

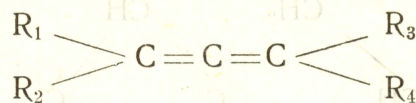
О структурных причинах оптической активности.

(Теория мезостроения органических соединений III).

В настоящее время существуют две структурные причины возникновения оптической активности—наличие асимметрического атома в молекуле и асимметрия молекулы в целом. Асимметрическим атомом мы называем атом, все единицы сродства которого замещены радикалами, различными по составу, строению и конфигурации. Такими атомами до сих пор были C, N, P, S, Se, Si, As и Sn. Асимметрической молекулой называется такая молекула, которая, будучи представленной тетраэдрической моделью, не может быть совмещена никаким вращением со своим зеркальным изображением. Асимметричность молекулы принимается в настоящее время у следующих веществ.

1) Оптиически-активных комплексов Вернера и его школы. 2) Спиранов. 3) Алленов. 4) Инозита. 5) Алициклических препаратов Перкина и их аналогов и, наконец, 6) производных дифенила.

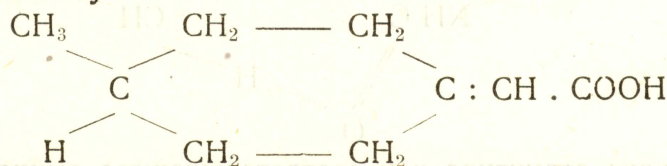
Что касается производных аллена, то возможность их оптической активности была предсказана Ван т-Гоффом еще в 1875 году. Если считать двойную связь в органических соединениях ригидной, то у веществ общей формулы



возможно наличие зеркальных изомеров в силу различного относительного расположения групп R_1 , R_2 , R_3 и R_4 , в случае их фиксации в пространстве ригидной двойной связью. Однако, все попытки приготовить оптически-активные аллены терпят до сих пор неизменную неудачу. Так, несмотря на тщательно поставленные опыты разложения дифенилнафтил-аллен-карбоновой кислоты, при чем были перепробованы почти все обычные методы, Лепуорзс¹⁾ все же не получил антиподов.

С точки зрения теории мезостроения такая работа заранее обречена на неудачу, ибо если отрицается ригидность двойной связи, то вокруг нее совершается свободное вращение подобно малеиновой кислоте и посему радикалы не могут фиксировать своего положения в пространстве. Оптическая изомерия у производных аллена не возможна.

Неудачи разложения алленовых производных побудили Перкина, по идее Марквальда, приготовить и разложить 1 мегил-циклогексиден-уксусную кислоту.



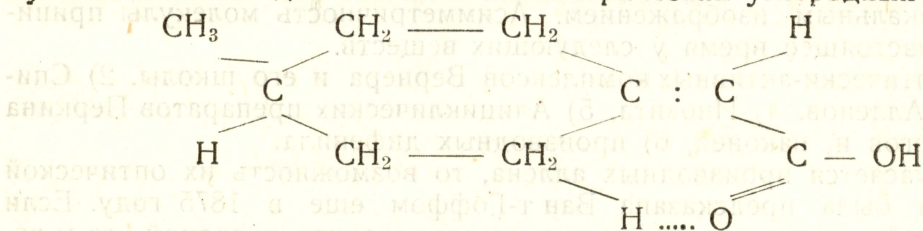
Вышеназванные исследователи надеялись путем введения цикла в молекулу аллена вместо одной двойной связи получить, так сказать,

¹⁾ Lapworth. Trans. Ch. Soc. 97, 38 (1910).

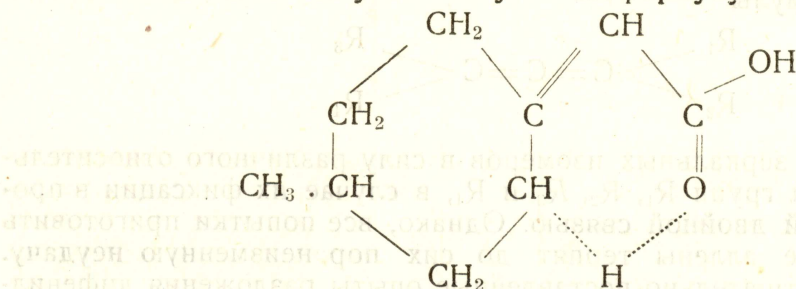
его аналог и проверить предсказание Ван-т-Гоффа. Их ожидания в данном случае увенчались полным успехом—препарат дал оптическую активность¹⁾. Так как асимметрического углеродного атома здесь не было, то для сего случая был предложен новый термин—„центросимметрия“. В дальнейшем к этому препарату был приготовлен ряд аналогов, также полученных в оптически-активной форме.

Однако, теория мезостроения объясняет оптическую активность этих веществ отнюдь не аналогией с алленовой схемой Ван-т Гоффа. Двойная связь здесь не ригидна, вокруг нее может происходить вращение и если бы не специальные условия, оптической активности здесь не было бы. Этими специальными условиями здесь является наличие карбоксильного кислорода с остатком и ненасыщенных водородных атомов в цикле. Что у последних действительно имеются побочные валентности, явствует, между прочим, из изомерии у гексагидробензофеноноксима²⁾.

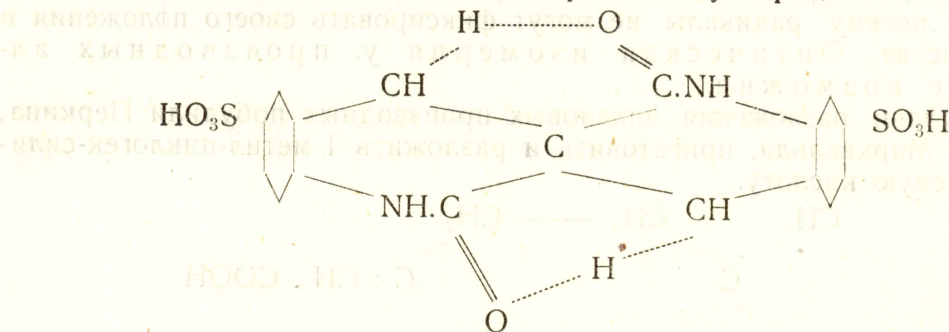
Между этими атомами возникает мезосвязь, в силу чего в молекуле появляются два обычных асимметрических углеродных атома.



и данное вещество получает такую мезоформулу:



Но если мы мотивируем оптическую активность у таких веществ не специфической асимметрией, а обычным асимметрическим атомом, то естественно приложить этот метод также и к аналогичным спиранам. С этой точки зрения симметричные спираны Радулеску³⁾ имеют по два одинаковых обычных асимметрических углеродных атома.



Аналогична структура и у соответствующего амина.

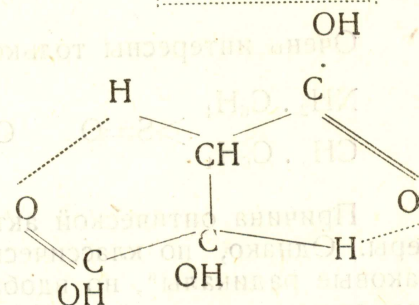
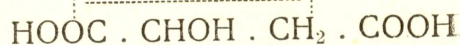
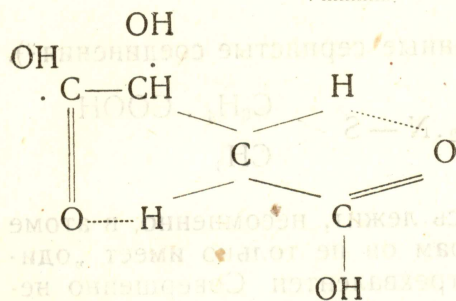
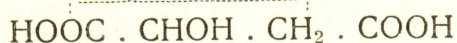
¹⁾ Perkin and Pope. Trans. Ch. Soc. 99, 1510 (1911).

²⁾ Теория мезостроения. Чертеж 43.

³⁾ Centralbil 1922. III. 829. Ch. Abstr. 1924; 1287.

Пользуясь тем же методом, можно разъяснить ряд курьезов из области оптической активности и привести их к обычному толкованию данного вопроса.

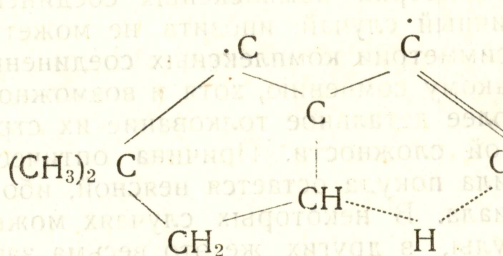
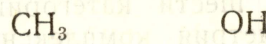
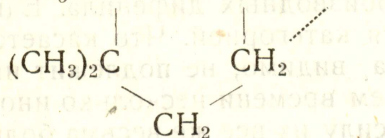
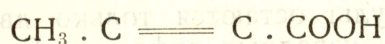
Так, А. Вернер указывает на существование третьего изомера у яблочной кислоты, полученного из Crassulaceen¹⁾. Если исключить возможность проявления мезовалентности у гидроксильного кислорода, то все же здесь могут быть две мезоформулы:



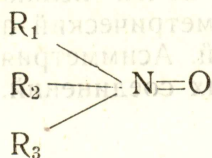
Каждое из этих веществ имеет, собственно, по два асимметрических углеродных атома и потому здесь возможна широкая мезоизомерия.

В 1901 году Нойес²⁾ случайно получил оптически-активную кислоту, в которой не было асимметрического углеродного атома. Тогда он усомнился в структуре и произвел повторное тщательное исследование структуры. Последняя нацело подтвердилась. Так как объяснить активность было нечем, то случай этот был забыт и найден нами при составлении индекса оптически активных веществ.

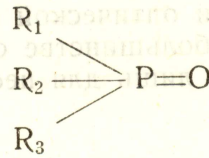
Как видно из нижепомещенной мезоформулы, кислота Нойеса имеет обычный асимметрический углеродный атом:



Не представляют также из себя ничего особенного и нашумевшие препараты Мейзенгеймера, обладающие оптической активностью при одинаковых „радикалах“³⁾. Последними являются две одинаковых связи с кислородом.



и

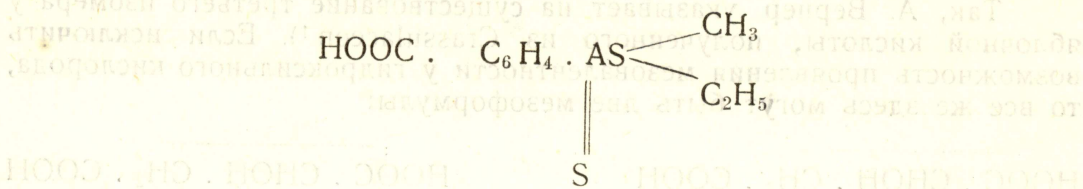


¹⁾ Aberson. Ber. 1898; 31, 1432.

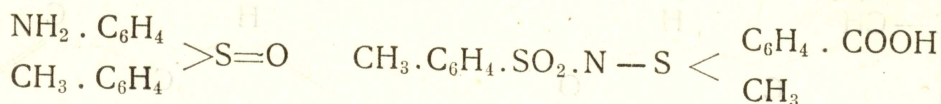
²⁾ Centraibl. 1901.

³⁾ Centraibl. 1912. I. 329.

Мы считаем дввиную связь за нечто целое и посему здесь обычный тетраэдр. Сюда же относится и недавно приготовленный арсин-сульфид¹⁾.



Очень интересны только что полученные сернистые соединения²⁾.



Причина оптической активности здесь лежит, несомненно, в атоме серы. Однако, по классическим структурам он не только имеет „одинаковые радикалы“, но вдобавок еще и трехвалентен. Совершенно невозможно представить себе строение двух антиподов с трехвалентным асимметрическим атомом без каких-либо добавочных гипотез. Автор препарата полагает, что четвертая валентность серы предсуществует как таковая и направляется в пространстве, оставаясь свободной. Та кое весьма несовременное толкование становится совершенно ненужным, если предположить, что сера соединяется мсзовалентностью с одним или с двумя орто-водородами ядра. Тогда она становится четырехвалентной и перед нами обычный случай оптической активности. Если все радикалы будут жирные, или же оба орто водорода ядра будут замещены на CH_3 , то нет никакого сомнения, что разложить эти вещества на антиподы не удастся.

Резюмируя все вышесказанное, мы видим, что из намеченных нами шести категорий асимметрии молекулы остаются только две: асимметрия комплексных соединений и производных дифенила. Единичный случай инозита не может считаться категорией. Что касается асимметрии комплексных соединений, то она, видимо, не подлежит никакому сомнению, хотя и возможно с течением времени несколько иное, более детальное толкование их строения в силу их все же весьма большой сложности. Причина оптической активности производных дифенила покуда остается неясной, ибо здесь еще мало фактического материала. В некоторых случаях можно наметить определенные мезоформулы, в других же это весьма затруднено. Исследователи данной области у одних производных обнаруживают оптическую активность весьма просто, у других же ее не бывает, несмотря на тщательные специальные поиски. И то и другое в настоящее время вызывает искреннее изумление и у самых экспериментаторов. Таким образом, в настоящее время следует наиболее важной, почти исключительной, причиной оптической активности считать асимметрический атом в громадном большинстве случаев четырехвалентный. Асимметрия молекулы остается лишь для неорганических комплексных соединений.

¹⁾ Centralbl. 1926. I. 1529.

²⁾ Centtalbl. 1926, II. 2294,