятельности у дериватовъ пятиатомнаго азота, разрѣшился въ томъ смыслѣ, что раздѣленіе на оптическіе антиподы производныхъ аммонія возможно, но только при томъ условіи, чтобы всѣ четыре замѣщенные группы были неодинаковы между собою. Въ этомъ случаѣ мы говоримъ объ асимметрическомъ атомѣ азота. Первое асимметрическое аммоніевое соединеніе было получено въ 1850 году А. W. Hoffmann'омъ ¹⁾. Первое наблюденіе оптической дѣятельности при асимметрическомъ азотѣ было сдѣлано въ 1891 году Le Bel'емъ ²⁾; ему удалось при помощи культуры грибовъ получить дѣятельный изобутилпропилэтилметилхлористый аммоній. Однако это явленіе было подвергнуто сомнѣнію, въ виду того, что Marckwald'у ³⁾ и v. Droste-Hülshoff'у не удалось несмотря на тщательнѣйшее повтореніе опытовъ Le Bel'я обнаружить даже слѣдовъ оптической дѣятельности. Le Bel ⁴⁾ также поставилъ рядъ новыхъ опытовъ, которые подтвердили его прежнія возрѣнія; при этомъ онъ ни разу не могъ получить оптически дѣятельныхъ продуктовъ въ тѣхъ

1) Ann. d. Chem. **79**, 14 (1850).

2) Compt. rend. **112**, 724 (1891).

3) Ber. **32**, 560 (1899).

4) Compt. rend. **129**, 548 (1899); **112**, 726.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

случаяхъ, когда два радикала были одинаковы. Если позднѣйшія изслѣдованія и даютъ намъ теперь основаніе считать весьма вѣроятнымъ, что въ рукахъ Le Bel'я тогда дѣйствительно находились дѣятельные продукты, которые, впрочемъ, обладали благодаря упорной тенденціи асимметрическихъ азотистыхъ соединеній къ ауторацемизаціи лишь временной оптической дѣятельностью, то *въ то время* весь вопросъ могъ казаться весьма туманнымъ; къ тому же дальнѣйшіе опыты Marckwald'a и v. Droste-Hülshoff'a ¹⁾, имѣвшіе цѣлью раздѣлить основаніе Le Bel'я на оптическіе антиподы при помощи винной, камфорной или миндальной кислотъ, а также и опыты Wedekind'a ²⁾ надъ активированіемъ α -бензилфенилаллилметиламмонійгидроксила потерпѣли неудачу.

Наконецъ Pore ³⁾ и его ученикамъ удалось устранить всякое сомнѣніе по данному поводу. Причину неудачи выше приведенныхъ опытовъ Pore видѣлъ въ томъ, что тетраалкиламмоніевыя соли разлагаются весьма легко водой съ образованіемъ третичныхъ основаній и алкоголя. Поэтому онъ примѣнилъ растворитель, по возможности, свободный отъ гидроксильныхъ іоновъ. Онъ растворялъ тщательно очищенный α -бензилфенилаллилметиліодистый аммоній съ молекулярной массой безводной серебряной соли α -камфорно-сульфоикислоты въ смѣси равныхъ частей ацетона и этилуксуснаго эфира, прибавляя къ этой смѣси лишь нѣсколько капель воды; затѣмъ онъ нагрѣвалъ растворъ около часа на водяной банѣ, отфильтровывалъ образовавшееся іодистое серебро, выпаривалъ растворитель

¹⁾ Ber. **32**, 560 (1899).

²⁾ Ibid. **32**, 517 (1899).

³⁾ Trans. Chem. Soc. **75**, 1127 (1899); **79**, S28 (1901).

и получалъ въ остаткѣ смѣсь правой и лѣвой α -бензилфенилаллилметиламмоніевой соли d-камфорносульфо-кислоты. При дробной кристаллизаціи изъ кипящаго ацетона выпадала сначала правая соль, между тѣмъ какъ лѣвая могла быть извлечена изъ маточнаго раствора. Pore и Harvey ¹⁾ въ послѣдствіи еще нѣсколько измѣнили способъ полученія и опредѣлили точную величину удѣльнаго вращенія. Правая соль d-камфорносульфо-кислоты въ водномъ растворѣ имѣетъ величину $[\alpha]_D = +46,5^{\circ}$; $[M]_D = +218,1^{\circ}$. За вычетомъ $+51,7^{\circ}$ для іона d-камфорносульфо-кислоты на долю α -бензилфенилаллилметиламмонія остается $[M]_D + = 166,4^{\circ}$. Лѣвая соль даетъ $[\alpha]_D = -45,0^{\circ}$; $[M]_D = -210,8^{\circ}$. Соотвѣтственно съ этимъ величина вращенія для іона равна $[M]_D = -159^{\circ}$.

Вслѣдъ затѣмъ Pore и Harvey получили правый и лѣвый іодиды, правый и лѣвый бромиды, правый нитратъ, правый комплексъ съ хлористой платиной и правый и лѣвый комплексы съ іодистой окисью ртути для того же самаго основанія. Для всѣхъ этихъ тѣлъ они опредѣлили вращательную способность. У комплексныхъ соединеній съ хлористой платиной и, что особенно интересно, съ іодистой окисью ртути вращательная способность сохраняетъ свою величину (ср. аналогичные случаи у сѣры и селена). Такимъ образомъ въ этихъ соединеніяхъ мы ни въ коемъ случаѣ не можемъ принимать у азота семь единицъ сродства. Раздѣленіе основанія, изслѣдованнаго Pore, было затѣмъ повторено и возможность его подтверждена Wedekind'омъ ²⁾, но зато ему не удалось получить оптически дѣятельныхъ p-толилбензилаллилметиламмонія и p-толилэтилаллиметил-

1) Trans. Chem. Soc. **75**, 1127 (1899); **79**, 828 (1901).

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 235, (1903).

аммонія. Въ послѣдніе годы было произведено раздѣленіе на оптическіе антиподы цѣлаго ряда тетразамѣщенныхъ аммоніевыхъ оснований ¹⁾; величины ихъ вращения Wedekind представилъ въ слѣдующей таблицѣ ²⁾.

Т А Б Л И Ц А.

| R | [M] _D іона въ градусахъ. | [α] _D іодида въ СНСl ₃ въ градусахъ. | [M] _D іодида въ СНСl ₃ въ градусахъ. |
|---------------------------------------|--|--|--|
| Фенилметилбензиловый рядъ. | | | |
| C ₂ H ₅ | 65 | 56,5 | 189,2 |
| пC ₃ H ₇ | 299 (285) | 102,0 | 374,0 |
| iC ₃ H ₇ | 398 | 138,2 | 507,0 |
| пC ₄ H ₉ | 254 | 90,6 | 346,0 |
| iC ₄ H ₉ | 323 (279) | 78,3 | 298,0 |
| iC ₅ H ₁₁ | 287 | 100,0 | 395,0 |
| C ₃ H ₅ | 167 | 55,2 | 201,5 |
| Фенилметилаллиловый рядъ. | | | |
| C ₂ H ₅ | 16,0 | — | — |
| пC ₃ H ₇ | 106,5 | — | — |
| iC ₃ H ₇ | 102,6 | — | 96 |
| iC ₄ H ₉ | 55,0 | — | 78 |
| iC ₅ H ₁₁ | 18,0 | — | — |
| p - фенетилметилбензилаллиламмоній. | | | |
| | 11,1 | 1,63 | 6,65 |

Неоднократно повторявшіяся попытки раздѣлить на оптическіе антиподы соединенія съ двумя одинаковыми радикалами всегда оканчивались неудачей; поэтому эта задача должна считаться невыполнимой.

¹⁾ См. экспериментальную часть цитированной книги Wedekind'a; въ ней онъ даетъ сводку своихъ собственныхъ результатовъ; затѣмъ см. работы Jones'a, Trans. Chem. Soc. **83**, 1419 (1903); **85**, 223 (1904) и Thomas и Jones, Ibid., **89**, 280 (1906).

²⁾ Эта таблица взята изъ книги Wedekind'a и дополнена на основаніи его новѣйшихъ изслѣдованій.

Jones ¹⁾ получилъ соединенія, содѣржавшія аналогично тѣламъ съ двумя асимметрическими атомами углерода одинъ асимметрической атомъ углерода и одинъ асимметрической атомъ азота. Обработавъ метиль-1-амиланилинъ іодистымъ аллиломъ или іодистымъ бензиломъ, онъ получалъ неодинаковыя количества двухъ изомерныхъ солей. Последнія обнаруживали нѣкоторую разницу, правда не слишкомъ большую, въ константахъ растворимости и могли быть раздѣлены съ помощью d-или l-камфорносульфокислыхъ солей. Одновременно Scholtz'у ²⁾ удалось получить путемъ присоединенія галоидалкиловъ къ третичнымъ коніиновымъ основаніямъ, Scholtz'у и Павлицкому ³⁾ путемъ присоединенія алкиловъ къ третичнымъ конгидринамъ, стереоизомеры съ неодинаковыми свойствами, конечно только въ тѣхъ случаяхъ, когда къ азоту не были присоединены одинаковыя группы.

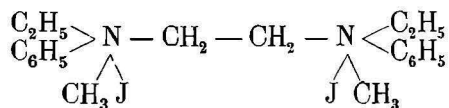
Такимъ образомъ Scholtz, равно какъ и Jones исходили при полученіи указанныхъ тѣлъ, съ однимъ асимметрическимъ азотомъ и однимъ асимметрическимъ углеродомъ изъ третичныхъ основаній съ *дѣятельнымъ углеродомъ*. Но еще оставался открытымъ вопросъ, возможно ли также получить два изомера въ тѣхъ случаяхъ, когда *недѣятельныя* третичныя основанія, содѣржащія асимметрической атомъ углерода, превращаются въ тетраамѣщенные асимметрическія аммоніевыя соли. Поставленные Wedekind'омъ опыты, имѣвшія цѣлью получить метилбензилтетрагидрохиналиндіумбромидъ въ двухъ изомерныхъ модификаціяхъ, пока еще не привели къ разрѣшенію этого вопроса.

1) Proc. Cambridge Philos. Soc. **12**, 466 (1904).

2) Ber. **37**, 3627 (1904) и **38**, 595 (1905).

3) Ibid. **38**, 1289 (1905).

Тотъ же фактъ, что аналогично углероду соединенія, содержащія два одинаковыхъ асимметрическихъ атома азота, встрѣчаются въ двухъ недѣятельныхъ модификаціяхъ,—быль доказанъ работами Е. и О. Wedekind'овъ ¹⁾. Дѣйствуя двумя молекулами метиліодида на триметилендиэтиланилинъ, они получили два тѣла слѣдующаго строения:



Оба тѣла отличались другъ отъ друга точками плавленія. То изъ нихъ, которое плавится выше, повидимому, не раздѣлимо на оптическіе антиподы, и поскольку изъ этого отрицательнаго признака мы въ правѣ дѣлать заключенія, оно соотвѣтствуетъ мезовинной кислотѣ; раздѣленіе на оптическіе антиподы болѣе низко плавящагося тѣла, соотвѣтствующаго виноградной кислотѣ, еще не достигнуто.

Равнымъ образомъ свойства тѣлъ съ двумя асимметрическими атомами углерода и однимъ асимметрическимъ атомомъ азота вполне соотвѣтствуютъ тому, что мы наблюдали для углеродистыхъ соединеній. Такъ, Scholtz'у и Wassermann'у ²⁾ удалось получить двѣ пары антиподовъ, исходя изъ обѣихъ дѣятельныхъ модификацій α -метилъ- α' -фениль-пиперидина, послѣ того, какъ они перевели это соединеніе, введя въ него этильную группу, въ третичное основаніе, а затѣмъ, присоединивъ іодистый бензиль, въ соединеніе съ пятивалентнымъ асимметрическимъ азотомъ.

¹⁾ Ber. **38**, 1844 (1905) а также цитир. книга Wedekind'a.

²⁾ Ber. **40**, 685 (1907).

Активировать циклическія одноатомныя¹⁾ асимметрическія соли аммонія удалось впервые Е. и О. Wedekind'-амъ²⁾. Эти ученые сумѣли получить d-метилаллилтетрахинолинийодидъ и успѣли измѣрить его вращеніе, несмотря на то, что послѣднее благодаря необыкновенно быстрой ауторацемизаціи исчезаетъ весьма скоро. Послѣ того какъ вслѣдъ за этимъ и Buekney'ю³⁾ также удалось раздѣлить на оптическіе антиподы соединенія тетрагидрохинолиніа, Е. и О. Wedekind'ы⁴⁾ опубликовали свои подробныя изслѣдованія въ этой области. Въ ихъ опытахъ опять таки бросается въ глаза чрезвычайная тенденція къ ауторацемизаціи и крайне высокія величины для оптической дѣятельности. Относительно послѣднихъ слѣдуетъ предположить, что онѣ вызываются комбиначіей сильнаго вращенія, свойственнаго дериватамъ асимметрическаго азота и одновременнымъ присутвіемъ кольцевыхъ связей.

Въ самое новѣйшее время проблемой асимметрическаго синтеза занимались Е. и О. Wedekind'ы⁵⁾. Простѣйшая задача синтезировать въ оптически дѣятельномъ растворителѣ оптически дѣятельныя модификаціи асимметрическихъ азотистыхъ соединеній, до сихъ поръ еще и для азота, какъ и для углерода не могла быть разрѣшена. Зато былъ обнаруженъ новый случай изомеріи соединеній съ асимметрическимъ атомомъ азота. Присоединивъ на время галоидалгилъ съ оптически дѣятельнымъ углеродомъ къ недѣятельному третичному

1) Этиленъ - дикайролиній, представляющій изъ себя двукислотное основаніе, полученъ въ дѣятельной модификаціи Е. Wedekind'омъ и John'омъ. Ber. **38**, 1838 (1905).

2) См. цитир. книгу Wedekind'a.

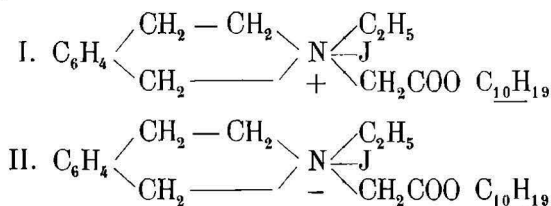
3) Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**, 177 (1907).

4) Ber. **40**, 4450 (1907).

5) Тамъ же **41**, 456 (1908).

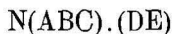
НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

основанію и отщепивъ затѣмъ обратно группу, содержащую дѣятельный углеродъ, мы получимъ два тѣла съ противоположной оптической дѣятельностью, обусловленной уже исключительно асимметрическимъ атомомъ азота. Соответственно съ этимъ E. и O. Wedekind'ы, присоединяя іодуксуонокислый-1-ментоловый эфиръ къ N-этилтетрагидроизохинолину, получили два стереоизомера, соответствующіе слѣдующимъ символамъ:



Изъ этихъ соединений не удалось изолировать азотсодержащій комплексъ обычнымъ способомъ, омыленіемъ кислотами или щелочами. Удачный результатъ получился при обработкѣ окисью серебра; этимъ способомъ непосредственно были получены съ отщепленіемъ ментола бетаины, содержащіе дѣятельный азотъ.

Что касается строенія и конфигураціи разсматриваемыхъ азотистыхъ соединений, то изъ двухъ возможныхъ толкованій, а именно: 1) что эти соединенія являются молекулярными соединеніями типа:



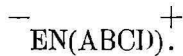
или 2) они представляютъ изъ себя производныя пентавалентнаго азота:



мы должны отказаться отъ перваго. Порядокъ, въ какомъ мы стали бы вводить группы А — Е служилъ бы основаніемъ для появленія новыхъ изомеровъ, между тѣмъ какъ въ дѣйствительности этого нѣтъ.

УДУНТ
(ИПБТ)

Но тогда мы вынуждены признать, что пять единиц сродства въ пятивалентномъ азотѣ неодинаковы между собою. Дѣйствительно, мы можемъ получить только такіе дериваты, въ которыхъ четыре группы, напр., А—D имѣютъ болѣе или менѣе положительный характеръ, какъ метиль, этиль, и т. д.; пятая же группа обладаетъ всегда отрицательнымъ характеромъ, какъ, напр., галоидъ, кислотный остатокъ или гидроксиль. Это можно представить слѣдующей схемой.



Такимъ образомъ конфигурація аммонія:



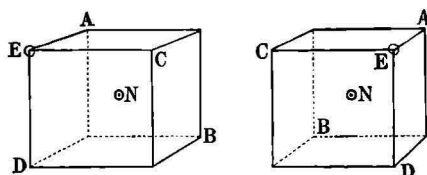
соотвѣтствуетъ конфигураціи углерода съ четырьмя присоединенными къ нему группами. Въ обоихъ случаяхъ появленіе оптическихъ антиподовъ обусловлено тѣмъ, что всѣ четыре группы, присоединенныя къ азоту или къ углероду неодинаковы. Этотъ фактъ приводитъ насъ къ заключенію, что отрицательная группа Е играетъ лишь весьма незначительную роль въ вопросѣ объ опредѣленіи конфигураціи всего соединенія. Такой взглядъ вполнѣ согласуется съ тѣмъ фактомъ, что эта группа, будь то галоидъ, кислотный остатокъ или гидроксиль, гораздо свободнѣе соединена со всей молекулой и способна отщепляться электролитически. Такимъ образомъ естественнѣе всего предположить, что группы А—D сгруппированны тетраэдрически вокругъ азота; различіе всѣхъ группъ приводитъ тогда къ двумъ изомерамъ; пятая группа присоединяется также ко всему комплексу и пріобрѣтаетъ въ обоихъ случаяхъ соотвѣтствующее положеніе.

То же взаимоотношеніе группъ можетъ быть образно представлено въ видѣ куба, какъ это было мною пред-

УДУНТ
(ИПБТ)

ложено раньше ¹⁾; четыре группы А—D расположатся въ равноцѣнномъ положеніи, а именно въ концахъ діагоналей, проведенныхъ крестъ на крестъ въ двухъ граняхъ куба, лежащихъ одна надъ другой (см. фиг. 21), т.-е. на углахъ тетраэдра; пятая же группа Е займетъ

Фиг. 21.



какое нибудь положеніе, неравноцѣнное съ положеніемъ первыхъ четырехъ группъ. Оба чертежа на фиг. 21, очевидно, являются энатиоморфными фигурами: одна изъ нихъ представляетъ изъ себя зеркальное изображеніе другой.

¹⁾ van't Hoff, Ansichten über organische Chemie I. стр. 41.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Сtereoхимия другихъ элементовъ безъ оптической изомерии.

Пониманіе пространственныхъ отношеній уже въ углеродистыхъ соединеніяхъ становилось весьма затруднительнымъ, когда мы не имѣли въ оптической изомерии ясныхъ указаній по этому поводу; благодаря чему и опредѣленіе изомерии дериватовъ этилена по своей ясности далеко уступало ея опредѣленію у соединеній съ асимметрическимъ углеродомъ. Совершенно такъ же мало выяснено положеніе вещей во всѣхъ прочихъ случаяхъ изомерии, гдѣ нѣтъ ясно выраженнаго характера оптической противоположности. Сюда относятся производныя трехвалентнаго азота и комплексныя металлическіе дериваты. Изъ нихъ первые своею близостью къ дериватамъ этилена все же нѣсколько легче поддаются попыткамъ объясненія.

I. Трехвалентный азотъ.

A. Трехвалентный азотъ безъ двойной связи.

Всѣ попытки раздѣлить на оптическіе антиподы дериваты трехвалентнаго азота дали даже и въ тѣхъ случаяхъ, когда всѣ атомы или группы, присоединенныя къ азоту были различны, т.-е. въ соединеніяхъ типа:



НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

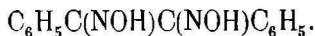
отрицательные результаты. Kraft ¹⁾ и Behrend произвели эти попытки съ этилтолуоломъ, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_7\text{H}_7$, р-толилгидразиномъ, гидроксиламиновыми основаніями (NHRON). Но и въ природѣ также не были найдены такія оптически дѣятельныя соединенія, для которыхъ оптическая дѣятельность объяснялась бы вышеуказанной группировкой. Въ качествѣ примѣра можетъ послужить мочева кислота. По всей вѣроятности въ данномъ случаѣ три группы X, Y и Z лежатъ въ одной плоскости съ азотомъ.

Къ тому же самому выводу приводитъ упомянутое по стр. 6 разсужденіе относительно положенія электрическихъ атомовъ вокругъ матеріальнаго атома у іоновъ; если первые три, будучи одноименны, отталкиваются другъ отъ друга съ силой обратно пропорціо-
нальной разстоянію и притягиваются азотомъ силой прямо пропорціо-
нальной разстоянію, то положенію равновѣсія будетъ соответствовать символъ, лежащій въ одной плоскости.



В. Трехвалентный азотъ, соединенный двумя связями съ углеродомъ.

Первымъ случаемъ изомеріи дериватовъ трехвалентнаго азота, обратившимъ на себя вниманіе и указывавшимъ на стереохимическія взаимоотношенія изомеровъ, былъ случай съ бензилдиоксимомъ ²⁾

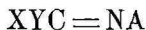


¹⁾ Berl. Ber. **23**, 2780 (1890).

²⁾ Goldschmidt, Berl. Ber. **16**, 2176 (1883).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Впослѣдствіи такихъ явленій накопилось много; это дало возможность установить общее правило, что у соединеній типа:



появляется по два изомера, взаимоотношеніе которыхъ соотвѣтствуетъ тому, что наблюдалось для углерода съ двойной связью, напр., для изомеріи малеиновой и фу-маровой кислотъ.

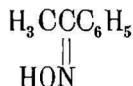
Цѣлый рядъ примѣровъ въ этой области доставили *оксимы*. Какъ извѣстно, они соотвѣтствуютъ приведенной выше формулѣ, при чемъ группа А—означаетъ гидроксильную группу:



Кромѣ того оксимы подраздѣляются на двѣ подгруппы: на альдоксимы и кетоксимы, смотря по тому, стоятъ ли они въ связи съ альдегидами или съ кетонами, ибо при дѣйствіи на альдегиды или кетоны гидроксилamina мы и получаемъ оксимы.

Очевидно, что въ первомъ изъ обоихъ случаевъ группа Y будетъ представлена водородомъ.

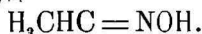
При этомъ замѣчено, что только тѣ оксимы встрѣчаются въ двухъ изомерныхъ модификаціяхъ, у которыхъ обѣ группы X и Y, связанные съ углеродомъ, хотя и различны, но все же по крайней мѣрѣ однородны (HCN_3 , C_2H_5 и т. д., или различные ароматическіе радикалы). Тѣло же такого строенія:



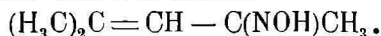
встрѣчается только въ одной модификаціи, ибо здѣсь группа OH слишкомъ сильно увлечена въ одну сторону.

Аналогичное явленіе, которому, повидимому, придется дать такое же объясненіе, встрѣчается у дерив-

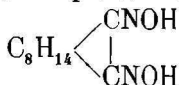
ватовъ тритіометилена ¹⁾. Вслѣдствіе того, что явленіе изомеріи въ данномъ случаѣ признается все́ми, будетъ вполне достаточно привести здѣсь лишь нѣсколько простыхъ примѣровъ. Простѣйшимъ случаемъ для альдоксимовъ будетъ:



Этотъ примѣръ осуществленъ въ этоксимѣ или ацетальдоксимѣ ²⁾. Для кетоксимовъ простѣйшимъ примѣромъ можетъ служить мезитилоксимъ:



Диоксимы. При удвоеніи числа своеобразныхъ связей между углеродомъ и азотомъ, обусловливающихъ изомерию оксимовъ, число изомеровъ, какъ и слѣдовало ожидать, становится равнымъ четыремъ. Все́ четыре изомера были получены, напр., для диоксима камфоры ³⁾:



Если формула становится симметричной, какъ, напр., у бензилдиоксима $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{C}_6\text{H}_5$, то число изомеровъ уменьшается до трехъ.

Гидразоны ⁴⁾. Подобно тому, какъ оксимы получаютъ изъ тѣлъ, содержащихъ карбонильную группу CO , дѣйствіемъ гидроксиламина H_2NOH , такъ изъ этихъ же тѣлъ получаютъ гидразоны, если мы подѣйствуемъ на нихъ фенилгидразиномъ $\text{H}_2\text{NNHC}_6\text{H}_5$. Гидразонамъ соотвѣтствуетъ такимъ образомъ символъ:



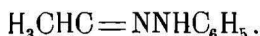
¹⁾ Wörner, Berl. Ber. **29**, 139 (1896).

²⁾ Franchimont, Ann. des Trav. chim. **10**, 236; Dunstan and Dezmund, Journ. chem. Soc. **61**, I 470 (1892).

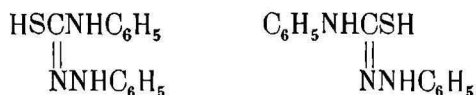
³⁾ Kehrmann, Berl. Ber. **26**, 243 (1893) Angelico, Atti R. Accad. Lincei Roma **9**, 11, 47 (1900).

⁴⁾ См. также сводку у Lockemann'a и Liesche, Lieb. Ann. **342**, 14 (1905).

Здѣсь фактъ зависимости изомеріи отъ различія группъ X и Y тоже установленъ такъ опредѣленно, что мы ограничимся приведеніемъ одного примѣра. Наиболѣе простой изъ всѣхъ мыслимыхъ случаевъ мы имѣемъ въ этгидразонѣ ¹⁾:

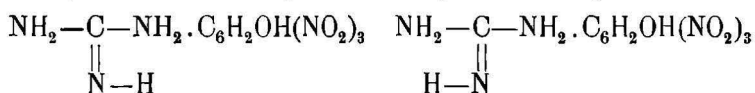


Тиосемикарбазида. Слѣдуетъ здѣсь упомянуть и объ изомеріи тиосемикарбазидовъ ²⁾, выясненной Marckwald'омъ. Такъ, напр., соединенія, называемыя анти-и синди-фенилтиосемикарбазидами, соотвѣтствуютъ символы:

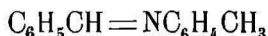


Въ работахъ Busch'a и Holzmann'a ³⁾ а также въ работахъ Busch'a и Frey'я ³⁾ эти соединенія разсматриваются не какъ стереизомеры, а какъ соединенія, изомерныя по своему строенію.

Гуанидинъ. Аналогичные изомеры получилъ v. Sordier ⁴⁾, разложивъ гуанидинпикратъ на двѣ модификаціи, которыя можно изобразить слѣдующимъ образомъ:



Анилы и Хлоримиды. Для полноты упомянемъ также и объ изомеріи бензилиден-р-толуидина ⁵⁾:



¹⁾ Fischer, Berl. Ber. **29**, 793 (1896).

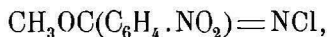
²⁾ Ibidem, **25**, 3098 (1892); **32**, 1084, (1899); кромѣ того, Illgen, Inaug.-Diss. Berlin 1894; Biermann, Inaug.-Diss. Berlin 1894; Grosch, Inaug.-Diss. Berlin 1898.

³⁾ Berl. Ber. **34**, 320 (1901); **36**, 1362 (1903).

⁴⁾ Wiener Ber. **115**, IIb, 497 (1906).

⁵⁾ Hantzsch und Schwab, Berl. Ber. **34**, 822 (1901).

и хлоримида метиль-*m*-нитробензоата ¹⁾:



аналогичной разобраннѣмъ выше примѣрамъ. Последній примѣръ интересенъ еще тѣмъ, что онъ соотвѣтствуетъ единственному случаю, когда къ азоту присоединенъ только одинъ атомъ.

Этилиденанилины, которые *v. Miller* и *Plöchl* ²⁾ принимали за стереоизомерные димолекулярные анилы, какъ выясняется послѣ тщательныхъ опытовъ *Eibner*'а ³⁾, не имѣютъ приписаннаго имъ раньше строенія, такъ что ихъ изомерія не обусловлена присутствіемъ связи $\text{C}=\text{N}-$.

Карбодимиды. Въ то время, какъ различныя модификаціи карбодифенилимида $\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$, впервые полученнаго *Weith*'омъ ⁴⁾, разсматривались *Schall*'омъ ⁵⁾ какъ стереоизомеры, *v. Miller*'у и *Plöchl*'ю ⁶⁾ удалось показать, что мы имѣемъ здѣсь дѣло не со стереоизомерными а съ полимерными модификаціями. Случай изомеріи у циклическихъ азотсодержащихъ соединений (трехвалентный асимметрическій азотъ, дериваты пиперидина, метилмочевая кислота и т. д.) выяснены настолько мало, что имѣющихся фактовъ совершенно недостаточно для установленія какого либо принципіальнаго взгляда по данному поводу.

¹⁾ *Stieglitz* и *Earle*, *Amer. Chem. Journ.* **30**, 399.

²⁾ *Berl. Ber.* **27**, 1296 (1894).

³⁾ *Ibidem*, **29**, 2730, 2977 (1896); **33**, 3460 (1900); *Lieb. Ann.* **318**, 58 (1901); **329**, 210 (1903).

⁴⁾ *Berl. Ber.* **7**, 1306 (1874).

⁵⁾ *Ibidem* **25**, 2880 (1892); **26**, 3064 (1893); *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 145 (1893).

⁶⁾ *Berl. Ber.* **28**, 1004 (1895).

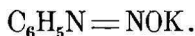
КНИ
УДУНТ
(ИПБТ)

С. Трехвалентный азотъ, присоединенный двумя связями къ другому атому азота.

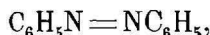
Вторую группу явленій изомеріи, во многихъ отношеніяхъ соотвѣтствующихъ тѣмъ, которыя разобраны выше, представляютъ изъ себя diazосоединенія. Для нихъ характерна двойная связь отъ азота къ азоту:



Впервые въ этой отрасли изомерія была открыта Schwab'омъ и Schmid'омъ ¹⁾ для diaзобензолкалія:



Во всѣхъ многочисленныхъ аналогичныхъ случаяхъ, которые съ тѣхъ поръ были открыты, всегда обѣ группы связанна съ азотомъ, т.-е. группы X и Y, были различны, если наблюдалась изомерія. У diaзобензола, на примѣръ:



изомерія констатирована не была.

Д. Конфигурація изомеровъ у соединеній съ трехвалентнымъ азотомъ, соединеннымъ двойной связью.

При рѣшеніи вопроса о конфигураціи соединеній, содержащихъ атомъ азота съ двойной связью, сама собой напрашивается аналогія съ этиленной связью двухъ атомовъ углерода (стр. 92—93). Эта аналогія подтверждается, на примѣръ, наблюденіемъ, сдѣланнымъ недавно итальянскимъ ученымъ Ciusa ²⁾

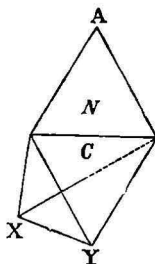
¹⁾ Berl. Ber. 27, 517 (1894).

²⁾ Accademia d. Bincei; 15, (2), 136 (1906). Ср. также съ обнаруженными Bruni въ твердыхъ растворахъ (Samml. chem.-techn. Vorträge, т. VI, 1901) явленіями изоморфизма при наличности двойной связи углерода и этиленной связи.

УДУНТ
(ИПБТ)

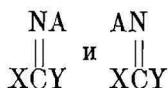
и заключающимся въ томъ, что подъ вліяніемъ свѣта диазосоединенія, подобно соединеніямъ, имѣющимъ связь $C=N$ или $C=C$, переходятъ изъ неустойчивой въ стабільную модификацію. Чтобы представить себѣ конфигурацію тѣлъ, имѣющихъ двойную связь между азотомъ и углеродомъ, слѣдуетъ вспомнить, что отъ углерода исходятъ четыре направленные, по возможности, въ разныя стороны, а слѣдовательно обращенныя къ угламъ тетраэдра силы, а отъ азота—три силы, лежащія въ одной плоскости и направленные къ угламъ треугольника. Такимъ образомъ мы придемъ къ схематическому представленію,

Фиг. 22.

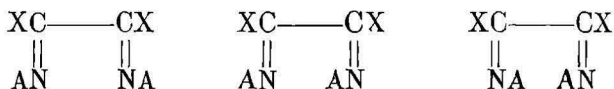


изображенному на рис. 22. Сущность этого представленія заключается въ томъ, что мы рисуемъ себѣ всѣ части соединенія, т.-е.: А, N, С, X и Y, лежащими въ одной плоскости, совершенно такъ же, какъ мы это дѣлали для производныхъ этилена. Изомерія встрѣчается здѣсь, какъ это было и въ соединеніяхъ съ двойной связью $C=C$ между двумя углеродными атомами, только тогда, когда группы X и Y, связанныя съ углеродомъ, неодинаковы. Подъ вліяніемъ силы притяженія, исходящей со стороны X или Y, радикаль, присоединенный къ А, повидимому, можетъ находиться либо ближе къ X, либо ближе къ Y, и это его положеніе будетъ положеніемъ равновѣсія. Но изъ обоихъ этихъ положеній

одно встрѣчается чаще, чѣмъ другое. Такимъ образомъ мы всегда должны отличать устойчивую и неустойчивую модификацію такихъ соединеній. Hantzsch и Werner очень остроумно представляютъ такое положеніе вещей слѣдующими формулами.:



Тремъ изомерамъ бензилдиоксима будутъ соответствовать тогда слѣдующія схемы:



II. Неорганическія комплексныя соединенія.

Изучая нѣкоторыя явленія изомеріи для неорганическихъ комплексныхъ соединеній, пришлось въ послѣднихъ также допустить различное пространственное расположеніе атомовъ и группъ въ молекулѣ. Werner'у и его ученикамъ мы обязаны тѣмъ, что всѣ неорганическія комплексныя соединенія приведены въ стройную систему и что ихъ стереохимія можетъ считаться выясненной.

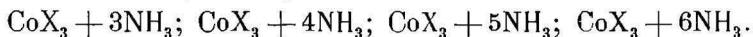
Примѣры стереоизомеріи мы пока встрѣчаемъ у комплексныхъ соединеній кобальта, хрома и двух- и четырехвалентной платины. Мы ограничимся тѣмъ, что выяснимъ себѣ на примѣрѣ наиболѣе изученныхъ соединеній кобальта въ общихъ чертахъ теорію Werner'a и затѣмъ эту теорію иллюстрируемъ нѣсколькими частными примѣрами изъ числа многихъ изученныхъ стереохимически неорганическихъ соединеній ¹⁾.

¹⁾ Для болѣе подробнаго изученія этого вопроса отсылаемъ къ книгѣ Werner'a „Die Stereochemie“, а также къ его многочисленнымъ работамъ. См. также Werners Vortrag, Ber. **40**, 15 (1907).

УДУНТ
(ИПБТ)

А. Молекулярныя соединенія ковальта.

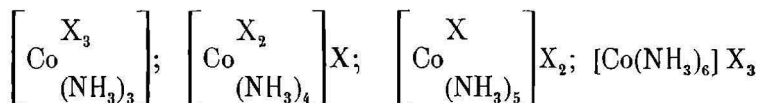
Разсматривая строеніе молекулы, у которой всѣ атомы истратили свои единицы сродства на соединеніе другъ съ другомъ, мы тѣмъ не менѣе принуждены допустить, что у входящихъ въ ея составъ атомовъ должны существовать опредѣленные количества не использованной силы сродства; иначе мы не могли бы себѣ объяснить существованія, т. наз., молекулярныхъ соединеній, ибо мы не можемъ себѣ ихъ представлять, какъ простыя скопленія ничѣмъ не связанныхъ взаимно молекулъ. Такимъ образомъ Werner подошелъ къ своимъ представленіямъ о главныхъ и второстепенныхъ валентностяхъ ¹⁾. Обыкновенныя химическія соединенія образуются благодаря взаимному насыщенію главныхъ валентностей, наоборотъ, при образованіи молекулярныхъ соединеній главную роль играютъ уже второстепенныя валентности. Пояснимъ эти соображенія на соединеніяхъ амміака съ трехвалентнымъ ковальтомъ. Извѣстенъ слѣдующій рядъ такихъ соединеній:



Химическія изслѣдованія этихъ соединеній, тщательное измѣреніе ихъ электропроводности, показали, что амміакъ присоединенъ въ нихъ непосредственно къ атому металла, и что кислотные остатки X участвуютъ двоякимъ образомъ въ построеніи молекулы: во первыхъ, они также неподвижно связаны съ металломъ, и такое ихъ присоединеніе можетъ быть названо неіоногеннымъ, во вторыхъ, они связаны съ молекулой болѣе свободно, подвижно, и поддаются легко отщепленію; въ этомъ случаѣ ихъ связь съ молекулой называется іоногенной. При этомъ всегда замѣчается, что

¹⁾ Lieb. Ann. 322, 261, 1002.

соединенія наиболѣе бѣдныя амміакомъ заключаютъ въ себѣ столько кислотныхъ остатковъ въ неподвижномъ соединеніи, сколько понадобилось бы еще молекулъ амміака для того, чтобы образовать наиболѣе богатый амміакомъ комплексъ. Такимъ образомъ мы приходимъ къ слѣдующимъ структурнымъ формуламъ:



Всѣ эти соединенія содержатъ остатокъ MeR_6 ; стоящая кромѣ того за скобками, буква X обозначаетъ свободные іоногенные кислотные остатки. Соответственно съ этимъ первое соединеніе является непроводникомъ, и электропроводность возрастаетъ скачками слѣво направо.

Обратимъ теперь вниманіе на слѣдующее обстоятельство: очень многія изъ комплексныхъ соединеній, содержащихъ группу MeR_6 , у которыхъ R_6 распределяется между амміакомъ или другимъ аналогичнымъ радикаломъ и кислотными остатками такимъ образомъ, что формула MeR_6 принимаетъ видъ $\text{Me}_{\text{B}_2}^{\text{A}_4}$, встрѣчаются въ двухъ изомерныхъ модификаціяхъ. Но эти модификаціи не соотвѣтствуютъ оптическимъ антиподамъ; онѣ могутъ быть обнаружены подобно геометрическимъ изомерамъ углеродистыхъ соединеній, напр., этиленоваго ряда различіемъ нѣкоторыхъ физическихъ и, до известной степени, химическихъ свойствъ. Къ такимъ изомерамъ принадлежатъ, на примѣръ, динитротетрамминкобальтовые соли ¹⁾ $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]X$. Обѣ модификаціи имѣютъ въ этомъ случаѣ различныя названія:

¹⁾ Gibbs, Proc. Amer. Acad. **10**, 2 (1875); Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 161 (1893).

производныя одной изъ нихъ называются кроцео-солями, производныя другой—флаво-солями. Примѣрами такихъ изомеровъ могутъ еще служить дихлордиэтилендиаминкобальтовыя соли ¹⁾, дисульфитотетраминкобальтовыя соли ²⁾, хлоронитритодиэтилендиаминкобальтовыя соли ³⁾, дихлордипропилендиаминкобальтовыя соли ⁴⁾ и многія другія. Но такая изомерія не ограничивается только тѣми соединеніями, которыя содержатъ два или четыре кислотныхъ остатка, связанныхъ непосредственно съ центральнымъ металлическимъ атомомъ; мы встрѣчаемъ этотъ же видъ изомеріи и тогда, когда всѣ шесть группъ, непосредственно присоединенныхъ къ металлическому атому, связаны съ нимъ только при помощи второстепенныхъ валентностей. Такой случай мы имѣемъ въ диэтилендиаминдиаминкобальтовыхъ соляхъ ⁵⁾ или въ диакводиэтилендиаминкобальтовыхъ соляхъ ⁶⁾.

Послѣ того, какъ многочисленныя опыты показали, что во всѣхъ этихъ случаяхъ возможность структурной изомеріи должна быть окончательно исключена, пришлось признать здѣсь наличность стереоизомеріи. Если бы мы захотѣли расположить шесть радикаловъ въ одной плоскости вокругъ металлическаго атома (рис. 23), то для комплекса $Me \begin{matrix} A_4 \\ B_2 \end{matrix}$ съ двумя одинаковыми группами В и четырьмя одинаковыми группами А должно было бы существовать три изомера. Такимъ

1) Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **39**, 17 (1889) и **41**, 448 (1890).

2) K. Hofmann и Reinsch, Zeitschr. f. anorg. Chem. **16**, 389 (1898); A. Werner и H. Grüger, Ibidem **16**, 398 (1898); K. Hofmann A. Jenny, Berl. Ber. **34**, 3857 (1901).

3) A. Werner и L. Gerb, Berl. Ber. **34**, 1739 (1901).

4) Ibidem **40**, 2225 (1907).

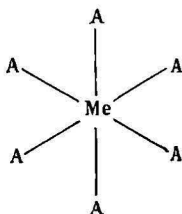
5) A. Werner, Festschrift für A. Lieben 1906.

6) A. Werner, Berl. Ber. **40**, 262 (1907).

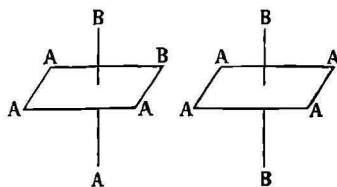
НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

образомъ тотъ фактъ, что до сихъ поръ всегда получались только двѣ изомерныя модификаціи, противорѣчить такому расположенію шести группъ въ одной плоскости. Wernер поэтому представляетъ себѣ, что шесть группъ, находящихся въ непосредственномъ соединеніи съ атомомъ кобальта расположены въ углахъ правильнаго октаэдра, въ центрѣ котораго находится атомъ металла. Тогда оба изомера, появляющіеся для комплекса $Me_{B_2}^A_4$ будутъ соотвѣтствовать чертежамъ на фиг. 24. Въ первомъ случаѣ обѣ группы В расположены

Фиг. 23.



Фиг. 24.



рядомъ, тогда какъ во второмъ случаѣ онѣ удалены одна отъ другой на максимальное разстояніе. Поэтому по аналогіи съ углеродистыми соединеніями мы можемъ изомеръ съ сосѣднимъ положеніемъ группъ В назвать *cis*-изомеромъ, другой же изомеръ, съ діагональнымъ положеніемъ тѣхъ же группъ—*trans*-изомеромъ.

Опредѣленіе конфигураціи. Для того, чтобы опредѣлить конфигурацію комплексной соли, необходимо рѣшить вопросъ, какая изъ обѣхъ стереоизомерныхъ модификацій соотвѣтствуетъ сосѣднему положенію обѣихъ группъ В (*cis*-положеніе) и какая—наиболѣе отдаленному положенію тѣхъ же группъ (*trans*-положеніе). Если до сихъ поръ и не было найдено такого абсолютнаго метода опредѣленія конфигураціи комплексныхъ соединеній, который могъ бы быть проведенъ

съ полной достовѣрностью, то все же нѣкоторыя заключенія Werner'a, основанныя на аналогіи съ геометрическими изомерами углеродистыхъ соединеній и относящіяся къ устойчивости этихъ соединеній, къ ихъ способности интрамолекулярно замыкаться въ кольца и т. п., должны быть признаны въ высокой степени вѣроятными. Такъ, напр., для віолеовыхъ солей признается вѣроятнымъ *cis*-положеніе, для празеоловыхъ солей—*trans*-положеніе. Съ другой стороны, нѣкоторыя, имѣющія относительный характеръ, опредѣленія конфигураціи тѣлъ послужили основаніемъ для приведенія въ связь всей области комплексныхъ стереоизомерныхъ соединеній.

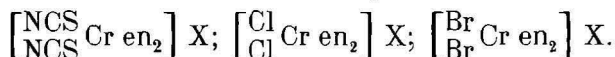
В. Молекулярныя соединенія хрома.

Pfeiffer'у ¹⁾, который перенесъ идеи Werner'a на цѣлый рядъ явленій изомеріи у комплексныхъ соединеній трехвалентнаго хрома, удалось установить и для хрома пространственныя отношенія, совершенно аналогичныя тѣмъ, которыя мы установили для кобальта. И здѣсь въ полномъ соотвѣтствіи съ наблюдаемыми фактами будетъ такое представленіе, по которому непосредственно соединенныя съ хромомъ шесть группъ расположатся симметрично въ углахъ правильнаго октаэдра, въ центрѣ котораго будетъ находиться металлическій атомъ хрома. Полученные Pfeiffer'омъ въ стереоизомерныхъ модификаціяхъ ряды соединеній представляютъ всѣ изъ себя продукты присоединенія этилендиамина къ солямъ трехатомнаго хрома, какъ, напр., дородандиэтилендиаминхромовыя соли, дибромди-

¹⁾ Berl. Ber. 3, 4255 (1905); Lieb. Ann. 342, 283, 305 (1905).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

этилендиаминхромовыя соли и дихлордиэтилендиаминхромовыя соли. Имъ соотвѣтствуютъ формулы:

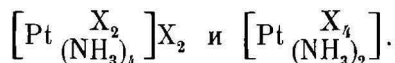


Аналогія съ соотвѣтственными солями кобальта идетъ такъ далеко, что у обоихъ рядовъ солей наблюдаются одни и тѣ же различія въ окраскѣ для обѣихъ стереоизомерныхъ модификацій. Соли одной модификаціи (празеоловыя соли) зеленаго цвѣта, а соли другой модификаціи (віолеовыя соли) фіолетоваго цвѣта. Pfeiffer'омъ и его сотрудниками была установлена также и конфигурація хромовыхъ солей.

С. Молекулярныя соединенія платины.

Комплексныя соединенія какъ четырехвалентной, такъ и двухвалентной платины также даютъ намъ примѣры пространственной изомеріи.

Четырехвалентная платина. Наиболѣе богатое амміакомъ молекулярное соединеніе четырехвалентной платины соотвѣтствуетъ формулѣ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_4$. Вслѣдствіе отщепленія молекулъ амміака соотвѣтственное число кислотныхъ остатковъ X вступаетъ въ непосредственное соединеніе съ атомомъ платины. Въ зависимости отъ того, будутъ ли отщеплены отъ молекулы комплекса двѣ или четыре молекулы амміака, мы получимъ соединенія типа:



Оба эти тѣла содержатъ, аналогично уже разсмотрѣннымъ нами соединеніямъ кобальта и хрома, группу $\left[\text{Me} \begin{array}{c} \text{A}_4 \\ \text{B}_2 \end{array} \right]$ и должны встрѣчаться въ стереоизомерныхъ модификаціяхъ, если только группы изъ которыхъ по-

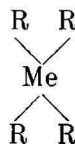
НЕ
УДУНТ
(ИПБТ)

строены ихъ молекулы, располагаются по угламъ октаэдра. Тѣ случаи, которые дѣйствительно наблюдались до сихъ поръ, соотвѣтствуютъ второму типу. Обѣ стереоизомерныя модификаціи отличаютъ одну отъ другой, называя одну изъ нихъ платинисемидиаминовыми соединеніями—другую платиниаминовыми соединеніями. Ихъ конфигурація выводится на основаніи отношенія разсматриваемыхъ соединеній къ стереоизомерамъ комплексныхъ солей двухвалентной платины.

Двухвалентная платина. Среди комплексныхъ солей двухвалентной платины были найдены многочисленные стереоизомеры. Такіе стереоизомеры содержатъ группу MeR_4 . Если бы мы предположили, что четыре радикала располагаются вокругъ атома металла по угламъ тетраэдра, то мы могли бы ожидать появленія изомеріи только въ томъ случаѣ, когда всѣ четыре радикала неодинаковы; при чемъ даже въ этомъ случаѣ изомерія должна была бы быть оптической. Въ дѣйствительности же мы знаемъ двѣ модификаціи уже для соединенія типа $\text{Me} \begin{smallmatrix} A_2 \\ B_2 \end{smallmatrix}$. Такимъ образомъ мы должны принять, что въ данномъ случаѣ атомы расположены въ одной плоскости. Какъ видно изъ слѣдующихъ чертежей эта изомерія сильно напоминаетъ изомерію соединеній этиленоваго ряда.

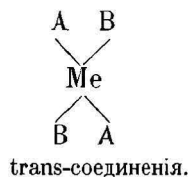
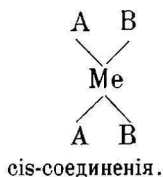


Этиленовыя соединенія.



Молекулярныя соединенія двухвалентной платины.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)



Аммиачныя соединения ряда „trans“ — называются платоамминовыми солями; тѣ же соединения, которыя соотвѣтствуютъ ряду „cis“ носятъ название платосемидиаминовыми солями.

ПРИЛОЖЕНИЕ.

Изъ работъ стереохимическаго содержания, появившихся во время переработки настоящаго третьяго изданія, слѣдуетъ упомянуть о работахъ Bredig'a и Fajans'a ¹⁾, представляющихъ особый интересъ. Эти изслѣдователи занялись вопросомъ объ избирательномъ дѣйствіи ферментовъ на антиподы, о которомъ говорилось на стр. 72. Они обратили вниманіе на то обстоятельство, что это избирательное дѣйствіе опредѣляется нѣкоторымъ коэффициентомъ скорости реакціи; этотъ коэффициентъ въ предѣльномъ случаѣ, какъ, напр., въ опытахъ Pasteur'a и Fischer'a приближается къ 0 или къ ∞, а въ общемъ случаѣ можетъ лежать далеко отъ предѣльныхъ значеній, гдѣ-нибудь между ними, какъ, напр., въ опытахъ Dakins'a ²⁾ съ омыленіемъ при помощи липазы. Bredig'у и Fajans'у удалось найти простое соединеніе, а именно никотинъ

¹⁾ Berl. Ber. **41**, 752 (1908).

²⁾ Journ. of Physiology **30**, 253 (1904); **32**, 199 (1905).

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

который также обнаруживает подобнаго рода избирательный характер въ своемъ каталитическомъ дѣйствіи при расщепленіи камфокарбоновыхъ кислотъ. Такъ, напр., отщепленіе углекислоты протекало при температурѣ въ 70° въ смѣси изъ 10 сст. ацетофенона и 1 сст. никотина для d- и l-камфокарбоновыхъ кислотъ со скоростями, относившимися одна къ другой, какъ 0,0028 къ 0,0023. Когда же это отщепленіе происходило въ недѣятельныхъ растворителяхъ, наблюдалось приближительное равенство скоростей процесса. Въ виду того, что мы должны въ этомъ случаѣ предположить образованіе промежуточнаго соединенія камфокарбоновой кислоты и никотина, какъ это дѣйствительно имѣетъ мѣсто вообще при дѣйствіи ферментовъ, то это наблюденіе можно назвать мостикомъ, связующимъ избирательное дѣйствіе ферментовъ съ асимметрическимъ синтезомъ, о которомъ говорилось на стр. 59—60.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Указатель.

А.

Абсорпція, отношеніе къ вращенію 132.

Азаронъ 97.

Азота, атомъ, асимметрической, пятиатомный, одновременное нахождение двухъ одинаковыхъ атомовъ въ одномъ соединеніи 169.

Азотъ, асимметрической, пятиатомный и асимметрической углеродъ, одновременное нахождение въ одномъ соединеніи 169, 170.

— пятиатомный, неравнозначность его пяти атомностей 173.

— —, пространственное представленіе 174.

— —, соединенія его 163 слѣд.
— трехатомный, безъ двойной связи 175.

— —, соединенія его 175 слѣд.
— —, соединенный двойной связью съ азотомъ 181.

— —, соединенный двойной связью съ углеродомъ 176.

— —, соединенный двойной связью, схематическое представленіе, конфигурація 181, 182.

— —, съциклической связью 180.

Аланилаланинъ 44.

Аланилаланинанигидридъ 43.

Аланинъ 15.

Аллилена типъ; второй случай оптической дѣятельности 99.

Аллиловый алкоголь 96.

Аллокоричной кислоты, дибромидъ 28.

Альдогексозы к. 34, 68.

Альдогексозы 32, 33.

Амигдалинъ, синтезъ его съ помощью мальтазы 76.

Амиламинъ 17.

Амилгидриръ 17.

Амиленъ 17.

Амиловые алкоголи недѣятельные, полученные броженіемъ изъ активныхъ углеводовъ 19.

Амиловый алкоголь 17, 119.

— —, вторичный 16.

— —, получение оптическихъ антиподовъ 80.

Амилоуксусная к., вращеніе 120.

Аммоній кислый яблочнокислый, лѣво-и правовращающій 10, 51.

Аммонія соединенія, оптически дѣятельныя, вращеніе ихъ 165 слѣд.

— соли, циклическія асимметрическія 171.

Анетоль 97.

Ангидридовъ образованіе внутреннее 123.

Анилы, изомерія ихъ 179.

Антиподовъ равновѣсіе 84.

Антиподы оптическіе 9.

Апоцинхонинъ гидрохлоръ-, удѣльное вращеніе 109.

—, удѣльное вращеніе 109.

Арабиноза 31, 57, 66.

—, биротація 124.

—, вращеніе 121.

Арабитъ, очень небольшое вращеніе его 119.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Арабовая к., вращение ея и ея лактона 120, 122.

—, превращение въ рибоновую к. 85.

Арсенитартраты, мультиротация 125.

Аспарагиновая к. 18.

—, вращение 120.

—, вращение ея эфиры 115.

Аспарагинъ 12, 18, 51.

Астраханитъ, какъ примѣръ превращения 49.

Атомистическая гипотеза 1, 2.

Ацетальдоксимъ 178.

Ацетилендикарбоновая к., переходитъ при присоединении брома въ диброммалеиновую к. 139.

Ацетилаблочная к., вращение солей 108.

—, удѣльное вращение 110, 117.

Б.

α -Бензидифенилитоконовая к. 99.
Бензидиоксимъ, три изомера его 178.

Бензойная к., образование сложныхъ эфировъ у ея производныхъ 151.

Бензола производныя 102.

Бензола производныя; еще недостаточно изученная проблема относительнаго положенія его шести углеродныхъ атомовъ 101.

— —, не гидrogenизированныя 101.

Бензолъ, его строение 102.

Бетайны съ дѣятельнымъ азотомъ 172.

Борная к., влияние ея на вращение многоатомныхъ алкоголей 126.

Борнеолы, четыре активныхъ и ихъ производныя, получаемаыя по Montgolfier'у и Haller'у восстановленіемъ камфоры 88.

Бромакриловая к. 94.

Бромкоричная к. 97.

Бромпропионовая к. 15.

Бромфумаровая к., получение ея 141.

Бромантарная к. изъ яблочной к., ея оптическая недѣятельность 20.

—, образование ея изъ яблочной к. 142.

Бруцинь, удѣльное вращение 109.

Бутадіена, производныя 99.

Бутиловый алкоголь, вторичный 16.
— — недѣятельный, получаемый броженіемъ активныхъ углеводовъ 19.

В.

Walden'овская перегруппировка 142.

Валинь 12.

Валерьяновая к., вращение 120.

Валерьяновой к. сложные эфиры, подтвержденіе основнаго положенія Guye 131.

Ванилинъ недѣятельный 102.

Винная к. 11, 17.

—, влияние растворителя на вращение 106, 107.

—, вращение водныхъ растворовъ ея, изменение его направленія отъ цвѣта свѣтовыхъ лучей 107.

—, d- и l-, конфигурация ихъ 63, 64.

—, зависимость вращенія отъ концентраціи 113, 114.

—, зависимость вращенія отъ растворителя 116.

— нераздѣлимая, недѣятельная 28, 29.

—, отношение къ вращенію въ растворахъ 108.

—, переходъ въ мезовинную к. 81.

— показываетъ при нагреваніи какъ и при разбавленіи увеличеніе вращенія 114.

—, увеличеніе вращенія при переходѣ въ рвотный камень 127.

—, удѣльное вращение 110, 120.

Виннокислый калий-натрій (рацематъ) 51.

УДУНТ
(ИПБТ)

Винокислый натрій-аммоній 51.
 Виноградная к. 30, 46.
 —, раздѣленіе ея 56.
 Вращательная дисперсія аномальная 106, 107.
 — способность, величина ея 104.
 Вращеніе; вліяніе на него растворителя вообще 105, 106.
 —, измѣненіе при разбавленіи 116.
 Вращеніе; кислоты, не претерпѣвающія никакого измѣненія его 117.
 — молекулярное 104.
 —, постепенное измѣненіе его у кислотъ, способныхъ къ образованію лактоновъ 123.
 —, причины измѣненія его у солей многоатомныхъ металловъ и многоосновныхъ кислотъ 127.
 —, увеличивающееся съ примѣсью борной к.; средство для обнаруженія активности маннита, сорбита и друг. 126.
 Вращенія измѣненіе сильное благодаря замыканію кольца, примѣры 124, 125.

Г.

Галактоза 33.
 —, биротация 124.
 —, вращеніе 121.
 —, d-, бродящая подѣ дѣйствіемъ зимазы 74.
 Галактоновая к., вращеніе ея и ея лактона 122.
 Галоидныя производныя, значеніе ихъ при установленіи конфигураціи 142, 143.
 Гексагидроизофталевая к. 39.
 Гексагидротерефталевая к. 38.
 Гексагидрофталевая к. 39.
 Гексагидрофталевыя к. к., конфигурація ихъ 70.
 Гексаметилен производныя 39.
 — —, оптическая дѣятельность ихъ 39.
 Гексахлорбензолъ 39.
 Гексильовый алкоголь 119.

Гексильовый алкоголь, вторичный 16.
 Гексозы 68.
 Гептиловый алкоголь 119.
 Гидразоны, изомерія ихъ 178.
 Гидроксиль, присоединенный къ фумаровой и малеиновой к.к. 140.
 Гидромеллитовая к. 139.
 —, изомерія ея съ изогидромеллитовой 139.
 Гидронафталиндиаминъ 16.
 Глюциаминъ, переходъ въ атропинъ 81.
 Гликолевый альдегидъ 64.
 Глицериновая к. 15.
 —, вращеніе 110, 120.
 —, вращеніе ея солей 111.
 —, раздѣленіе ея 72.
 —, уменьшеніе вращенія въ свѣжеприготовленномъ растворѣ 118.
 Глицериновой к., сложные эфиры, вращеніе ихъ какъ подтвержденіе основныхъ положеній Гуе 130, 131.
 Глицеринфосфорная к. 15.
 Глицероза 15, 64.
 Глутаминовая к. 12, 51, 120.
 —, образующаяся при нагрѣваніи альбуминоидовъ съ баритомъ 81, 82.
 Глутаровыя к. к. 31.
 α-Глюкогептозы, вращеніе 121.
 Глюкоза 33.
 —, d-, бродящая подѣ вліяніемъ зимазы 74.
 —, образованіе изъ мальтозы подѣ вліяніемъ мальтазы дрожжей 75.
 Глюкозы, образованіе подѣ вліяніемъ энзимовъ 77.
 Глюкозы биротация; каталитическое вліяніе ионовъ ON' и N' 123, 124.
 Глюконовая к., вращеніе ея и ея лактона 120, 122.
 —, какъ примѣръ превращенія, вызываемыхъ измѣненіемъ одного изъ асимметрическихъ атомовъ 86.

УДУНТ
(ИПБТ)

α -Глюкооктоза 121.
 Гомоаспарагиновая к. 51.
 Группировка тетраэдрическая,
 какъ причина окончательной
 группировки атомовъ 103.
 Гулоза 33.

Д.

Декстроза, биротація 124.
 —, вращеніе 121.
 Диазотъбла, изомерія ихъ 181.
 Диамиламиль, вращеніе 119.
 Диамиль фумаровокислый, враще-
 ніе 121.
 —, янтарнокислый, вращеніе 121.
 Диаминопропіоновая к. 15.
 Диацетилвинная к. 125.
 Дибензилянтарная к. 99.
 Дибромхолестеринъ 86, прим. 2.
 Дибромшикимовая к. 126.
 Дигидрофталевоыхъ к. к. конфигу-
 рація 70.
 Дикетопиперазинъ 42.
 Дилактидъ 43.
 Диметилпиперазинъ 43.
 Диметилэтиленъ 94.
 Диоксими, изомерія ихъ 178.
 Дипентень 89.
 Дисперсія аномальная, связанная
 съ вращеніемъ 106.
 Дисимметрия, какъ она выражает-
 ся кристаллографически 10.
 —, какъ она выражается хими-
 чески и физически 11, 12.
 —, какъ она физически выражает-
 ся въ противоположной опти-
 ческой дѣятельности 9.
 Диссоціація электролитическая,
 какъ руководящая нить при
 изслѣдованіяхъ вращенія
 110, 111.
 Дихлорянтарная к. 20.
 Дѣятельность оптическая, под-
 твержденіе прогноза ея.

Ж.

Жиры, образованіе подъ вліяніемъ
 энзимовъ 76.

И.

Идоза 33.
 Идосахарная к. 34, 68.
 Изобутиламиль, вращеніе его
 119.
 Изогидробензоинъ 52.
 Изодибромянтарная к., получен-
 ная присоединеніемъ брома
 къ малеиновой к. 141.
 —, превращеніе полученной изъ
 малеиновой к. въ виноград-
 ную 142.
 Изокамфорная к. 38.
 Изокоричная к. 94.
 Изомальтоза 75.
 Изомеріи предвидимый характеръ
 при двойной углеродной свя-
 зи 8.
 Изомерія, связь оптической изо-
 меріи съ присутствіемъ асим-
 метрическаго атома угле-
 рода характеръ ея обуслов-
 ленный асимметрическимъ
 атомомъ углерода 13, 14.
 Изопропиленгликолевая к. 16.
 Изопропилфенилгликолевая к. 21.
 Изопропилфенилхлоруксусная к.
 21.
 Изосеринъ 15.
 Инозитъ 40.
 Инозиты, схематическое представ-
 леніе 40.

І.

Іодгексилъ 20.

К.

Калій виннокислый, рацемиче-
 ский 51.
 Камфора 73.
 — даетъ при переходѣ въ борне-
 оль два изомера 88.
 — 1-матрикариева, вызываетъ
 образованіе двухъ взаимно
 дополнительныхъ соединеній
 88.

УДУНТ
(ИПБТ)

Камфорная к. 38, 52.
 —, какъ примѣръ превращеній, вызываемыхъ измѣненіемъ одного изъ асимметрическихъ атомовъ углерода 86.
 —, удѣльное вращеніе 110.
 Камфоры оксимъ 51.
 —, сульфохлоридъ 52.
 Карбодимиды, изомерія ихъ 180.
 Карбодифенилимидъ 180.
 Кислоты дѣятельныя, отношеніе ихъ солей къ вращенію 108.
 — органическія, вращеніе 113.
 Кобальта окиснаго соли, графическое изображеніе пространственнаго расположенія 187.
 — — —, установленіе конфигураціи 187, 188.
 Кобальтъ, аммиачныя соединенія 184, 185.
 —, молекулярныя соединенія его 184 слѣд.
 Кодеинъ, удѣльное вращеніе 109.
 Кольцо пятичленное 37.
 — трехчленное 35.
 — четырехчленное 37.
 — шестичленное 38.
 Кониферилловый алкоголь изъ оптически дѣятельнаго кониферина, недѣятельный 97.
 Конинъ, расщепленіе съ помощью активной кислоты 56.
 Конхинаминъ, спиртовой и водный растворы его, вращеніе 113.
 Коричная к. 94.
 —, изомерія ея 98.
 Коричной к. дибромидъ 28.
 Красуляцевая яблочная к. 23.
 Кремній, стереохимія его 160, 161.
 Кремнія асимметрическіе атомы, соединеніе съ двумя одинаковыми атомами 162.
 — соединеніе, оптически дѣятельное, вращеніе его 163.
 Кротоновая к. 19.
 α -Кротоновая к. 96.
 Сгип Вроуп, его взгляды на вращеніе неэлектролитовъ 128, 129.
 Ксилоза 31, 65.
 —, биротация 124.

—, вращеніе 121.
 Ксилоновая к., вращеніе ея и ея лактона 122.
 Кумаринъ оптически недѣятельный 102.

Л.

Лактидъ, вращеніе 122.
 Лактоза, биротация 124.
 Лактона образованіе 122.
 — —, вѣроятное вліяніе его на вращеніе 118.
 Левулоза, биротация 124.
 Лейдинъ 12, 16, 56, 72, 81, 120.
 — оптически-недѣятельный, образующійся изъ альбуминоидовъ при нагрѣваніи съ баритомъ 81.
 Люксоза 31.
 Лимоненъ 16, 89.
 Лимонная к. 20.
 Липаза 76, 191.

М.

Малеиновая к. 94, 97.
 —, константа диссоціаціи 138.
 —, легкое образованіе ея внутренняго ангидрида 137.
 — легко переходитъ въ фумаровую 137.
 —, установленіе конфигураціи 137.
 Малеиновой к. рядъ, переходъ его въ рядъ фумаровой к. 141.
 —, теплота образованія 137.
 Мальтоза, биротация 124.
 Маннитъ 119.
 Манногептитъ 119.
 Манноза 33, 60.
 —, вращеніе 121.
 — d-, бродящая подъ вліяніемъ зимазы 74.
 Манноновая к., вращеніе ея и ея лактона 122.
 —, какъ примѣръ превращеній, вызываемыхъ измѣненіемъ одного изъ асимметрическихъ атомовъ углерода 86.

УДУНТ
(ИПБТ)

Манноноза 121.
 Маннооктоза 121.
 Манносахарная к. 34, 68.
 Масляная к. γ -оксиг-, изъ всѣхъ оксимасляныхъ кислотъ легче всего образуетъ лактонъ 145.
 Матрикаріевая камфора 73.
 Мезаконовая к. 96.
 Мезитилоксимъ 178.
 Мезовинная к. 30.
 —, вліяніе температуры на скорость образования ея изъ оптически дѣятельной винной к. 84.
 —, конфигурація 63.
 Ментолъ, какъ примѣръ превращеній, вызываемыхъ измѣненіемъ одного изъ асимметрическихъ атомовъ углерода 85, 86.
 β -метагомосалициловая к. нераздѣлимая
 Метаоксиголуиловая к. нераздѣлимая 102.
 Метоксиянтарная к. 18.
 Метальдегидъ 64.
 Метиламилъ 17.
 Метилбензилтетрагидрохиналидиніумбромидъ 169.
 Метилгидриндаминъ, примѣняемый для расщепленія соединеній кремнія 163.
 Метилманнозидъ 51.
 β -Метилпиридинъ 16.
 Метилэтималоновая к., ея бруттиновая соль 60.
 Метилэтилтетинбромидъ 154.
 Метилэтилтетинплатинхлоридъ 155.
 Метилэтилфенацилпикратъ, d- и l- 157.
 Миндальная к. 16, 80.
 —, производныя ея, противорѣчіе съ основнымъ положеніемъ Guye 131.
 —, расщепленіе l- метиламиномъ 59.
 —, уменьшеніе вращенія при разбавленіи и при нагреваніи 115.

Молекулярное вращеніе 104.
 Молочная к. 27.
 —, вращеніе 120.
 —, измѣненіе вращенія съ разбавленіемъ 116.
 —, уменьшеніе вращенія при стояніи свѣжеприготовленнаго раствора 118.
 Молочной к. сложный эфиръ, вращеніе, какъ подтвержденіе основнаго положенія Guye 131.
 Морфинъ, удѣльное вращеніе 109.
 Мультиротация 123.

Н.

Натрій-аммоній виннокислый, рацемическій 51.
 Натрій-калій виннокислый, рацемическій 51.
 Недѣятельность оптическая соединеній съ асимметрическимъ атомомъ углерода 45.
 — тѣла, вытекающая изъ несоответствія его строенія съ вращательной способностью 19, 20.
 Недѣятельный нераздѣлимый типъ 28.
 Неэлектролиты, вращеніе ихъ 128 слѣд.
 Никотинъ, каталитическое вліяніе на камфокарбоную к. 191, 192.
 —, удѣльное вращеніе 109.
 — уксуснокислый, его спиртовой и водный растворъ, вращеніе 113.
 Нитрозилхлоридъ, присоединеніе его къ дипентену, какъ примѣръ введенія втораго асимметрическаго углероднаго атома въ оптически недѣятельное или рацемическое соединеніе 89.

О.

Обращенія температура 46.
 Оксиглицериновая к. 15.

НБ
 УДУНТ
 (ИПБТ)

Оксикислоты, сильное измѣненіе
вращенія съ разбавленіемъ
117, 118.
Оксималярная к. 19.
— β -, удѣльное вращеніе 110, 120.
Оксимы, изомерія ихъ 177.
Оксипировиноградная к. 16.
Олова соединенія, ауторацемиза-
ція оптически дѣятельныхъ
158, 159, 160.
— —, оптически дѣятельныя, вра-
щеніе ихъ 159.
Олово, стереохимія его 158.
Оптическая дѣятельность 8, 10.
— —, въ какихъ соединеніяхъ
она сохраняется 17, 18.
— —, исчезновеніе въ произ-
водныхъ 16, 17.
— — мнимая 16.
— —, подтвержденіе прогноза ея
16.
Оптическая недѣятельность соеди-
неній съ асимметрическимъ
атомомъ углерода 45, 46.
 β -Ортогомометоксибензойная к.
нераздѣлимая 102.
Ортогалуидинъ нераздѣлимый 102

П.

Палаверинъ 16.
Пентаметиленъ производныя 37,
38.
— —, оптическая дѣятельность
ихъ 37, 38.
Пентаметилендикарбоновая к. 37.
Пентозы 30, 31.
—, конфигурація ихъ 65, 66.
Перегруппировка Walden'овская
142.
Пилеколинъ виннокислый 58.
Пиперинъ 97.
Платина двухатомная, стереоизо-
мерія 190, 191.
Платина, молекулярныя соедине-
нія ея 189 слѣд.
— четырехатомная, стереоизоме-
рія 189.
Подокарпиновая к., удѣльное вра-
щеніе 110.

Полиметиленовыя соединенія зам-
кнутыя; предположеніе Вауе-
ег'а относительно симмет-
рическаго расположенія ато-
мовъ углерода въ нихъ 146,
147.
Полуэлектродиты, вращеніе ихъ
113, 114.
Присоединенія механизмъ 138.
— продукты, какъ объясненіе
Walden'овской перегруппи-
ровки 143.
Пропиламилъ, вращеніе 119.
Пропиленгликоль 14, 16, 125.
Пропилендиаминъ 15.
—, замыканіе кольца у его произ-
водныхъ 126.
Пропиленоксидъ 14, 41, 125.
Пропиловый алкоголь 16.
Пропиловые алкоholes недѣятель-
ныя, полученные броженіемъ
активныхъ углеводоовъ 19.
Протаминъ, образованіе съ по-
мощью трипсина 27.
„Пространственныя загражденія“
150.
Псевдорацемія 55.

Р.

Равновѣсіе антиподовъ, вліяніе
температуры 82.
—, зависящее отъ работы, кото-
рую можетъ вызвать превра-
щеніе 83.
—, смѣщеніе его подъ вліяніемъ
энзимовъ 77, 78.
Равновѣсія состояніе у оптически
дѣятельныхъ изомеровъ 82,
83.
Раздѣленіе подъ вліяніемъ микро-
организмовъ 71.
— при помощи оптически дѣя-
тельныхъ соединеній 56.
— самопроизвольное 46, 47.
Рамноза, биротация 124.
—, уменьшеніе вращенія при раз-
бавленіи и нагрѣваніи 115.
Рамноновая к., вращеніе ея и ея
лактона 122.

УДУНТ
(ИПБТ)

Растворимость антиподовъ въ оптически дѣятельномъ растворителѣ 12.
 — рацемата и смѣси антиподовъ 50—51.
 Рацематъ 14.
 —, частичный (partielles Racemat) 57.
 Рацемизація отъ нагрѣванія, расщепленіе продукта 81.
 — частичная (partielle Racemisierung) 85.
 Рвотный камень, увеличеніе вращенія сравнительно съ винной к. 127.
 Реверсія, дѣйствіе энзимовъ 75.
 Рибоза 31, 66.
 Рибоновая к. 85.
 —, вращеніе ея и ея лактона 122.
 Рубидій виннокислый рацемическій 49.

С.

Салициловый альдегидъ, недѣятельный 102.
 Салицилъ, образованіе изъ салицилина и глюкозы при помощи эмульсина 77.
 Сахаринъ, биротація 124.
 Сахариновая и изосахариновая к.к., вращеніе ихъ самихъ и ихъ лактоновъ 122.
 Сахара производныя, группа гексозъ 68.
 — —, — пентозъ 65, 66.
 — —, — тетрозъ 64.
 — —, обзоръ ихъ 63 слѣд.
 Сахарная к. 34, 68.
 —, вращеніе 120.
 — и манносахарная к. к., вращеніе ихъ самихъ и ихъ лактоновъ 122.
 Сахаръ, образованіе его изъ глюкозы и левулозы 77.
 —, отношеніе къ вращенію въ растворахъ 113.
 Свѣта абсорбція, отношеніе къ вращенію 132.

Связь кольцевая между двумя гидроксильными группами и молекулой борной к. 126.
 Связь кольцевая, постоянство ея 144.
 — тройная, наглядное представленіе 101.
 Селена соединенія оптически дѣятельныя, вращеніе ихъ 158.
 Селень 157.
 Серинъ 12, 15.
 Синтезъ асимметрической 59, 60, 87 слѣд., 169 слѣд., 192.
 — реверсивный при помощи энзимовъ 75, 77.
 Слизовая к. 68.
 — недѣятельная 34.
 Sterische Behinderungen 150.
 Стироль 96.
 Стрихнинъ винограднокислый 57.
 —, удѣльное вращеніе 109.
 Сульффиновые основанія, оптически дѣятельныя 155, 156, 157.
 Суперпозиція оптическая 132.
 Сурьмянистыхъ производныхъ яблочной к. вращеніе 127.
 Сѣра, стереохимія ея 154.

Т.

Талить 119.
 Талоза 33.
 Талослизевая к. 34, 68.
 —, вращеніе ея и ея лактона 122.
 Тартрамидъ 18.
 Тартраминъ к. 18.
 Тетинный радикалъ, вращеніе 155, 157.
 Тетрагидрохинолиния соединенія оптически дѣятельныя 171, 172.
 Тетраметилена производныя 37.
 Тетраметилендикарбоныя к.к. 36.
 —, конфигурація ихъ 69.
 Тетраоксиадипиновыя к. к. 33, 69.
 Тетрозы 64.
 Тиглиновая к.
 Типъ оптически недѣятельный, нераздѣлительный
 Тирозинъ 16.

РНБ
 УДУНТ
 (ИПБТ)

Тирозинъ недѣятельный, получае-
мый при нагрѣваніи альбу-
миноидовъ съ баритомъ 81.
Тіоальдегиды; тройная полимери-
зація 41, 42.
Тіосемикарбаиды, изомерія ихъ
179.
Триметилендикарбоновыя к.к., воз-
можная изомерія ихъ; схема-
тическое представленіе 35,
36.
—, конфигурація ихъ 69, 148.
—, три изомера 36.
Триметилэтилстибниодидъ 16.
Триоксиглутаровая к. 31, 32, 66.
Тритіодиметилметилень, изъ аце-
тона 42.
Тритіометилень изъ метиловаго
альдегида 42.
Трихлорацетакриловая к.; проме-
жуточный продуктъ между
производнымъ бензола и ма-
леиновой к. 137.

У.

Углеводы, образованіе подѣ влия-
ніемъ энзимовъ 76.
Углеродъ асимметрической, со-
вмѣстное присутствіе въ сое-
диненіи вмѣстѣ съ асиммет-
рическимъ пятиатомнымъ
азотомъ 169, 170.
Углеродъ съ двойною связью,
графическое изображеніе 92.
— — —, относительное положе-
ніе связанныхъ съ нимъ
группъ; наглядное изображе-
ніе 91.
— — —, предсказаніе случаевъ
изомеріи 92.
Углеродные атомы, нѣсколько
асимметрическихъ въ одномъ
соединеніи 25.
Углеродный атомъ асимметриче-
ской, объясненіе съ помощью
модели, 8.
Oudemans'a деніе надѣ соля-
ряпинныхъ основаній
и 107.

Oudemans'a и Landolt'a законъ
107 слѣд.
Урамидоантарная к. 18.
Устойчивость, различіе ея у изо-
мерныхъ производныхъ эти-
лена 137, 138.

Ф.

Фенилброммолочная кислота 125.
Фенилбромуксусная к. 21.
Фенилгликолевая к. 21.
Фенилглицериновая к. 52.
Фенилмеркаптанъ 18.
Фенилцистинъ 18.
Феноксакриловая к.
d-Фруктоза, бродящая подѣ влия-
ніемъ зимазы 74.
Фумаровая к. 94, 97.
Фумаровой к. константа диссо-
ціаціи 138.
— определеніе конфигураціи 137.
Фурфуроль изъ активной араби-
нозы или ксилозы недѣят-
тельный 18, 97.

Х.

Хинамина соли, ихъ алкогольный
и водный растворы, враще-
ніе 112.
Хинаминъ, удѣльное вращеніе 109.
Хинидинъ, алкогольный и водный
растворы его, вращеніе 112.
—, удѣльное вращеніе 109.
Хининъ 107.
— сѣрнокислый, алкогольный и
водный растворы его, вра-
щеніе .
—, удѣльное вращеніе 109.
Хинная к., какъ примѣръ того,
что разбавленіе иногда не
вызываетъ никакого измѣ-
ненія вращенія 117.
—, удѣльное вращеніе 110.
Хинной к. соли, ихъ алкогольный
и водный растворы
—, вращеніе 112.
Хлоримиды, изомерія ихъ 96.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

- Хлормалеиновая к. 16, 97.
 Хлорбромфторуксусная кислота 14, 21.
 Хлорпропионовая к. 16, 21, 96.
 Хлорфумаровая к. 16, 97.
 —, получаемая обработкой винной к. пятихлористымъ фосфоромъ 18.
 Хлорантарная к. 18, 142.
 Холаловая к., удѣльное вращеніе 110.
 Хромъ, молекулярныя соединенія его 188.
 — — —, аналогія съ соединеніями кобальта 188—189.

Ц.

- Циклическая связь между двумя гидроксильными группами и молекулой борной к. 126.
 — —, устойчивость ея 144.
 Цинкаммоній молочнокислый 51.
 Цинхонинъ, удѣльное вращеніе 109.
 Цинхонинъ, алкогольный и водный растворъ его, вращеніе 112.
 Цинхонидинъ, алкогольный и водный растворы его, вращеніе 112.
 —, удѣльное вращеніе 109.
 Цистеинъ 15.
 Цитраконовая к. 96.

Ш.

- Шикимовая к.; разбавленіе не вызываетъ въ ней никакого измѣненія вращенія 117.
 —, соли щелочныя и щелочноземельныя, вращеніе 108.

Щ.

- Щавелевая к., полученная изъ активного сахара или активной винной к. недѣятельная 18.

Э.

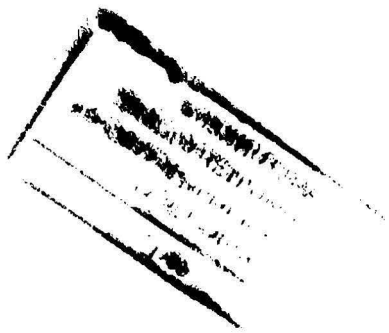
- Электролиты, вращательная способность 107.
 —, неводные растворы ихъ 111.
 Энантіоморфизмъ 7.
 Энзимы 71.
 — броженія 73.
 — восстановленіе 73.
 — гидролитическіе 73.
 —, избирательное дѣйствіе ихъ на антиподы 72, 191.
 — окисленія 73.
 —, расщепляющее дѣйствіе ихъ 72.
 —, синтезирующее дѣйствіе ихъ 75, 76.
 Эритрозы 65.
 Этгидразонъ 179.
 Этерификація, скорость ея 151.
 Этиламилъ, вращеніе 119.
 Этилена производныя 96, 137.
 Этилиденанилинъ, изомерія его 180.
 Этилиденмолочная к. 15.
 Этиловый алкоголь недѣятельный, получаемый броженіемъ оптически дѣятельныхъ углеводовъ 19.
 Этилфенилпропилсилицилхлоридъ 161.

Я.

- Яблочная к. ацетил-, удѣльное вращеніе 110, 117.
 —, ея соли, эфиръ и ея амидъ 18.
 —, измѣненіе вращенія съ разбавленіемъ 118.
 —, измѣненіе вращенія у ея солей 128.
 —, какъ исходная точка для установленія конфигураціи 62.
 Яблочная к. недѣятельная 23, 24.
 —, отношеніе къ вращенію въ растворахъ 114, 115.
 —, увеличеніе лѣваго вращенія въ разведенномъ растворѣ лѣвой к. при нагрѣваніи 114.
 —, удѣльное вращеніе 110, 120

УДУНТ
(ИПБТ)

- Яблочной к. сурьмянистыхъ производныхъ вращеніе 127.
- Яблочнокислый аммоній кислый, лѣвый и правый, вращеніе 10, 51.
- Янтарная к. дихлор-, полученіе ея изъ винной 142.
- метокси-и вліяніе концентраціи на вращеніе солей Ва и Са 108.
- , метокси- и этокси-, измѣненіе вращенія у ихъ солей 128.
- , метокси- и этокси-, какъ примѣръ того, что разбавленіе вызываетъ небольшое измѣненіе вращенія 117.
- метокси-, удѣльное вращеніе 110, 117.
- недѣятельная 18.
- , полученная возстановленіемъ изъ яблочной 18.
- , полученная изъ аспарагина, недѣятельная 18.
- этокси- 18.
- этокси-, вліяніе концентраціи на вращеніе солей Ва и Са 108.
- этокси-, удѣльное вращеніе 110, 117.



НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

На складъ комисіи имѣются еще слѣдующія книги:

- Д-ръ Michaelis.** Краткій курсъ исторіи развитія чело-
вѣка. Переводъ подъ редакціей проф. Огнева.
200 стр. М. 1909 г. 1 р. — к.
- Мансъ-Ле-Бланъ.** Учебникъ Электрохиміи. Переводъ
подъ редакціей прив.-доц. Титова.
VIII + 296 стр. М. 1908 г. 2 „ 50 „
- Проф. Лебедевъ.** Опытная физика (электричество и
магнетизмъ), конспектъ лекціи.
104 стр. М. 1908 г. 1 „ 10 „
- Проф. Чаплыгинъ.** Механика системы, часть I.
(печатается).
- Проф. Чаплыгинъ.** Механика системы, часть II.
179 стр. М. 1907 г. 1 „ 50 „
- Проф. Горожанинъ.** Лекціи по морфологіи и систе-
матикъ архегоніальныхъ растений, съ рисунками часть II.
104 + XLIV стр. М. 1904 г. 1 „ — „
- Проф. Умовъ.** Физика, часть II, съ рисунками.
441 стр. М. 1903 г. 2 „ 50 „
- Warburg.** О кинетической теоріи газовъ.
33 стр. М. 1903 г. — „ 15 „
- Проф. Vant'Hoff.** Химическое равновѣсіе въ системахъ
газовъ разведенныхъ растворахъ.
114 стр. М. 1902 г. — „ 60 „
- Helmholz.** Два изслѣдованія по гидродинамикѣ.
(Вихри) 108 стр. М. 1902 г. — „ 60 „
- Slaby.** Безпроводочный телеграфъ.
48 стр. М. 1902 г. — „ 15 „
- Бубекинъ.** Летательныя машины подъ редакціей
проф. Жуковского.
55 стр. М. 1910 г. — „ 60 „
- Проф. Каблуковъ.** Физическая химія часть I.
(печатается).
- Прив.-доц. Власовъ.** Сокращенный курсъ высшей ма-
тематики, вновь переработанный и значительно дополненный
авторомъ (печатается).

Студентамъ и книгопродавцамъ скидка.

Адресъ склада:

Москва, Университетъ, Физическій Институтъ.

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

94
1925.2/100

НБ
УДУНТ
(ИПБТ)

Цѣна 1 р. 40 к.

Сканувала Онуфрієнко М.М.

НБ
УДУНТ
(ШБТ)