

Индекс оптически-активных веществ.

(Теория мезостроения органических соединений II).

Разрабатываемая нами теория мезостроения органических соединений представляет собой попытку реформирования устаревшей и не отвечающей фактическому материалу методики т. наз. „стереохимии“. В предыдущем сообщении¹⁾ проблема „геометрической“ изомерии рассматривалась под совершенно новым углом зрения, позволившем как наметить пути к ее разрешению, так и объединить под понятием „мезо-изомерий“ явления, находящиеся в непосредственной связи с проблемой „пространственного“ расположения. К числу последних принадлежат криптохимический полиморфизм, стерическое препятствие и явления диригирования в бензольном ядре. Однако рассмотренные области отнюдь не являются самодовлеющими в колоссальной теоретической концепции „стереохимии“ — это лишь следствия знаменитого постулата Ван-т-Гоффа о т. наз. „асимметрическом углеродном атоме“. Последний, и только он является фундаментом на котором зиждется все хрупкое и нецелесообразное здание „стереохимии“. Теория мезостроения предлагает новые теоретические предпосылки для явлений „мезоизомерии“, предпосылки, охватывающие гораздо больший фактический материал, чем классическая теория и дающие возможность точного предсказания числа мезоизомеров. Но если новая теория пытается иначе объяснить явления, покоящиеся на постулате векториальности четырех единиц сродства углерода, то естественно возникает сомнение и в рациональности самого постулата. Если пересматривать „геометрическую“ изомерию, то совершенно невозможно оставить без внимания столь родственную ей изомерию оптическую, тем более, что последняя как в теоретическом, так и в практическом отношении является гораздо более важной, чем первая.

Первый шаг по пути изучения всякой области есть собирание соответствующей литературы. Однако здесь мы наталкиваемся на довольно неожиданное и странное явление. Правда, литература и самой стереохимии не блещет хорошими монографиями — последнее издание „Stereochemistry“ Stewart'a помечено 1919 годом и очень мало чем отличается от предыдущего издания, 1909 года. Но положение в котором находится литература по оптической активности еще более удручающее. Оказалось, что сводка по оптически-активным веществам в более или менее исчерпывающем виде не делалась со времени Ландольта, т. е. 1898 года. Так как основное доказательство рациональности теории мезостроения кроется в намечении реальных путей к разрешению проблемы зависимости величины вращения плоскости поляризации от строения и, так как проблема оптической активности находится в непосредственной связи с разрешенной проблемой „геометрической“ изомерии, мы решили детально ознакомиться с исчерпывающим

¹⁾ Известия С. Т. И. том, 48 (1927).

фактически материалом в данной области. В результате этой громадной работы мы и построили „индекс оптически-активных веществ“.

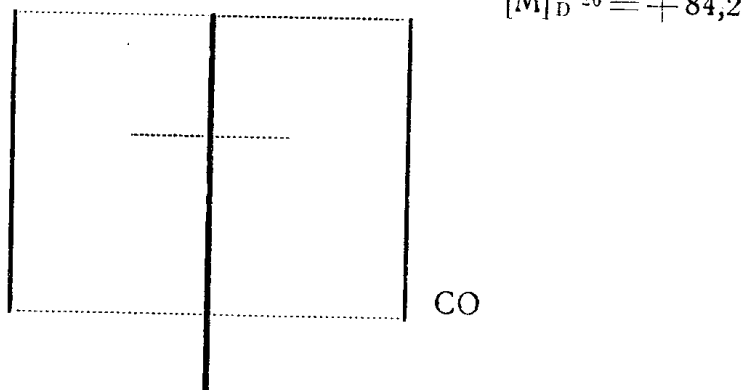
Первая исчерпывающая сводка по оптически-активным веществам была дана Ландольтом в первом издании его „Das optische Drehungsvermögen“ 1877 г. Там было собрано около 240 веществ. Второе издание 1879 г. содержит около 400 веществ и последнее 1898 года—1220. В 1904 году Вальден в своей знаменитой сводке по оптической активности в *Berichte*, сводке обратившей с сего времени внимание выдающихся химиков на явление оптической активности и давшей толчок к неимоверному развитию данной области, высказывает предположение, что оптически-активных веществ до сего времени приготовлено около 900 штук. Исчерпывающее собрание нами материала дало по 1904 год всего около 3360 веществ. В настоящее время, когда индекс закончен и приведен в порядок, мы насчитали по 1927 год включительно около 12000 веществ, выписанных из более чем 2500 оригинальных статей.

Индекс оптически-активных веществ находится в настоящее время в карточках. Карточки заполнялись по материалу имеющемуся главным образом в *Chemisches Centralblatt* и лишь в том случае, если здесь были неясности, недомолвки или что особенно часто имело место по отношению к наиболее важной английской литературе, ссылки на оригинал, мы обращались к контексту. За некоторые недоступные для нас годы мы использовали *Chemical Abstracts*. На карточку наносились с левой стороны: эмпирическая формула, молекулярный вес, название, температура плавления или кипения, удельное вращение с указанием длины волны, температуры и растворителя и наконец цитата. Напр.:

$C_{10}H_{16}$	Камфора	$[\alpha]_D^{20} = 40,56$
156		$CH_3 OH$
	178.6	44,75
		CS_2
329.		1912. II. 1202

Цифра слева внизу указывает серию индекса.

На обратной стороне карточки выписывалась структурная формула, в отдельных случаях мезоформула и молекулярное вращение для всех имеющихся условий. Напр.



Преимущества карточной системы общеизвестны и ее мотивировать здесь нет смысла.

Как я уже упоминал карточек получилось около 12000. Мы их расклассифицировали по годам, по сериям, по числу асимметрических углеродных атомов, по цели приготовления препарата и по химической природе.

По годам оптически-активные вещества располагаются следующим образом:

Годы	Число веществ	Число статей	Годы	Число веществ	Число статей
Ландольт	1222	—	1913	490	135
1896	48	12	1914	560	103
1897	122	53	1915	343	69
1898	151	37	1916	200	47
1899	258	70	1917	237	36
1900	353	88	1918	169	28
1901	254	64	1919	268	60
1902	280	82	1920	313	64
1903	319	55	1921	345	49
1904	355	90	1922	243	74
1905	357	97	1923	261	81
1906	339	88	1924	399	117
1907	417	100	1925	406	90
1908	486	112	1926	667	156
1909	513	125	1927	544	159
1910	640	115			
1911	495	109	ИТОГО:	12660	2711
1912	607	147			

Из приведенной таблицы видно, что мировая война, как и во всех областях нашей жизни, отразилась очень резко на количестве оптически-активных веществ — с 1914 по 1918 их число упало больше чем вдвое. После заключения мира цифры снова неуклонно растут. В настоящее время можно считать, что в год готовится около 500 оптически-активных веществ, описываемых в среднем в полутора сообщениях. Эти цифры как раз соответствуют довоенным годам 1908 — 1914.

Все карточки были разбиты засим по сериям, причем в каждую серию помещались вещества одинаковой или весьма близкой химической природы. Общая картина получилась такова:

№ серии	Химическая природа	Число ве- ществ	№ серии	Химическая природа	Число ве- ществ
	Углеводороды.			Этеры.	
1	Жирные насыщенные	11	25	Жирные	25
2	Жирные ненасыщенные . .	10	26	Ароматические	17
3	Ароматические насыщенные.	6	27	Галоидоспирты	12
4	„ ненасыщенные	12		Амины.	
	Галоидопроизводные.		28	Моноамины жирные	15
5	Жирные	37	29	„ ароматические .	96
6	Ароматические	14	30	Ди— и полиамины	20
	Спирты.		31	Галоидоамины	7
	I. Одноосновные.		32	Аминоспирты жирные . . .	13
	А. Жирные.		33	„ ароматические .	33
7	Первичные спирты	24	34	Нитрилы, изонитрилы . . .	10
8	Эстеры жирных кислот . .	87	35	Соединения смешанных пре- дыдущих функций и раз- ные единичные	32
9	Ароматические эстеры . . .	46		Кислоты.	
10	Вторичные спирты	70	36	Одноосновные жирные . .	62
11	Их жирные эстеры	62	37	„ ароматические	35
12	Их ароматические эстеры .	85	38	Многоосновные жирные . .	57
13	Третичные спирты и произ.	12	39	„ ароматические	25
	В. Ароматические.		40	Галоидокислоты однооснов- ные жирные	52
14	Первичные спирты	2	41	Галоидокислоты однооснов- ные ароматические	39
15	Их эстеры	1	42	Многооснов. галоидокислоты	33
16	Вторичные спирты	21		Оксикислоты.	
17	Их жирные эстеры	24		I. Одноосновные.	
18	Их ароматические эстеры .	21	43	Молочная и ее замешенные в COOH	50
19	Третичные спирты и произ.	1	44	Молочная и ее замешен- ные в OH	26
	II. Двух и трех основные.		45	Замешенные одновременно в COOH и OH	20
20	Жирные	17	46	Глицериновая к.	52
21	Ароматические	16	47	Манноновая к.	45
	III. Многоосновные.				
22	Маннит и его произв. . . .	24			
23	Жирные и их произв. . . .	52			
24	Ароматические	20			

№ серии	Химическая природа	Число веществ	№ серии	Химическая природа	Число веществ
48	Сахариновые кислоты . . .	54		Сернистые и селенистые соединения.	
49	Галактоновая	44	73	Меркаптаны	16
50	Арабоновая	60	74	Сульфокислоты	10
51	Глюконовая	68	75	Другие сернистые соедин. . .	12
52	Другие одноосновные жирные оксикислоты	229	76	Сернистые соедин. и СООН .	98
53	Миндальная	84	77	Сернистые соедин. со смешанными функц.	35
54	Одноосновные ароматические оксикислоты	44	78	Альдегиды	20
	II. Двухосновные.		79	Кетоны	25
55	Яблочн. и ее замещ. в СООН	122		Углеводы.	
56	„ „ в ОН	33		I. Монозы.	
57	„ „ в СООН и в ОН	70	80	Тетрозы	9
58	Винная и ее замещ. в СООН .	230	81	Арабиноза	89
59	„ „ в ОН	31	82	Ксилоза	64
60	„ „ в СООН и в ОН	128	83	Рамноза	47
61	Винная и ее замещ. неорганическими радикалам . .	23	84	Различные пентозы	33
62	Другие двух и более основные оксикислоты	54	85	Глюкоза и ее жирные замещенные	242
63	Галоидооксикислоты	22	86	Глюкоза и ее ароматические замещенные	125
	Аминокислоты.		87	Глюкозамин	31
64	Аланин	54	88	Манноза	78
65	Лейцин	40	89	Галактоза	142
66	Аспарагиновая	44	90	Фруктоза	83
67	Жирные аминокислоты . . .	119	91	Другие гексозы	49
68	Ароматические и гетероциклические аминокислоты . .	87	92	Гепто и т. д. монозы . . .	28
69	Дипептиды	112		II. Биозы.	
70	Трипептиды	42	93	Лактоза	53
71	Полипептиды	71	94	Мальтоза	53
72	Различные кислоты со смешанными функциями . .	75	95	Целлобиоза	82
			96	Генциобиоза	22
			97	Другие биозы	91
			98	Три- тетр- и др. -озы . . .	52

№ серии	Химическая природа	Число веществ	№ серии	Химическая природа	Число веществ
99	Крахмал и его произв.	69	124	Камфоленовая к.	23
100	Другие полиозы	35	125	К а м ф о л е в а я	32
	Г л ю к о з и д ы .		126	Гексаметилен и его замещ. .	56
101	Жирные	235	127	Циклогексаноли	50
102	Алициклические	33	128	Циклогексанон	46
103	Ароматические	232	129	Кислоты одноосновн. COOH в цикле	51
104	Другие глюкозиды	115	130	Кислоты многоосновн. COOH в цикле	9
105	Глюкозиды неизвестного строения	30	131	COOH в боковой цепи и смешанные	21
106	Таннин	57	132	Ацикты более 6-ти с. . .	4
107	Глюкуроновая кислота . . .	24	133	Гидрированные нафталины .	36
108	Мочевина	18	134	Бициклические нафтенy . .	80
109	Вещества с ассимметрическим азотом	78	135	Сантонин и его производн. .	107
110	Вещества с ассимметрическими металлоидами . . .	20	136	Ментан и его произв. . . .	157
111	Вещества с ассимметрическими металлами	53	137	Ментоли	104
112	Спираны	4	138	Этеры ментола	7
113	Производные дифенила . .	13		Эстеры ментола.	
	Алициклические вещества.		139	Жирные кислоты одноосновные насыщ.	22
114	Триметилен и его произ. .	4	140	Их галоидозамещенные . .	24
115	Тетраметилен „ „	71	141	„ „ не насыщенные	22
116	Пентаметилен	111	142	NO ₂ , NH ₂ , CN, OH, S— и др. замещ. жирные кислоты .	19
	Кислоты цикlopentана.		143	Кетокислоты	29
117	Одноосновн., COOH в цикле	127	144	Двухосновные кислоты . .	51
118	Многоосновн. „ „	37	145	Нафталиновые кислоты . .	18
119	COOH в боковой цепи и смешанные	55	146	Бензойная кислота и ее замещ.	111
120	Камферная кислота и ее замещ. в COOH	52	147	Фталевые кислоты	70
121	Камферная кислота и ее замещ. CONR	101	148	Сульфобензойные	3
122	Другие замещенные	31	149	Нафтенoвые кислоты . . .	14
123	Изокамферная к.	18	150	Ксантогеновые кислоты . .	13

№ серии	Химическая природа	Число ве- ществ	№ серии	Химическая природа	Число ве- ществ
151	Неорганические к.	5	180	Сернистые замещенные . .	8
152	Карбаминовые к.	12	181	Борнилен и его замещен. .	16
153	Фенилзамещенные жирные .	42	182	Различные единичные . . .	47
154	„ ненасыщен.	32		К а м ф о р а.	
155	„ с различны- ми радикалами	26	183	Камфора и ее гомологи . .	36
156	Тетрагидроизохинолиниум- иодидуксусные к.	17	184	Ароматические замещенные.	34
157	Бензоилзамещенные к. . . .	18	185	Галоидопроизводные	100
158	Ацетилзамещенн. к.	10	186	Нитрозамещенные	13
159	Разные единичные	2	187	Замещенные радикала NHR.	125
160	Ментиламин и его произв. .	166	188	Метиленкамфора	164
	Циклические кетоны.		189	Замещенные радикала SR .	2
161	Циклопентанон и его замещ.	29	190	Камфокарбоновые кислоты .	55
162	Карвоксим	40	191	Камфероксим	33
163	Карвон	45	192	Камферхинон	90
164	Пулегон	45	193	Эпикамфора	27
165	Ментон	73	194	Разные единичные	67
166	Разные единичные	3		К а м ф е р с у л ь ф о- кислоты.	
167	Сабинен. туйан и их замещ.	52	195	β — сульфокислота и ее соли.	164
168	Умбеллюлон	6	196	Хлоркамфер — β — сульфо- кислота	16
169	Каран	9	197	Бромкамфер — β — сульфо- кислота	112
170	Пинан и его аналоги	58	198	Камфер — π — сульфокислота.	13
171	Камфан	72	199	Бромкамфер — π — сульфо- кислота	24
172	Камфен	68	200	Разные единичные	18
173	Фенхан и его замещ.	123		С е с к в и т е р п е н ы.	
174	Борнеоль, его гомологи и замещ.	44	201	Кариофиллен	33
175	Его этеры жирных кислот .	56	202	Сантален	41
176	„ „ ароматических кислот	37	203	Различные единичные	84
177	Его этеры	3	204	Стерины	178
178	Изоборнеоль, эпиборнеоль .	40	205	Холестерин	100
179	Борниламин, необорниламин.	98			

№ серии	Химическая природа	Число веществ	№ серии	Химическая природа	Число веществ
	Гетероциклические производные.		225	Разные единичные	30
206	Фуран и его замещ.	17	226	Хинин и его соли	55
207	Пиррол	23	227	Его замещенные	69
208	Пиридин	78	228	Хиницин	19
209	Хинальдин	33	229	Хинидин, хининон	29
210	Хинолин	22	230	Конхинин, изоконхинин	20
211	Гидантоин	12	231	Кодеин и его произв.	98
212	Кайролин	5	232	Морфин и его замещ.	103
213	Индол	4	233	Бруцин и его замещ.	168
214	Различные единичные	37	234	Никотин	21
	Алкалоиды.		235	Гиосцинамин	10
215	Стрихнин и его соли	57	236	Гиосцин	8
216	Его сульфокислоты	15	237	Кокаин	10
217	Другие производные	26	238	Экгонин	32
218	Кониин и его замещ.	37	239	Аконитовые алкалоиды	34
219	Спартеин и его замещ.	45	240	Различные единичные	580
220	Цинхонин и его соли	54	241	Белки, лецитины, нуклеины	90
221	Его замещенные	108	242	Пикротоксин, кубебин	50
222	Цинхонидин	61	243	Холевые кислоты	49
223	Цинхонинон	9	244	Узниновая, билиановая, цилиановая к.	17
224	Цинхоницин	10	245	Единичные вещества неизвестной природы	206

Главная масса вышеперечисленных препаратов приходится на долю веществ, приготовленных не для исследования их оптической деятельности, вращение здесь имелось в виду лишь как константа, позволяющая индивидуализировать вещество. Сюда относятся углеводы, алкалоиды, много терпенов, полипептиды, нафтенны и проч. Следующей категорией будут препараты, приготовленные специально для исследования на вращение из естественных продуктов — производные камфоры, ментола, винной кислоты и др. И наконец менее всего веществ разложенных на оптические изомеры искусственно и их специальных производных. Так что к несчастью громадное большинство цифр не удовлетворяет современным требованиям к ротационной константе. Особенно мало прослежено ротационных спектров.

По тем же самым причинам очень мало оптически активных веществ сравнительно простого строения. Так с одним асимметрическим

углеродным атомом их около 1500 и с двумя одинаковыми 400 штук.

Что касается химической природы, то главная масса приходится на алкалоиды (~1500), камфору и ее производные (~1500), углеводы (~1500), производные ментола (~800), оксикислоты (~700), и аминокислоты с полипептидами (~500). Почти все эти вещества весьма сложной природы с мало определенной структурой, дающей возможность к возникновению различных неожиданных изомеризаций и перегруппировок. Поражает весьма малое число таких важных представителей, как альдегиды и кетоны, третичные спирты, углеводороды, нитросоединения, гетероциклы. Все эти категории покуда мало доступны по техническим условиям разложения на антиподы.

Проделанный нами громадный труд к несчастью по современным условиям не может появиться в печати в контексте — он занял бы около 700 печатных страниц.

Мы надеемся наиболее важные категории веществ дать в литературных сводках наших экспериментальных работ в данной области.
