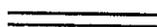


И. И. КОТЮКОВ и М. Н. ЯКИМОВ.

О СОВМЕСТНОМ ВЛИЯНИИ  
РАДИКАЛОВ НА ОПТИЧЕСКУЮ  
АКТИВНОСТЬ.



---

ТОМСК.  
1929.

## О совместном влиянии радикалов на оптическую активность.

Существует целый ряд оптически-активных веществ, у которых имеется возможность к замещению в нескольких местах молекулы. Так напр. у винной кислоты радикалы могут вступать как в карбоксильную так в гидроксильную группы, или в одну или в обе одновременно. В случае одновременного присутствия нескольких заместителей их влияние на величину вращения должно так или иначе суммироваться. Учитывая влияние каждого радикала в отдельности на основное вещество, мы решили проследить в каком соотношении будет находиться величина вращения ди- и вообще полизамещенного к вращению обоих монозамещенных. Попутно мы несколько подробно остановились на оптической активности диамида винной кислоты в силу его необычайно высокого вращения и отсутствия в литературе данных о его дисперсии. Интересным казалось также сопоставить по возможности все литературные данные о влиянии на вращение амидирования кислот. Соответствующая выборка из „Индекса оптически-активных веществ“ дала весьма пеструю картину влияния амидирования. Угол вращения кислоты при замене гидроксила на  $\text{NH}_2$  обычно меняет и свою величину в ту или другую сторону и нередко свой знак. Все известные случаи сопоставлены в прилагаемой таблице. Здесь в первом столбце дан порядковый номер сопоставления во втором номер серии „Индекса оптически активных веществ“ и в третьем эмпирическая формула. Далее идут молекулярный вес, название и структура. Засим—температура кипения или плавления, растворитель, удельное и молекулярное вращение, коэффициент влияния и наконец, цитата. Коэффициент влияния вычислялся по обычной формуле

$$\frac{[\text{M}]' - [\text{M}]}{[\text{M}]}$$

где  $(\text{M})'$ —есть молекулярное вращение амида и  $(\text{M})$ —вращение кислоты. Случаи с переменной знака вращения мы все отнесли к уменьшению угла вращения кислоты, считая что вращение здесь падает до нуля и засим меняет знак.

Тогда  $(\text{M})'$  и  $(\text{M})$  по своей абсолютной величине суммируются и сумма делится на  $(\text{M})$ . (См. таблица № 1).

В таблице приведено всего 43 случая известных амидов наряду с их кислотами, причем в 30-ти сопоставлениях мы наблюдаем падение величины угла вращения. Никакой особой законности, как в силе влияния, так и в направлении естественно не обнаруживается.

Мы выбрали также из литературы случаи, в которых возможно сопоставление совместного влияния радикалов на оптическую активность.

По структурным причинам такое сопоставление возможно, главным образом, у производных винной кислоты, яблочной, молочной и в единичных случаях у других активных веществ. Сопоставлялись одновременно четыре препарата: основное вещество, его монозамещенное

радикалом R его монозамещенное радикалом R' и наконец вещество с наличием обоих радикалов и R и R'. В некоторых случаях радикалы R и R' могли быть одинаковыми и тогда сопоставлялись лишь три вещества. Для всех случаев мы вычисляли активную величину влияния по схеме  $M_4 = M_1 + (M_2 - M_1) + (M_3 - M_1) = M_2 + M_3 - M_1$ , где  $M_1$  — молекулярное вращение основного вещества  $M_2$  — его монозамощенного радикалом R,  $M_3$  — радикалом R' и  $M_4$  — одновременно радикалами R и R'.

В громадном большинстве случаев влияние не подчиняется простой аддитивности и посему здесь как и в предыдущей таблице вычислен коэффициент влияния по той же схеме. (См. таблица № 2).

Т. о. мы собрали всего 48 сопоставлений, причем аддитивность у них наблюдается всего лишь в 13-ти случаях: №№ I 1, 2, II 1, 2, 3, 4, 5, у винной; I 1, 2, II 1, 2 у яблочной; II I у молочной и у дефенилянтарной кислоты. Если принять во внимание, что у остальных сопоставлений различные препараты поляризовались не в одинаковых растворителях, то это число видимо значительно увеличится (винная I 6, 8, 10—12; II 7, 17—19. Яблочная II 3, 4; молочная I 3 и др.).

Надо полагать, что в случаях отсутствия аддитивности мезоформула суммарного препарата существенно отличается от мезоформулы исходных продуктов. И обратно для аддитивных случаев мы вправе считать мезоструктуры у всех препаратов аналогичными.

Диамид винной кислоты исследовался на вращение Франкландом и Слетором<sup>1)</sup> причем они получили его из метилтартрата при действии спиртового N H<sub>3</sub>. Препарат плавился при 195° и имел  $[\alpha] \frac{20}{D} = +106.5$  и  $[M] = +158$  в воде ( $\rho = 1, 305$ ) и  $[\alpha] = 144^\circ$  и  $[M] = 213$  в CH<sub>3</sub>OH ( $\rho = 0,797$ ).

Мы приготовили препарат тем-же методом, причем из 250 гр. винного эстера получилось 180 гр. сырого продукта с  $(\alpha) = 95^\circ$ . Диамид очищался перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты, причем уже после двух перекристаллизаций достигалась оптическая чистота.

I кристаллизация —  $[\alpha] \frac{20}{D} = 99,99$ , II я кристаллизация —  $[\alpha] \frac{20}{D} = 110,74$ ,

III-я кристаллизация  $[\alpha] \frac{20}{D} = 110,64$ .

Плавится при 204—205° с разложением. Т. о. перекристаллизацией из уксусной кислоты достигается весьма совершенная очистка препарата, повышающая температуру его плавления почти на 10°, по сравнению с Франкландом и Слетором.

Чистый диамид винной кислоты растворим хорошо в воде, ледяной уксусной кислоте, муравьиной кислоте, формамиде. Плохо растворяется в спиртах и пиридине. Совершенно не растворяется в CHCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, петролейном эфире, уксусном ангидриде, паральдегиде CH<sub>3</sub>.COH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, уксусном эстере и др. Очень хорошо растворяется в смеси метилового спирта и ледяной уксусной кислоты.

Дибензоилдиамид винной кислоты впервые получен Эйнгорном<sup>2)</sup> при действии хлористого бензоила на тартрамид в присутствии NaOH. Мы готовили его тем же способом, несколько детализировав рецептуру. I гр. тартрамида растворяется в 30 см.<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O и туда прибавляется 3 см.<sup>3</sup> хлористого бензоила 3 см.<sup>3</sup> 10% NaOH.

<sup>1)</sup> Soc. 83, 1349 (1903) Frankland und Sletor.

<sup>2)</sup> A. 361, 144 (1908). Einhorn.

Смесь сильно встряхивается в течение 2—3 минут, причем выпадает белый кристаллический осадок, содержащий как препарат так и бензойную кислоту. Осадок отфильтровывается и дважды обрабатывается раствором соды, причем дибензоилпроизводное не растворяется. Его фильтруют, промывают водой, спиром эфиром и сушат в эксикаторе. Плавится около 240°. Очищался перекристаллизацией из горячего спирта 10 гр. на 1 литр—по охлаждению выпало 6 гр. После двух перекристаллизаций—оптически чист.  $[\alpha]_{D}^{20} = 110 \cdot 9, 114 \cdot 9^{\circ}, 114 \cdot 77^{\circ}$  соответственно. Растворим хорошо в уксусной кислоте и муравьиной. В формамиде и спирте лишь при нагревании. В остальных обычных растворителях не растворяется.

Мы работали с превосходным поляриметром Ландольта—Липпиха с трехраздельным полем фирмы F. Schmidt und Haensch позволяющим делать отсчеты с точностью до 0·01°. Источником света служили натровое пламя Бунзеновской горелки, ртутная кварцевая лампа и большая лампа с вольфрамовой нитью накаливания. В качестве светофильтров мы брали насыщенный раствор  $K_2 Cr_2 O_7$  для натрового пламени, несколько растворов, предложенных Винтером<sup>1)</sup> и стеклянные светофильтры полученные нами от фирмы Гольдберг, в Берлине. Растворы Винтера частью послужили для приготовления желатиновых светофильтров, частью применялись непосредственно в кюветках. Желатиновые светофильтры готовились следующим образом. Берут 72 см.<sup>3</sup> 15% раствора желатины и разбавляют 48 см.<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Туда прибавляют 0·12 гр. кристалльфиолет 5 В О. Отмеряют 55·7 см. раствора и выливают на горизонтальную стеклянную пластинку площадью 55·7 см.<sup>2</sup>, предварительно тщательно очищенную спиртом и протертую тальком. Получаем светофильтр кристалльфиолет № 1.

От оставшегося растров отмеряют 60 см. и туда приливают 60 см.<sup>3</sup> 9% раствора желатины. Отсюда берут снова 55·7 см.<sup>3</sup> и делают отливку. Это светофильтр кристалльфиолет № 2. Снова от остатка отмеряют 60 см. прибавляют 20 см.<sup>3</sup> 9% желатины и делают последнюю отливку. Это светофильтр кристалльфиолет № 3.

Берут 36 см.<sup>3</sup> 15% желатины + 24 см.<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Растворяют 2·75 гр. метаниловой желтой (Victoria gelb) и отливают на той же пластинке 55·7 см.<sup>3</sup> Получают светофильтр метаниловый.

Растворы солей по понятным причинам пришлось держать в стеклянных кюветках, которые мы частью сделали сами, частью получили от фирмы Гольдберг.

Таким образом мы получили следующие области спектра:

| Источник света     | Светофильтр  | № |
|--------------------|--|---|
| Вольфрамовая лампа | Метаниловый + кристал фиолет № 3 . . . . .   | 1 |
| Натровое пламя     | Насыщенный $K_2 Cr_2 O_7$ длина 7·0 см. . . . .  | 2 |
| Wo—лампа           | Метаниловый + (Cu Cl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O 60 гр. на 100 гр. H <sub>2</sub> O длина 2 см.) . . . . .                      | 3 |
| Hg—лампа           | Стеклянный зеленый фильтр . . . . .  | 4 |
| Wo—лампа           | Кристалльфиолет № 2 + (Cu Cl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O 25 гр. на 100 см. <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O длина 2 см.) . . . . . | 5 |
| Wo—лампа           | Стеклянный фиолетовый фильтр . . . . .   | 6 |
| Wo—лампа           | Кристалльфиолет № 1 + (Cu S 0·5 H <sub>2</sub> O 15 гр. на 100 см. H <sub>2</sub> O длина 2 см.) . . . . .                           | 7 |
| Hg—лампа           | Стеклянный фиолетовый светофильтр . . . . .  | 8 |
| Hg—лампа           | Светофильтр как у № 7 . . . . .  | 9 |

<sup>1)</sup> Winther Ph. ch (1902) 41,166.

Для получения участков спектра были определены результирующие пропускания (т. наз. шверпункты) по кварцу.

В нашем распоряжении имелась пластинка правого кварца площадью в 1 см.<sup>2</sup> и толщиной около 1 мм.

При температуре 24,6° С она вращала на 23·73° при светофильтре № 2.

Мы пользовались дисперсионной формулой Lowry для кварца

$$[\alpha]_{D 1 \text{ мм}}^{20} = \frac{11 \cdot 6064}{\lambda^2 - 0 \cdot 010627} + \frac{13 \cdot 42}{\lambda^2 - 78 \cdot 21} - \frac{4 \cdot 3685}{\lambda^2}$$

Если для светофильтра № 2 шверпункт равен = 539·48 т. е. 0·58948, то

$$\alpha = 34 \cdot 4578 - 0 \cdot 17236 - 12 \cdot 5728 = 21 \cdot 71267$$

Зависимость величины угла вращения кварца от температуры выражается формулой Gumlich'a

$$\alpha_t = \alpha_0 (1 + 0 \cdot 000147 t)$$

Тогда пластинка толщиной в 1 мм. при температуре 24·6° должна вращать на

$$21 \cdot 71264 (1 + 0 \cdot 000147 \cdot 24 \cdot 6) = 21 \cdot 7911$$

Отсюда толщина нашей пластинки

$$\frac{23 \cdot 73}{21 \cdot 7911} = 1 \cdot 0889 \text{ мм. (ошибка } \pm 0 \cdot 0005)$$

Определяя теперь угол вращения пластинки с различными светофильтрами мы по той же формуле Lowry вычисляем  $\lambda$ , т. е. шверпункт для данного светофильтра. Результаты этих определений сведены в следующей таблице:

| Светофильтр | $\alpha t$ | t    | $\alpha_{1.0889}^{20}$ | $\alpha_{1.000}^{20}$ | $\lambda$ |
|-------------|------------|------|------------------------|-----------------------|-----------|
| 1           | 18·06      | 22·6 | 18·02                  | 16·549                | 0·6705    |
| 2           | 23·73      | 24·6 | 23·73                  | 21·71264              | 0·58948   |
| 3           | 26·47      | 22·7 | 26·38                  | 24·228                | 0·5598    |
| 4           | 27·97      | 23·0 | 27·87                  | 25·594                | 0·5455    |
| 5           | 37·40      | 21·8 | 37·28                  | 34·236                | 0·4764    |
| 6           | 39·61      | 22·0 | 39·48                  | 36·256                | 0·4640    |
| 7           | 42·15      | 21·8 | 42·01                  | 38·580                | 0·4509    |
| 8           | 43·55      | 23·0 | 43·40                  | 39·856                | 0·4442    |
| 9           | 46·27      | 24·5 | 46·10                  | 42·33                 | 0·4312    |

Т. о. в выбранных нами светофильтрах № 1, 2, 4 и 9—весьма точно подходили к соответствующим линиям спектра и служили для нас опорными пунктами. При поляризации они показывали безукоризненную монохроматичность.

К аппарату Ландольта мы имели целую серию трубок, из которых пользовались тремя в 1, 2 и 3 дм. Длина их была нами промерена на делительной машине по нормальному метру местной физической лаборатории СТИ. Она оказалась 99·50, 199·87 и 300·04 мм. соответственно.

Растворы для поляризации готовились отвешиванием как растворителя так и вещества с последующим определением плотности, в пикнометрах Боота.

Плотность вычислялась по формуле Ландольта

$$d_t = \frac{FQ_0}{W_0} + \frac{FQ_0}{W_0}(t_0 - t) \quad 3\beta - \frac{\lambda(F - W_0)}{W_0}$$

$F$ —вес жидкости при температуре  $t$ .

$Q_0$ —плотность воды при той же температуре.

$W_0$ —вес воды при температуре  $t_0$ .

$3\beta = 0.000024$  (коэфф. расширения стекла).

$\lambda = 0.0012$ —плотность воздуха при температуре  $t$ .

Т. о. второй член правой части дает поправку на изменение объема пикнометра от температуры и третий поправку на пустоту.

Все трубки поляриметра были снабжены муфтами, через которые циркулировало вазелиновое масло из термостата. Оно подавалось в муфты насосом, приводимым в действие мотором, который вертел также и мешалку термостата. Термостат нагревался током, идущим по тонкой железной проволоке, помещенной на стеклянном каркасе непосредственно в масле. Постоянство температуры поддерживалось нитробензоловым терморегулятором. Температуру можно было регулировать с точностью до  $0,1^\circ$ .

На данной установке мы проделали ряд определений ротационных спектров для обоих препаратов в различных растворителях и при различных температурах.

Диамид винной кислоты.

$H_2O$ ;  $\rho = 1,6291$ ;  $l = 2$  дм.  $d = 1,0047$ ;  $t = 22 \cdot 6^\circ C$ .

| Светофильтр | $\alpha$ | $[\alpha]$ | $[M]$  |
|-------------|----------|------------|--------|
| 1           | 2·84     | 87·29      | 129·19 |
| 2           | 3·60     | 110·65     | 164·73 |
| 3           | 3·92     | 120·48     | 178·32 |
| 4           | 4·35     | 133·64     | 197·79 |
| 5           | 6·10     | 187·46     | 277·49 |
| 6           | 6·62     | 208·12     | 308·09 |
| 7           | 7·12     | 218·84     | 323·88 |
| 8           | 7·28     | 223·76     | 331·16 |

$$\text{Коэффициент дисперсии } \frac{8}{1} = \frac{7 \cdot 28}{2 \cdot 84} = 2 \cdot 56$$

График № 1.

Диамид винной кислоты.

$HCOOH$ ;  $\rho = 0,911$ ;  $l = 1$  дм;  $d = 1,008$ ;  $t = 25^\circ C$ .

| Фильтр | $\alpha$ | $[\alpha]$ | $[M]$  |
|--------|----------|------------|--------|
| 1      | 0·75     | 81·68      | 120·88 |
| 2      | 0·98     | 105·74     | 156·49 |
| 4      | 1·18     | 128·52     | 190·21 |
| 5      | 1·60     | 174·24     | 257·88 |
| 6      | 1·75     | 190·59     | 282·22 |
| 7      | 2·08     | 226·54     | 335·28 |
| 8      | 2·11     | 229·79     | 340·09 |
| 9      | 2·32     | 263·53     | 390·05 |

$$\text{Коэффициент дисперсии } \frac{9}{1} = \frac{2 \cdot 32}{0 \cdot 75} = 3 \cdot 0$$

## График № 2.

Диамид винной кислоты.

 $\text{HCONH}_2$ ;  $\rho = 1.607$ ;  $l = 1$  дм.  $d = 1.1539$ ;  $t = 22.3^\circ \text{C}$ .

| Фильтр | $\alpha$ | $[\alpha]$ | $[M]$  |
|--------|----------|------------|--------|
| 1      | 1.76     | 94.91      | 140.47 |
| 2      | 2.55     | 137.51     | 203.52 |
| 4      | 2.89     | 155.79     | 230.56 |
| 5      | 3.97     | 214.09     | 317.85 |
| 6      | 4.68     | 252.38     | 373.53 |
| 7      | 4.82     | 259.92     | 384.69 |
| 9      | 5.27     | 284.19     | 420.46 |

$$\text{Коэффициент дисперсии } \frac{9}{1} = \frac{5.27}{1.76} = 3.0.$$

## График № 3.

Диамид винной кислоты.

 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ;  $\rho = 0.16$ ;  $l = \text{дм}$ ;  $d = 1.0497$ ;  $t = 25^\circ \text{C}$ .

| Фильтр | $\alpha$ | $[\alpha]$ | $[M]$  |
|--------|----------|------------|--------|
| 1      | 0.17     | 101.31     | 149.94 |
| 4      | 0.24     | 143.02     | 211.69 |
| 5      | 0.33     | 183.54     | 271.64 |
| 7      | 0.43     | 256.28     | 379.30 |
| 9      | 0.54     | 321.80     | 475.17 |

 $\rho = 0.085$ ;  $d = 1.0497$ ;  $l = \text{дм}$ .  $t = 25^\circ \text{C}$ .

|   |      |        |        |
|---|------|--------|--------|
| 1 | 0.09 | 100.87 | 149.38 |
| 4 | 0.12 | 134.52 | 200.81 |
| 9 | 0.28 | 313.82 | 464.47 |

 $\rho = 0.085$ ;  $d = 1.006$ ;  $l = 1$  дм.;  $t = 60^\circ \text{C}$ .

|   |      |       |        |
|---|------|-------|--------|
| 4 | 0.08 | 93.55 | 138.46 |
|---|------|-------|--------|

## График № 4.

Диамид винной кислоты.

 $\text{H}_2\text{O}$  ·  $\rho = 1,6291$ .

| Светофильтр № 4 | $\alpha$ | $t$             | № 8      | $d$    |
|-----------------|----------|-----------------|----------|--------|
| $t$             |          |                 | $\alpha$ |        |
| 22.6            | 4.35     | 22.6            | 7.28     | 1.0008 |
| 40 <sup>0</sup> | 4.12     | 40 <sup>0</sup> | 7.00     | 0.9958 |
| 55 <sup>0</sup> | 3.99     | 50 <sup>0</sup> | 6.77     | 0.9892 |
| 70 <sup>0</sup> | 3.88     | 60 <sup>0</sup> | 6.66     | 0.9793 |
|                 |          | 70 <sup>0</sup> | 6.33     | 0.9757 |

Поляризация тартраида с прибавками  $\text{HCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  дает те-же углы и посему эти прибавки оказывают малое влияние.

## Дибензоилдиамид винной кислоты.

 $C_2H_5OH$ ;  $\rho = 0.03$ ;  $l = 4$  дм.  $d = 0.7987$ ;  $t = 22^\circ$   $m = 356$ 

| Фильтр | $\alpha$ | $[\alpha]$ | $[M]$  |
|--------|----------|------------|--------|
| 1      | 0.08     | 83.46      | 297.12 |
| 2      | 0.16     | 166.94     | 594.52 |
| 4      | 0.22     | 228.92     | 814.97 |
| 5      | 0.31     | 323.45     | 1151.5 |
| 6      | 0.33     | 344.32     | 1225.7 |
| 8      | 0.36     | 375.63     | 1337.2 |
| 9      | 0.38     | 396.59     | 1411.8 |

$$\text{Коэффициент дисперсии } \frac{9}{2} = \frac{0.38}{0.16} = 2.3.$$

График № 5.

## Дибензоилдиамид винной кислоты.

 $C_2H_4O_2$ ;  $\rho = 0.302$ ;  $l = 1$  дм.  $d = 1.0500$ ;  $t = 20^\circ$  С.

| Фильтр | $\alpha$ | $[\alpha]$ | $[M]$   |
|--------|----------|------------|---------|
| 1      | 0.37     | 116.58     | 415.38  |
| 2      | 0.59     | 185.77     | 661.35  |
| 4      | 0.73     | 230.24     | 819.65  |
| 5      | 0.97     | 307.00     | 1092.92 |
| 6      | 1.08     | 343.74     | 1223.8  |
| 7      | 1.10     | 346.95     | 1235.1  |
| 8      | 1.17     | 369.03     | 1313.7  |
| 9      | 1.34     | 422.54     | 1504.3  |

$$\text{Коэффициент дисперсии } \frac{9}{2} = \frac{1.34}{0.59} = 2.3.$$

График № 6.

## Дибензоилдиамид винной кислоты.

 $НСООН$ ;  $\rho = 1.126$ ;  $l = 1$  дм.  $d = 1.232$ ;  $t = 21.5^\circ$  С.

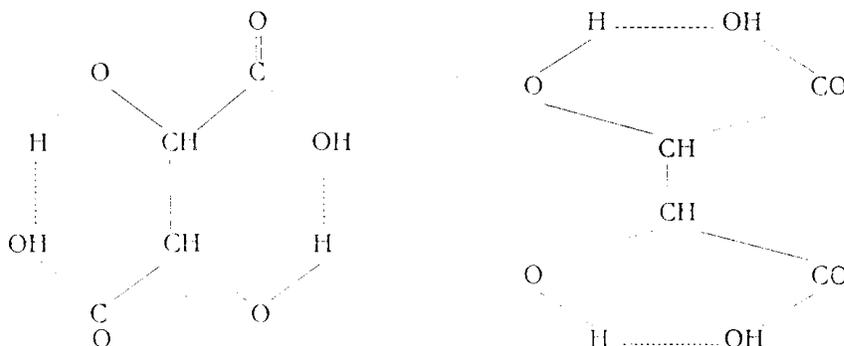
| Фильтр | $\alpha$ | $[\alpha]$ | $[M]$  |
|--------|----------|------------|--------|
| 1      | 1.97     | 142.01     | 505.5  |
| 2      | 2.50     | 280.21     | 641.51 |
| 4      | 3.08     | 222.03     | 790.42 |
| 5      | 4.05     | 291.95     | 1039.3 |
| 6      | 4.92     | 354.66     | 1262.5 |
| 7      | 5.36     | 386.37     | 1375.4 |
| 8      | 5.46     | 393.59     | 1401.2 |
| 9      | 6.08     | 438.36     | 1560.6 |

$$\text{Коэффициент дисперсии } \frac{9}{2} = \frac{6.08}{2.30} = 2.4$$

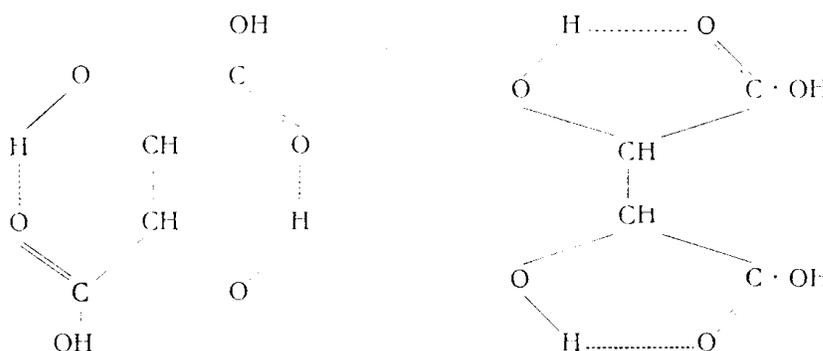
График № 7.

Из приведенного материала видно, что тартрамид действительно обладает высоким вращением и нормальной дисперсией. В настоящее время ряд авторов считает причиной аномальной ротационной диспер-

сии наличие в растворе смеси из двух различно вращающих мезоизомеров, причем для винной кислоты американские авторы дают следующие мезоформулы:

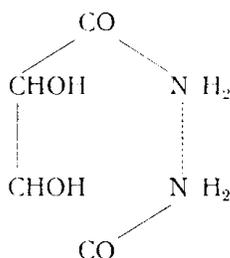


С нашей точки зрения рациональнее следующие мезоформулы:



Т. е. совершенно аналогичные предложенным одним из нас для фумаровой и малеиновой кислот<sup>1)</sup>.

Замещение OH на NH<sub>2</sub> по формулам I не должно было бы уничтожать мезоизмерию, ибо N мог быть попрежнему соединен мезовалентностью с H. Нормальная ротационная дисперсия тартраида и высокий угол говорят за то, что оба азота в нем соединены друг с другом мезовалентностью.



По этой структуре возможностей к проявлению мезоизмерии нет и кроме того она циклична, что и мотивирует сильное вращение.

Повидимому то же самое мы должны допустить и у других оптически-активных диамидов, причем угол вращения диамида должен мало

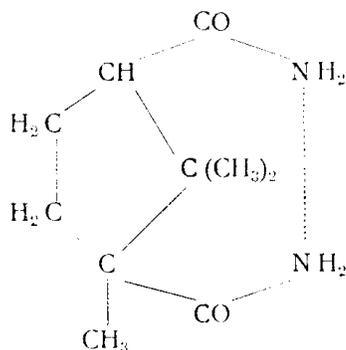
<sup>1)</sup> Известия СТИ. Т. 48 (1928 г.).

отличаться от соответствующего имида, если таковой известен. Так в действительности и наблюдается.

В предыдущем сообщении одним из нас указывалось, что понижение вращения ангидрида камферной кислоты сравнительно с самой кислотой объясняется большей мезоцикличностью кислоты чем ангидрида. Если считать, что азоты обоих амидных групп соединяются друг с другом мезовалентностью, то вращение диамида камферной кислоты должно быть меньше, чем кислоты и мало отличаться от вращения заведомо цикличного производного, т. е. имида. Цифры из первой таблицы вполне отвечают предположениям.

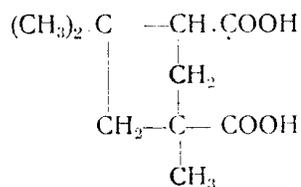
|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| Камферная кислота . . . . . | [M]    |
| Ее диамид . . . . .         | +92.08 |
| Ее имид . . . . .           | -20.9  |
| Ее ангидрид . . . . .       | +12.35 |
|                             | -12.9  |

Т. е для диамида камферной кислоты мы должны принять следующую мезоформулу

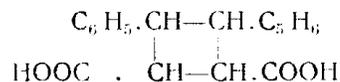


Если мы сопоставим теперь вращение всех известных диамидов с соответствующими кислотами, то получим следующие цифры:

|                                 | Кислота | Диамид |
|---------------------------------|---------|--------|
| Метоксиянтарная . . . . .       | +49.28  | +59.4  |
| Яблочная . . . . .              | +4.11   | +50.02 |
| Цис—изофенхокамферная . . . . . | +25.50  | +29.08 |



|                                   |        |        |
|-----------------------------------|--------|--------|
| Транс-изофенхокамферная . . . . . | -8.26  | +12.61 |
| Дельтруксиновая . . . . .         | -24.56 | -93.49 |



Характер изменения вращения при амидировании здесь всецело может быть мотивирован теорией мезостроения. Так высокое вращение яблочного диамида диамида дельтруксиновой кислоты и транс-изофен-

хокамферной имеет ту же причину, что и у тартрамида—соединение обоих азотов мезовалентностью и повышением цикличности молекулы. У цис—изофенхокамферной диамид вращает также как и кислота. Возможно, что близость двух карбоксиллов у последней дает мезовалентность между двумя карбонильными кислородами и посему цикличность при амидировании остается прежней.

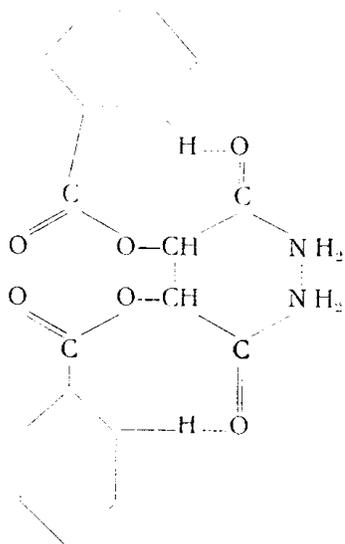
Совершенно необъяснимо одинаковое вращение кислоты и диамида у метоксиантарной кислоты. Надо заметить, что введение в молекулу метокси—или этоксигруппы всегда весьма резко и неожиданно повышает вращение, что можно проследить на большом количестве препаратов. С точки зрения как классической теории так и теории мезостроения это обстоятельство представляется весьма загадочным и для выяснения его необходимо специальное систематическое исследование.

Что касается вращения дибензоилдиамида, то его угол оказывается подчиняется правилу строгой аддитивности влияния. Мы сопоставим здесь вращение в спирте следующих препаратов:

|                                    |         |
|------------------------------------|---------|
| Винная кислота . . . . .           | [M]     |
| Диамид винной . . . . .            | + 5.0   |
| Дибензоил винная кислота . . . . . | +213.0  |
| Дибензоилдиамид . . . . .          | -397.0  |
|                                    | -594.52 |

Т. е. введение двух амидных групп дает увеличение на  $213 - 5 = 208^\circ$ . Складывая это влияние с вращением дибензоилвинной к-ты имеем  $208 + 397 = 605^\circ$ . Расхождение с экспериментом лишь на 2%. Если принять во внимание, что сравниваются молекулярные вращения, полученные в результате умножения отсчета лимба на большую цифру (300), то следует считать совпадение полным. Естественно, что вопрос о причине того или иного направления вращения пока остается открытым.

Если наблюдается аддитивность вращения, то мы вправе считать мезоформулы у всех препаратов одинаковыми. Тогда дибензоилдиамид имеет следующую мезоформулу:



Она прекрасно объясняет также и повышение вращения у пары—дибензоилвинная кислота—дибензоилдиамид винной с—397 до—594.52°.

Организация научной работы в настоящее время является задачей весьма трудной. Как аппаратура, так и вспомогательный материал собраны нами лишь благодаря громадной любезности наших коллег. Аппарат Ландольта с инвентарем и вспомогательные препараты нами были получены от проф. Б. В. Тронева. Кварцевую лампу нам одолжил проф. Н. В. Танцов. Краски для светофильтров мы получили от проф. И. В. Геблера. Кварцевая пластинка была получена от проф. И. А. Соколова, который также разрешил нам воспользоваться их делительной машиной для промера поляризационных трубок. Илья Аркадьевич кроме того сам лично проверил нашу установку и дал ряд ценных указаний. При вычислении шверпунктов нам очень помог проф. Горячев.

Всем вышеперечисленным лицам мы приносим глубокую благодарность.

Томск, 23 XII, 28.

---

# ТАБЛИЦА № 1

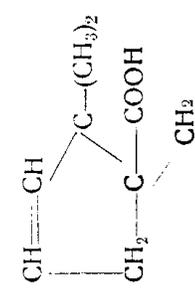
## ВЛИЯНИЕ АМИДИРОВАНИЯ НА УГОЛ ВРАЩЕНИЯ

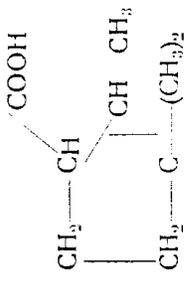
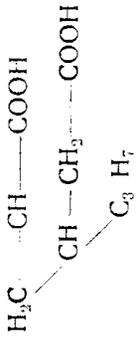
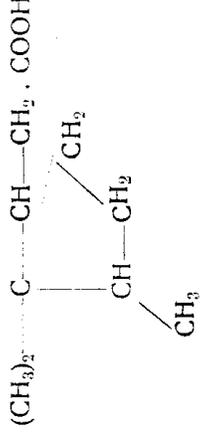
| №№ п/п                 | №№ серии | Эмпирич. формула  | Молекуляр. вес | НАЗВАНИЕ И СТРУКТУРА                            | Температура плавления и кипения | Растворитель            | $[\alpha]$       | $[\eta]$         | Коэффициент | Цикла       |
|------------------------|----------|-------------------|----------------|---|---------------------------------|-------------------------|------------------|------------------|-------------|-------------|
| 1. Угол увеличивается. |          |                   |                |   |                                 |                         |                  |                  |             |             |
| 1                      | 36       | $C_5H_{10}O_2$    | 102            | Ивогалериновая кислота<br>$C_5H_9-CH-CH_2-COOH$ | 173-4                           |                         | +17.85           | +18.20           |             | L. 469      |
|                        |          |                   |                | Амид  | 111                             |                         | +18.19           | +18.37           | 0.0093      | 00. II. 37  |
| 2                      | 119      | $C_{16}H_{28}O_2$ | 252            | Гиднокарповая к-та.<br>$HC-CH-(CH_2)_{16}-COOH$ | 60                              | $CHCl_3$                | +68.3            | +172.11          |             | 26. I. 893  |
|                        |          |                   |                | Амид  | 112-113                         | $CHCl_3$                | +70.2            | +176.20          | 0.0237      | 05. II. 339 |
| 3                      | 57       | $C_{18}H_{29}ON$  | 251            | Амид  | 88-90                           | $H_2O$                  | +33.3            | +49.28           |             |             |
|                        |          |                   | 148            | Метоксиантарная К-та                            |                                 | $(CH_3)_2CO$<br>Эт. ац. | +58.03<br>+63.48 | +85.88<br>+93.95 |             |             |
|                        |          |                   | 146            | Диамид  | 178-9                           | $H_2O$                  |                  | +59.4            | 0.2053      |             |
| 4                      | 125      | $C_{11}H_{26}O_2$ | 226            | Диэтилкамфоловая к-та                           | 78                              | $C_2H_5OH$              | +60.59           | +136.93          |             | 18. II. 894 |
|                        |          |                   | 225            | Амид  | $K_{12}$ , 185                  |                         | +76.15           | +171.33          | 0.2522      |             |



| №№ п/п | №№ серии | Эмпирическ. формула  | Молекуляр. вес | НАЗВАНИЕ И СТРУКТУРА  | Температура плавления и кипения | Растворитель  | [ $\alpha$ ] | [M]     | Коэфф-циент | Цитата       |
|--------|----------|----------------------|----------------|---|---------------------------------|---------------|--------------|---------|-------------|--------------|
| 12     | 53       | $C_4H_8O_3N_2$       | 132            | Диамид . . . . .  | 156-7                           | "             | +37.9        | +50.02  | 11.1703     | 00. II. 1013 |
| 13     | 46       | $C_8H_{14}O_3$       | 158            | Гексагидроминдальная к-та . . . . .<br>$C_6H_{11}SNOH\ COOH$                      | 129.7                           | $C_2H_5OH$    | +13.51       | +21.34  | 2.5379      | 25. I. 840   |
|        |          | $C_8H_{15}O_2N$      | 157            | Амид . . . . .  | 158                             | "             | —            | +75.5   | —           | 25. II. 2270 |
|        |          | $C_3H_6O_4$          | 106            | Глицериновая к-та . . . . .   | —                               | $H_2O$        | +2.14        | +2.26   | 16.7030     | I. 475       |
|        |          | $C_3H_7O_3N$         | 105            | Амид . . . . .  | 99-0                            | —             | +38.11       | +40.01  | —           | "            |
| 1      | 44       | $C_{13}H_{11}O_3N$   | 261            | <b>2. Угол уменьшается.</b><br>4-нитро 1-нафтоксиметил уксусная кислота . . . . . | 141-2                           | $C_2H_5OH$    | +46.66       | +121.78 | 0.0038      | 26. I. 1990  |
| 2      | "        | $C_{13}H_{12}O_3N_2$ | 260            | $N\ O_2\ (4)\ C_{10}\ H_6\ (1)\ CH\ (CH_3)\ COOH$<br>Амид . . . . .               | —                               | —             | —            | —       | —           | "            |
|        |          | $C_{13}H_{12}O_3$    | 216            | $\alpha$ -Пастоксиметил укус. к-та . . . . .                                      | 126                             | $C_2H_5OH$    | +46.66       | +121.31 | —           | "            |
| 3      | 120      | $C_{13}H_{13}O_2N$   | 215            | Амид . . . . .  | 192                             | $(CH_3)_2CO$  | +46.00       | +100.78 | 0.0186      | "            |
|        |          | $C_{10}H_{16}O_4$    | 200            | Кафферная кислота . . . . .   | 188                             | $(CH_3)_2CO$  | +47.35       | +98.90  | —           | "            |
|        |          | $C_{10}H_{17}O_3N$   | 199            | $\alpha$ -Каффорамовая кислота . . . . .  | 176                             | $C_2H_5OH$    | +45.00       | +94.7   | 0.0543      | L. 571       |
| 4      | 42       | $C_4H_8O_4Br$        | 198            | Бромянгарная к-та . . . . .   | —                               | "             | —            | +89.55  | —           | 24. II. 2466 |
|        |          |                      |                | $HOOC\cdot\ CHBr_2\cdot\ CH_2\cdot\ COOH$ . . . . .                               | 173                             | $(C_2H_5)_2O$ | -67.92       | -134.48 | —           | L. 486       |
|        |          |                      |                | Эт. ацет.   |                                 |               | -72.07       | -142.69 | 0.0718      | —            |

|   |     |   |   |                        |   |  |   |                                 |   |   |
|---|-----|---|---|------------------------|---|--|---|---------------------------------|---|---|
| 5 | 119 | $C_{18}H_{12}O_2$                                       | Моноамид . . . . .  | —                      | $C_2H_5OH$<br>Эт. ацет.   | —67·12<br>—67·57                                     | —131·55<br>—132·43  | —                               | —   | — |
|   |     |   | Хаульмогровая к-та. . . . .   | 68·5                   | $CHCl_3$  | +62·4  | +174·72   | 0·0850                          | 26.I.893                                  |   |
|   |     |   | $\begin{array}{c} CH=H \\   \\ CH_2-CH_3 \\   \\ CH(CH_3)_{12} \\   \\ COOH \end{array}$                                      |                        |   |  |   |                                 |   |   |
| 6 | 53  | $C_{18}H_{33}ON$<br>$C_9H_{10}O_3$                      | Амид . . . . .<br>Фенилметоксн уксусн. к-та . . . . .   | 106<br>—               | "<br>$(CH_3)_2CO$   | +57·3<br>— 128·00                                    | +159·86<br>—212·48  | —<br>0·1846                     | 04.II.348<br>99.II.622                    |   |
|   |     |   | $C_5H_6CH(OCH_3)COOH$   |                        |   |  |   |                                 |   |   |
| 7 | 44  | $C_9H_{11}O_2N$<br>$C_{10}H_{12}O_3S$                   | Амид . . . . .<br>$\alpha$ -p-Толуол-сульфо-окспропи-<br>оновая к-та . . . . .  | 108<br>188             | "<br>$C_2H_5OH$<br>$CH_3OH$<br>$C_6H_6$<br>$CHCl_3$<br>$C_2H_5OH$ | —105·0<br>+28·2<br>+34·7<br>+27·05<br>+33·7<br>+22·4 | —173·25<br>+68·80<br>+84·66<br>+66·00<br>+82·22<br>+54·65 | —<br>0·2056<br>—<br>—<br>—<br>— | 23.I.63<br>25.II.1748<br>"<br>"<br>"<br>" |   |
| 8 | 118 | $C_{10}H_{13}O_4NS$<br>$C_{10}H_{16}O_4$                | Амид . . . . .<br>Cis—Изофенхокамерная к-та . . . . .   | 105·6<br>158·9         | $(C_2H_5)_2O$<br>$C_2H_5OH$                                       | +12·75<br>+14·54                                     | +25·50<br>+29·08  | —<br>—                          | 08.II.1181<br>13.I.2127                   |   |
|   |     |   | $\begin{array}{c} COOH \\   \\ (CH_3)_2C---CH \\   \\ CH_2 \\   \\ CH_3---C---COOH \\   \\ CH_3 \end{array}$                  |                        |   |  |   |                                 |   |   |
| 9 | 53  | $C_{10}H_{17}O_3N$<br>$C_{10}H_{17}O_3N$<br>$C_8H_8O_3$ | $\alpha$ -Аминокислота . . . . .<br>$\beta$ -Аминокислота . . . . .<br>Мидальная кислота<br>$C_6H_5CHON \cdot COOH$ . . . . . | 220<br>180<br>132<br>— | $C_2H_5OH$<br>"<br>$H_2O$<br>$CH_3)_2CO$                          | +11·18<br>+8·73<br>+156·00<br>+148                   | +22·24<br>+17·37<br>+237·1<br>+224·96                     | 0·2696<br>0·4370<br>0·2432<br>— | "<br>"<br>09.I.1649<br>473                |   |

| №№ п/п | №№ серии индекса | Эмпирич. формула | Молекуляр. вес | НАЗВАНИЕ И СТРУКТУРА   | Температура плавления и кипения | Растворитель               | $[\alpha]$     | $[M]$         | Коэфф-циент | Цитата      |
|--------|------------------|------------------|----------------|--|---------------------------------|----------------------------|----------------|---------------|-------------|-------------|
|        |                  | $C_8H_9O_2N$     | 151            | Амид . . . . .   | 122                             | $H_2O$                     | +95.5          | +143.20       | —           | 23. I. 63   |
| 10     | 36               | $C_8H_{12}O_2$   | 116            | $\beta$ -Метил-валеринов. к-та . . . . .   | —                               | $(CH_3)_2CO$<br>$C_2H_5OH$ | +74.8<br>+59.2 | +112<br>89.39 | —           | "           |
| 11     | 52               | $C_8H_{10}O_3$   | 115            | Амид . . . . .   | 126                             | $H_2O$                     | +6.65          | +7.54         | —           | "           |
|        |                  | $C_9H_{11}O_2N$  | 117            | Амид . . . . .   | 56                              | $C_2H_5OH$                 | +9.4           | +10.99        | —           | "           |
| 12     | 117              | $C_9H_{14}O_2$   | 154            | Лауронолевая к-та . . . . . $K_{17}$   | 139—0                           | —                          | +191.00        | 294.14        | 0.3818      | 18. II. 191 |
|        |                  |                  |                |  <p> <math>CH=CH</math><br/> <math>CH_2</math>—C—COOH<br/> <math>C-(CH_3)_2</math><br/> <math>CH_3</math> </p> |                                 | $C_2H_5OH$                 | +152.00        | 234.08        | —           | "           |
| 13     | 64               | $C_{19}H_{15}ON$ | 153            | Амид . . . . .   | 72                              | —                          | +94.61         | +144.7        | —           | 12. I. 1003 |
|        |                  | $C_3H_7O_2N$     | 89             | Аланин $CH_3CH(NH_2)COOH$ . . . . .  | —                               | $H_2O$                     | +10.3          | +9.16         | 0.4235      | 06. I. 1002 |
|        |                  | $C_3H_8ON_2$     | 88             | Амид . . . . .   | 72                              | "                          | +6.00          | +5.28         | —           | 09. I. 439  |

|    |     |                   |     |  |       |               |        |         |        |              |
|----|-----|-------------------|-----|--|-------|---------------|--------|---------|--------|--------------|
| 14 | 117 | $C_9H_{16}O_2$    | 156 | Дигидрокамфолитовая к-та. . . . .<br>   | —     | Сама          | 34.6   | 53.97   | 0.4366 | 12. II. 1027 |
|    |     |                   |     |  | —     | П. эфир       | 36.5   | 36.94   | —      | —            |
|    |     |                   | 155 | Амид. . . . .  | 86.5  | „             | 20.7   | 32.08   | —      | „            |
| 15 | 66  | $C_4H_7O_1N$      | 133 | Аспарагиновая к-та. . . . .  | 148   | $H_2O$        | +9.7   | +12.90  | 0.4511 | 98. I. 196   |
|    |     |                   | 131 | $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$ . . . . .   | —     | $H_2O$        | +5.41  | +7.08   | —      | —            |
| 16 | 67  | $C_5H_9O_4N$      | 147 | $\beta$ -Аспарагин . . . . .   | —     | $H_2O$        | +12.04 | +17.6   | 0.4608 | 03 II. 1054  |
|    |     |                   | 146 | Глютаминовая к-та . . . . .  | 224   | „             | —      | —       | —      | —            |
|    |     |                   | 146 | $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$  | —     | „             | +6.5   | +9.49   | —      | 12. I. 896   |
| 17 | 114 | $C_9H_{16}O_3N_2$ | 186 | Глютамин . . . . .   | —     | „             | +105.1 | +19.48  | 0.5989 | 10. II. 1052 |
|    |     |                   |     | $\alpha$ -Туйядикарбоновая к-та . . . . .  | 141—3 | $(C_2H_5)_2O$ | +135.1 | +251.28 | —      | „            |
|    |     |                   |     |   | —     | $H_2O$        | —      | —       | —      | „            |
|    |     |                   | 185 | Моноамид . . . . .   | 149—0 | $CH_3OH$      | +54.5  | +100.82 | —      | „            |
| 18 | 124 | $C_{10}H_{18}O_2$ | 170 | Дигидрокамфоленовая к-та. . . . .<br> | 258   | —             | +28.26 | +48.04  | 0.9330 | 00. II. 331  |

| №№ п/п | №№ серий<br>индекса | Эмпирическ.<br>формула  | Молекуляр.<br>в.с. | НАЗВАНИЕ И СТРУКТУРА  | Температура<br>плавления<br>и кипения. | Растворитель                            | $[\alpha]$                | [M]                         | Коеффи-<br>циент | Цитата                             |
|--------|---------------------|---|--------------------|---|--|---|---------------------------|-----------------------------|------------------|------------------------------------|
| 19     | 123                 | $C_{10}H_{15}ON$<br>$C_{10}H_{16}O_4$<br>$C_{10}H_{17}O_3N$   | 169<br>200<br>199  | Амид . . . . .<br>Изокамферная к-та . . . . .<br>$\beta$ -Амидокислота . . . . .  | 143<br>171<br>244                      | —<br>$C_2H_5OH$<br>.                    | 2.5<br>-46.8<br>+8.9      | 4.12<br>-93.6<br>+17.71     | —<br>1.1250<br>— | "<br>18. II. 190<br>14. I. 788     |
| 20     | 37                  | $C_{15}H_{14}O_2$   | 226                | $  \begin{array}{c}  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \\    \quad \quad   \\  \text{C} \quad \quad \text{C} \\    \quad \quad   \\  \text{H}_2\text{C} \quad \quad \text{CH} \\    \quad \quad   \\  \text{CO NH}_2 \\    \\  \text{COOH}  \end{array}  $ Фенил-р-толилуксусн. к-та . . . . . | 83                                     | $(CH_3)_2CO$                            | +14.6                     | +32.99                      | 1.1294           | 15. II. 638                        |
| 21     | 120                 | $C_{15}H_{15}ON$<br>$C_{10}H_{16}O_4$<br>$C_{10}H_{18}O_2N_2$ | 225<br>200<br>198  | Амид . . . . .<br>Камферная к-та . . . . .<br>Диамид . . . . .  | 150<br>188<br>241-2                    | "<br>$CHCl_3$<br>—                      | -1.9<br>+46.00<br>-10.6   | -4.27<br>+92.00<br>-20.98   | —<br>1.2280<br>— | 23. I. 63<br>09. I. 1563<br>L. 573 |
| 22     | 62                  | $C_9H_{10}O_3$  | 166                | Атролактоиновая к-та . . . . .  | 116-7                                  | $H_2O$                                  | -51.1                     | -84.82                      | 1.3358           | 10. II. 305                        |
| 23     | 45                  | $C_9H_9O_2NH_2$<br>$C_{13}H_{11}O_5N$                         | 165<br>261         | $C_6H_5C(OH)(CH_3)COOH$ . . . . .<br>Амид . . . . .<br>1-Нитро-2-нафтоксиметил уксус-<br>ная кислота . . . . .  | —<br>62.3<br>179                       | $C_2H_5OH$<br>.<br>$C_2H_5OH$           | -37.3<br>+12.6<br>+123.33 | -61.91<br>+20.79<br>+321.89 | —<br>—<br>1.3789 | "<br>"<br>26. I. 1990              |
| 24     | 72                  | $C_{13}H_{12}O_4N_2$<br>$C_7H_9O_2N_3$<br>$C_5H_{10}ON_4$     | 260<br>143<br>142  | Амид . . . . .<br>$\alpha$ -Триазомасляная к-та . . . . .<br>Амид . . . . .   | 190<br>—<br>59                         | $(CH_3)_2CO$<br>$(C_2H_5)_2O$<br>$H_2O$ | -46.66<br>-63.3<br>+26.9  | -121.31<br>-90.51<br>+38.19 | —<br>1.4219<br>— | 26. I. 1990<br>09. I. 1217<br>.    |

|    |     |                       |     |   |     |              |        |         |        |            |
|----|-----|-----------------------|-----|---|-----|--------------|--------|---------|--------|------------|
| 25 | 124 | $C_{10}H_{16}O_2$     | 178 | $\alpha$ -Камфоловая к-та . . . . .<br>$(CH_3)_2$ — C — CH — CH <sub>2</sub> — COOH<br> <br>CH <sub>3</sub><br>C = CH<br> <br>CH <sub>3</sub> | 256 | —            | +9.37  | +16.67  | 1.4666 | 97.1.323   |
| 26 | 45  | $C_{10}H_{15}ONH_2$   | 177 | Амид . . . . .  | —   | —            | -4.4   | -7.78   | —      | "          |
|    |     | $C_{13}H_{21}O_3$     | 216 | $\beta$ -Нафтоксиметилуксусная к-та . . . . .   | 117 | $C_9H_7OH$   | +93.33 | +201.59 | 1.4976 | 26.1.1990  |
|    |     | $C_{13}H_{19}O_2N$    | 225 | Амид . . . . .  | 197 | $(CH_3)_2CO$ | -46.66 | -100.31 | —      | "          |
| 27 | 118 | $C_{10}H_{14}O_3$     | 242 | Камфеновая к-та . . . . .   | 70  | —            | +79.1  | +191.42 | 1.7339 | 15.11.1297 |
|    |     |                       | 241 | $CH_2$ — CH — C — $(CH_2)_2$<br> <br>CH <sub>2</sub> — COOH<br>CH <sub>2</sub> — CH — COOH  | 152 | —            | -58.3  | -140.50 | —      | "          |
| 28 | 47  | $C_{10}H_{17}O_2NH_2$ | 196 | Амид . . . . .  | —   | —            | +15.6  | +30.57  | 2.1265 | 24.1.2509  |
|    |     | $C_6H_{15}O_6N$       | 195 | Манноновая к-та . . . . .   | —   | —            | -17.2  | -33.44  | —      | 21.11.1467 |
|    |     | $C_{10}H_{16}O_4$     | 200 | $C_5H_6(OH)_5COOH$ . . . . .  | 176 | $H_2O$       | -4.13  | -8.26   | 2.5211 | 13.1.2127  |
| 29 | 118 | $C_{10}H_{18}O_2N_2$  | 198 | Амид . . . . .  | —   | $C_9H_7OH$   | +6.37  | +12.61  | —      | "          |
|    |     | $C_{15}H_{16}O_4$     | 296 | Транс-Иозенфенхокамферная к-та . . . . .<br>Диамид . . . . .<br>Дельтруксиновая к-та . . . . .  | 95  | —            | -8.3   | -24.56  | 5.0224 | 22.11.669  |
| 30 | 115 |                       |     | $C_6H_5$ — CH — CH — $C_6H_5$<br> <br>HOOC — HC — CH — COOH   | 158 | $(CH_3)_2CO$ | —      | —       | —      | —          |
|    |     | $C_{18}H_{19}O_2N_2$  | 294 | Диамид . . . . .  | 206 | —            | +33.6  | +98.49  | —      | "          |

**ТАБЛИЦА № 2**  
**СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ РАДИКАЛОВ**

| № по порядку                | ФОРМУЛЫ  | Растворитель                     | [M]             | Наблюденное  |         | Аддитивное [M] | Коэффициент |
|-----------------------------|--|----------------------------------|-----------------|--------------|---------|----------------|-------------|
|                             |  |                                  |                 | Растворитель | [M]     |                |             |
| <b>ВИННАЯ КИСЛОТА.</b>      |  |                                  |                 |              |         |                |             |
| 1. Угол меньше аддитивного. |  |                                  |                 |              |         |                |             |
| 1                           | HOOC · (CHOOC · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .                        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | —397·0<br>+10·9 | —372·3       | —391·1  | 0·0490         |             |
| 2                           | COOCH <sub>3</sub> (CHOH) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> . . . . .                                | —                                | 173             | 309·3        | 286·9   | 0·0739         |             |
|                             | CONH · NH <sub>2</sub> (CHOH) <sub>2</sub> CONHNH <sub>2</sub> . . . . .                           | H <sub>2</sub> O                 | 153·9           | —            | —       |                |             |
|                             | HOOC (CHOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .   | H <sub>2</sub> O                 | —55·29          | —37·23       | 49·39   | 0·3248         |             |
| 3                           | COOH (CHOOC H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 10·9            | —227·4       | —349·95 | 0·3501         |             |
|                             | COOCH <sub>3</sub> (CHOH) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> . . . . .                                | —                                | —397·0          | 206·7        | 294·4   | 0·4242         |             |
| 4                           | CONH (CHOCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .                              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 52·05           | 465·5        | 753·9   | 0·5195         |             |
|                             | COO C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (CHOH) <sub>2</sub> COO C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . . . . .  | —                                | 153             | —225·7       | —387·4  | 0·6728         |             |
| 5                           | CONH <sub>2</sub> (CHOH) <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> . . . . .                                  | H <sub>2</sub> O                 | 153·9           | —            | —       |                |             |
|                             | COOH (CHOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .   | —                                | 600             | —            | —       |                |             |
| 6                           | CO NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CHOH) <sub>2</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . . . | CH <sub>3</sub> OH               | 153·9           | —            | —       |                |             |
|                             | HOOC (CHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .  | H <sub>2</sub> O                 | —397·0          | —            | —       |                |             |
| 7                           | COOH (CHOCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .                              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 14·6            | —            | —       |                |             |
|                             | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CHOH) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .    | —                                | —               | —            | —       |                |             |

|                              |   |                                  |        |                                    |        |        |         |
|------------------------------|---|----------------------------------|--------|------------------------------------|--------|--------|---------|
| 8                            | HOOC (CHOH) <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .   | H <sub>2</sub> O                 | 52·32  | Чистый                             | 29·01  | 72·14  | 1·4867  |
| 9                            | Оно-же. . . . .   | "                                | "      | —                                  | +10·9  | 37·16  | 2·4779  |
| 10                           | HOOC (CHOH) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> . . . . .   | H <sub>2</sub> O                 | +29·68 | —                                  | 14·6   | 55·1   | 2·7691  |
|                              | Оно-же. . . . .   | "                                | "      | Чистый                             | 80·8   | 575·21 | 6·1189  |
|                              | HOOC (CHOH) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .   | H <sub>2</sub> O                 | 38·3   | Чистый                             | 80·8   | 592·71 | 6·3477  |
|                              | Оно-же. . . . .   | "                                | "      | Пиридин                            | 288·12 | 287·1  | —0·0035 |
| 11                           | CONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (CHOH) <sub>2</sub> CONH·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> . . . . .  | Пиридин                          | 653·0  | Пиридин                            | 308·28 | 240·82 | —0·0595 |
| 12                           | HOOC (CHOOC·CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .   | H <sub>2</sub> O                 | —55·29 | —                                  | 175·14 | 164·11 | —0·0629 |
|                              | COOH (CHOOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | —55·29 | —                                  | 279·2  | 258·18 | —0·0753 |
|                              | CONH·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (CHOH) <sub>2</sub> CONH·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> . . . . . | Пиридин                          | +653·0 | —                                  | 300·2  | 277·3  | —0·0762 |
| II. Угол больше аддитивного. |   |                                  |        |                                    |        |        |         |
| 1                            | CONHNH <sub>2</sub> (CHOH) <sub>2</sub> CONH·NH <sub>2</sub> . . . . .  | H <sub>2</sub> O                 | 173    | H <sub>2</sub> O                   | 288·12 | 287·1  | —0·0035 |
| 2                            | HOOC (CHOH) <sub>2</sub> COOH . . . . .   | H <sub>2</sub> O                 | 136·6  | CH <sub>3</sub> OH                 | 308·28 | 240·82 | —0·0595 |
| 3                            | HOOC (CHOH) <sub>2</sub> CONH·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH . . . . .  | H <sub>2</sub> O                 | 261·0  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | 175·14 | 164·11 | —0·0629 |
| 4                            | HOOC (CHOH) <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .   | "                                | 52·32  | CH <sub>3</sub> OH                 | 279·2  | 258·18 | —0·0753 |
| 5                            | HOOC (CHOH) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> . . . . .   | "                                | 29·63  | CH <sub>3</sub> OH                 | 300·2  | 277·3  | —0·0762 |
|                              | COOH (CHOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .  | "                                | 158·93 | —                                  | —      | —      | —       |
|                              | HOOC (CHOH) <sub>2</sub> CONH·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH . . . . .  | "                                | 261·0  | —                                  | —      | —      | —       |
|                              | HOOC (CHOH) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> . . . . .   | "                                | 29·68  | —                                  | —      | —      | —       |
|                              | HOOC (CHOH) <sub>2</sub> CONH·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH . . . . .  | "                                | 261·0  | —                                  | —      | —      | —       |
|                              | HOOC (CHOH) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .   | "                                | 38·8   | —                                  | —      | —      | —       |

| №№ по порядку | Ф о р м у л ы   | Растворитель       | [M]    | Наблюденнос                        |        | Аллитивнос [M] | Кэффциент |
|---------------|---|--------------------|--------|------------------------------------|--------|----------------|-----------|
|               |   |                    |        | Растворитель                       | [M]    |                |           |
| 6             | COOH (CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .                                  | H <sub>2</sub> O   | 153·93 | Чистый                             | 177·4  | 147·33         | —0·1706   |
|               | COOCH <sub>3</sub> (CHOH) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> . . . . .                                   | —                  | 10·9   |                                    |        |                |           |
| 7             | CONH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CHOH) <sub>2</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . . .    | CH <sub>3</sub> OH | 600    | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | 865·5  | 714·1          | —0·1750   |
|               | HOOC·(CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .                                  | H <sub>2</sub> O   | 136·6  |                                    |        |                |           |
| 8             | COOH·(CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .                                  | "                  | 136·59 |                                    | 192·4  | 128·69         | —0·1895   |
|               | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CHOH) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .       | "                  | 14·6   |                                    |        |                |           |
| 9             | COOH·CHOH·CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·COOH . . . . .  | "                  | 74·45  | H <sub>2</sub> O                   | 158·93 | 126·4          | —0·2047   |
|               | Одно-же . . . . .   | "                  | "      |                                    |        |                |           |
| 10            | COOH (CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .                                  | "                  | 158·9  |                                    | 212·37 | 165·4          | —0·2212   |
|               | COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CHOH) <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .       | —                  | 29·01  |                                    |        |                |           |
| 11            | COOH (CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .                                  | H <sub>2</sub> O   | 156·9  |                                    | 199·31 | 151·0          | —0·2942   |
|               | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CHOH) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .       | —                  | 14·6   |                                    |        |                |           |
| 12            | COOH (CHONO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .  | CH <sub>3</sub> OH | 32·68  |                                    | 52·36  | 37·78          | —0·2781   |
|               | COOCH <sub>3</sub> (CHOH) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> . . . . .                                   | —                  | 10·5   |                                    |        |                |           |
| 13            | COOH (CHONO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .  | CH <sub>3</sub> OH | 32·83  |                                    | 115·3  | 79·93          | —0·3011   |
|               | COO i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (CHOH) <sub>2</sub> COO i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . . . . . | —                  | 52·05  |                                    |        |                |           |
| 14            | COOH (CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .                                  | H <sub>2</sub> O   | 136·69 |                                    | 207·1  | 124·99         | —0·3961   |
|               | COOCH <sub>3</sub> (CHOH) <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> . . . . .                                   | —                  | 10·9   |                                    |        |                |           |

|                             |   |                                    |        |                                  |        |        |          |
|-----------------------------|---|------------------------------------|--------|----------------------------------|--------|--------|----------|
| 15                          | COOH (CHONO) <sub>2</sub> COOH. . . . .   | CH <sub>3</sub> OH                 | 32·88  | CH <sub>3</sub> OH               | 80·45  | 42·48  | —0·3973  |
|                             | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CHON) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .       | —                                  | 14·6   | —                                | —      | —      | —        |
| 16                          | COOH (CHONO) <sub>2</sub> COOH. . . . .   | CH <sub>3</sub> OH                 | 32·88  | —                                | 100·34 | 56·89  | —0·4330  |
|                             | COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CHON) <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .       | —                                  | 29·01  | —                                | —      | —      | —        |
| 17                          | COOH (CHOOC.CH <sub>3</sub> ) COOH. . . . .   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   | —55·29 | Чистый                           | 31·59  | —31·23 | —0·9008  |
|                             | COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (CHON) <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .       | —                                  | 29·01  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 16·47  | —      | —        |
| 18                          | COOH (CHOOC.CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH. . . . .  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   | —55·29 | Чистый                           | 29·6   | —8·25  | —1·3400  |
|                             | COO i C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (CHON) <sub>2</sub> COO i C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . . . . . | —                                  | 52·09  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 27·5   | —      | —        |
| 19                          | COOH (CHOOC.CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH. . . . .  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   | —55·29 | Чистый                           | 12·97  | —      | —        |
|                             | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CHON) <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . . .       | —                                  | 14·6   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 2·1    | —46·29 | —20·5666 |
| <b>ЯБЛОЧНАЯ КИСЛОТА.</b>    |   |                                    |        |                                  |        |        |          |
| I. Угол меньше аддитивного. |   |                                    |        |                                  |        |        |          |
| 1                           | COOH.CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .COOH. . . . .                                 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | 136·08 | —                                | 114·0  | 119·94 | 0·0521   |
|                             | COOC <sub>11</sub> .CHON.CH <sub>2</sub> .COOC <sub>11</sub> . . . . .                                | —                                  | —11·14 | —                                | —      | —      | —        |
| 2                           | COOH.CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .COOH. . . . .                                 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | 105·07 | —                                | 105·07 | 110·85 | 0·0550   |
|                             | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CHON.CH <sub>2</sub> .COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .    | —                                  | —20·23 | —                                | —      | —      | —        |
| 3                           | COOH.CHO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .COOH. . . . .                                | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | 136·03 | H <sub>2</sub> O                 | 91·93  | 110·72 | 0·2043   |
|                             | COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .CHON.CH <sub>2</sub> .COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . . . . .    | —                                  | 20·36  | —                                | —      | —      | —        |
| 4                           | COOH.CHOCOC.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .COOH. . . . .                             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | —2·35  | —                                | 12·4   | —23·8  | 1·3225   |
|                             | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CHON.CH <sub>2</sub> .COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .    | —                                  | —20·23 | —                                | —      | —      | —        |

| №№ по порядку                       | Ф О Р М У Л Ы   | Растворитель   | [M]                      | Наблюденное  |         | Аддитивное [M] | Кэффициент |
|-------------------------------------|---|--|--------------------------|--------------|---------|----------------|------------|
|                                     |   |  |                          | Растворитель | [M]     |                |            |
| <b>II. Угол больше аддитивного.</b> |   |  |                          |              |         |                |            |
| 1                                   | COOH.CHOС <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .СН <sub>2</sub> СООН.<br>COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .СНОН.СН <sub>2</sub> СООС <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . | (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> СО<br>—                | 136.03<br>—25.28         | —            | +125.95 | 105.30         | —0.1599    |
| 2                                   | COOH.CHOСН <sub>3</sub> .СН <sub>2</sub> СООН.<br>COOCН <sub>3</sub> .СНОН.СН <sub>2</sub> СООСН <sub>3</sub> .   | H <sub>2</sub> O<br>(СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> СО | 48.84<br>85.84<br>—11.14 | —            | —96.8   | 69.70          | —0.1766    |
| 3                                   | COOH.CHOСН <sub>3</sub> .СН <sub>2</sub> СООН.<br>COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .СНОН.СН <sub>2</sub> СООН.  | H <sub>2</sub> O<br>(СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> СО | 48.84<br>35.84<br>—20.36 | —            | —102.9  | 60.61          | —0.4109    |
| 4                                   | COOH.CHOСН <sub>3</sub> .СН <sub>2</sub> СООН.<br>COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .СНОН.СН <sub>2</sub> СООС <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .               | H <sub>2</sub> O<br>(СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> СО | 85.84<br>—20.36          | —            | +107.4  | 60.48          | —0.4366    |
| 5                                   | COOH.CHOСН <sub>3</sub> .СН <sub>2</sub> СООН.<br>COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .СНОН.СН <sub>2</sub> СООС <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .               | (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> СО<br>—                | 85.84<br>25.28           | —            | —109.0  | 55.06          | —0.4902    |
| <b>МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА.</b>            |   |  |                          |              |         |                |            |
| <b>I. Угол меньше аддитивного.</b>  |   |  |                          |              |         |                |            |
| 1                                   | p-СН <sub>3</sub> С <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> СООН.<br>СН <sub>3</sub> СНОН.СОНН <sub>2</sub> СН <sub>3</sub> .         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН<br>—                  | 88.90<br>12.0            | —            | 73.0    | 97.90          | 0.3491     |
| 2                                   | 4—NO <sub>2</sub> —1—Нафтоксиметилуксусная к-та.<br>Амид 1—Нафтоксиметилуксусной кислоты.   | —<br>—   | 121.78<br>98.9           | —            | 122.24  | 217.63         | 0.7808     |

|                                     |   |                                    |        |                                    |        |        |         |
|-------------------------------------|---|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|--------|---------|
| 3                                   | $\alpha$ -1-NO <sub>2</sub> -2-Нафтоксиметилуксусная к-та . . . . .   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   | 321·3  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | -121·3 | 330·8  | 1·7271  |
|                                     | NO <sub>2</sub> ·C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O·CH <sub>2</sub> ·COOH . . . . .                             | —                                  | —      | —                                  | —      | —      | —       |
|                                     | CH <sub>3</sub> ·CHON·CONH <sub>2</sub> . . . . .   | —                                  | 12·0   | —                                  | —      | —      | —       |
| <b>II. Угол больше аддитивного.</b> |   |                                    |        |                                    |        |        |         |
| 1                                   | P—CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> —COOH . . . . .              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   | 88·90  | —                                  | 123·26 | 99·27  | -0·1946 |
|                                     | CH <sub>3</sub> ·CHON·COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .  | —                                  | 13·37  | —                                  | —      | —      | —       |
| 2                                   | CH <sub>3</sub> ·CHON·COOH . . . . .  | —                                  | -73·93 | Чистый                             | 114·7  | 71·43  | -0·3772 |
|                                     | Метилвый эстер молочной кислоты . . . . .   | —                                  | -8·5   | —                                  | —      | —      | —       |
| 3                                   | CH <sub>3</sub> ·C·CO <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·COOH . . . . .   | —                                  | -67·21 | —                                  | +120·0 | 60·1   | -0·4991 |
|                                     | CH <sub>3</sub> ·CHON·COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .  | —                                  | +10·3  | —                                  | —      | —      | —       |
| <b>ДИФЕНИЛ—ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА.</b>    |   |                                    |        |                                    |        |        |         |
| <b>I. Угол больше аддитивного.</b>  |   |                                    |        |                                    |        |        |         |
| 1                                   | COOH (CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . . | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | 990·56 | —                                  | 920·7  | 909·22 | -0·0123 |
|                                     | Опо-же . . . . .  | —                                  | —      | —                                  | —      | —      | —       |

