

541.6
Б 40

И. Т. Кошкин

**ОПЫТЪ
ИСТОРИИ РАЗВИТІЯ
СТЕРЕОХИМИЧЕСКИХЪ ПРЕДСТАВЛЕНІЙ.**

И. М. Безръдка.

Издано подъ редакціей и съ предисловіемъ
Н. Д. ЗЕЛИНСКАГО.

доктора химіи и прив.-доцента Императорскаго Новороссійскаго Университета.



О Д Е С С А.

Тип. Шт. Войскъ Одесскаго военнаго Округа, Тираспольская № 14.

1892.

5

+

2

Пров. 1965

541.6
Б 40 ↓

ОПЫТЪ ИСТОРИИ РАЗВИТІЯ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИХЪ ПРЕДСТАВЛЕНІЙ.

Ш. М. Безръдка.

Издано подь редакціей и съ предисловіемъ

Н. Д. ЗЕЛИНСКАГО.

Прив.-доцента Императорскаго Новороссійскаго Университета.

Установа адукацыі
"Вицебскі дзяржаўны ўніверсітэт
імя П. М. Магарава"
БІБЛІЯТЭКА



О Д Е С С А.

Тип. Шт. Войскъ Одесскаго военнаго Округа, Тираспольская № 14.

1892.

ПРОВЕРЕНО
1956 г.



инс 257
524061

894
0

544.12 (091)

24.213.1 + 247

.540

Печатано по распоряженію Правленія Императорскаго Новороссійскаго Университета.
Ректоръ *И. С. Некрасовъ*.

О Г Л А В Л Е Н И Е.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

Главы:	Стран.
I. Введение	1
II. История парамолочной кислоты.	6
III. Оптическая дѣятельность — какъ слѣдствие особаго строения молекулы	14
IV. Понятіе объ асимметрическомъ атомѣ углерода	16
V. Соединенія предѣльныя съ двумя асимметрическими углеродами и непредѣльныя съ двойной и тройной связью.	22
VI. Понятіе объ атомности и единицахъ сродства въ смыслѣ стереохимическихъ представленій	29
VII. Оптически дѣятельныя соединенія — асимметричны	45
VIII. Стереизомерныя соединенія искусственно полученныя и оптически недѣятельныя	69
IX. Положеніе вопроса о непредѣльныхъ соединеніяхъ до работы Вислиценуса. Гипотеза Байера	97

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

Главы:	
I. Основныя положенія теоріи Вислиценуса	105
II. Экспериментальныя данныя:	117
Двухлористые толаны (стр. 117). Двубромистые толаны (122). Орто- и парадинитростильбены (124). α -хлорпропилены (125). α -бромпропилены (127). Бромпсевдобутилены (131). Дибромюры кротонилена (135). Двуйодистые ацетилены (137). Малениновая и фумаровая кислоты, ихъ изомерія и превращенія (138). Пиролимонныя кислоты и ихъ производныя (158). Изомерія кротоновыхъ кислотъ, ихъ превращенія и производныя:	163
Изо- α - β -дибромомасляная кислота (167). Дихлорюръ кротоновой кислоты и его дериваты (170). Дихлорюръ изокротоновой кислоты и его дериваты (174). Превращеніе изокротоновой кислоты, получаемой изъ кротоновой, въ кротоновую же (176). Превращеніе хлоро- и -бромо- производныхъ кротоновыхъ кислотъ въ ихъ геометрическіе изо-	

меры (178). Стереозомерныя хлороксимасляныя, β -метилглицидныя кислоты и ихъ производныя	180
Тиглиновая и ангеликовая кислоты	185
Стереизомерныя хлороксивалериановыя и α - β -диметилглицидныя кислоты	189
Бромометакрилевая и изобромометакрилевая кислоты	192
Гидросорбиновая и изогидросорбиновая кислоты	195
Кислоты: гипогеевая, олеиновая и эруковая; гаидиновая, элаидиновая и брасидиновая	196
Коричныя кислоты и ихъ производныя	197
Кумаринъ, кумариновая кислота и кумаровая	200
III. Гексагидротерефталевыя и гексагидрофталевыя кислоты	207
Гексагидроизофталевыя или гексаметиленметадикарбоновыя кислоты	211
Тетраметилендикарбоновыя и триметилендикарбоновыя кислоты	213
Случаи взаимныхъ переходовъ изомерныхъ соединений, недостаточно объясняемые стереохимической гипотезой.	216
IV. Приложение стереохимической гипотезы къ изслѣдованію сахаристыхъ веществъ	226
V Понятіе о «произведеніи асимметріи» — Гипотеза Гюи.	236

Литературный указатель работъ, имѣвшихъ значеніе для развитія стереохиміи не содержащихъ азота углеродистыхъ соединений.	246
--	-----

ВАЖНѢЙШІЯ ОПЕЧАТКИ.

<i>Стран.</i>	<i>Строка.</i>	<i>Напечатано.</i>	<i>Слѣдуетъ.</i>
28		въ чертежѣ 28 не достаетъ линіи, соединяющей С съ четвертой вершиной верхняго тетраэдра.	
61	17 сверху	(стр. 41)	(стр. 24)
96	10 снизу	казаль	показаль.

Нѣсколько замѣчаній о химической природѣ органическихъ соединений и асимметрическомъ углеродѣ.

ВМѢСТО ПРЕДИСЛОВІЯ.

Углеродистыя соединения или, какъ ихъ иначе называютъ, соединения органическія представляютъ большой интересъ для изслѣдователя не только потому, что соединения углерода встрѣчаются въ видѣ продуктовъ метаморфоза растительной и животной жизни, но еще и потому, что углеродъ самъ по себѣ, какъ элементъ, обнаруживаетъ такія свойства и особенности, которыя не встрѣчаются среди всѣхъ остальныхъ элементовъ, изъ коихъ создана наша планета. Главная особенность углерода состоитъ въ способности и тенденціи этого вещества удерживать тотъ запасъ энергіи, который находится въ скрытомъ, потенциальномъ состояніи вообще въ каждомъ элементѣ. Въ связи съ этой особенностью углерода, а также четырехатомностью его, находится, несомнѣнно, и способность углерода, вступая въ комбинаціи съ другими элементами, давать сложныя съ *опредѣленно* выраженнымъ динамическимъ состояніемъ молекулы, построенныя по асимметрическому типу—молекулы, въ которыхъ химическимъ притяженіемъ углерода удерживается четыре атома или группы, отличающихся между собою какъ массой такъ и свойствами.

Въ то время какъ всѣ остальные элементы, кромѣ углерода, вступая въ соединения другъ съ другомъ, выдѣляютъ весь или почти весь запасъ своей энергіи, производя весьма стойкія парныя, тройныя и т. п. системы химическаго равновѣсія, углеродъ такихъ стойкихъ системъ образовать не можетъ и это главнымъ образомъ оттого, что образуя какъ простыя, такъ и болѣе

сложныя химическія системы, углеродъ мало выдѣляетъ при этомъ тепла: сильно выраженное динамическое состояніе углерода (въ видѣ движенія свойственнаго его атомамъ) мало измѣняется въ сторону уменьшенія его живой силы при всевозможныхъ комбинаціяхъ углеродныхъ атомовъ какъ между собою, такъ и съ другими атомами. Поэтому углеродистыя соединенія, какъ образовавшіяся съ малой потерей живой силы, присущей ихъ атомамъ, обладаютъ наиболѣе высокимъ динамизмомъ; это то послѣднее свойство и обуславливаетъ всѣ ихъ характерныя особенности: способность уплотненія, способность прямого присоединенія съ образованіемъ болѣе сложныхъ углеродистыхъ системъ, а также способность къ двойному обмѣну и замѣщенію.

Сильно выраженное динамическое состояніе углеродистыхъ соединеній опредѣляетъ ихъ мѣсто и значеніе въ природѣ: поддержаніе жизни растительныхъ и животныхъ организмовъ было-бы невозможно, если-бы органическія соединенія представляли химическія системы атомовъ со слабо выраженнымъ динамическимъ состояніемъ.

Высокое динамическое состояніе углерода и малый расходъ его энергіи при вступленіи въ соединенія съ другими элементами можно пояснить слѣдующимъ простымъ примѣромъ: мы можемъ себѣ представить на основаніи динамическаго закона Ньютона — «дѣйствіе, оказываемое тѣлами другъ на друга, всегда одинаково и направлено въ противныя стороны», что два соединяющихся между собой элемента участвуютъ поровну въ расходованіи своей живой силы, переходящей въ теплоту. Сравнимъ теплоты образованія окисловъ и водородистыхъ соединеній двухъ родственныхъ (углеродъ и кремній) между собою элементовъ: углекислаго газа и метана съ одной стороны — кремневаго ангидрида и водородистаго кремнія съ другой.

При соединеніи съ кислородомъ въ угольную кислоту на каждый атомъ углерода (12 гр.) выдѣляется 103,000 для твердаго или 96,960 ед. тепла для газообразнаго ея состоянія; на самомъ дѣлѣ количество выдѣляемаго при этомъ тепла гораздо больше, такъ какъ въ расчетъ не принята еще теплота дезагрегации углерода. Изъ этихъ 103,000 ед. тепла только половина является слѣдствіемъ пониженія динамическаго состоянія углерода, а др. 51,500 ед. — слѣдствіе пониженія энергіи кислорода, выдѣлившейся отъ соединенія углерода съ кислородомъ.

III

Такимъ образомъ въ угольной кислотѣ и углеродѣ, и кислородѣ являются мало энергичными, болѣе индифферентными. 51,000 ед. тепла не выражаютъ однако *всего* запаса живой силы углерода, такъ какъ и въ угольной кислотѣ (изъ теплоты образованія которой выводится это число) углеродъ является еще довольно дѣятельнымъ — напряженнымъ. Это состояніе оставшейся еще напряженности углерода и кислорода въ углекисломъ газѣ и обусловливаетъ тѣ процессы синтеза — возстановленія и уплотненія органическаго вещества — которые подъ вліяніемъ солнечныхъ лучей такъ легко происходятъ въ растительныхъ организмахъ.

Гораздо меньшая степень напряженности свойственна кремнію въ кремневомъ ангидридѣ (SiO_2), образованіе котораго сопровождается выдѣленіемъ 219,000 единицъ тепла. Конечно, такое значительное выдѣленіе тепла зависитъ еще и отъ сильно выраженной способности кремневаго ангидрида къ уплотненію, частица котораго болѣе сложна — $n(\text{SiO}_2)$; вычитая изъ 219,000 103,000, получимъ 116,000 ед. тепла, выражающихъ разницу въ теплотахъ образованія угольной кислоты и кремневаго ангидрида для твердаго ихъ агрегатнаго состоянія. Такая значительная разница не можетъ быть отнесена исключительно на счетъ уплотненія кремневаго ангидрида и, очевидно, представляетъ еще и результатъ стремленія элементарнаго кремнія понизить свое динамическое состояніе до минимума. Эта особенность кремнія также ярко выступаетъ изъ сравненія теплотъ образованія SiH_4 и CH_4 ; первый, образуясь изъ элементовъ, выдѣляетъ 32,900 ед. тепла, второй — 18,500 ед. тепла.

Такое сравнительно незначительное выдѣленіе тепла при образованіи метана обусловливаетъ высокое динамическое состояніе этого углеводорода и напряженность въ немъ, какъ углерода, такъ и водорода громадна. Чуть ли не большая часть всей энергіи, присущей углероду и водороду, сохранилась въ метанѣ *),

*) Сравнивая теплоту горѣнія метана (213,000 м. к.) съ теплотой горѣнія составляющихъ его элементовъ (233,530 м. к.), и съ теплотой образованія его, видно, что углеродъ и водородъ сохраняютъ въ частицѣ метана каждый въ отдѣльности такое количество химической энергіи, которое можетъ быть выражено около 107,000 ед. тепла. На повышенный динамическій характеръ метана особенно указываетъ Н. Н. Бекетовъ: «основныя начала термохиміи», стр. 25. Москва, 1890.

почему вещество это и обладает способностью расходовать свою энергію на соединенія и разложенія съ другими частицами, производя болѣе сложныя атомныя комбинаціи все съ меньшимъ и меньшимъ запасомъ первоначальной энергіи.

Такимъ образомъ углеродъ представляется намъ единственнымъ элементомъ, которому присуща особенная тенденція не выдѣлять или скупо расходовать разъ сообщенную ему энергію. Эта особенность и отличаетъ углеродъ отъ ближайшаго его аналога — кремнія и отъ остальныхъ элементовъ, а потому представитъ себѣ «органическую» матерію, углеродъ которой былъ бы замѣненъ кремніемъ нѣтъ возможности; въ силу стремленія къ покою кремній не можетъ входить преобладающимъ элементомъ въ составъ необходимыхъ для жизни веществъ динамической характеръ которыхъ долженъ быть очень высокъ.

Итакъ, углеродъ — есть основной матеріальный элементъ жизни; вступая въ соединенія съ водородомъ и кислородомъ, уголь является носителемъ громаднаго запаса энергіи; запасъ этотъ въ силу эндотермическихъ процессовъ можетъ еще повыситься, когда, напримѣръ, въ составъ углеродистыхъ соединеній входитъ еще и азотъ. Эти четыре элемента идутъ по преимуществу на построеніе тѣхъ энергичныхъ и мало стойкихъ органическихъ веществъ, которыя извѣстны намъ подъ именемъ бѣлковыхъ тѣлъ.

Существенно важная роль углеродистыхъ соединеній (углеводы и бѣлки) въ дѣлѣ отправленія жизненныхъ процессовъ очевидна, а потому понятенъ тотъ интересъ, съ которымъ химики принялись за изученіе соединеній углерода.

Каждая попытка въ дѣлѣ искусственнаго добыванія изъ элементовъ того или иного вещества, вырабатываемаго растительной или животной жизнью, встрѣчалась съ энтузіазмомъ, вызывая надежды ближе познать причины мірозданія. Если современное состояніе науки еще далеко отъ этого, то во всякомъ случаѣ мы стоимъ на пути вѣрномъ и твердомъ, такъ какъ господствующая теорія привела уже и приведетъ далѣе къ результатамъ, о которыхъ нѣсколько десятилѣтій тому назадъ и думать не дерзали. Кто даже еще десять лѣтъ тому назадъ ожидалъ возможности искусственно добыть сахаристыя вещества, а между тѣмъ конецъ восьмидесятихъ годовъ озна-

меновался синтезомъ сахара, благодаря превосходнымъ изслѣдованіямъ Эмиля Фишера.

Въ дѣлѣ синтеза органическихъ соединеній громадную услугу оказала теорія химическаго строенія — столь блистательно созданная и развитая Куперомъ, Кекуле и покойнымъ русскимъ химикомъ Бутлеровымъ.

Но и это столь плодотворное структурное ученіе давно уже встрѣчалось съ единичными фактами, необъяснимыми съ точки зрѣнія этого ученія; на факты эти мало обращали вниманія, даже игнорировали ихъ въ виду неприложимости къ нимъ структурнаго ученія. Еще въ 1848—50 году (за 10 лѣтъ до появленія теоріи строенія) на зорѣ своей научной дѣятельности гениальный французскій химикъ и біологъ Пастеръ сдѣлалъ открытіе, которому суждено было чрезъ 30 лѣтъ значительно расширить и измѣнить теорію химическаго строенія, въ то время еще не зарождавшуюся.

Занимаясь изслѣдованіемъ двойныхъ солей виноградной кислоты, Пастеръ обратилъ вниманіе на кристаллографическія отношенія этихъ солей и, хотя не былъ спеціалистомъ кристаллографомъ, тѣмъ не менѣе подмѣтилъ тѣ отличія у кристалловъ этихъ солей, которые не могли быть замѣчены раньше такимъ извѣстнымъ кристаллографомъ и химикомъ, какимъ былъ Мичерлихъ. Тамъ, гдѣ Мичерлихъ видѣлъ полнѣйшее однообразіе и тождество кристаллическихъ формъ — гений Пастера замѣтилъ существенную разницу, кроющуюся въ присутствіи гемидрическихъ площадокъ, направленныхъ въ различныя стороны при одинаковой установкѣ кристалла и обусловливающихъ энантиоморфизмъ этихъ кристалловъ.

Отдѣляя эти кристаллы, Пастеръ замѣтилъ, что водные растворы ихъ оптически дѣятельны и одни кристаллы настолько вращаютъ плоскость поляризаціи вправо, насколько другіе влѣво. Такимъ образомъ недѣятельную виноградную кислоту Пастеру удалось раздѣлить на двѣ изомерныя ей и оптически дѣятельныя формы. Оптическая дѣятельность этихъ кислотъ поставлена была какъ слѣдствіе асимметричности молекулы, выразившееся также и въ асимметричности кристаллосложенія оптически дѣятельныхъ виноградныхъ кислотъ.

Итакъ, начало идеи объ асимметричности нѣкоторыхъ химическихъ соединеній была положено Пастеромъ еще за много лѣтъ

до появленія структурнаго ученія, которому суждено было считаться съ оптическими изомерами Пастера, но объяснить ихъ не было возможности.

Теорія строенія быстро развивалась, оптическія изомеры были почти забыты и только чрезъ 30 лѣтъ — въ 1877 году появились почти одновременно брошюра Вант'Гоффа, и статья Ле-Беля въ которой они, опираясь главнымъ образомъ на старыя уже работы Пастера, создали теорію *асимметрическаго* углерода, *асимметрической* молекулы. Пространственное расположеніе атомовъ въ химической молекулѣ легло въ основу этой теоріи и, дѣйствительно, тѣ немногіе еще тогда случаи изомеріи, не объяснимые съ точки зрѣнія теоріи строенія, нашли себѣ блистательное объясненіе въ теоріи пространственнаго расположенія атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ. Отсюда и слово *стереоизомерія*, *стереохимія*, какъ отдѣлъ общей химіи, принимающій для уясненія причинъ изомеріи пространственныя представленія. Разъясненіе же причинъ изомеріи и составляетъ главный теоретическій интересъ при изслѣдованіи органическихъ соединеній.

Органической химіи суждено будетъ въ ближайшемъ будущемъ выдѣлить особую, самостоятельную и весьма интересную группу соединеній «асимметрическаго углерода». Углеродистыя соединенія, построенныя по асимметрическому плану, обнаруживаютъ такія особенности въ изомеріи и ихъ взаимныхъ отношеніяхъ, которыя не встрѣчаются среди остальной массы органическихъ веществъ. Такое своеобразное отношеніе асимметрическихъ частицъ требуетъ и особаго метода изслѣдованія ихъ — заключающагося въ примѣненіи къ конечнымъ продуктамъ химическаго синтеза «реакціи микроорганизмовъ». Маленькая организованная монада, оказывается, обладаетъ способностью, вступая во взаимодействіе съ *асимметрическимъ двойникомъ* (т. е. тѣломъ обладающимъ оптической симметріей), не реагирующимъ на поляризованный лучъ, дѣлать этотъ двойникъ на двѣ равныя, способныя къ самостоятельному существованію половины, изъ которыхъ одна ассимилируется микроорганизмомъ, другая же остается интактной. Это замѣчательное отношеніе асимметрическихъ двойниковъ углеродистыхъ соединеній обуславливается тѣми особыми асимметрическими силами, которыя находятся въ распоряженіи природы и которыми не располагаетъ ученый въ своей лабораторіи.

Все мірозданіе, по Пастеру, продуктъ «космической диссимметріи»: солнечная система съ ея движеніемъ можетъ быть уподоблена химической частицѣ (со всѣмъ запасомъ ея живой силы), построенной по асимметрическому плану; такъ называемые амперовы токи земли, солнечный лучъ въ моментъ своего дѣйствія на зеленую поверхность листа суть также проявленія силъ асимметрическихъ. Совмѣстное вліяніе силъ асимметрическихъ, такъ широко распространенныхъ въ природѣ, является главнымъ и существеннымъ дѣятелемъ въ созиданіи тѣхъ сложныхъ органическихъ веществъ, которыя столь необходимы для существованія каждой *организованной* матеріи; являясь продуктомъ асимметрическихъ силъ природы, эти органическія вещества должны быть и построены по асимметрическому плану и этимъ объясняется преобладаніе асимметрическихъ соединеній въ составѣ организмовъ. «Когда солнечный лучъ», говоритъ Пастеръ *), «падаетъ на зеленый листъ растенія и углеродъ угольной кислоты, водородъ воды, азотъ амміака и кислородъ той же воды образуютъ химическія соединенія, обуславливающія ростъ растенія, то образуются вещества диссимметрическія».

Дѣйствіе асимметрическихъ силъ природы сказывается, по Пастеру, и въ формѣ тѣла низшихъ (среди которыхъ многія построены по асимметрическому плану) и высшихъ организмовъ; такъ, тѣло человѣка построено изъ двухъ равныхъ асимметрическихъ несомвѣстимыхъ между собою половинокъ, комбинаціей которыхъ и обуславливается тотъ идеальный типъ симметріи высшихъ животныхъ, который можно было бы сравнить съ асимметрическимъ двойникомъ какого-нибудь химическаго индивидуума (виноградная к., оптически недѣятельные — молочная к., маннитъ, глюкоза и т. д.).

Не только углеводы, но и бѣлки, являющіеся главнымъ источникомъ питанія для всѣхъ организмовъ, построены по асимметрическому плану и въ этомъ насъ убѣждаетъ оптическая дѣятельность этихъ соединеній. Оптическая дѣятельность, не находящаяся въ зависимости отъ кристаллической формы, наблюдается только у углеродистыхъ соединеній и представляетъ свойство вполне конституціоннаго характера; поэтому вращеніе плоско-

*) La dissymétrie moléculaire. La Revue Scientifique 1884. 2.

сти поляризаціи есть чувствительнѣйшая реакція на асимметричность молекулы, если она не представляет асимметрическаго двойника, — въ послѣднемъ случаѣ необходимо прибѣгать къ «реакціи микробовъ» какъ низшихъ организмовъ, обладающихъ, вѣроятно, также и асимметрическимъ планомъ строенія и асимметрическими силами.

Между реакціей какого-нибудь микроба на асимметрическую молекулу и реакціей на ту же молекулу поляризованнаго луча существуетъ аналогія, хотя и отдаленная: поляризованный лучъ есть упрощенный свѣтовой лучъ, колебанія котораго сведены къ одной плоскости; микробъ представляетъ упрощенный въ своей организаціи и жизненныхъ проявленіяхъ индивидуумъ, максимальная жизненная энергія котораго совершается, быть можетъ, только въ извѣстномъ опредѣленномъ направленіи.

То предпочтеніе, которое микроорганизмъ отдаетъ, питаясь правой или лѣвой половиной асимметрическаго двойника, совершенно еще не объяснено; связь же между морфологическими и физиологическими признаками микроорганизма и его дѣйствіемъ на оптически дѣятельное соединеніе или на оптически недѣятельный асимметрическій двойникъ несомнѣнно существуетъ. Химическая молекула и организованная монада, очевидно, могутъ вступать во взаимодѣйствіе другъ съ другомъ, при чемъ результатъ такого взаимодѣйствія зависитъ какъ отъ химической природы вещества, такъ и отъ природы самого микроорганизма.

Въ высшей степени интересныя и замѣчательныя по экспериментальному выполненію работы Виноградскаго *) знакомятъ насъ съ двумя видами нитрофицирующихъ монадъ, растущихъ и развивающихся на *неорганическихъ* средахъ и обладающихъ способностью ассимилировать углеродъ угольной кислоты, одна изъ которыхъ окисляетъ амміакъ только до азотистой к., функція же другой состоитъ въ дальнѣйшемъ окисленіи азотистой к. до азотной. Такимъ образомъ превращеніе амміака въ азотную кислоту совершается путемъ двухъ послѣдовательныхъ и строго разграниченныхъ между собою стадій. Нитромонады Виноградскаго являются какъ бы «переносителями»

*) Recherches sur les organismes de la nitrification. Annales de l'institut Pasteur. 1891. 575.

кислорода воздуха и угольной кислоты и въ этомъ отношеніи напоминаютъ обыкновенные неорганическіе «переносители» кислорода, изъ которыхъ многія дѣйствуютъ только своимъ контактомъ. Нитромонады эти представляютъ весьма наглядный и поучительный примѣръ вполне опредѣленнаго взаимодействія между молекулярными силами неорганизованнаго вещества (аміака, азотистой и азотной кислотъ) и тѣми же силами организованной матеріи. Если подѣ влияніемъ асимметрическихъ силъ свѣтового луча и хлорофила создаются химическія соединенія, идущія на питаніе и ростъ растенія, то эти же асимметрическія силы должны быть присущи и низшимъ организмамъ. Исслѣдованія Виноградскаго показали, что нитромонады его обладаютъ способностью подобно зеленымъ частямъ растенія, но безъ помощи солнечныхъ лучей, разлагать угольную кислоту и ассимилировать ея углеродъ, затрачивая такимъ образомъ громадный запасъ своей жизненной энергіи. На этомъ примѣрѣ видно отсутствіе *существенной* разницы между неорганизованной (хлорофилъ) и организованной матеріей (протоплазма клѣтки). Только что указанныя работы Виноградскаго и *реакція микробовъ* на асимметрическія молекулы напоминаютъ намъ, что методъ — химико-біологическій — заслуживаетъ особаго вниманія, ибо соотношеніе между жизнедѣятельностью микроорганизмовъ и химической эволюціей нѣкоторыхъ соединеній откроетъ новые, невѣдомые еще законы, связующіе живую клѣтку съ безжизненной, но полной внутренняго движенія молекулой вещества.

И такъ, чисто химическій методъ изслѣдованій не долженъ оставаться чуждымъ методу біологическому.

Процессы гніенія и броженія состоятъ, какъ извѣстно, въ разложеніи подѣ влияніемъ низшихъ организмовъ сложнаго органическаго вещества на болѣе простыя составныя части: (CO_2 , H_2O , NH_3 , H_2S , CH_4 , H_2). Углекислота, вода, амміакъ, сѣродородъ, болотный газъ и водородъ представляютъ соединенія экзотермическія, образовавшіяся съ довольно значительнымъ выдѣленіемъ тепла. Разрушающая дѣятельность микроорганизмовъ такимъ образомъ связана съ образованіемъ болѣе простыхъ и болѣе стойкихъ, *меньше напряженныхъ* химическихъ системъ; а такъ какъ образованіе этихъ болѣе простыхъ соединеній совершается въ присутствіи микроорганизмовъ, во время реакцій которыхъ на сложныя органическія вещества находятся и всѣ условія для

питанія и размноженія этихъ организмовъ, то связь между экзотермическимъ процессомъ распада органической матеріи и жизнедѣятельностью микроорганизмовъ является несомнѣнной: химическая энергія, выдѣлившаяся въ видѣ тепла, составляетъ, быть можетъ, одно изъ главныхъ условій существованія тѣхъ микробовъ, главная функція которыхъ состоитъ въ разрушеніи матеріи.

Работы Виноградскаго тѣмъ болѣе интересны для химика, что знакомятъ насъ съ микробами, функція которыхъ создающая, *синтезирующая* по преимуществу. Живя на *неорганической* средѣ *нитромонады* Виноградскаго усваиваютъ углеродъ угольной кислоты и окисляютъ аміакъ, какъ было уже упомянуто, до азотистой и азотной кислотъ. Такимъ образомъ, продуктами жизнедѣятельности нитромонадъ являются два окисла азота: N_2O_3 (азотистая к.) и N_2O_5 (азотная к.), образующіеся, какъ извѣстно, съ громаднымъ поглощеніемъ тепла.

Сильно выраженный эндотермическій характеръ окисловъ азота указываетъ на повышенное динамическое состояніе элементовъ въ этихъ соединеніяхъ. Подъ вліяніемъ нитромонадъ образуются, слѣдовательно, вещества, химическая энергія которыхъ значительно увеличена. Въ этомъ случаѣ наблюдаемъ явленіе вполне противоположное разсмотрѣнному раньше, явленіе, когда жизнедѣятельность микроорганизма тѣсно связана съ образованіемъ веществъ, поглощающихъ громадный запасъ энергіи; въ передачѣ этой энергіи несомнѣнно участвуетъ микроорганизмъ, который долженъ обладать большимъ запасомъ живой силы (жизненной силы), ибо для того, чтобы разложить углекислоту, такъ и для того чтобы синтезировать окислы азота, необходимо затратить громадную работу. При образованіи азотистой кислоты *поглощается* 22,200 ед. тепла: $(N_2, O_3) = - 22,200$, при образованіи же углекислоты *выдѣляется* 96,960 ед. тепла $(C, O_2) = + 96,960$. Такимъ образомъ, для разложенія угольной кислоты съ одной стороны и синтеза азотистой кислоты съ другой—необходимо затратить громадно количество энергіи, которая и передается *нитромонадами*, такъ какъ онѣ являются единственными *возбудителями* реакцій, идущихъ въ опредѣленномъ только что указанномъ направленіи.

Соотношеніе между жизнедѣятельностью микроорганизмовъ и динамическихъ характеромъ образующихся при этомъ хими

ческихъ соединеній представляетъ, по нашему мнѣнiю, весьма интересный вопросъ и въ то же время показываетъ, что существуютъ микробы (большинство извѣстныхъ) *энергiю-воспринимающiе* и микробы *энергiю-передающiе*; къ числу полѣднихъ принадлежитъ та *нитромонада* (нитрифицирующiй микробъ или ферментъ, выдѣленный въ чистой культурѣ) Виноградскаго, которая окисляетъ аммиакъ до азотистой кислоты. Что же касается дальнѣйшаго окисленiя азотистой кислоты въ азотную, то этимъ процессомъ завѣдуетъ другой уже микроорганизмъ (нитрофицирующiй микробъ). Тотъ сложный и интересный вопросъ, дѣйствительно ли для послѣдовательнаго окисленiя аммиака въ азотную кислоту необходимо участiе *двухъ* отдѣльныхъ микроорганизмовъ, рѣшается Виноградскимъ на основанiи его же опытовъ въ утвердительномъ смыслѣ; и можетъ быть только подтвержденъ, какъ кажется, тѣми соотношенiями, которыя существуютъ между нитрофицирующимъ микробомъ и продуктомъ его жизнедѣятельности — азотной кислотой (N_2O_5). Динамическiй характеръ азотнаго ангидрида: (N_2O_5) = — 1,200 сильно понизился сравнительно съ динамическимъ состоянiемъ азотистаго ангидрида: (N_2O_3) = — 22,200. При окисленiи азотистой кислоты въ азотную должно, слѣдовательно, выдѣлиться 21,000 ед. тепла, которыя и выражаютъ разницу въ степени энергiи болѣе динамической азотистой кислоты и менѣе динамической кислоты азотной. Такимъ образомъ, при переходѣ азотистой кислоты въ азотную *выдѣляется* значительный запасъ энергiи, который и утилизируется для надобностей жизни микробомъ *нитрофицирующимъ*; послѣднiй, какъ можно думать, принадлежитъ къ числу микробовъ *энергiю-воспринимающихъ*, а поэтому не въ состоянiи участвовать въ образованiи такихъ соединенiй, которыя происходятъ съ поглощенiемъ тепла.

Этимъ, какъ мнѣ кажется, объясняется, почему нитрофицирующiй микробъ можетъ окислять только азотистую кислоту въ азотную и совершенно лишенъ возможности дѣйствовать на аммиакъ, а нитрифицирующiй, не обладая способностью окислять азотистой кислоты, окисляетъ только аммиакъ до этой послѣдней.

Такимъ образомъ переходъ подъ влиянiемъ *нитромонады* отъ аммиака къ азотной кислотѣ состоитъ изъ двухъ строго разграниченныхъ между собою фазъ, изъ которыхъ одна протекаетъ съ *поглощенiемъ* — другая же съ *выдѣленiемъ* энергiи. Противоположный термохимическiй характеръ азотной и азоти-

стой кислотъ (N_2O_5 по отношенію къ N_2O_3 есть соединеніе сильно экзотермическое), объясняетъ, почему необходимо совмѣстное дѣйствіе *двухъ* отдѣльныхъ микробовъ для послѣдовательнаго окисленія амміака въ азотную кислоту.

Вообще химическія реакціи, вызываемыя дѣятельностью микроорганизмовъ, представляютъ большой научный интересъ, а на работѣ Виноградскаго мы остановились потому, что здѣсь, благодаря опредѣленно выраженному и не сложному направленію реакціи, ясно видно соотношеніе между физиологическимъ характеромъ микроба и химическимъ характеромъ продуктовъ его жизнедѣятельности.

Взаимодѣйствіе между *микрокосмомъ* химическимъ (молекула) и *микрокосмомъ* организованнымъ (монада) сказалось еще раньше на открытіи цѣлаго ряда въ высшей степени интересныхъ оптически дѣятельныхъ соединеній, отъ изслѣдованія которыхъ можно ожидать уясненія многихъ вопросовъ не только химической статики, но и динамики.

Въ самомъ дѣлѣ, чѣмъ, на примѣръ, обусловливается, что тотъ или иной микроорганизмъ направляетъ свою разрушающую дѣятельность всегда на одну и ту-же строго опредѣленную половину асимметрическаго двойника. Нѣтъ сомнѣній, что существуютъ строгія соотношенія между динамическимъ состояніемъ молекулы, реагирующей на поляризованный лучъ, и опредѣленнымъ характеромъ микроорганизма, реагирующаго на оптически дѣятельный химическій индивидуумъ.

И такъ, низшіе организмы обладаютъ способностью реагировать на оптически дѣятельныя соединенія; высшія же растенія и отчасти животныя — синтезируютъ по преимуществу оптически дѣятельныя вещества, идущія какъ на построеніе тѣла организмовъ, такъ и составляющія продукты его питанія и выдѣленія.

Клѣтчатка, крахмалъ, сахаристыя вещества, винная, яблочная, молочная кислоты, аспарагинъ, алкалоиды, терпены, бѣлковыя тѣла—воѣ эти соединенія оптически дѣятельны и представляютъ результатъ синтезирующей дѣятельности асимметрическихъ силъ природы, скопляющей въ этихъ веществахъ громадный запасъ химической энергіи и этимъ обусловливающей какъ бы противовѣсъ общему стремленію матеріи разсѣять энергію и перейти изъ болѣе подвижнаго состоянія равновѣсія въ болѣе покойное. Особенно важна и интересна роль азота, входя-

шаго въ составъ бѣлковъ и служащаго, благодаря эндотермическому характеру его соединений, весьма важнымъ факторомъ въ дѣлѣ регулированія на поверхности земли прихода и расхода химической энергіи.

Всѣ углеводы *правовертающаюся*, (левулёза, какъ показали изслѣдованія Фишера, принадлежитъ также къ правому маннитному ряду), а бѣлковыя тѣла *левовертающаюся*, т. е. опредѣленный характеръ тѣлъ природы тѣсно связанъ съ опредѣленнымъ отношеніемъ ихъ къ поляризованному лучу. Понятіе объ асимметрическомъ углеродѣ, позволяя болѣе глубоко проникнуть въ природу вещества, указываетъ на такія отличія въ строеніи матеріи, на которыя раньше не обращалось вниманія, и вопросъ о весьма сложномъ характерѣ изомеріи сахаристыхъ веществъ все болѣе и болѣе разъясняется и значительно поможетъ въ рѣшеніи вопроса о строеніи и изомеріи тѣлъ бѣлковыхъ. По Пастеру природа, благодаря асимметрическимъ силамъ, присущимъ ей, непосредственно синтезируетъ тѣла оптически дѣятельныя, а слѣдовательно асимметрическія и этимъ существенно отличается синтезъ природы. Ученый не можетъ въ лабораторіи искусственно приготовить оптически дѣятельное соединеніе; искусственно синтезированные асимметрическія соединенія являются всегда въ видѣ парныхъ комбинацій (асимметрическихъ двойниковъ) двухъ изомеровъ съ равной и прямопротивоположной оптической дѣятельностью, для раздѣленія которыхъ необходимо прибѣгать или къ оптически дѣятельнымъ природнымъ веществамъ или къ дѣятельности микроорганизмовъ.

Такимъ образомъ, когда химикамъ удастся въ болѣе или менѣе отдаленномъ будущемъ синтезировать какое-нибудь бѣлковое тѣло, то при всемъ своемъ сходствѣ съ природнымъ продуктомъ, бѣлокъ этотъ будетъ оптически недѣятельнымъ; полное торжество химического синтеза выразится только тогда, когда возможно будетъ раздѣлить оптически недѣятельный асимметрическій бѣлковый двойникъ, *левая* половина котораго окажется идентичной съ бѣлковымъ веществомъ, идущимъ на построеніе всѣхъ организмовъ на землѣ; *правая* же половина этого неизвѣстнаго еще асимметрическаго бѣлковаго двойника представитъ оптически изомеръ или *антиподъ* лѣваго бѣлка или лѣвой плазмы. Каковы, напримѣръ, должны быть свойства какаго-нибудь амёбоднаго организма, бѣлаго кровянаго шарика или

лейкоцита, организмъ которыхъ заключалъ бы *правовращающее* бѣлковое тѣло и насколько это отразилось бы на общихъ физиологическихъ функціяхъ организованныхъ элементовъ? Не существуетъ ли во вселенной другой солнечной системы, также построенной по асимметрическому плану и представляющей какъ-бы космическій изомеръ (*антиподъ*) нашей системы? Если да, то органическая жизнь на одной изъ планетъ (соотвѣтствующей въ космическомъ распредѣленіи планетныхъ массъ нашей землѣ) такой системы должна поддерживаться созиданіемъ и разрушеніемъ *леваго* сахара и *праваго* бѣлка. Вотъ вопросы, которые невольно возникаютъ при сравненіи невидимаго міра химическихъ молекулъ съ космическимъ молекулярнымъ міромъ.

Н. Зелинскій.

Опытъ исторіи развитія стереохимическихъ представлений *).

Студента Ш. М. Безръдки.

ГЛАВА I.

Когда наши свѣдѣнія о соотношеніи элементарныхъ атомовъ расширятся, то мы вынуждены будемъ создать себѣ геометрическое представленіе объ относительномъ положеніи атомовъ въ пространствѣ по тремъ его измѣреніямъ.

William Hyde Wollaston 1808 г.

«Die Frage nach der räumlichen Anordnung der Atome ist schon an der Wiege der Atomtheorie ausgesprochen».
Ostwald.

Въ химіи давно уже извѣстны такіе случаи изомеріи, при объясненіи которыхъ невольно напрашивается мысль о томъ, что составляющіе молекулу атомы расположены въ ней не на плоскости, а въ пространствѣ, и что извѣстные атомы *одинаковымъ* образомъ между собою связанные въ молекулу, могутъ быть пространственно *различнымъ* образомъ сгруппированы и могутъ обуславливать вслѣдствіе этого существованіе молекулъ, хотя и идентичныхъ по строенію, но различныхъ по пространственному расположенію своихъ атомовъ, а слѣдовательно различныхъ

*) Сочиненіе на соисканіе преміи, предложенное физико-математическимъ факультетомъ Императорскаго Новороссійскаго Университета студентамъ естественнаго отдѣленія въ 1890 году: «Изложить теорію Лебея-Валт'Гоффа-Вислиценуса; рассмотреть приложеніе ея къ объясненію случаевъ изомеріи, не находящихъ себѣ выраженія въ формулахъ строенія и собрать экспериментальный матеріалъ о такихъ изомерныхъ веществахъ». Работа эта удостоена факультетомъ золотой медали.

и по нѣкоторымъ своимъ свойствамъ. Эта мысль впервые рельефно была выражена Вислиценусомъ¹⁾, но справедливость ея сознавали, какъ мы сейчасъ увидимъ, и другіе химики, которые однако не сумѣли сообщить ей такую ясную форму. Въ виду этого почти безсознательнаго зарожденія идеи о пространственномъ расположеніи атомовъ и является чрезвычайно труднымъ прослѣдить въ исторической послѣдовательности появленіе и первоначальное развитіе новаго направленія въ органической химіи, а между тѣмъ знакомство съ теоріей въ ея послѣдовательномъ развитіи представляетъ несомнѣнно глубокой интересъ.

Мы напрасно старались бы отыскать въ литературѣ указаній на первые моменты такъ называемаго подготовительнаго періода всегда предшествующаго появленію всякой теоріи; правда, мы найдемъ два — три личныхъ взгляда, но и только. Нѣтъ сомнѣнія, что ввести пространственныя представленія о расположеніи атомовъ въ химическихъ частицахъ являлось необходимою, но въ силу неопредѣленности, съ которой сознавалась до послѣдняго времени эта необходимость и произошло то, что химики или вовсе не высказывались по этому вопросу или же, если и высказывались, то только въ тѣсномъ кругу своихъ учениковъ, частнымъ образомъ, избѣгая гласности.

Чтобы не быть голословнымъ, укажемъ на Виктора Майера²⁾, который, по собственному признанію, нѣсколько лѣтъ сряду развивалъ передъ своими слушателями мысль о необходимости принять тетраэдрическую форму для обозначенія углеродныхъ средствъ.

Если не считать Graebe и Carius'a³⁾, въ своихъ работахъ высказывавшихся въ пользу «расположенія атомовъ въ пространствѣ», то приоритетъ въ дѣлѣ поднятія этого вопроса безспорно принадлежитъ Вислиценусу. Уже въ 1869 г. на съѣздѣ натуралистовъ въ Инсбрукѣ Вислиценусъ⁴⁾, сдѣлавъ сообщеніе о молочныхъ кислотахъ, заявилъ, что структурныя формулы не въ состояніи обнять всѣхъ случаевъ изомеріи,

¹⁾ Ann. d. Chem. 167, 343. (1873). Вступительное слово къ статьѣ Herrmann'a: Die Lagerung der Atome im Raume von Van't Hoff. 1877.

²⁾ Ergebnisse und Ziele der stereochemisch. Forschung стр. 10. Heidelberg. 1890.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 130, 237 (1864).

⁴⁾ Berl. Ber. 23, 563.

вслѣдствіе чего является необходимость ввести пространственныя формулы. Какъ въ 1873 г. (loc. cit.), такъ и въ 1877 г. тотъ же Вислиценусъ уже твердо и опредѣленно заявилъ: «die Thatsachen zwingen dazu die Verschiedenheit isomerer Molecüle von gleicher Structurformel durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raume zu erklären und... geometrische Anschauungen in die Lehre von der Constitution der Verbindungsmolecüle hereinzuziehen»⁵⁾.

Годъ спустя Вант-Гоффъ публикуетъ «Chimie dans l'espace» и своимъ эпиграфомъ выбираетъ только что приведенную мысль Вислиценуса, желая этимъ указать на тѣсную органическую связь между своею работою и взглядомъ авторитетнаго германскаго ученаго.

Основная идея этой работы очень проста: единицы сродства углероднаго атома, по Вант-Гоффу, направлены къ четыремъ вершинамъ тетраэдра, вписаннаго въ сферу, въ центрѣ которой помѣщается атомъ углерода.

Замѣчательно, что *такая же самая гипотеза была предложена Paternò еще въ мартъ 1869 года.*

Мы особенно подчеркиваемъ этотъ фактъ, такъ какъ, насколько намъ извѣстно, онъ до сихъ поръ составлялъ достояніе самого Paternò и его ассистента Peratoner'a, между тѣмъ какъ по нашему мнѣнію съ этимъ фактомъ будущему историкъ стереохиміи навѣрно придется считаться.

Идея Paternò потому прошла незамѣченной, что была опубликована въ мало распространенномъ журналѣ «Giornale della Società di Scienze Naturali ed Economiche Vol. V стр. 117 1869, и поэтому она не получила дальнѣйшаго развитія.

Работая надъ пятихлорозамѣщеннымъ этана, Paternò доказалъ, что соединеніе состава C_2HCl_5 , приготовленное тремя различными путями, имѣетъ идентичное строеніе, пзъ чего онъ заключилъ (въ 1869 г.) и, разумѣется, совершенно ошибочно, что имѣетъ дѣло со случаемъ болѣе тонкой изомеріи въ пространствѣ; на самомъ же дѣлѣ у него подъ руками было одно и то же соединеніе. Это ложное заключеніе привело его однако къ соображеніямъ, чрезвычайно интереснымъ по своей смѣлости и повизнѣ. Не входя въ подробный разборъ умозаключеній

⁵⁾ Вступленіе къ статьѣ Herrmann'a: die Lagerung der Atome im Raume, стр. VIII.

Paterno, мы только замѣтимъ, что здѣсь мы встрѣчаемся впервые съ тѣмъ опредѣленнымъ представленіемъ о тетраэдрическомъ изображеніи молекулы, которое спустя только пять лѣтъ легло въ основу теоріи Вант-Гоффа и Лебеля.

Работа итальянскаго ученаго «Azione del percloruro di fosforo sul clorale», представляя интересъ въ историческомъ отношеніи, въ то же время служитъ опять таки доказательствомъ того, что идея о расположеніи атомовъ въ пространствѣ не явилась въ химіи внезапно, а, напротивъ того, медленно созрѣвала въ умахъ выдающихся химиковъ-мыслителей до тѣхъ поръ, пока не появился человекъ, обладавшій ясностью идей, и эти идеи приложилъ къ доказаннымъ фактамъ и наблюденіямъ. Среди ученыхъ явилось два человека, которые *независимо* другъ от друга, почти одновременно, сообщили важныя слѣдствія своихъ обобщеній: съ одной стороны, Вант-Гоффъ въ Голландіи, опубликовавшій въ сентябрь 1874 года маленькую брошюру⁶⁾ на голландскомъ языкѣ, и, съ другой стороны, Лебель, напечатавшій въ ноябрь того же 1874 года въ «Bullet. de la Soc. chim. de Paris» статью подъ заглавіемъ: «Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et la pouvoir rotatoire de leurs dissolutions». Оба они создали одно стройное ученіе, положивши въ основаніе его извѣстную намъ уже гипотезу о направленіи единицъ сродства углероднаго атома.

Несомнѣнно, что огромнымъ подспорьемъ для новаго ученія послужили *классическія изслѣдованія Пастера*⁷⁾ о винныхъ кислотахъ. Какъ извѣстно, Пастеръ, изучая оптическіе изомеры виноградной кислоты, пришелъ къ тому положенію, что каждому оптически дѣятельному веществу долженъ отвѣчать изомеръ, противоположный по знаку оптической дѣятельности и недѣятельный изомеръ, представляющій соединеніе обоихъ дѣятельныхъ изомеровъ; это оптическое явленіе Пастеръ поставилъ въ зависимость отъ тѣхъ характерныхъ особенностей, которыя ему

⁶⁾ Essai d'un système de formules atomiques à trois dimensions et la relation entre le pouvoir rotatoire et la constitution chimique qui en découle». Изложеніе этой брошюры помѣщено въ «Dix années dans l'histoire d'une théorie» Rotterdam 1887 стр. 13.

⁷⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 3 série, 28, 56. Recherches sur la dissymétrie moléculaires des produits organiques naturels. Leçons de Chimie en 1860. Paris 1861.

удалось подмѣтить въ формѣ кристалловъ обѣихъ оптически дѣятельныхъ кислотъ: въ этихъ кристаллахъ оказались геміэдрическія площадки, которыя различнымъ образомъ ориентированы, т. е. находятся соответственно на правой или лѣвой сторонѣ кристалловъ, въ то время какъ въ виноградной кислотѣ эти площадки отсутствуютъ. Итакъ, оптиически-дѣятельнымъ виннымъ кислотамъ свойственно особое кристаллосложеніе, обуславливающее диссимметрію кристалла. Пастеръ обобщилъ это наблюдение, перенесъ его на физическія частицы для объясненія явленій круговой поляризаціи, иначе говоря, физическая диссимметрія частицъ и есть, по гипотезѣ Пастера, причина оптической дѣятельности кристалловъ. Вант-Гоффъ и Лебель воспользовались идеей Пастера о диссимметріи частицъ и въ ихъ обобщеніяхъ молекулярная диссимметрія получила болѣе реальное основаніе.

Исходя изъ того представленія, что атомъ углерода оказываетъ притяженіе къ другимъ атомамъ по четыремъ направленіямъ, совпадающимъ съ линіями, идущими къ угламъ тетраэдра изъ центральной точки, которую занимаетъ углеродъ, Вант-Гоффъ и Лебель естественно предположили, что въ случаѣ притяженія четырехъ тождественныхъ атомовъ тетраэдръ получится правильный; если же съ углеродомъ соединены *разнородные* атомы, или группы, удерживаемые углероднымъ атомомъ на различныхъ разстояніяхъ, то, очевидно, полученный тетраэдръ будетъ неправильный и не будетъ имѣть плоскостей симметріи. Такіе тетраэдры могутъ существовать въ *двухъ энантиоморфныхъ формахъ*, которыя отличаются тѣмъ, что, если представить себѣ ось, проходящую черезъ тождественныя ребра этихъ тетраэдровъ, то углы ихъ будутъ расположены по винтообразной линіи, причемъ въ одномъ изъ энантиоморфныхъ тетраэдровъ ходъ винта будетъ вправо, а въ другомъ — влѣво. Это соотношеніе и обуславливаетъ по Вант-Гоффу и Лебелю возможность существованія для одного и того же вещества праваго и лѣваго оптиически дѣятельнаго изомера.

Такимъ образомъ мы мало погрѣшимъ противъ истины, если скажемъ, что существенная часть ученія Вант-Гоффа и Лебеля есть не что иное, какъ дальнѣйшее развитіе идей Пастера о диссимметріи нѣкоторыхъ химическихъ соединеній.

Резюмируя изложенныя выше соображенія, мы приходимъ къ слѣдующему выводу: теорія, занимающаяся разсмотрѣніемъ

атомовъ, частицу составляющихъ въ пространствѣ, не есть плодъ досужей фантазіи, а исторически-выработанное направленіе, естественный результатъ прогрессивнаго развитія экспериментальной химіи. Необходимость этой теоріи обуславливается рядомъ фактовъ, необъяснимыхъ теоріей строенія, и число такихъ фактовъ въ настоящее время очень велико.

Прежде чѣмъ перейти къ нимъ, мы нѣсколько остановимся на *парамолочной* кислотѣ, на долю которой выпала важная роль — вызвать къ жизни теорію о пространственномъ расположеніи атомовъ въ молекулѣ.

Г Л А В А II.

Исторія парамолочной кислоты.

Въ химіи, какъ и во всякой экспериментальной наукѣ, имѣется рядъ вопросовъ, которые, не смотря на живѣйшій интересъ, возбуждаемый ими, все же остаются очень долго открытыми. Правда, ни одинъ изслѣдователь не успокаивается до тѣхъ поръ, пока не предложитъ своего объясненія, своей гипотезы; но этотъ именно просторъ для субъективныхъ воззрѣній и есть *experimentum crucis* предлагаемыхъ гипотезъ. Такова, впрочемъ, участь экспериментальной науки: ростъ ея почти только и обуславливается существованіемъ такихъ явленій, которыя не укладываются въ рамки господствующей теоріи: желаніе объяснить эти явленія вызываетъ цѣлый рядъ работъ, освѣщаемыхъ гипотезами, которыя на первыхъ порахъ и мало научны, но съ накопленіемъ экспериментальнаго матеріала гипотетичный элементъ уступаетъ свое мѣсто научному, пока наконецъ гипотеза не возвысится до степени теоріи. Одинъ изъ такихъ вопросовъ, волновавшихъ умы химиковъ въ продолженіе длиннаго для химіи періода времени, относился къ *изомеріи молочныхъ кислотъ*; значеніе ихъ въ исторіи современной химіи очень велико; онѣ дали толчекъ уже давно зародившейся, но смутно сознаваемой мысли о пространственномъ расположеніи атомовъ въ молекулѣ и такимъ образомъ создали теорію, развивающуюся въ настоящемъ и рассчитывающую на болѣе славное будущее.

Изъ молочныхъ кислотъ для насъ наиболѣе интересна парамолочная; заглянемъ въ ея богатое прошлое съ тѣмъ, чтобы узнать, какимъ образомъ изслѣдователи оправдывали существо-

ваніе этой кислоты, въ сущности не имѣвшей права на существованіе по смыслу господствовавшей теоріи. Правда, этотъ историческій обзоръ представитъ перечень блужданій, ошибокъ, ложныхъ представленій; несомнѣнно однако, что знаніе ошибокъ для насъ и полезно, и поучительно: мы научаемся не только тому, какъ *должно* думать объ интересующемъ насъ вопросѣ, но и какъ *не должно* думать о немъ. «При знаніи истины и того мѣста, гдѣ она находится, очень не мѣшаетъ знать, гдѣ ея искали и не нашли, чтобы напрасно не блуждать по этимъ мѣстамъ» (Секки).

Со времени открытія Либихомъ парамолочной кислоты въ мясномъ экстрактѣ до появленія въ печати весьма важнаго труда Вислиценуса: «Ueber die isomeren Milchsäuren»⁸⁾ прошло двадцать пять лѣтъ. Едва ли за этотъ періодъ времени (1848—1873) можно будетъ указать болѣе или менѣе выдающагося химика, который не заинтересовался бы этимъ загадочнымъ соединеніемъ; однако всѣ попытки выяснитъ истинную природу этого вещества не достигли своей цѣли. Уже Либихъ⁹⁾ обратилъ вниманіе ученаго міра на то обстоятельство, что, при полномъ сходствѣ открытой имъ кислоты съ молочной кислотой броженія, онъ подмѣтилъ неодинаковое содержаніе кристаллизаціонной воды въ ихъ цинковыхъ и кальціевыхъ соляхъ.

Не довѣряя однако точности своихъ наблюденій и не увѣренный въ томъ, что онъ дѣйствительно имѣетъ дѣло съ модификаціей извѣстной молочной кислоты, Либихъ обратился къ Энгельгардту, который вмѣстѣ съ Мадрелемъ¹⁰⁾ въ это время изучалъ соли обыкновенной молочной кислоты; оказалось послѣ цѣлаго ряда сравнительныхъ изслѣдованій, что Либихъ былъ правъ, но что кромѣ того соли обѣихъ кислотъ различаются и по степени своей растворимости. Основываясь на своихъ чисто опытныхъ данныхъ, Энгельгардтъ¹¹⁾ рѣшительно заявилъ, что обѣ кислоты, хотя и весьма близки, но далеко не тождественны.

Вслѣдъ затѣмъ работа Энгельгардта была провѣрена Гайнцемъ¹²⁾, который и предложилъ для кислоты Либиха назва-

⁸⁾ Ann. d. Chem. 167, 302.

⁹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 62, 326.

¹⁰⁾ Ann. d. chem. u. Pharm. 63, 83.

¹¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 65, 359.

¹²⁾ Pogg. Ann. 75, 391.

віе парамолочною; это названіе сохранилось за нею и по настоящее время. Штреккеръ ¹³⁾ далѣе показалъ, что эта кислота, (которую онъ назвалъ сарколактинною) при продолжительномъ нагрѣваніи (130°—140°) переходитъ въ ангидридъ обыкновенной молочной кислоты, а слѣдовательно можетъ быть превращена въ послѣднюю. Это обстоятельство Штреккеръ старался связать съ молекулярною величиною упомянутыхъ кислотъ; именно, онъ высказалъ предположеніе, что парамолочная кислота имѣетъ простую частицу, въ то время какъ обыкновенная — кислота броженія — двойную.

Возникшія затѣмъ новыя работы и возрѣнія, казалось, какъ нельзя лучше объясняли существованіе обѣихъ молочныхъ кислотъ. Такъ какъ доказано было, что кислота броженія безспорно *этилен*-молочная, то естественно было допустить, что мясо-молочная кислота, открытая Либихомъ, есть *этилен*-молочная.

Это соображеніе, вѣроятно, руководило Вислиценусомъ ¹⁴⁾, когда онъ сталъ готовить синтетическимъ путемъ парамолочную кислоту, исходя при этомъ изъ *этилен*-хлоргидрина. Дѣйствуя цианистымъ калиемъ, онъ получилъ нитрилъ *этилен*-молочной кислоты или *этилен* циангидрида, а обмыливаніемъ — *этилен*-молочную кислоту. Приготовленная изъ послѣдней цинковая соль оказалась легко растворимой въ алкогольъ и водѣ и содержащей 2 частицы кристаллизаціонной воды. На основаніи этихъ признаковъ Вислиценусъ въ 1863 году сталъ утверждать, что полученная имъ синтетически *этилен*-молочная кислота идентична съ парамолочной или мясомолочной Либиха.

Съ одной стороны, полное сходство цинковыхъ солей, а съ другой стороны — опытъ Доссіуса ¹⁵⁾, окислившаго мясомолочную кислоту въ малоновую являлись аргументами, достаточно краснорѣчиво говорившими въ пользу положенія Вислиценуса.

Появившіяся въ такомъ же направленіи работы Липмана ¹⁶⁾, Буфа ¹⁷⁾ и Кемпера окончательно разсѣяли сомнѣнія относительно вышеприведеннаго заявленія Вислиценуса.

Такъ дѣло обстоило до появленія работы Соколова, обратив-

¹³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 105, 313 (1858).

¹⁴⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 128, 1.

¹⁵⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 161.

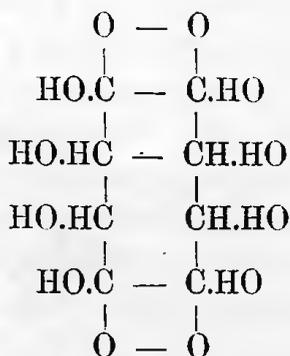
¹⁶⁾ Ann. d. Chem. 140, 156.

¹⁷⁾ Ann. d. Chem. 129, 81.

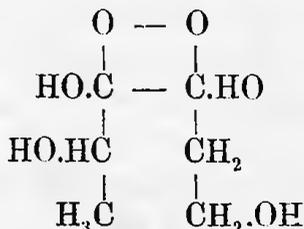
шей въ свое время большое вниманіе химиковъ. Дѣло въ томъ, что, по Соколову, гидракрилевая кислота, отличающаяся ясно выраженными кислотными свойствами, природа которой тогда еще не была выяснена, и которую считали только весьма схожей съ этилен-молочной кислотой, оказалась однимъ изъ ангидридовъ глицерин-альдегидовой (?) кислоты, при чемъ образованіе ангидрида совершается по слѣдующему равенству: $(C_3H_6O_3)_4 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$ (Ann. d. Chem. 150, 167).

Невѣроятность такого факта побудила Вислицевуса¹⁸⁾ снова заняться молочными кислотами. На этотъ разъ онъ пришелъ къ чрезвычайно важнымъ результатамъ, которые мы изложимъ послѣ того, какъ вкратцѣ упомянемъ о гипотезѣ Гайнтца¹⁹⁾.

Основываясь на томъ, что соли мясомолочной кислоты занимаютъ по нѣкоторымъ своимъ свойствамъ средину между солями этилиден- и этилен-молочной кислоты, Гайнтцъ и предположилъ, что мясомолочная кислота и ея соли суть не что иное, какъ двойныя соединенія обѣихъ (α и β) оксипропионовыхъ кислотъ. «Очень вѣроятно, говоритъ Гайнтцъ, что обѣ эти кислоты связаны между собою такъ же, какъ и въ виноградной — обѣ винныя; — если для виноградной принять формулу



то по аналогіи съ ней для мясомолочной кислоты формула будетъ такая»:



¹⁸⁾ Ann. d. Chem. 167, 302.

¹⁹⁾ Ann. d. Chem. 157, 314.

Противъ такого строенія парамолочной кислоты послѣдовало возраженіе со стороны Вислиценуса ²⁰⁾, къ работѣ котораго мы теперь перейдемъ.

Мы уже знаемъ, что Вислиценусъ, основываясь на собственныхъ изслѣдованіяхъ и на многихъ другихъ, а главнымъ образомъ на опытѣ Доссіуса, имѣлъ полное основаніе полагать, что парамолочная кислота есть β -оксипропионовая. Когда же онъ лѣтъ черезъ пять снова занялся вопросомъ о строеніи молочныхъ кислотъ и вопросъ поставилъ при этомъ нѣсколько иначе, то оказалось, что его прежнее допущеніе несостоятельно. При окисленіи *чистой* мясомолочной кислоты Вислиценусъ не получилъ и слѣдовъ малоновой кислоты; образовалась только уксусная кислота и муравейная. Полученная же Доссіусомъ малоновая кислота, какъ продуктъ окисленія мясомолочной кислоты, принадлежала не этой послѣдней, а находившейся въ ней въ видѣ примѣси этиленмолочной кислотѣ. (Замѣтимъ кстати, что недавнія наблюденія Зигфрида ²¹⁾ показали, что та кислота, которую Вислиценусъ принималъ за этилен-молочную, вѣроятно же всего — ацетиломолочная).

Сопоставляя химическія свойства парамолочной кислоты съ таковыми же обыкновенной молочной кислоты, Вислиценусъ приходитъ къ заключенію, что *обѣ построены одинаковымъ образомъ*, т. е. должны выражаться *одинаковой структурной формулой*. И въ самомъ дѣлѣ, какъ одна, такъ и другая при дѣйствіи сѣрной кислоты распадается на альдегидъ и муравейную кислоту; какъ одна, такъ и другая даетъ одинаковые продукты окисленія — уксусную кислоту и муравейную.

Если эти реакціи указываютъ на присутствіе въ парамолочной кислотѣ группы CH_3 , а не CH_2OH , то не остается никакого сомнѣнія, что строеніе обѣихъ кислотъ тождественно.

Въ такомъ случаѣ рождается вопросъ другой: если не структура, то какая же другая причина обуславливаетъ различіе свойствъ разсматриваемыхъ кислотъ? На этотъ вопросъ старались отвѣчать различнымъ образомъ.

Такъ, мы знакомы уже съ гипотезой Гайнтца; какъ она ни кажется привлекательной и удобной для объясненія нѣкоторыхъ

²⁰⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 167, 302.

²¹⁾ Berichte XXII, 2711.

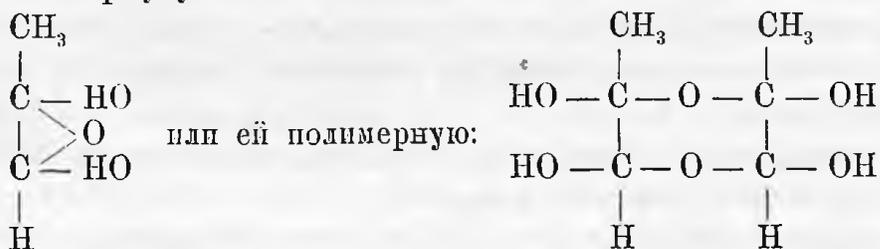
явленіи, наблюдаемыхъ въ молочныхъ кислотахъ, въ сущности она не выдерживаетъ критики. Въ самомъ дѣлѣ, если парамолочная кислота есть двойное соединеніе обѣихъ оксипропионовыхъ кислотъ, то почему же наряду съ продуктами окисленія *этилиден-*молочной не получается таковыхъ отъ *этилен-*молочной?

Ясно, что гипотеза Гайнтца, не дающая отвѣта на такой первостепенной важности вопросъ, должна быть оставлена.

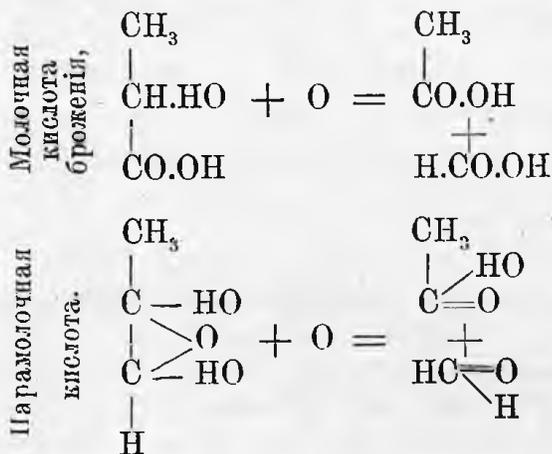
На смѣну этой гипотезы Вислиценусъ предложилъ свою извѣстную *гипотезу о геометрической изомеріи идентичныхъ по структурѣ соединеній.*

По мнѣнію Вислиценуса, къ рѣшенію вопроса о конституціи парамолочной кислоты можно подойти съ двухъ сторонъ — или допустить незначительную разницу въ строеніи этой кислоты, или признать парамолочную и молочную броженія одинаково построенными.

Въ первомъ случаѣ остается допустить для парамолочной кислоты формулу:



т. е. такую формулу, отношеніе которой къ формулѣ этилиден-молочной кислоты было бы такое же, какое было установлено сампмъ Вислиценусомъ раньше для кислотъ гидракрилевой и этилен-молочной. Эта формула отлично объясняетъ дѣйствіе окисляющихъ веществъ (т. е. образованіе уксусной и муравейной кислотъ) — не хуже, чѣмъ для самой этилиден-молочной кислоты:

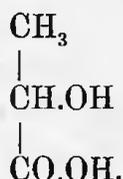


Этими же формулами легко объясняется и процессъ распада обѣихъ кислотъ на альдегидъ и муравейную кислоту.

Можно было бы даже остановиться на этой, хотя и гипотетичной, формулѣ, если бы парамолочная кислота не обладала способностью вращать плоскости поляризаціи. *Это свойство* парамолочной кислоты рѣшительно не находитъ себѣ выраженія въ вышеприведенной формулѣ, между тѣмъ какъ игнорировать его нельзя.

Поэтому-то Вислиценусъ оставляетъ предложенную имъ выше формулу и останавливается на второмъ допущеніи, т. е. что обѣ кислоты одинаковымъ образомъ построены; въ пользу своего взгляда онъ приводитъ слѣдующія соображенія: оптическая дѣятельность есть результатъ неизвѣстной причины, ничего общаго не имѣющей съ тѣмъ или другимъ внутреннимъ строеніемъ молекулы въ томъ смыслѣ, въ какомъ понимаютъ теперь строеніе; но въ то же время эта причина настолько сильна, что въ состояніи обуславливать сравнительно маловажныя особенности въ отношеніи растворимости и содержанія кристаллизационной воды. Слѣдовательно, говоря въ частности о парамолочной кислотѣ и допуская участіе этой причины, мы не видимъ необходимости приписывать ей формулу, отличную отъ формулы обыкновенной молочной кислоты броженія.

Итакъ, обѣ кислоты, по гипотезѣ Вислиценуса, идентичны ²²⁾ по строенію, т. е. составляющіе ихъ атомы находятся въ такой же послѣдовательной связи, какъ это выражено въ формулѣ:



Разъ мы допускаемъ существованіе молекулъ тождественныхъ по строенію, но отличныхъ по физическимъ свойствамъ, то невольно является мысль о томъ, что это различіе есть результатъ *различнаго пространственнаго расположенія атомовъ въ молекулахъ*.

²²⁾ Мысль о томъ, что соединенія, отличающіяся только своею оптической дѣятельностью, обладаютъ тождественной структурой, была впервые высказана Эрленмейеромъ, но этотъ выводъ, сдѣланный на основаніи опытныхъ данныхъ, излагался имъ съ точки зрѣнія гипотезы о молекулярныхъ группахъ (Ann. d. Chem. 160, 302; Sp. B. 5, 339; Berl. Ber. 3, 899).

Охотно склоняешься въ пользу этого допущенія, имѣя въ виду, что различіе въ *геометрическомъ* расположеніи атомовъ должно отразиться прежде всего на физическихъ свойствахъ частицъ; въ самомъ дѣлѣ, упомянутое различіе должно быть сопряжено съ нѣкоторыми уклоненіями въ формѣ и величинѣ молекулъ, а подобнаго рода уклоненія естественно влекутъ за собою особенности въ такихъ свойствахъ, каковы: растворимость, кристаллизационная вода, кристаллическая форма и оптическая дѣятельность.

Такимъ образомъ, мы приблизились къ тому представленію о парамолочной кислотѣ, для котораго въ наукѣ уже много лѣтъ существуетъ названіе. Мы разумѣемъ «физическую изомерию» — понятіе, введенное Каріусомъ въ 1864 году²³⁾. — И Каріусъ, и Вислиценусъ понимаютъ подъ физической изомеріей одно и то же явленіе, но причину ея каждый изъ нихъ видитъ въ другомъ. Со взглядомъ Вислиценуса мы уже познакомились; что касается Каріуса, то онъ былъ того мнѣнія, что физическіе изомеры находятся въ различной степени агрегатнаго состоянія своихъ молекулъ (*verschiedene Aggregation ihrer Molecule*) и въ этомъ лежитъ причина ихъ различія. Не считая нужнымъ входить въ разборъ воззрѣній Каріуса, мы въ заключеніи настоящаго очерка приведемъ слова Вислиценуса, въ которыхъ онъ точно и опредѣленно высказываетъ свой взглядъ на строеніе парамолочной кислоты: «*Ich schiesse gegenwärtig damit, die Paramilchsäure und Gährungsmilchsäure als höchst wahrscheinlich nur geometrisch*²⁴⁾ *isomere Verbindungen anzusprechen*».

На смѣло выраженную мысль Вислиценуса послѣдовалъ вскорѣ отвѣтъ въ изслѣдованіи Вант-Гоффа и Лебеля, построившихъ стройную, научно обоснованную теорію, введеніемъ пространственныхъ представленій въ молекулярную химию.

²³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 130, 237.

²⁴⁾ Этимъ способомъ обозначенія Вислиценусъ желалъ указать на *возможную* и весьма вѣроятную причину изомеріи, между тѣмъ какъ понятіе «физическая» изомерія только констатируетъ физическія особенности данныхъ изомеровъ.

ГЛАВА III.

Оптическая дѣятельность — какъ слѣдствіе особаго строенія молекулы.

Въ первой и во второй главѣ мы обратили вниманіе на главнѣйшіе моменты въ развитіи пространственныхъ представленій и видѣли, какъ постепенно прививалась мысль о необходимости изображенія молекулъ въ пространствѣ, и насколько уже было подготовлено къ этому міросозерцаніе нѣкоторыхъ химиковъ въ началѣ 70-хъ годовъ. Теперь намъ предстоитъ познакомиться съ дальнѣйшимъ развитіемъ этихъ идей, разработка которыхъ всецѣло принадлежитъ Вант-Гоффу и Лебелю.

Прежде всего Вант-Гоффъ обратилъ вниманіе на явленіе такъ называемой «физической изомеріи»; особенности этой изомеріи намъ уже знакомы по двумъ ея представителямъ — обыкновенной молочной броженія и парамолочной кислотамъ, но отличіе въ оптическихъ свойствахъ этихъ кислотъ представлялось настолько еще непонятнымъ, что Вислиценусъ²⁵⁾ отказался даже отъ попытки дать этому явленію болѣе удовлетворительное научное объясненіе. вмѣстѣ съ тѣмъ то обстоятельство, что эти изомеры продолжали называть «физическими», указываетъ, что различіе ихъ вообще *не* приписывалось особому способу построенія самихъ молекулъ, а между тѣмъ въ этомъ то *особомъ построеніи* и кроется причина изомеріи оптически дѣятельныхъ веществъ.

Мы вправѣ считать физическими изомерами, въ собственномъ смыслѣ этого слова, напримѣръ, такія соединенія, которыя, имѣя одинъ и тотъ же молекулярный вѣсъ, активны въ кристаллическомъ видѣ и теряютъ свое оптическое свойство въ растворѣ; другими словами, такія соединенія, у которыхъ способность вращать плоскость поляризаціи обуславливается *только относительнымъ положеніемъ молекулъ*, входящихъ на построеніе кристалла, и такимъ образомъ находится въ полной зависимости отъ кристаллической формы.

Совсѣмъ иначе дѣло обстоитъ съ большинствомъ активныхъ органическихъ соединеній, которыя только и обнаруживаютъ свою оптическую дѣятельность въ растворахъ; въ этомъ случаѣ дѣятельность эта обуславливается самой молекулой, ея особымъ

²⁵⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 167, 302.

строениемъ, т. е. *относительнымъ положеніемъ атомовъ* въ молекулѣ. Весьма доказательнымъ является въ этомъ отношеніи извѣстный опытъ Біо, показавшаго еще въ 1817 году (Mém. de l'Acad. II, 114), что терпентинное масло въ парообразномъ состояніи способно вращать плоскость поляризованнаго луча.

Болѣе точные опыты Жерие (1864) ²⁶⁾ подтвердили изслѣдованія Біо и доказали, что то же самое наблюдается и для парообразной камфоры. Итакъ, не подлежитъ сомнѣнію, что молекулы большинства активныхъ органическихъ соединеній причину оптической дѣятельности несутъ въ самихъ себѣ.

Прійдя къ такому заключенію, естественно было поставить вопросъ: не есть ли активность молекулы функція извѣстнаго внутренняго строенія ея; а разъ это такъ, то какова же эта зависимость?

И оказалось, послѣ сопоставленія цѣлаго ряда оптически дѣятельныхъ соединеній, что имъ присуща одна общая особенность, именно: каждое изъ нихъ содержитъ, по крайней мѣрѣ, одинъ атомъ углерода, котораго четыре единицы сродства насыщены *четырьмя различными* атомами или атомными группами. Эта особенность въ связи съ упомянутой гипотезой Вислиценуса сдѣлалась краеугольнымъ камнемъ новой теоріи, которая при помощи нѣкоторыхъ представлений объ единицахъ сродства не только объяснила причину оптической дѣятельности во многихъ органическихъ соединеніяхъ, но, что гораздо важнѣе, дала возможность предвидѣть новые факты, а также объяснить многочисленные случаи изомеріи, не находящіе себѣ выраженія въ современныхъ формулахъ строенія.

Викторъ Мэйеръ ²⁷⁾ слѣдующимъ образомъ формулировалъ задачу, разрѣшенныя теоріей Вант-Гоффа и Лебеля: «den ersten grossen Erfolg erzielten van't Hoff und Le Bel durch die Erkenntniss, dass Verbindungen, welche ein asymmetrisches ²⁸⁾ Kohlenstoffatom enthalten, einerseits der *räumlichen Isomerie*, andererseits der *optischen Activität* fähig sind».

²⁶⁾ Ann. Scient. de l'Ecole norm. Sup. I, 1.

²⁷⁾ Ergebnisse und Ziele der stereoch. Forschung. 1890 стр 15.

²⁸⁾ Асимметрическимъ углероднымъ атомомъ называется такой, котораго четыре единицы сродства насыщены четырьмя не одинаковыми атомами или атомными группами. Подробности объ этомъ въ слѣдующей главѣ.

Къ разсмотрѣнію этихъ двухъ главнѣйшихъ свойствъ, характеризующихъ соединенія съ асимметрическимъ атомомъ угля, мы теперь и переходимъ.

Г Л А В А IV.

Понятіе объ асимметрическомъ атомѣ углерода.

«La conception fondamentale de la théorie consiste donc à prévoir une isomérisie dans le cas des composés contenant un atome de carbone asymétrique».

Van't Hoff²⁹⁾.

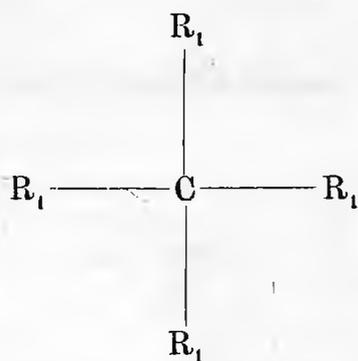
Теорія Вант-Гоффа и Лебеля явилась, какъ извѣстно, въ силу естественной необходимости, потребовавшей расширенія принциповъ теоріи строенія, перенесенія формулъ строенія въ пространство. По мѣрѣ накопленія новыхъ фактовъ структурныя формулы оказались безсильными выразить ту тонкую связь, которая стала наблюдаться для многихъ весьма близкихъ между собою соединеній. Понадобилось къ выработаннымъ уже структурой положеніямъ прибавить еще новое представленіе о порядкѣ соединенія атомовъ молекулу составляющихъ въ пространствѣ. Это новое представленіе, положенное Вант-Гоффомъ въ основу всѣхъ его разсужденій, зиждется на той же почвѣ четырехатомности углерода и заключается, какъ мы уже знаемъ, въ томъ, что атомъ углерода разсматривается какъ бы помѣщеннымъ въ центрѣ правильного тетраэдра, къ вершинамъ котораго направлены четыре углеродныхъ сродства.

Въ самомъ дѣлѣ, молекула, какъ весьма малая, но опредѣленная массой часть вещества, должна занимать извѣстное мѣсто въ пространствѣ; форма молекулы должна опредѣляться тремя измѣреніями. Ни о формѣ молекулы, ни о пространственномъ расположеніи атомовъ, молекулу создающихъ, теорія строенія намъ представленія не даетъ и въ этомъ заключается слабая сторона структурнаго ученія. Недостаточность этого ученія становится

²⁹⁾ Van't Hoff. Dix années etc. стр. 26.

особенно чувствительной, когда оно приводит къ соображеніямъ прямо противорѣчащимъ фактамъ.

Всякое предѣльное углеродистое соединеніе, приведенное къ простѣйшему виду, можно изобразить такъ, какъ это показано на черт. 1, т. е. четыре сродства углерода располагаются по

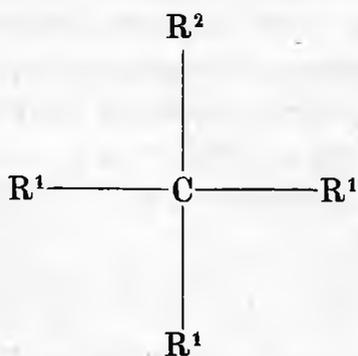


Черт. 1.

двумъ взаимно перпендикулярнымъ направленіямъ, на пересѣченіи которыхъ помѣщается атомъ угля.

Пусть R^1, R^2, R^3, R^4 будутъ одноатомные элементы или группы, расположенныя въ одной плоскости ³⁰⁾. — Очевидно, что соединеній типа $C(R^1)_4$, т. е. насыщенныхъ четырьмя однородными радикалами можетъ быть не болѣе одного, что и слѣдуетъ изъ черт. 1.

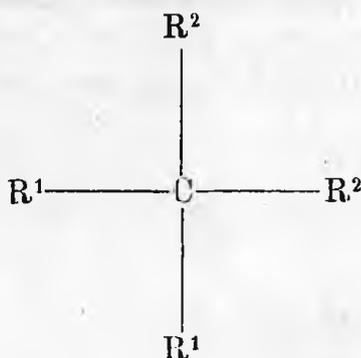
Тоже самое можно сказать о соединеніяхъ типа $C(R^1)_3R^2$ черт. 2. Между тѣмъ какъ въ молекулахъ, построенныхъ по типу



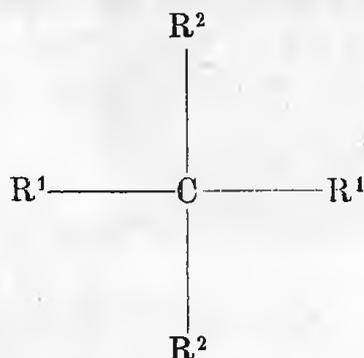
Черт. 2.

³⁰⁾ Всѣ структурныя формулы изображаютъ молекулы только на плоскости.

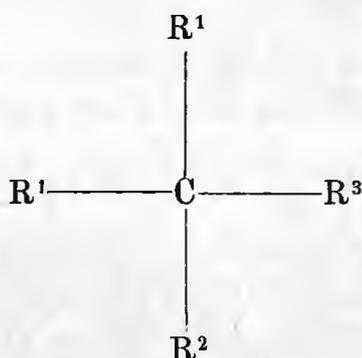
$C(R^1)_2(R^2)_2$ и $C(R^1)_2R^2R^3$ возможны по двѣ различныхъ группировки для насыщающихъ группъ:



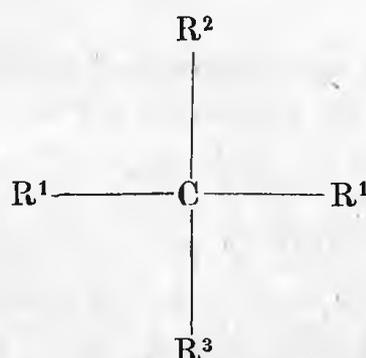
Черт. 3.



Черт. 4.



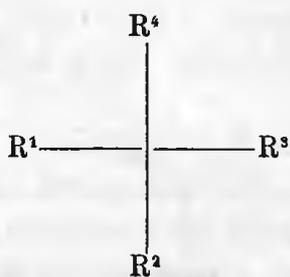
Черт. 5.



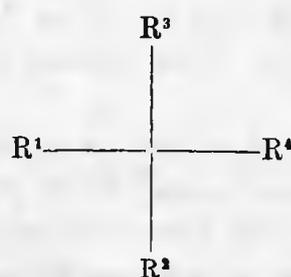
Черт. 6.

а слѣдовательно есть основаніе полагать, что такія соединенія явятся въ *двухъ* изомерахъ, чего на самомъ дѣлѣ нѣтъ.

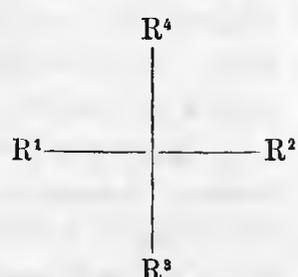
Что касается тѣхъ случаевъ, когда всѣ единицы сродства насыщены 4-ми различными радикалами, то для нихъ, придерживаясь строго изображенія формулъ на плоскости, число возможныхъ по теоріи строенія изомеровъ возрастаетъ до *трехъ*, какъ это видно изъ неоднородности черт. 7, 8 и 9-го.



Черт. 7.

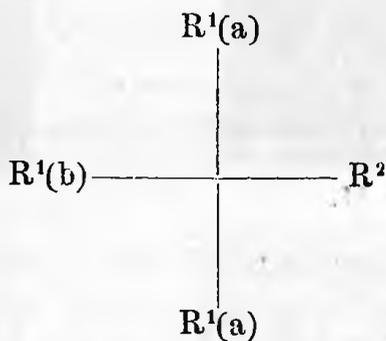


Черт. 8.



Черт. 9.

Далѣе, если мы внимательно рассмотримъ соединеніе типа $C(R^1)_3R^2$, то не трудно будетъ замѣтить, что группа R^1 со значкомъ (b) должна носить особый характеръ сравнительно съ группою

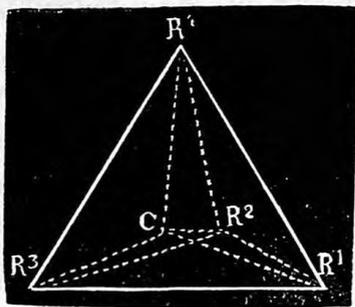


Черт. 10.

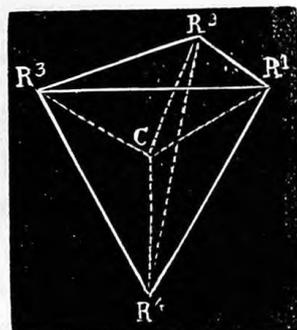
$R^1(a)$, или переводя это замѣчаніе въ область фактовъ, мы должны были бы допустить, что въ хлористомъ метилѣ, напримѣръ, одинъ изъ трехъ водородовъ существенно отличается отъ другихъ однородныхъ съ нимъ атомовъ. Но такое допущеніе, очевидно, идетъ въ разрѣзъ съ фактами. Между тѣмъ все эти противорѣчія легко устранить; стоитъ только атомы въ молекулѣ представлять себѣ не на плоскости, а въ пространствѣ. При этомъ неизбежнымъ является основное положеніе Вант-Гоффа о тетраэдрической группировкѣ атомовъ въ молекулѣ, такъ какъ только съ помощью этой группировки мы избавляемся съ одной стороны отъ лишняго числа изомеровъ, а съ другой — приходимъ къ особому виду изомеріи, непонятному съ точки зрѣнія строго структурныхъ представленій.

Въ самомъ дѣлѣ, разъ мы представимъ себѣ формулы $C(R^1)_4, C(R^1)_3R^2, C(R^1)_2(R^2)_2, C(R^1)_2R^2R^3$ въ видѣ тетраэдровъ, въ центрѣ которыхъ помѣщаются атомы углерода, а на вершинахъ — указанные группы, то мы сейчасъ же замѣтимъ, что для каждаго изъ поименованныхъ типовъ возможна только *одна* фигура, соответствующая только одному соединенію, что и наблюдается на опытѣ.

Изомерія возможна и предсказывается Вант-Гоффомъ и Лебелемъ исключительно тогда, когда углеродъ насыщенъ 4-мя *различными* атомами или группами, такъ какъ въ этомъ случаѣ является возможнымъ существованіе *двухъ* тетраэдровъ, другъ отъ друга отличныхъ (черт. 11 и 12).



Черт. 11.



Черт. 12.

Эти тетраэдры относятся между собою такъ, какъ предметъ къ своему изображенію въ зеркалѣ, они несовмѣстны, т. е. энантиоморфны ³¹⁾. Такой случай имѣетъ мѣсто только при *асимметрическомъ* атомѣ углерода.

Съ понятіемъ «асимметрической» атомъ углерода намъ много разъ придется встрѣчаться въ послѣдующемъ изложеніи; поэтому рассмотримъ происхожденіе его въ связи съ вопросомъ о формѣ тетраэдровъ. Вопросъ этотъ представляетъ значительный интересъ, и его нельзя обойти молчаніемъ, имѣя въ виду цѣльность тетраэдрическаго представленія о строеніи молекулъ.

Выше мы упомянули, что единицы средства углерода, по Вант-Гоффу-Лебелю, направлены къ вершинамъ правильнаго тетраэдра. Такое представленіе вѣрно, если только имѣется въ виду тотъ частный случай, когда всѣ единицы средства насыщены однородными группами; въ случаѣ же неоднородности соединенныхъ съ углеродомъ атомовъ или радикаловъ, послѣдніе будутъ притягиваться съ неодинаковою силою, а слѣдовательно и будутъ находиться отъ него въ неодинаковыхъ разстояніяхъ. Путемъ простыхъ соображеній можно придти къ представленію объ общемъ очертаніи тетраэдровъ, изображающихъ каждый изъ упомянутыхъ выше типовъ простѣйшихъ углеродистыхъ соединеній.

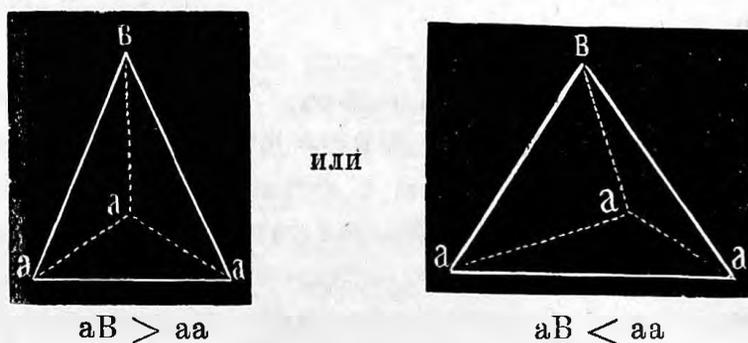
Рассмотримъ нѣкоторые случаи.

$C(R^1)_4$. Всѣ четыре группы находятся въ равныхъ разстоя-

³¹⁾ *Примѣчаніе.* Что изображенные на черт. 11 и 12 тетраэдры при наложеніи дѣйствительно не совпадаютъ, можно заключить изъ того, что помѣстившись по длинѣ ребра R^1R^3 и держа голову въ R^1 , мы будемъ въ одномъ случаѣ (черт. 11) имѣть R^2 по правую руку, а въ другомъ (черт. 12) — по лѣвую; при этомъ глаза наблюдателя должны быть направлены къ ребру R^2R^4 .

ніяхъ отъ углерода; относительныя разстоянія ихъ между собою также равны; молекула имѣетъ шесть плоскостей симметріи, и на ихъ пересѣченіи лежитъ атомъ угля: — тетраэдръ правильный.

$C(R^1)_3R^2$. Три тождественныя группы одинаково удалены отъ атома углерода; разстоянія ихъ между собою, а также и каждой изъ нихъ отъ четвертой, отличной группы, равны. Молекула имѣетъ три плоскости симметріи и тетраэдръ неправиленъ при трехъ равныхъ граняхъ:



Черт. 13.

Продолжая въ такомъ же направленіи, мы прійдемъ къ соединенію типа: $C(R^1, R^2, R^3, R^4)$, наиболѣе для насъ интересному. Здѣсь въ силу неравенства группъ, разстоянія ихъ отъ углерода, а также разстоянія ихъ между собою неравны. Возможно построеніе при четырехъ различныхъ группахъ двухъ тетраэдровъ, у которыхъ плоскости симметріи отсутствуютъ. Въ то время какъ во всѣхъ прочихъ тетраэдрическихъ схемахъ углеродъ относительно насыщающихъ его группъ находится въ плоскости симметріи, въ разбираемомъ случаѣ этого нѣтъ за отсутствіемъ плоскостей симметріи, поэтому и углеродъ въ данномъ случаѣ получаетъ названіе *асимметрическаго*.

Итакъ, говоря объ асимметрическомъ атомѣ углерода, мы не будемъ упускать изъ виду, что это понятіе введено не для обозначенія *формы* углерода, а только его пространственнаго *положенія* относительно четырехъ соединенныхъ съ нимъ неоднородныхъ атомовъ или группъ.

Къ такимъ же представленіямъ о расположеніи атомовъ въ молекулѣ, а слѣдовательно, и о формѣ тетраэдровъ можно придти, если распространить законъ притяженія массъ на атомы или атомныя группы, расположенныя на вершинахъ тетраэдра. (см. la chimie dans l'espace).

Допустимъ, что взаимное притяженіе каждой пары атомныхъ группъ, входящихъ въ молекулу есть величина постоянная. Обозначая черезъ r^1, r^2, r^3, r^4 ихъ массы и черезъ $R^1R^2, R^1R^3, R^1R^4, R^2R^3, R^2R^4, R^3R^4$ разстоянія, отдѣляющія атомы съ соответственными значками, мы получимъ слѣдующія отношенія:

$$\frac{r^1 \times r^2}{(R^1R^2)^2} = \frac{r^1 \times r^3}{(R^1R^3)^2} = \frac{r^1 \times r^4}{(R^1R^4)^2} = \frac{r^2 \times r^3}{(R^2R^3)^2} = \frac{r^2 \times r^4}{(R^2R^4)^2} = \frac{r^3 \times r^4}{(R^3R^4)^2}.$$

Примѣняя полученные отношенія къ типу $C(R^1)_4$, мы замѣчаемъ, что

$$r^1 = r^2 = r^3 = r^4;$$

отсюда слѣдуетъ равенство всѣхъ реберъ:

$$R^1R^2 = R^1R^3 = R^1R^4 = R^2R^3 = R^2R^4 = R^3R^4,$$

т. е. всѣ трехгранные углы равны и тетраэдръ правильный.

Для соединений типа $C(R^1)_3R^2$ мы имѣемъ:

$$r^1 = r^3 = r^4;$$

слѣдовательно:

$$R^1R^3 = R^1R^4 = R^3R^4$$

и

$$R^1R^2 = R^3R^2 = R^4R^2,$$

т. е. тетраэдръ имѣетъ три равныхъ трехгранныхъ угла при вершинахъ R^1, R^2, R^4 ; молекула имѣетъ три плоскости симметріи: тетраэдръ неправильный при трехъ равныхъ между собою граняхъ.

И т. д.

Словомъ, приведенныя здѣсь соображенія, равно какъ и указанная выше, даютъ возможность находить зависимость между различными типами простѣйшихъ углеродистыхъ соединений и формою ихъ тетраэдровъ.

ГЛАВА V.

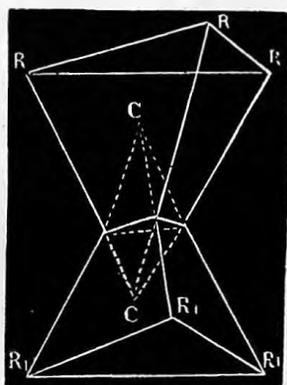
Соединенія предѣльныя съ двумя асимметрическими углеродами и непредѣльныя съ двойной и тройной связью.

Оставляя въ сторонѣ вопросъ о формѣ тетраэдровъ, какъ еще мало разработанный, переходимъ къ дальнѣйшимъ выводамъ теоріи. На основаніи пзвѣстнаго уже намъ тетраэдрическаго представленія Вант-Гоффа о строеніи молекулъ съ однимъ углероднымъ атомомъ легко вывести, какой фигурой должно изобразить молекулу съ двумя или нѣсколькими атомами угля.

Такую молекулу можно себе представить в видѣ двухъ тетраэдровъ или нѣсколькихъ, смотря по числу атомовъ угля, составляющихъ ядро частицы; что касается способа ихъ соединенія, то структурное обозначеніе связи



тетраэдрически выразится такъ, чтобы вершина одного тетраэдра совпадала съ центромъ другаго; оставшіяся ненасыщенными шесть единицъ сродства направятся тогда къ шести свободнымъ вершинамъ системы:



Черт. 14.

Если мы, рассматривая соединеніе типа $C(R^1R^2R^3)C(R^4R^5R^6)$, допустимъ, что такая система неподвижна, т. е. что составляющіе ее тетраэдры находятся въ покоѣ, а не вращаются, то неизбежно придется заключить, что возможны, по крайней мѣрѣ, двѣнадцать различныхъ положеній этой системы, обусловливаемыхъ различной группировкой между собою атомовъ обоихъ тетраэдровъ:

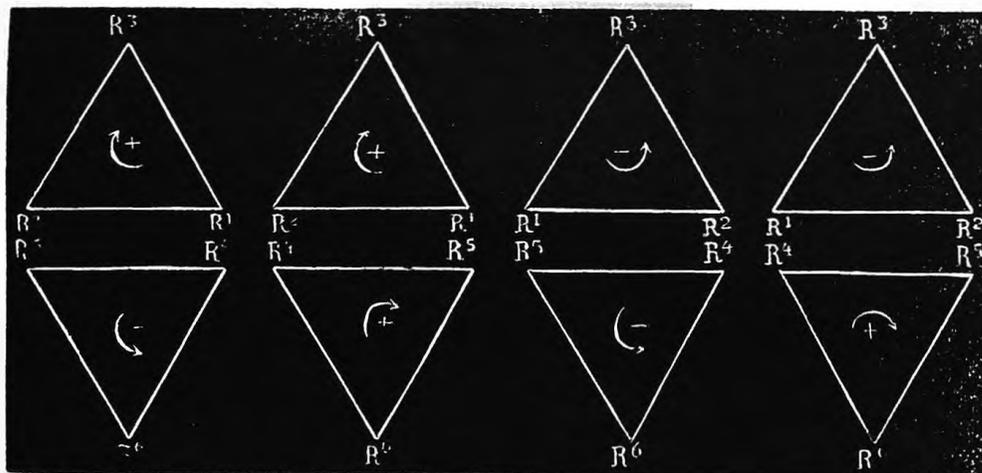
- | | | | |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 1) $R^1R^2R^3$
$R^4R^5R^6$ | 2) $R^1R^2R^3$
$R^4R^6R^5$ | 3) $R^1R^3R^2$
$R^4R^5R^6$ | 4) $R^1R^3R^2$
$R^4R^6R^5$ |
| 5) $R^1R^2R^3$
$R^5R^6R^4$ | 6) $R^1R^2R^3$
$R^6R^5R^4$ | 7) $R^1R^3R^2$
$R^5R^6R^4$ | 8) $R^1R^3R^2$
$R^6R^5R^4$ |
| 9) $R^1R^2R^3$
$R^6R^4R^5$ | 10) $R^1R^2R^3$
$R^5R^4R^6$ | 11) $R^1R^3R^2$
$R^6R^4R^5$ | 12) $R^1R^3R^2$
$R^5R^4R^6$; |

отсюда прямой выводъ: соединенія типа $C(R^1R^2R^3)C(R^4R^5R^6)$ могутъ давать, по крайней мѣрѣ, двѣнадцать изомеровъ. Эта явная несообразность однако устраняется допущеніемъ въ молекулѣ періодическихъ колебаній. Простѣйшая форма этихъ колебаній будетъ вращеніе всей системы вокругъ общей ося, при чемъ тетраэдры направляются въ противоположныя стороны.

Сдѣлавъ такое допущеніе, мы сразу сокращаемъ число изомеровъ до *четырёхъ*, такъ какъ всѣ остальные комбинаціи въ такомъ случаѣ представляютъ только различныя фазы вращательнаго движенія. Эти *четыре* основныя комбинаціи *не могутъ переходить* при вращеніи тетраэдровъ одна въ другую, а поэтому мы ихъ и будемъ разсматривать какъ дѣйствительное выраженіе четырехъ изомерныхъ модификацій:

$$\begin{array}{cccc}
 1) R^1 R^2 R^3 & 2) R^1 R^2 R^3 & 3) R^1 R^3 R^2 & 4) R^1 R^3 R^2 \\
 R^4 R^5 R^6 & R^4 R^6 R^5 & R^4 R^5 R^6 & R^4 R^6 R^5
 \end{array}$$

Чтобы упростить разсмотрѣніе этихъ четырехъ системъ, развернемъ тетраэдры такъ, чтобы основанія верхняго и нижняго тетраэдровъ каждой системы совпадали съ плоскостью бумаги, какъ это показано на черт. 15, 16, 17 и 18-мъ.



Черт. 15.

Черт. 16.

Черт. 17.

Черт. 18.

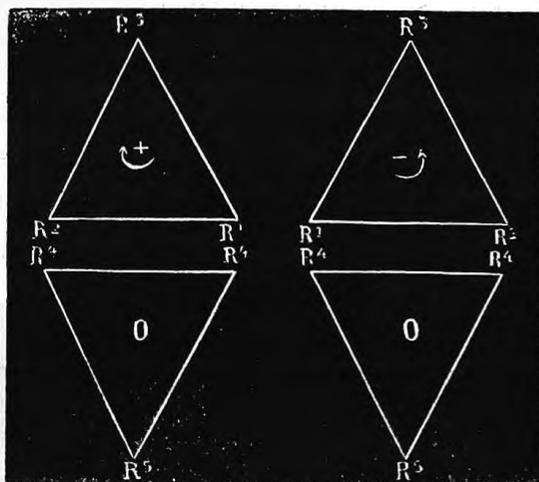
Для краткости обозначимъ черезъ А — совокупность группъ верхнихъ основаній и черезъ В — нижнихъ основаній, и пусть знакъ + показываетъ, что группы R¹, R², R³ и R⁴, R⁵, R⁶ имѣютъ направленіе по часовой стрѣлкѣ, и знакъ — противъ часовой стрѣлки; тогда четыре приведенныя выше основныя комбинаціи выразятся въ видѣ двухъ рядовъ:

$$\begin{array}{cccc}
 + (A) & + (A) & - (A) & - (A) \\
 - (B) & + (B) & - (B) & + (B).
 \end{array}$$

Въ разсматриваемомъ случаѣ *всѣ* группы одного ряда отличаются отъ группъ другаго ряда, но это не составляетъ необходимаго условія для существованія четырехъ изомеровъ; важно только, чтобы группы одного и того же ряда не были тожде-

ственны, въ противномъ случаѣ число изомеровъ, предсказываемыхъ теоріей, значительно уменьшается. Пояснимъ это примѣромъ.

Пусть въ комплексѣ группъ В двѣ группы между собою равны, напр., $R^5 = R^4$; тогда въ системѣ окажется уже не два, а только одинъ асимметрическій атомъ углерода, который обуславливаетъ только два изомера, какъ это видно изъ черт. 19 и 20,



Черт. 19.

Черт. 20.

а также и изъ символическаго обозначенія:



Итакъ, мы пришли къ слѣдующимъ выводамъ:

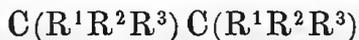
1) соединеніе, содержащее *одинъ* асимметрическій атомъ углерода, можетъ существовать въ *двухъ* изомерныхъ видоизмѣненіяхъ, все равно, будетъ-ли асимметрическій углеродъ находиться въ комбинаціи съ другими углеродными атомами или не будетъ.

2) Присоединеніе каждаго новаго асимметрическаго атома угля сопровождается увеличеніемъ числа изомеровъ: такъ, присутствіе въ соединеніи *двухъ* асимметрическихъ углеродовъ можетъ вызвать *четыре* изомера; такія же точно соображенія приводятъ къ 8-ми изомерамъ въ случаѣ 3-хъ асимметрическихъ углеродовъ, къ 16-ти изомерамъ — въ случаѣ четырехъ такихъ углей; и вообще говоря, если подъ n разумѣть число асимметрическихъ атомовъ угля, а подъ N — число возможныхъ по теоріи изомеровъ, то зависимость между обѣими величинами выразится слѣдующимъ уравненіемъ:

$$I. \quad N = 2^n .$$

Теорія Вант-Гофф-Лебеля предусматриваетъ изомеры тамъ, гдѣ современная теорія строенія ихъ не видитъ.

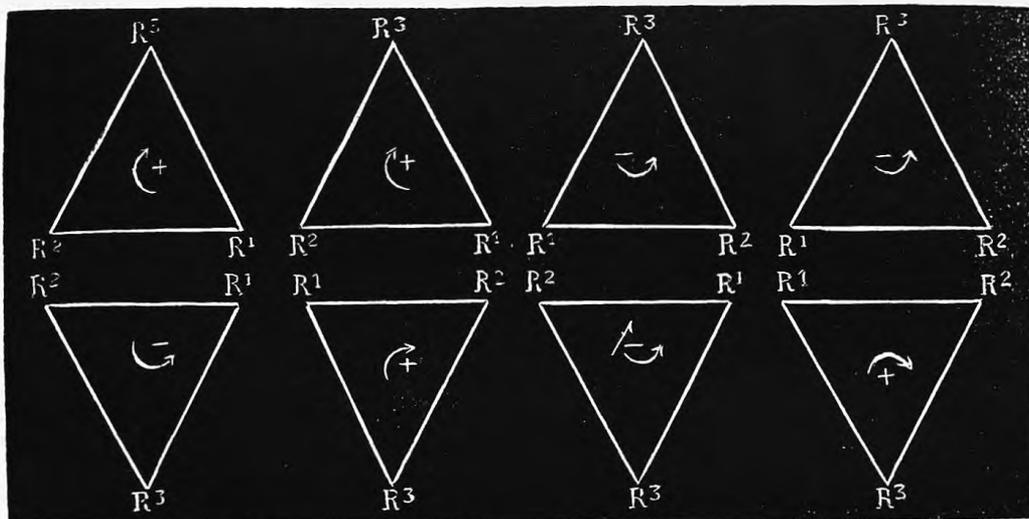
Насколько эти теоретическіе выводы оправдываются на дѣлѣ, мы покажемъ въ одной изъ слѣдующихъ главъ, а пока займемся выводомъ числа изомеровъ для тѣхъ соединеній, прототипомъ которыхъ служить симметрично построенная формула:



Пользуясь извѣстными уже намъ обозначеніями, мы можемъ по аналогіи съ предъидущимъ написать слѣдующіе два ряда:



которые въ примѣненіи къ данному случаю представляются въ такомъ видѣ:



черт. 21.

Черт. 22.

Черт. 23.

Черт. 24.

Сравнивая черт. 21 и 24, не трудно замѣтить, что они тождественны:



Такимъ образомъ для соединеній, содержащихъ два асимметрическихъ атома углерода, насыщенныхъ соответственно *одинаковыми* атомами или группами, число изомеровъ, теоретически возможныхъ, не превышаетъ *трехъ*. Дальнѣйшія изслѣдованія Вант-Гоффа, основанныя на соображеніяхъ, аналогичныхъ только

что разобраннѣмъ, приведемъ его къ общей формулѣ:

$$N_1 = 2^{\frac{n}{2}} + \frac{2^n - 2^{\frac{n}{2}}}{2};$$

замѣняя въ этой формулѣ n черезъ $2p$, такъ какъ въ симметричныхъ формулахъ число асимметрическихъ углеродныхъ атомовъ есть величина кратная двумъ, получимъ

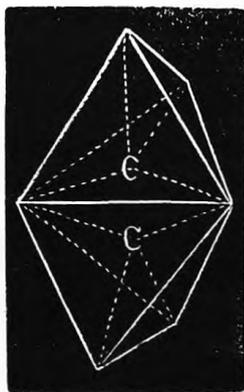
$$\text{II. } N_1 = 2^p + \frac{2^{2p} - 2^p}{2} \text{ или } 2^{p-1} (2^p + 1)$$

До сихъ поръ мы разсматривали изомерию такихъ комбинацій, въ которыхъ атомы угля были соединены между собою простой связью. Теперь предстоитъ рѣшить вопросъ, какимъ образомъ перенести пространственное представленіе о положеніи атомовъ въ молекулѣ на соединенія непредѣльнаго ряда. Исходя изъ основныхъ воззрѣній Вант-Гоффа, можно сдѣлать два допущенія: или единицы сродства, идущія на связь углей между собою, сохраняютъ свое первоначальное направленіе, или же — онѣ отклоняются отъ него, приобрѣтая новое направленіе по прямой, соединяющей оба атома углерода.

Вант-Гоффъ высказывается въ пользу перваго предположенія; поэтому всякое соединеніе типа $(R^1R^2)C=C(R^3R^4)$ слѣдуетъ представлять себѣ схематически такимъ образомъ:



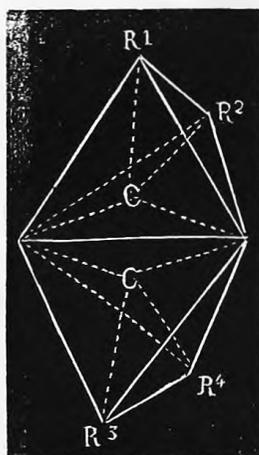
а пространственную его формулу въ видѣ двухъ тетраэдровъ, имѣющихъ одно общее ребро (черт. 25).



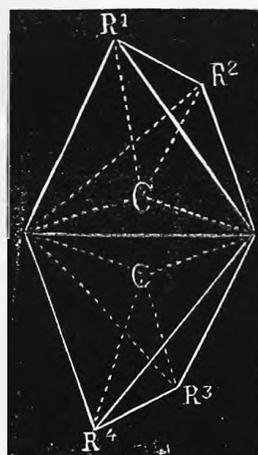
Черт. 25.

На очередь выступаетъ вопросъ о вращательномъ движеніи такой системы. Очевидно, что допускаемое теоріей вращеніе въ томъ смыслѣ, какъ это указано было въ случаѣ простой связи, здѣсь неприменимо, такъ какъ вращеніе тетраэдровъ по противоположнымъ направленіямъ привело бы ихъ ко взаимному разъединенію, а это измѣнило бы какъ статическія, такъ и динамическія условія равновѣсія данной системы.

Удивительно, что Вант-Гоффъ нигдѣ опредѣленно не указываетъ на отсутствіе въ разбираемомъ случаѣ возможности вращенія, хотя такое допущеніе есть необходимое слѣдствіе только что указаннаго взгляда на направленіе единицъ сродства въ непредѣльныхъ соединеніяхъ. Основываясь на гипотезѣ (о направленіи единицъ сродства и вращеніи), мы неизбежно приходимъ къ тому заключенію, что для упомянутого типа соединеній возможны только двѣ различныя пространственныя группировки, которыя соотвѣтствуютъ *двумъ* изомернымъ модификаціямъ.



Черт. 26.



Черт. 27.

То же количество изомеровъ теорія предвидитъ для частицъ съ какимъ угодно числомъ углеродныхъ атомовъ, лишь бы атомы или группы, удерживаемыя непредѣльно связанными углеродами, были различны между собою. Такъ, соединенія типа:

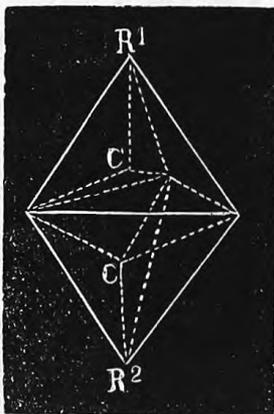


даютъ два изомера, когда R^1 не равно R^2 , а R^3 не равно R^4 , хотя R^3 и R^4 могутъ быть соотвѣтственно тождественны съ R^1 и R^2 ³²⁾.

³²⁾ Какъ это мы и увидимъ на примѣрахъ фумаровой и малеиновой кислотъ.

Чтобы вопросъ о формѣ молекулъ, а слѣдовательно, п о количествахъ изомеровъ могъ считаться исчерпаннымъ, необходимо указать еще на соединенія съ тройной связью.

Послѣ всего изложеннаго выше не можетъ оставаться сомнѣнiя въ томъ, что такія соединенiя должны изображаться въ видѣ двухъ тетраэдровъ, которыхъ *три общiя вершины* будутъ обозначать, что углеродные атомы обмѣнялись между собой *тремя парами* единицъ сродства, а *двѣ конечныя* вершины будутъ указывать на оставшуюся еще свободною пару единицъ сродства.



Черт. 28.

Одного взгляда на эту фигуру достаточно, чтобы убѣдиться въ невозможности существованiя еще одной такой же пирамиды, въ которой группы R^1 и R^2 имѣли бы другое пространственное расположенiе, чѣмъ это указано на черт. 28.

Отсюда непосредственно слѣдуетъ, что въ случаѣ тройной связи возможность появленiя геометрической изомерiи исключена.

Такимъ образомъ относительно соединенiй, содержащихъ тройную связь, теорiя Вант-Гоффа находится въ полномъ соотвѣтствiи съ выводами теорiи строенiя; поэтому такія соединенiя нами впослѣдствiи не будутъ разсматриваться, такъ какъ они стереохимическаго интереса пока не представляютъ.

ГЛАВА VI.

Понятiе объ атомности и единицахъ сродства въ смыслѣ стереохимическихъ представлений.

При изслѣдованiи явленiя, причина котораго намъ неизвѣстна, непремѣнно стремимся создать себѣ такое представленiе,

которое давало бы болѣе или менѣе удовлетворительное объясненіе наблюдаемому явленію. Умъ человѣка уже такъ приспособленъ, что можетъ строить умозаключенія тогда только, когда чувствуетъ подъ собою почву, когда имѣетъ ту или иную точку опоры.

Поэтому, давая опредѣленія нѣкоторымъ не вполне понятнымъ явленіямъ, каждый изъ насъ незамѣтно для самого себя соединяетъ въ своемъ воображеніи съ этимъ опредѣленіемъ нѣчто такое, что хотя бы отчасти удовлетворяло пытливость ума. Есть вопросы, особенно въ теоретической химіи, до такой степени неотвязчиво преслѣдующіе умъ и напрашивающіеся на рѣшеніе, что ихъ никакъ нельзя устранить, подавить или отложить до болѣе благоприятнаго будущаго; вопросы эти такого свойства, что требуютъ немедленнаго рѣшенія, хотя бы и не совсѣмъ удовлетворительнаго. Къ такимъ вопросамъ принадлежитъ и вопросъ о валентности или атомности.

Что такое атомность — это до сихъ поръ тайна, постигнуть которую составляетъ величайшую задачу химіи. Много еще работы, неутомимой и настойчивой, предстоитъ химіи, прежде чѣмъ возможно будетъ подойти къ правильному рѣшенію этой задачи; поэтому каждый шагъ, каждая основательная попытка, сдѣланная въ этомъ направленіи, заслуживаетъ большаго вниманія; и если изслѣдователю удастся придти къ болѣе или менѣе вѣроятнымъ обобщеніямъ, то мы обязаны посвятить имъ особое вниманіе и подвергнуть ихъ возможно подробнѣйшему разбору.

Вант-Гоффу и Лебелю принадлежитъ честь первыхъ ученыхъ, проложившихъ новый путь къ изслѣдованію этого вопроса. Они первые воплотили отвлеченное понятіе объ атомности въ формы, доступныя для пониманія. Своими ясными представленіями объ единицахъ сродства, о сферѣ ихъ дѣйствія, они дали толчекъ цѣлому ряду теоретическихъ работъ (Байера, Вундерлиха, Лоссена, В. Мэйера и др.) и такимъ образомъ въ значительной степени способствовали выясненію нѣкоторыхъ сторонъ вопроса объ атомности углерода и о направленіяхъ единицъ сродства.

Изъ теоретическихъ воззрѣній Вант-Гоффа вытекаетъ, что атомъ углерода рассматривается какъ матеріальная точка, изъ которой выходятъ четыре силы, т. е. четыре единицы сродства, симметрично расположенныя по четыремъ направленіямъ въ пространствѣ. Собственно говоря, мы нигдѣ не находимъ у Вант-

Гоффа указанія на то, что углеродъ есть матеріальная точка, но это допущеніе лежитъ въ основѣ его теоріи, говорятъ послѣдователи его идей, и поэтому приписываютъ Вант-Гоффу такой взглядъ на углеродъ; для бѣльшей убѣдительности обыкновенно ссылаются на статью Германна³³⁾, высказывающагося въ томъ же смыслѣ.

Нѣкоторые ученые находятъ, что теоретическія представленія Вант-Гоффа объ углеродномъ атомѣ въ пзвѣстныхъ случаяхъ несовершенны. Пока, говорятъ они, мы имѣемъ дѣло съ простой связью, никакихъ затрудненій не встрѣчается, такъ какъ сила, связывающая углеродные атомы, дѣйствуетъ по направлению прямой:



Совсѣмъ иначе дѣло обстоитъ въ случаѣ двойной или тройной связи. По Вант-Гоффу двойная связь между двумя атомами угля изображается такъ:



т. е. двѣ пары силъ, дѣйствующихъ между двумя точками, пересѣкаются подъ угломъ въ пространствѣ. Другими словами, исходя изъ теоріи Вант-Гоффа, мы должны себѣ представить, что не только атомы, но также и единицы сродства занимаютъ самостоятельное и опредѣленное положеніе въ пространствѣ, на что и указываетъ, какъ на несообразность, Лоссенъ³⁴⁾. Едва ли справедливо только, прибавимъ мы отъ себя, что Вант-Гоффъ дѣйствительно разсматривалъ углеродный атомъ, какъ матеріальную точку.

Выйти изъ этого затрудненія, по мнѣнію Лоссена, можно двоякимъ путемъ: или допустивши, что обѣ пары силъ, выходящихъ изъ углей, замѣняются одной равнодѣйствующей



или же, сдѣлавъ предположеніе, что единицы сродства настолько отклонились отъ своего первоначальнаго положенія, что подѣ

³³⁾ Berl. Berichte 21, 1949.

³⁴⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. 204, 336; Berl. Ber. 20, 3309.

конецъ совпали и приняли направленіе прямой, соединяющей атомы углерода.

Въ обоихъ случаяхъ результатъ одинъ и тотъ же: между атомами угля будетъ только *одна* дѣйствующая сила. Но разъ мы признаемъ существованіе только одной силы, удерживающей два непредѣльно связанныхъ между собою угля, то нѣтъ никакого основанія, почему бы обѣ углеродистыя системы не вращались независимо другъ отъ друга вокругъ общей оси, совпадающей съ направленіемъ этой дѣйствующей силы. Итакъ, Вант-Гоффъ, повидимому, опровергаетъ самого себя и только благодаря тому, замѣчаетъ Лоссенъ, что онъ исходитъ изъ ложнаго положенія, будто углеродный атомъ есть матеріальная точка. Но стоитъ только ввести понятіе объ углѣ, какъ о тѣлѣ, имѣющемъ протяженіе — и теорія Вант Гоффа снова восторжествуетъ.

Для объясненія сущности двойной и тройной связи недостаточно, по мнѣнію Лоссена, одного признанія за углеродомъ свойствъ конечнаго тѣла; необходимо еще допустить, что различные части атомовъ обладаютъ особыми свойствами. Гипотезу эту Лоссенъ и другіе развиваютъ подробнѣе: атомъ углерода представляется въ видѣ массы какой угодно формы, имѣющей нѣкоторое протяженіе; на поверхности этой массы находятся четыре точки, которыя одинаково удалены другъ отъ друга, равно какъ и отъ центральной точки атома; эти то четыре точки и суть носители химическихъ силъ атома; дѣятельность этихъ силъ проявляется только въ извѣстныхъ направленіяхъ; послѣднія опредѣляются положеніемъ линій, соединяющихъ центральную часть атома съ упомянутыми точками — носителями средства.

Съ такимъ представленіемъ объ углеродномъ атомѣ, какъ думаютъ, можно избѣгнуть тѣхъ затрудненій, которыя явились раньше. Въ самомъ дѣлѣ, пусть двѣ такія массы (т. е. два атома угля) соединятся между собою двойною связью. Согласно предъидущему представимъ себѣ, что единицы средства настолько отклонились отъ своего первоначальнаго положенія, что приняли направленіе параллельное прямой, проходящей между центральными точками обоихъ углей. На этотъ разъ при своемъ отклоненіи дѣйствующія силы не могутъ слиться въ одну, какъ это было возможно при представленіи объ углеродномъ атомѣ, какъ матеріальной точкѣ, не имѣвшей протяженія, такъ какъ

теперь эти силы выходятъ изъ точекъ, раздѣленныхъ другъ отъ друга опредѣленнымъ пространствомъ.

Двойная связь такимъ образомъ выразится въ видѣ двухъ параллельно идущихъ силъ, и возможность самостоятельнаго вращенія каждой системы отдѣльно совершенно исключается. Такии соображенія съ небольшими вариациями легли въ основу всѣхъ тѣхъ гипотезъ, по которымъ атомъ угля — тѣло той или иной формы, а не матеріальная точка. Особого вниманія заслуживаетъ гипотеза Вундерлиха ³⁵⁾, которая ниже и будетъ изложена.

По смыслу этихъ гипотезъ теорія Вант-Гоффа и Лебеля является далеко не совершенной въ примѣненіи, на примѣръ, къ непредѣльнымъ соединеніямъ.

По нашему же мнѣнію, Вант-Гоффъ представлялъ себѣ атомъ углерода въ видѣ точки, помѣщенной въ центрѣ тетраэдра, только въ цѣляхъ простоты и ясности изложенія; понятіе же объ углеродѣ, какъ о матеріальной точкѣ, вовсе не входитъ въ его теорію, и Вант-Гоффъ дѣйствительно не придавалъ этому особаго значенія, что видно изъ того, между прочимъ, что нигдѣ въ своихъ изслѣдованіяхъ онъ не затрагиваетъ вопроса о формѣ атомовъ; напротивъ того, въ одномъ мѣстѣ «la chimie dans l'espace», говоря объ асимметрическомъ атомѣ угля, онъ особенно подчеркиваетъ, что это названіе относится не къ *формѣ* углероднаго атома, а къ его положенію относительно другихъ атомовъ. Очевидно, Вант-Гоффъ воздерживался затрагивать вопросъ о формѣ атома углерода; вынужденный однако какъ нибудь его обозначать, онъ прибѣгнулъ къ прѣстѣйшему — къ точкѣ. А какого взгляда въ дѣйствительности придерживался Вант-Гоффъ относительно формы углероднаго атома, считалъ ли онъ его безформенной массой или правильно очерченнымъ тѣломъ или просто матеріальной точкой, объ этомъ онъ не высказывается.

Что же касается вообще всѣхъ тѣхъ гипотезъ, которыя были вызваны яко-бы неудовлетворительностью воззрѣній Вант-Гоффа, то онѣ имѣютъ нѣкоторое основаніе, такъ какъ представляютъ шагъ впередъ въ дальнѣйшемъ развитіи этихъ воззрѣній: онѣ ввели въ теорію пространственнаго расположенія атомовъ въ частицахъ новое представленіе — о [формѣ углероднаго ато-

³⁵⁾ Configuration organischer Molekule. Würzburg 1886.

ма, — которое, правда, облегчаетъ пониманіе нѣкоторыхъ явленій сродства, но въ введеніи котораго врядъ ли пока еще чувствуется настоящая необходимость.

Мы не можемъ обойти молчаніемъ и еще одного пункта, на которомъ Лоссенъ ³⁶⁾ и другіе построили свое возраженіе, основываясь на необходимости замѣны въ случаѣ двойной связи обѣихъ паръ сродства одною результирующею, такъ какъ пересѣченіе «силъ» въ пространствѣ невозможно. Обсуждая это заключеніе

Лоссена, необходимо поставить вопросъ: возможно-ли переносить представленія о «силѣ» на «единицы сродства». Между этими обоими понятіями существуетъ связь, въ этомъ едва-ли можно сомнѣваться, но трудно согласиться, что эти понятія вполне тождественны.

По теоріи Вант-Гоффа единицы сродства углерода имѣютъ одно опредѣленное направленіе, между тѣмъ какъ «сила» можетъ дѣйствовать по какимъ угодно направленіямъ; такимъ образомъ приписывать вообще всѣ свойства «силѣ» единицамъ сродства пока еще нѣтъ данныхъ; поэтому то, что кажется невозможнымъ для первыхъ, можетъ быть приложимо ко вторымъ; этимъ мы желаемъ только сказать, что упомянутое возраженіе Лоссена, можетъ быть, и не вполне вѣрно.

Вопросъ о силѣ, съ которой удерживаются атомы угля въ данной частицѣ, тѣсно соприкасается съ вопросомъ о двойной и тройной связи.

Теорія строенія, какъ извѣстно, видитъ въ тройной связи обмѣнъ трехъ единицъ сродства между двумя атомами угля; исходя изъ такого представленія слѣдовало бы ожидать въ этомъ случаѣ особенно прочнаго соединенія; уже одно названіе «тройная связь» внушаетъ представленіе о чемъ-то очень устойчивомъ, не поддающемся легко разрыву; на дѣлѣ же очень часто бываетъ совершенно обратное: соединенія съ тройною связью оказываются въ большинствѣ случаевъ менѣе всего способными къ сопротивленію и сравнительно непрочны.

Ауверсъ ³⁷⁾ въ своемъ трудѣ «Die Entwicklung der Stereochemie», указывая на гипотезу Вундерлиха, отдаетъ ей пред-

³⁶⁾ Ann. d. Chem. 204, 336; Berichte d. deutsch. Chem. Ges. 20, 3306.

³⁷⁾ Стр. 28, 35 и др.

почтеніе передъ теоріей Вант-Гоффа-Лебеля; одно изъ важнѣйшихъ преимуществъ этой гипотезы, по Ауверсу, заключается въ томъ, что при помощи ея можно придти къ такому представленію о двойной и тройной связи, которое находится въ полномъ соотвѣтствіи съ фактами.

Основные положенія гипотезы Вундерлиха и тѣ выводы, которые были сдѣланы изъ нея Ауверсомъ, представляютъ несомнѣнный интересъ.

Вскорѣ послѣ появленія гипотезы Байера ³⁸⁾ (о напряженности непредѣльныхъ соединеній), Вундерлихъ опубликовалъ извѣстную брошюру «*Configuration organischer Molekule*». Взгляды, высказанные имъ въ ней, рѣзко отличаются отъ всѣхъ прежнихъ гипотезъ того же рода. Предшественники Вундерлиха, занимавшіеся изученіемъ пространственнаго расположенія атомовъ въ частицѣ, совершенно оставляли безъ вниманія вопросъ о массѣ и протяженіи атомовъ; между тѣмъ Вундерлихъ на это именно и обратилъ особенное вниманіе. Онъ представляетъ себѣ атомъ какъ массу, имѣющую опредѣленное протяженіе и выполняющую опредѣленное пространство: «*die Materie eines Atomes ist nicht in einen einzigen Punkt concentrirt, sondern auf verschiedene Orte vertheilt, deren Gesammtheit das Volumen des Atomes ausmacht*». Что касается формы атомовъ, то Вундерлихъ допускаетъ въ этомъ отношеніи нѣкоторый произволь, но съ условіемъ, чтобы разъ сообщенная атому форма оставалась неизмѣнной.

Связь двухъ атомовъ между собою обусловливается, по Вундерлиху, особыми участками, лежащими на этихъ атомахъ, называемыми «*Bindestelle*» или «*мѣстами связи*». Эти «*мѣста связи*», число которыхъ въ каждомъ n — атомномъ элементѣ равно — n , такого свойства, что элементъ A можетъ насытиться другимъ элементомъ B только въ томъ случаѣ, когда «*мѣста связи*» какъ одного, такъ и другаго атома окажутся на такомъ близкомъ другъ отъ друга разстояніи, что въ сравненіи съ нимъ величина атома является очень значительной. Если же «*мѣста связи*» въ силу какихъ-нибудь причинъ въ такомъ близкомъ разстояніи не находятся, то и атомы вполне насыщены быть не могутъ. Хотя форма «*мѣстъ связи*», равно какъ и самихъ атомовъ, неиз-

³⁸⁾ Гипотеза Байера о напряженности непредѣльныхъ частицъ и частицъ съ замкнутой группировкой атомовъ будетъ изложена въ особой главѣ.

вѣстна, но за то положеніе ихъ на атомѣ угля, или скорѣе, положеніе центровъ ихъ точно опредѣлено. Полнѣйшая идентичность моносамѣщенныхъ продуктовъ метана, полученныхъ послѣдовательнымъ замѣщеніемъ³⁹⁾ каждаго изъ четырехъ атомовъ водорода какимъ либо элементомъ или группой, указываетъ на то, что всѣ четыре сродства углерода химически тождественны, а это дѣлаетъ вѣроятнымъ допущеніе Вундерлиха, что и «*центры связи*» или «*Bindeschwerpunkte*», расположенные въ числѣ 4-хъ на каждомъ углеродномъ атомѣ, находятся каждый въ равномъ разстояніи отъ центра тяжести угля, равно какъ и въ равныхъ разстояніяхъ другъ относительно друга.

Линіи, соединяющія «центры связи» съ центромъ тяжести углерода, называются осями; плоскости, проведенныя черезъ «центры связи» перпендикулярно къ осямъ, называются «*плоскостями связи*» или «*Bindeebene*»; послѣднія, очевидно, пересекаются между собою по ребрамъ правильнаго тетраэдра; это и есть тотъ «*тетраэдръ связи*» или «*Bindetetraeder*», съ помощью котораго можно разсматривать взаимныя соединенія углеродныхъ атомовъ независимо отъ той или другой формы ихъ.

Переходя къ способу изображенія различныхъ углеродистыхъ системъ въ смыслѣ изложенной гипотезы, мы прежде всего замѣчаемъ, что условія вращенія остаются тѣ же, что и по теоріи Вант-Гоффа, не смотря на иное положеніе тетраэдровъ другъ относительно друга.

Въ самомъ дѣлѣ, въ случаѣ ординарной связи углеродистый скелетъ изъ двухъ атомовъ угля долженъ быть представленъ въ видѣ двухъ «тетраэдровъ связи», имѣющихъ одну общую плоскость и общій «центръ связи», лежащій въ этой плоскости; въ этомъ случаѣ вращеніе возможно вокругъ прямой, соединяющей центры углей.

Въ случаѣ двойной связи два «мѣста связи» одного атома должны стать на возможно близкое разстояніе къ соответственнымъ «мѣстамъ связи» другаго; для этого необходимо, чтобы «тетраэдры связи» пересѣклись по одному ребру и такъ расположились другъ относительно друга, чтобы каждая пара «плоскостей связи» образовала равные двугранные углы; вращеніе слѣдовательно невозможно.

³⁹⁾ L. Henry Compt. rend. 104. 1106—1110.

Въ соединеніяхъ съ тройной связью каждыя три «мѣста связи» одного угля стремятся стать въ ближайшее положеніе къ тремъ «мѣстамъ связи» другаго угля, что достигается только при томъ условіи, когда «тетраэдры связи» имѣютъ только одну общую вершину. Такимъ образомъ съ повышеніемъ непредѣльности, «мѣста связи» атомовъ все болѣе и болѣе отклоняются отъ того положенія, при которомъ онѣ наиболѣе близко расположены другъ къ другу, что и обусловливаетъ сравнительную непрочность непредѣльныхъ соединеній.

Не вдаваясь въ разсмотрѣніе достоинствъ и недостатковъ этой гипотезы, мы ограничимся только разборомъ соображеній Ауверса о сравнительной устойчивости соединеній съ двойной и тройной связью. Только гипотеза Вундерлиха даетъ, по Ауверсу, ясное представленіе⁴⁰⁾ о сущности, какъ онъ говоритъ, двойной и тройной связи, и въ этомъ отношеніи она стоитъ гораздо выше гипотезы Вант-Гоффа и Лебеля.

Два атома соединяются между собою, по Вундерлиху, подъ вліяніемъ силъ притяженія, дѣйствующихъ между «мѣстами связи» этихъ атомовъ. Величина этой силы зависитъ, во первыхъ, отъ величины удѣльнаго сродства обоихъ атомовъ и во вторыхъ, отъ разстоянія между «мѣстами связи». Въ случаѣ притяженія между одинаковыми атомами величина удѣльнаго сродства будетъ одна и та же; поэтому силу, дѣйствующую между «мѣстами связи» двухъ углей, можемъ считать пропорціо-нальной нѣкоторой постоянной величинѣ C . Сдѣлавъ далѣе допущеніе, что химическая сила притяженія на очень малыхъ разстояніяхъ слѣдуетъ законамъ притяженія массъ, Ауверсъ слѣдующей формулой выражаетъ силу, удерживающую два углеродныхъ атома:

$$b = \frac{C}{s^2},$$

гдѣ s есть разстояніе «центровъ связи» двухъ углей. Разсмотримъ случай двойной связи.

Пусть чертежъ 29-й представляетъ разрѣзъ обоихъ тетраэдровъ, проходящій черезъ четыре «центра связи» D , E , G , H .

⁴⁰⁾ *Loco cit.* стр. 27.



Черт. 29.

Общее обоимъ тетраэдрамъ ребро проходитъ черезъ точку С перпендикулярно къ плоскости чертежа. Тогда $DE = s_2$ и будетъ искомое разстоянiе; за единицу разстоянiя Ауверсъ принимаетъ длину ребра тетраэдра, обозначаемую черезъ a .

Такъ какъ «центры связи» совпадаютъ съ центрами тяжести сторонъ тетраэдра, то

$$DC = \frac{1}{3} AC = \frac{a}{6} \sqrt{3};$$

такъ какъ далѣе оба тетраэдра симметрично расположены другъ относительно друга, то наклонъ плоскостей обоихъ тетраэдровъ равенъ $180^\circ - \alpha$, гдѣ α — уголъ правильного тетраэдра равный $70^\circ 32'$.

Изъ чертежа слѣдуетъ, что

$$DE = s_2 = \frac{a}{3} \sqrt{3} \cdot \cos \frac{\alpha}{2};$$

сила же b_2 , дѣйствующая между двумя «мѣстами связи», выразится дробью:

$$b_2 = \frac{C}{s_2^2} = \frac{3C}{a^2 \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2}}$$

прочность же двойной связи $B_2 = 2b_2$

$$B_2 = 2b_2 = \frac{6C}{a^2 \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2}}$$

Въ случаѣ тройной связи аналогичныя соображенiя приводятъ Ауверса къ формулѣ:

$$B_3 = 3b_3 = \frac{9C}{4a^2 \cdot \sin^2 \alpha};$$

отсюда $V_2 : V_3 = 3,56 : 1$ т. е. двойная связь почти въ $3\frac{1}{2}$ раза прочнее тройной связи.

Подобныя же соображенія, нѣсколько модифицированныя, привели Ауверса еще и къ другому отношенію $V'_2 : V'_3 = 1,65 : 1$.

Въ этихъ то выводахъ и заключается, по мнѣнію Ауверса, ⁴¹⁾ главное превосходство гипотезы Вундерлиха надъ гипотезой Вант-Гофф-Лебеля, не дающей никакого представленія о сравнительной устойчивости двойной или тройной связи.

Сопоставляя соединенія съ простой, двойной и тройной связью, мы замѣчаемъ большею частью ослабленіе прочности и на ряду съ этимъ — уменьшеніе числа атомовъ или группъ соединенныхъ съ углями. Возможно допустить, что число «связей» между атомами угля, составляющими ядро частицы, мало вліяетъ на степень прочности частицы, и что ослабленіе этой прочности совпадаетъ съ уменьшеніемъ числа атомовъ или группъ, составляющихъ данное соединеніе. Такъ напримѣръ, ацетиленъ менѣе устойчивъ и проченъ, чѣмъ этиленъ, который въ свою очередь менѣе устойчивъ, чѣмъ этанъ.

Такимъ образомъ, прочность углеродистой системы можетъ зависѣть не только отъ связи углей между собою, но и отъ взаимодѣйствія другихъ атомовъ составляющихъ частицу.

Вислиценусъ, напримѣръ, допускаетъ взаимное вліяніе атомовъ непосредственно между собою не соединенныхъ.

.... «Hierbei wird allerdings eine Voraussetzung gemacht werden müssen, nämlich die, dass die in einem Verbindungsmolekule auch nicht direct miteinander vereinigten Elementaratome noch anziehend — und zwar nicht nur gravitirend, sondern chemisch anziehend — auf einander wirken» ⁴²⁾;

и въ другомъ мѣстѣ:

«Die gegenseitigen innermolekularen Einwirkungen nicht direct mit einander verbundener Elementaratome müssen aber dieselbe Ursache haben wie die Wirkungen verschiedenen Molekulangehörender Atome auf einander, es sind die Wirkungen der specifischen Affinitäten» ⁴³⁾.

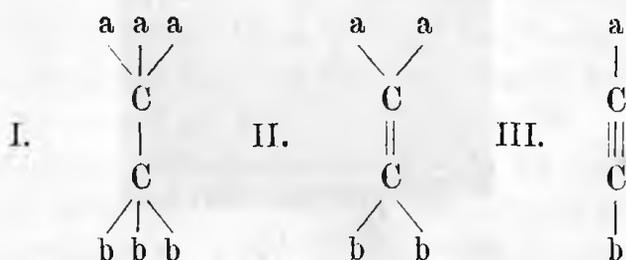
⁴¹⁾ Loco cit. стр. 27.

⁴²⁾ Wislicenus. Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekulan. Стр. 14.

⁴³⁾ Ibid. Стр. 15.

Опираясь на эту мысль Вислиценуса, мы и сдѣлали высказанное выше допущеніе.

Для простоты будемъ разсматривать такія углеродистыя системы, въ которыхъ атомы или атомныя группы, соединенныя съ каждымъ углеродомъ, тождественны:



Пусть коэффициентъ сродства (или удѣльное сродство) между a и b будетъ нѣкоторая постоянная A , а разстояніе между ними въ первомъ случаѣ (I) — d_1 ; во второмъ (II) — d_2 и въ третьемъ (III) — d_3 .

Основываясь на соображеніи, высказанномъ Ауверсомъ и приведенномъ выше, мы можемъ написать общую формулу

$$F = \frac{A}{d^2},$$

гдѣ F есть выраженіе силы, притяженія a и b между собою.

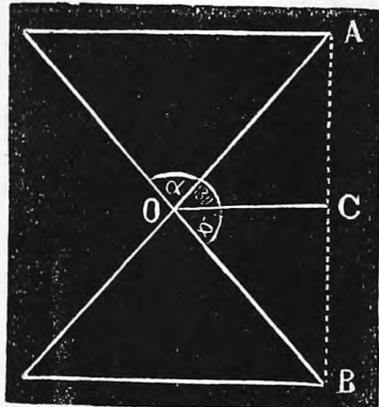
Очевидно, что эта формула должна быть удвоена въ случаѣ двойной связи и утроена — въ случаѣ простой.

Такъ какъ A предполагается величиной постоянной, то вопросъ сводится къ отысканію d .

Разберемъ прежде всего случай двойной связи, прочность которой мы пріймемъ за единицу⁴⁴⁾.

По Вант-Гоффу двойная связь выражается въ видѣ двухъ тетраэдровъ, пересѣкающихся по ребру; чтобы не имѣть дѣла съ стереометрическими фигурами, мы сосредоточимъ свое вниманіе только на одной плоскости, именно на той, въ которой расположены четыре свободныя вершины тетраэдровъ и сѣченіе которой представлено на черт. 30.

⁴⁴⁾ См. стр. 42.



Черт. 30.

Общее обоимъ тетраэдрамъ ребро проходитъ черезъ точку O перпендикулярно къ плоскости бумаги.

Пусть AB есть искомое разстояние между радикалами A и B . Мѣрой или единицей разстоянія пусть будетъ l — ребро правильного тетраэдра.

Искомое разстояние AB или, точнѣе говоря, половина этого разстоянія т. е. AC можно опредѣлить изъ прямоугольнаго треугольника AOC , изъ котораго слѣдуетъ, что

$$AC = AO \sin \frac{\angle AOB}{2},$$

но AO есть линия, образовавшаяся отъ пересѣченія разсматриваемой плоскости съ плоскостью тетраэдра подъ прямымъ угломъ; она представляетъ поэтому высоту равносторонняго треугольника, составляющаго грань тетраэдра и равна $\frac{l\sqrt{3}}{2}$; что касается угла $\angle AOB$, подъ которымъ пересѣкаются двѣ соответственныя грани, то онъ равняется $\frac{180^\circ - \alpha}{2}$ (гдѣ α — уголъ тетраэдра), если оба тетраэдра расположены симметрично другъ относительно друга.

Итакъ, вмѣсто прежняго равенства мы можемъ написать:

$$AC = \frac{l\sqrt{3}}{2} \sin \left(\frac{180^\circ - \alpha}{2} \right) \text{ или}$$

$$AC = \frac{1\sqrt{3}}{2} \cos \frac{\alpha}{2}; \text{ отсюда}$$

$$AB = d_2 = 1\sqrt{3} \cos \frac{\alpha}{2}.$$

Такимъ образомъ разстояніе между двумя радикалами въ случаѣ двойной связи опредѣлено.

Примѣняя формулу, указанную выше, мы должны представить силу f_2 , съ которою притягиваются такіе два радикала, въ видѣ слѣд. дроби:

$$f_2 = \frac{A}{\left(1\sqrt{3} \cos \frac{\alpha}{2}\right)^2} = \frac{A}{3l^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2}}$$

такъ какъ въ случаѣ двойной связи имѣются двѣ пары радикаловъ, то общая ихъ сила притяженія будетъ вдвое больше, т. е.

$$F_2 = \frac{2A}{3l^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2}}$$

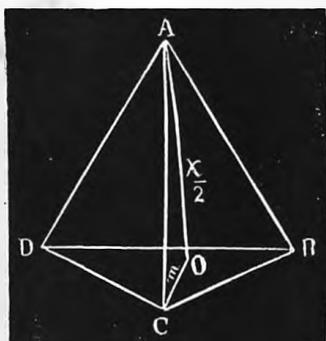
Обозначая постоянный множитель $\frac{A}{l^2}$ черезъ P и подставивъ вмѣсто $\cos^2 \frac{\alpha}{2}$ отысканное при помощи логарифмовъ значеніе его 0,6666... при $\alpha = 70^\circ 32'$, мы получимъ

$$F_2 = \frac{2P}{3 \cdot 0,6666..} = \frac{2P \cdot 3}{3 \cdot 2} = P.$$

(Благодаря этому совпаденію мы и выбрали двойную связь за единицу прочности).

Въ случаѣ тройной связи тетраэдры, какъ извѣстно, имѣютъ одну общую плоскость, изображая изъ себя такимъ образомъ двойную трехгранную пирамиду.

Отысканіе разстоянія между обоими радикалами, помѣщенными на двухъ свободныхъ вершинахъ, сводится къ отысканію двойной высоты тетраэдра.



Черт. 31.

Искомая полувысота AO определится изъ прямоугольнаго треугольника AOC на основаніи равенства

$$AO^2 + OC^2 = AC^2.$$

Сторона $OC = m$ есть радиусъ круга, описаннаго около правильнаго треугольника, сторона котораго равна 1; слѣдовательно

$$1 = m\sqrt{3}; \quad m = \frac{1}{\sqrt{3}}; \quad \text{отсюда}$$

$$\frac{x^2}{4} = 1^2 - \frac{1^2}{3}; \quad \frac{x}{2} = 1\sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{1}{3}\sqrt{6}$$

$$x = \frac{2\sqrt{6}}{3}$$

Итакъ, разстояніе d_3 между радикалами равно $\frac{2\sqrt{3}}{3}$, поэтому сила взаимнаго ихъ притяженія, сила, которой, по нашему предположенію, обусловливается прочность соединенія, будетъ равна

$$f_3 = F_3 = \frac{A}{\left(\frac{2\sqrt{6}}{3}\right)^2} = \frac{9}{41^2 \cdot 6} = \frac{3A}{81^2}$$

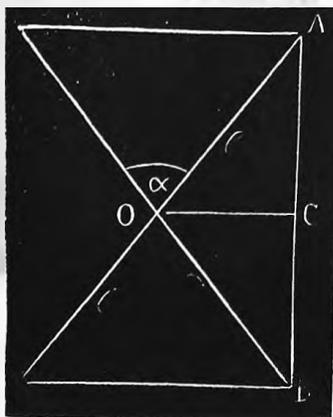
или опять замѣняя постоянный множитель $\frac{A}{1^2}$ черезъ P , мы получимъ, что прочность тройной связи выразится въ видѣ дроби $\frac{3}{8} P$.

Аналогичныя соображенія приводятъ въ случаѣ простой связи къ дроби $\frac{9}{8} P$.

Приведенныя вычисленія ясно вытекаютъ изъ чертежа 31.

O — есть точка касанія обоихъ тетраэдровъ.

AB — есть искомое разстояние = d_1 .
Изъ прямоугольнаго треугольника AOC слѣдуетъ, что



Черт. 31.

$$AC = \frac{AB}{2} = l \sin \left(\frac{180^\circ - \alpha}{2} \right) \text{ или } l \cos \frac{\alpha}{2}, \text{ гдѣ } \alpha = 70^\circ 32'.$$

$$AB = 2 l \cos \frac{\alpha}{2};$$

$$f_1 = \frac{A}{\left(2l \cos \frac{\alpha}{2} \right)^2} = \frac{A}{4l^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2}};$$

$$F_1 = \frac{3A}{4l^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2}}.$$

Замѣняя постоянный множитель $\frac{A}{l^2}$ черезъ P, мы имѣемъ

$$F_1 = \frac{3P}{4 \cos^2 \frac{\alpha}{2}}$$

или подставивъ вмѣсто $\cos^2 \frac{\alpha}{2}$ его значеніе, мы получимъ

$$F_1 = \frac{3 \cdot P \cdot 3}{4 \cdot 2} = \frac{9P}{8}.$$

Отсюда $F_1 : F_2 : F_3 = 9 : 8 : 3$.

По Вундерлих-Ауверсу $F_2 : F_3 = 3,56 : 1$ или $1,65 : 1$.

Сравнивая числа, полученные нами (8 : 3) съ тѣми, которыя даетъ Ауверсъ ⁴⁵⁾ для выраженія относительной прочности

⁴⁵⁾ Die Entwicklung der Stereochemie. Auwers. Heidelberg. 1890
стр. 31 и 34.

двойной и тройной связи (3,5 : 1), можно утверждать, что степень ихъ вѣроятности, по меньшей мѣрѣ, одинакова. Мы далеки отъ мысли видѣть въ полученныхъ числахъ дѣйствительное выраженіе прочности системы, но не исключаемъ предположенія, что въ нихъ проглядываетъ отчасти общій характеръ этой прочности.

ГЛАВА VII.

Оптически дѣятельныя соединенія—асимметричны.

Введеніе пространственнаго изображенія молекулъ, какъ мы уже видѣли, даетъ возможность предсказать изомерию и предугадать число изомеровъ тамъ, гдѣ по теоріи строенія изомеріи ожидать нельзя. Такъ какъ изомерія въ пространствѣ (стереоизомерія) покоится на совсѣмъ иныхъ началахъ, чѣмъ изомерія структурная, то естественно, она должна носить и особый характеръ.

Сопоставленіе цѣлаго ряда пространственныхъ изомеровъ показало, что они отличаются главнымъ образомъ *способностью вращать плоскость поляризаціи* и кристаллической формой. Эти свойства для нѣкоторыхъ соединеній были давно уже замѣчены; одновременно съ этимъ подмѣчено было и то, что эти свойства находятся въ тѣсной связи со строеніемъ молекулы. Но какова эта связь, какъ она химически выражается, оставалось не яснымъ.

Первый указалъ на эту связь Пастеръ ⁴⁶⁾, слова котораго не будутъ никогда забыты: «Les atomes de l'acide (tartrique) droit sont-ils groupés suivant les spires d'un hélice dextrorsum, ou placés aux sommets d'un tétraèdre irrégulier, ou disposés suivant tel ou tel assemblage dissymétrique déterminé? Nous ne saurions répondre à ces questions. Mais ce qui ne peut être l'objet d'un doute, c'est qu'il y a groupement des atomes suivant un ordre dissymétrique à image non-superposable. Ce qui n'est pas moins certain, c'est que les atomes de l'acide gauche réalisent précisément le groupement dissymétrique inverse de celui-ci».

Весьма интересно и мнѣніе Бутлерова, который, разбирая вопросъ о кристаллической формѣ въ связи съ оптической дѣя-

⁴⁶⁾ Leçons de chimie (loco cit).

тельностью, говоритъ: «итакъ, здѣсь причина различнаго вращенія и соответствующей этому геміэдріи гнѣздится въ самихъ частицахъ вещества: въ нихъ обнаруживается несовмѣстимость, и отсюда для упомянутыхъ явленій — названіе частичной диссиметріи, данное Пастеромъ. Такимъ образомъ, *молекулярная диссиметрія является причиною изомеріи вещества, — изомеріи весьма тонкой, обнаруживающейся почти только геміэдріей и различіемъ отношенія къ поляризованному лучу.* Необходимо замѣтить однако, что съ различіемъ оптическимъ соединяются еще иногда и нѣкоторыя отличія *въ степени растворимости нѣкоторыхъ производныхъ, въ количествѣ ихъ кристаллизаціонной воды и т. д.*»⁴⁷⁾

Такимъ образомъ еще за 10 лѣтъ до появленія первыхъ работъ Вант-Гоффа и Лебеля уже высказывались такіе взгляды, которые впоследствии цѣликомъ безъ малѣйшихъ измѣненій перешли въ теорію асимметрическаго углерода. Вопросъ этотъ стоялъ, слѣдовательно, на очереди и ожидалъ изслѣдователей, явившихся въ лицѣ Вант-Гоффа и Лебеля. На большомъ количествѣ хорошо обслѣдованныхъ соединеній они доказали, что оптическая дѣятельность есть одно изъ проявленій пространственной или той «весьма тонкой изомеріи», на которую намекалъ и А. М. Бутлеровъ. Зависимость между оптической дѣятельностью соединеній и ихъ стерео-строеніемъ сдѣлалась такимъ образомъ очевидною.

Послѣ указаній Вант-Гоффа-Лебеля на эту зависимость, химія предстояло рѣшить три задачи:

- 1) доказать, что оптически-дѣятельныя соединенія содержатъ по крайней мѣрѣ одинъ асимметрическій атомъ угля,
- 2) доказать, что соединенія съ асимметрическимъ атомомъ угля могутъ быть оптически дѣятельными и
- 3) отыскать еще неизвѣстные изомеры оптически дѣятельныхъ соединеній.

Въ этомъ направленіи многое уже сдѣлано, но не мало еще предстоитъ сдѣлать; важно, что пока не наблюдалось ни одного случая, который противорѣчилъ бы основнымъ положеніямъ теоріи, т. е. до сихъ поръ не найдено ни одного оптически дѣятельнаго соединенія, которое не заключало бы асимметрическаго атома угля и съ другой стороны, до сихъ поръ всѣ попытки

⁴⁷⁾ Введеніе къ полному изученію органической химіи — посмертное второе изданіе 1887 г. стр. 133.

получить оптически дѣятельные изомеры изъ соединеній безъ асимметрическихъ углей оказались безуспѣшными, въ то время какъ тѣ же методы, примѣненные къ соединеніямъ, заключающимъ асимметрической атомъ угля дали во многихъ случаяхъ ожидаемые теоріей результаты.

Самымъ краснорѣчивымъ подтвержденіемъ этому можетъ служить приведенный ниже перечень главнѣйшихъ оптически дѣятельныхъ соединеній, заключающихъ асимметрической атомъ угля.

Углеводороды:

Метилэтилпропилметанъ: $C_2H_5(CH_3)CHC_3H_7$ ⁴⁸⁾

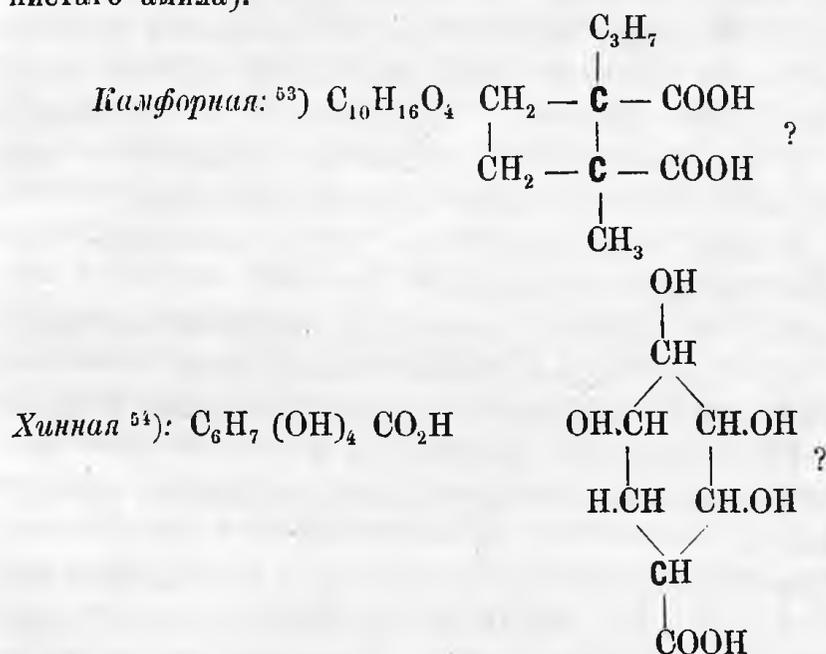
Диамилъ ⁴⁹⁾

Амиламинъ: $NH_2(CH_3)CH \cdot C_3H_7$ ⁵⁰⁾, хлорамилъ и др. производныя.

Кислоты:

Валериановая: $C_2H_5(CH_3)CHCO_2H$ ⁵¹⁾.

Капроновая: $C_2H_5(CH_3)CHCH_2CO_2H$ ⁵²⁾ (пѣзъ дѣятельнаго ціанистаго амила).



⁴⁸⁾ Ann. d. Chem. 220, 155.

⁴⁹⁾ Ibidem.

⁵⁰⁾ Лебель: Berl. Ber. 5, 391. Bull. Soc. Chim. 21, 543.

⁵¹⁾ Ann. d. Chem. 145, 92; 147, 243.

⁵²⁾ Annal. de chim. et phys. (3) 51, 360.

⁵³⁾ Ann. d. Chem. 72, 168.

⁵⁴⁾ Ann. d. Chem. 176, 124.

Слѣдующими оксикислотами будутъ:

Этилиденмолочныя кислоты — *правовращающая* и *лѣво-вращающая* $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Блестящее подтвержденіе нашла себѣ теорія асимметрическаго углерода въ недавно открытой Шардингеромъ⁵⁵⁾ *лѣво-вращающей* молочной кислотѣ.

Теорія Вант-Гоффа - и Лебеля требовала существованія помимо мясомолочной кислоты еще одной оптически дѣятельной *этилиденмолочной* кислоты, отличающейся отъ первой своимъ знакомъ—и кислота эта дѣйствительно была получена и описана въ началѣ 1891 года Шардингеромъ.

Шардингеру удалось при помощи грибка, найденнаго имъ въ водѣ и по своей величинѣ и формѣ напоминающаго *bacillus acidilactici*, разложить растворъ тростниковаго и винограднаго сахара, при чемъ продуктомъ разложенія оказалось вещество состава молочной кислоты. Этому веществу присущи всѣ *химическія* особенности такъ называемой пара—или мясомолочной кислоты; такъ, соли имѣютъ такой же составъ: цинковая соль кристаллизуется съ 2 *частицами воды*, кальціева соль—съ $4\frac{1}{2}$ *частицами воды*. Въ оптическомъ отношеніи эта кислота и ея соли обнаруживаютъ рѣзкое отличіе отъ кислоты парамолочной и ея солей. Послѣдняя, какъ извѣстно, вращаетъ плоскость поляризации вправо, а ея соли и ангидридъ влѣво; напротивъ того, *кислота Шардингера* вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво, а ея соли и ангидридъ—вправо. Шардингеръ усматриваетъ поэтому въ своей кислотѣ неизвѣстную еще модификацію *этилиденмолочной* и называетъ ее «лѣвой» молочной кислотой. Очень интереснымъ и вмѣстѣ съ тѣмъ доказательнымъ для теоріи является тотъ фактъ, что если смѣшать въ молекулярныхъ количествахъ цинковую соль новой кислоты съ цинковою солью парамолочной, то получается соль уже оптически *недѣятельная*, кристаллизуемая съ 3-мя *частицами воды* и идентичная съ цинковою солью молочной кислоты броженія. Поэтому можно считать доказаннымъ, что молочная кислота броженія подобно другимъ кислотамъ съ асимметрическимъ атомомъ углерода можетъ быть разсматриваема какъ смѣсь двухъ кислотъ равныхъ по силѣ и противоположныхъ по знаку своей оптической дѣятельности.

⁵⁵⁾ Mon. f. Chem. XI, 545.

Оксимасляная: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. ⁵⁶⁾ (лѣвовращающая найдена въ мочѣ диабетиковъ).

Яблочная: $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Возстановляя виноградную кислоту іодоводородомъ, Бремеръ ⁵⁷⁾ получилъ оптически недѣятельную яблочную кислоту, относительно которой тогда же высказалъ предположеніе, что она, вѣроятно, разложится на двѣ активныя кислоты — правую и лѣвую. Пять лѣтъ спустя ⁵⁸⁾ Бремеру дѣйствительно удалось доказать справедливость сдѣланнаго имъ предположенія: бросивъ кристалликъ цинхониновой соли лѣвой яблочной кислоты въ концентрированный растворъ соотвѣтствующей соли недѣятельной кислоты, онъ получилъ кристаллы цинхониновой соли правовращающей кислоты (вмѣсто ожидаемой — по аналогіи съ виноградной — лѣвовращающей кислоты); лѣвая яблочная кислота, оставшаяся въ растворѣ, была также выдѣлена Бремеромъ и оптически изслѣдована. — Основываясь на терминологіи винныхъ кислотъ, Бремеръ предлагаетъ называть оптически недѣятельную яблочную кислоту — паракислотой, а ея оптически дѣятельный изомеръ — правовращающій — антикислотой, такъ какъ послѣдняя по своему оптическому знаку противоположна встрѣчающейся въ природѣ яблочной кислотѣ, вращающей плоскость поляризаціи влѣво.

Сахарная: $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. (извѣстна въ 3-хъ стереоизомерныхъ формахъ). ⁵⁹⁾

Глицериновая: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Въ самое послѣднее время теорія Вант-Гофф-Лебеля обогатилась еще однимъ интереснымъ фактомъ: это — новая глицериновая кислота, полученная Франкландомъ и Фреемъ ⁶⁰⁾ и вращающая плоскость поляризаціи *вправо*. Еще въ 1883 году Левковичъ ⁶¹⁾ разложилъ амміачную соль недѣятельной глицериновой кислоты, помѣстивши послѣднюю вмѣстѣ съ *Penicillium glaucum* въ питательный растворъ, гдѣ она пробыла нѣсколько недѣль при обыкновенной температурѣ; въ результатъ этого опы-

⁵⁶⁾ Berl. Ber. XVII, Ref. 334, 535.

⁵⁷⁾ Berl. Ber. VIII, 1594.

⁵⁸⁾ Berl. Ber. 13, 351.

⁵⁹⁾ См. недавнія работы Э. Фишера. Berl. Ber. XXIII, 2114.

⁶⁰⁾ Journal of. Chem. Soc. 1891, 81.

⁶¹⁾ Berl. Ber. 16, 2720.

та получилась кислота, вращающая плоскость поляризации *влѣво*. Теперь же Франкландъ и Фрей нашли, что при разложеніи глицериновой кислоты посредствомъ *Bacillus aethaceticus* наряду съ алкогелемъ, уксусной кислотой и другими продуктами, образуется кислота, которая нерастворима въ эфирѣ и очень напоминаетъ по своимъ свойствамъ обыкновенную глицериновую кислоту, отличаясь отъ послѣдней только своею оптической дѣятельностью: въ то время какъ она сама вращаетъ *вправо*, кальціева и натріева соль ея вращаютъ *влѣво*. (Подробныхъ свѣдѣній объ этой кислотѣ еще не имѣется).

Оксилутаровая: $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. ⁶²⁾

Тетра-оксивалериановая и три-оксилутаровая ⁶³⁾, получающіяся окисленіемъ арабинозы $\text{CH}_2\text{OH} (\text{CH} \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{COOH}$, $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{COOH}$.

Миндальная или фенилгликолевая: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Въ виду того интереса, который представляютъ работы Левковича о миндальныхъ кислотахъ, мы позволимъ себѣ на нихъ подробнѣе остановиться.

Присутствіе асимметрическаго углерода въ миндальной кислотѣ побудило Левковича изслѣдовать ея оптическія свойства ⁶⁴⁾. Онъ обратилъ сперва вниманіе на кислоту, получающуюся изъ амигдалина при дѣйствіи на него соляной кислотой; эта миндальная кислота, оказалось, обладаетъ способностью вращать плоскость поляризации *влѣво*. Такимъ образомъ, миндальная кислота являлась уже въ двухъ изомерныхъ модификаціяхъ — синтетической, какъ извѣстно, недѣятельной и природной — дѣятельной.

Послѣ этого естественно было допустить, что причина недѣятельности синтетической миндальной кислоты та же, что и у виноградной; и Левковичъ, исходя изъ этого, занялся изслѣдованіемъ недѣятельной миндальной кислоты съ т. пл. 117° — 118° , приготовленной изъ бензойнаго альдегида.

Недѣятельная миндальная кислота была переведена въ амміачную соль и заключена въ сосудъ, въ которомъ находилась

⁶²⁾ Изъ амидоглутаровой (глутаминовой).

⁶³⁾ Berl. Ber. XIX, 3031; XX, 339. XXIV, 1844.

⁶⁴⁾ Berl. Ber. XVI, 1565.

питательная среда вмѣстѣ съ *Penicillium glaucum*. Смѣсь остав-
лялась на нѣсколько недѣль. По изслѣдованіи, въ растворѣ ока-
залась миндальная кислота, вращающая плоскость поляризаціи
вправо, тогда какъ лѣвая кислота была уничтожена, «сѣдена»
грибкомъ. *Львовертающая* кислота была выдѣлена изъ недѣль-
тельной миндальной также при помощи культуры, но не *Peni-*
cilium glaucum, а *Saccharomyces ellipsoideus* и *Vibrio*. Полученная
этимъ путемъ *львовертающая* миндальная кислота оказалась впол-
нѣ идентичной съ миндальной кислотой естественной, происходя-
щей изъ амигдалина и плавящейся при 133°C. Соединяя лѣвую
и правую миндальную кислоту Левковичъ получилъ недѣятель-
ную кислоту, и это обстоятельство еще болѣе убѣдило его въ
важномъ значеніи теоріи Лебеля-Вант-Гоффа.

Разложенія *недѣятельной* миндальной кислоты Левковичъ
достигнулъ также при помощи цинхонина (способъ Пастера):
кристаллъ праваго миндальнокислаго цинхонина, брошенный въ
цинхониновую соль недѣятельной миндальной кислоты, вызвалъ
быстрое выпаденіе обильной кристаллизаціи — *правовертающую*
миндальнокислаго цинхонина. Фильтратъ, закристаллизовавшійся
только послѣ долгаго стоянія *in vacuo*, выдѣлилъ небольшое
количество цинхониновой соли, изъ которой получена была *льво-*
вертающая миндальная кислота. — Дальнѣйшія изслѣдованія Лев-
ковича ⁶⁵⁾ показали, что какъ правая, такъ и лѣвая миндальныя
кислоты, будучи нагрѣты въ запаянныхъ трубкахъ до 160° перехо-
дятъ въ параминдальную (недѣятельную) кислоту съ т. пл. 117°—
118°. Плавясь при болѣе низкой температурѣ, недѣятельная миндаль-
ная кислота и гораздо легче растворима въ водѣ, чѣмъ отвѣчаю-
щія ей оптически дѣятельныя формы.

Предлагая называть недѣятельную миндальную кислоту «*па-*
раминдальной», Левковичъ мотивируетъ это тѣмъ, что названіе
неактивной миндальной хочетъ сохранить за четвертой ожи-
даемой по теоріи кислотой, аналогичной недѣятельной винной
(*мезовинной*). Левковичъ упустилъ изъ виду, что изомеръ *не-*
дѣятельный и *неразлагаемый*, соответствующій мезовинной кис-
лотѣ, возможенъ по теоріи Вант-Гоффа-Лебеля только при суще-
ствованіи двухъ, а не одного асимметрическаго углерода.

⁶⁵⁾ Berl. Ber. XVI, 2720.

АМИДОКИСЛОТЫ:

Аспарагинъ: $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ ⁶⁶⁾.

Аспарагиновая кислота: $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ⁶⁷⁾.

Амидоглутаровая кислота: $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ⁶⁸⁾.

Цистеинъ или амидотіомолочная кислота: $(\text{CH}_3\text{C}(\text{SH})\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$
легко окисляющаяся на воздухъ и переходящая въ *цистинъ*
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ⁶⁹⁾.

Тирозинъ: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ⁷⁰⁾.

Лейцинъ: (амидокапроновая кислота) $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ⁷¹⁾.

Фенилцистеинъ: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ⁷²⁾

Бромфенилцистеинъ: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Br}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ⁷³⁾

Алкоголи и сахаристыя вещества:

Амиловый: $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ⁷⁴⁾.

Вторичный амиловый алкоголь: $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$ ⁷⁵⁾

Различныя производныя этихъ алкогелей ⁷⁶⁾

Пропиленгликоль: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ⁷⁷⁾

Арабиноза: ⁷⁸⁾ $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{COH}$, *ксилоза*, *изодульцитъ*
(метиларабиноза).

Арабитъ: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, *кверцитъ*.

Гексильный алкоголь: $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ⁷⁹⁾

Маннитъ ⁸⁰⁾, *дульцитъ*, *сорбитъ*: ⁸¹⁾ $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Глюкозы: $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6$

Сахарозы: $\text{C}_{12} \text{H}_{22} \text{O}_{11}$

⁶⁶⁾ Ann. de Chim. et Phys. [3] 31, 67; Berl. Berichte 9, 724.

⁶⁷⁾ Berl. Ber. XIII, 2334.

⁶⁸⁾ Berl. Ber. XVII, 1728

⁶⁹⁾ Sitzungsberichte der Akad. d. Wissensch. Wien (2) 85, 882.

⁷⁰⁾ Ibid.

⁷¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. VII, 222.

⁷²⁾ Berl. Ber. XV, 1731.

⁷³⁾ Ibid.

⁷⁴⁾ Bull. de la Soc. chim. (2) XXV, 545. XXXI, 104.

⁷⁵⁾ Bull. de la Soc. chim. (2) XXXIII, 106.

⁷⁶⁾ Ibid. Ann. de Chim. et Phys. (4) 29, 228.

⁷⁷⁾ Bull. de la Soc. Chim. (2) XXXIV, 129.

⁷⁸⁾ Berl. Ber. 17. 1731; XIX, 3030; XXIV, 538.

⁷⁹⁾ Rec. des Trav. chim. des Pays—Bas, VI, 150.

⁸⁰⁾ Ann. d. Chim. et Phys. [5], 2, 440.

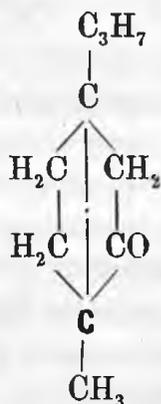
⁸¹⁾ Berl. Ber. XXIV, 2144.

Сахароколлоиды. $C_6 H_{10} O_5$ (крахмалъ, декстринъ, арабинъ, инулинъ и др.)

Гептозы, Октозы ⁸²⁾ и *Нонозы* ⁸³⁾ (недавно полученные Э. Фишеромъ).

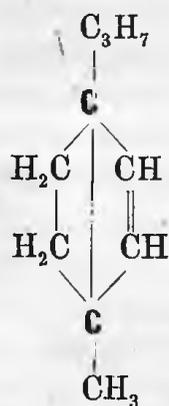
Глюкозиды: *амидалинъ, салицинъ, арбутинъ* и др.

Камфора, вѣроятная формула строения которой по Бреду:

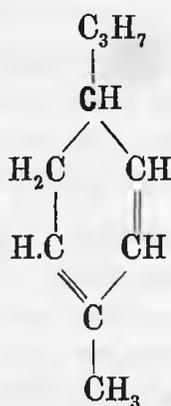


Соединенія близко стоящія къ камфорѣ: *ментонъ, карвола, борнеола; терпены:* *пиненъ, камфенъ и лимоненъ*; каждому изъ этихъ терпеновъ соотвѣтствуетъ правая, лѣвая и оптически недѣятельная модификаціи. Во всѣхъ этихъ соединеніяхъ съ большою вѣроятностью возможно допустить присутствіе асимметрическаго углерода.

Наиболѣе вѣроятныя формулы строения для камфена и лимонена будутъ:



Камфенъ.

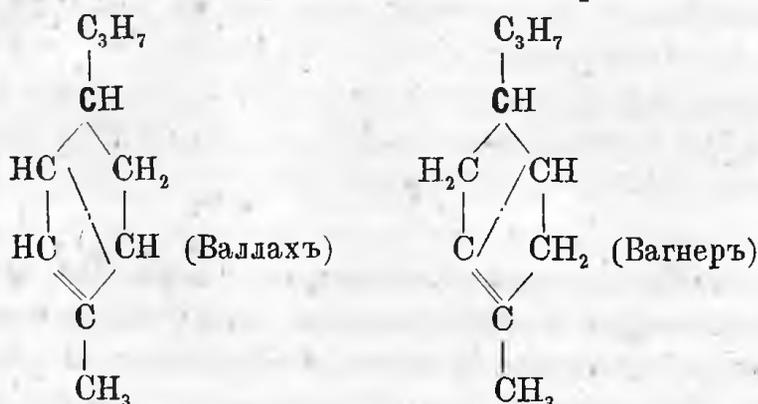


Лимоненъ.

⁸²⁾ Ann. de chim. et phys. (6) 19, 1. Berl. Ber. XXIII, 2231.

⁸³⁾ Berl. Ber. XXIII, 2114, 2226, 3102.

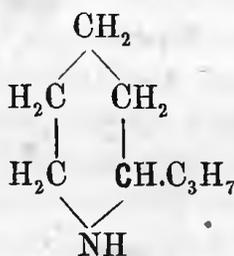
Для *пинена* предлагаютъ двѣ формулы, каждая изъ нихъ также заключаетъ асимметрическій атомъ углерода:



О строеніи терпеновъ и въ частности пинена интересные выводы можно найти въ статьѣ Валлаха ⁸⁴⁾ а также Вагнера ⁸⁵⁾.

Алкалоиды:

Коніинъ, строеніе котораго, какъ α -пропилпиридина, было установлено Ладенбургомъ ⁸⁶⁾ и Гофманомъ ⁸⁷⁾.



По химическому характеру и физиологическому дѣйствию синтетически приготовленный коніинъ оказался тождественнымъ съ коніиномъ естественнымъ. Но природный алкалоидъ вращаетъ поляризованный лучъ *вправо*, а α -пропилпиридинъ оптически недѣятеленъ.

Ладенбургъ разложилъ его на правый и лѣвый изомеры. Приготовивъ насыщенный растворъ кислой виннокислой соли α -пропилпиридина, онъ опустилъ туда кристаллъ правовращающей соли винной кислоты природнаго коніина.

Изъ раствора выпали кристаллы и выдѣленное изъ нихъ основаніе оказалось правовращающимъ; $\alpha_D = 13^{\circ}87'$ какъ и

⁸⁴⁾ Berl. Ber. XXIV, 1524.

⁸⁵⁾ Berl. Ber. XXIV, 2187.

⁸⁶⁾ Berl. Ber. XVIII, 5.

⁸⁷⁾ Berl. Ber. XIX, 2578.

для природнаго коніина; основаніе же изъ сиропообразной соли, легко растворимой, — вращало влѣво. Лѣвовращающій коніинъ въ совершенно чистомъ видѣ пока еще не выдѣленъ.

α — *Пипиколинъ*⁸⁸⁾ и α — *этилпипридинъ*⁸⁹⁾ оптически дѣятельные были также выдѣлены изъ недѣятельнаго основанія; по составу ихъ можно представить себѣ какъ коніинъ, въ которомъ пропильная группа соотвѣтственно замѣнена метильной и этильной.

Многія изъ вышеприведенныхъ соединеній долгое время считались оптически недѣятельными, но по смыслу теоріи асимметрическаго углерода они должны были вращать плоскость поляризаціи. Изслѣдованія Лебеля⁹⁰⁾, Левковича⁹¹⁾, Маутнера⁹²⁾, и др. главнымъ образомъ направленные къ отысканію оптической дѣятельности у соединеній съ асимметрическимъ атомомъ углерода, увѣнчались полнымъ успѣхомъ. — Зависимость оптической дѣятельности отъ присутствія асимметрическаго углерода особенно прочно утвердилась послѣ того, какъ всѣ возраженія противъ нея оказались несостоятельными; многіе указывали на нѣкоторыя соединія, какъ напримѣръ, пропиловый алкоголь⁹³⁾ (Шансель), стироль⁹⁴⁾ (Бертело), іодюръ триметилэтилстибина⁹⁵⁾ и еще нѣкоторыя другія соединенія, которыя, хотя не содержатъ асимметрическаго атома угля, все же вращаютъ плоскость поляризаціи. Однако болѣе тщательныя изслѣдованія Вант-Гоффа, Лебеля, Кракау,⁹⁶⁾ Миллера⁹⁷⁾ и многихъ другихъ показали, что всѣ эти соединенія на самомъ дѣлѣ оптически недѣятельны, а что приписываемая этимъ веществамъ оптическая дѣятельность не принадлежитъ имъ, а тѣмъ соединеніямъ, которыя находились въ нихъ въ видѣ примѣси и заключали асимметрическій углеродъ.

⁸⁸⁾ Ann. d. Chem. 247, 1.

⁸⁹⁾ Ibid.

⁹⁰⁾ Bull. de la Soc. chim. XXXIII, 106; XXXIV, 129.

⁹¹⁾ Berl. Ber. XVI, 2720, 1565, 1568.

⁹²⁾ Sitzungsberichte d. Acad. d. Wissensch. (2) 85, 882 etc.

⁹³⁾ Compt. rend. 68, 659, 726.

⁹⁴⁾ Compt. rend. 63, 518.

⁹⁵⁾ Journal f. pract. chem 70, 449.

⁹⁶⁾ Bull. de la Soc. chim. XXVII, 444. Berl. Ber, XI, 1259. Ж. Р. Ф. X. О. (1878), X, 237.

⁹⁷⁾ Berl. Ber. XI, 1450.

Такимъ образомъ, весьма много фактовъ находится въ полномъ соотвѣтствіи съ теоріей оптической дѣятельности асимметрическихъ молекулъ.

Ближайшее изученіе оптически дѣятельныхъ соединеній привело еще къ другому очень доказательному обобщенію. Оказалось, что дериваты оптически дѣятельныхъ соединеній теряютъ способность вращенія вмѣстѣ съ исчезновеніемъ асимметрическаго угля и наоборотъ, сохраняютъ это свойство, когда углеродъ дериватовъ остается асимметрическимъ. Справедливость этого наблюденія можно подтвердить на цѣломъ рядѣ хорошо извѣстныхъ фактовъ; мы ограничимся указаніемъ только наиболѣе извѣстныхъ.

Такъ извѣстно, что активная яблочная кислота даетъ при сухой перегонкѣ оптически-недѣятельныя кислоты — fumarовую и малеиновую ⁹⁸⁾



Приготовленный изъ активнаго амиловаго алкоголя амиленъ $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{C} = \text{CH}_2$ недѣятеленъ ⁹⁹⁾.

β — Оксимасляная кислота оптически дѣятельна, а образуемая изъ нея кротоновая оптически недѣятельна. ¹⁰⁰⁾

Напротивъ того, исходя изъ оптически дѣятельной винной, мы наблюдаемъ сохраненіе способности вращать плоскость поляризаціи и въ ея соляхъ и эфиряхъ; въ яблочной кислотѣ, ея соляхъ, эфиряхъ и амидѣ; въ то время какъ въ янтарной кислотѣ, одномъ изъ дериватовъ яблочной кислоты, но не заключающей асимметрическаго углерода, способность вращенія исчезаетъ.

Оптически дѣятельный аспарагинъ даетъ оптически дѣятельную аспарагиновую кислоту ¹⁰¹⁾.

Оптически дѣятельныя сахаристыя вещества при окисленіи даютъ оптически дѣятельныя кислоты ¹⁰²⁾, которыя при даль-

⁹⁸⁾ Pasteur: Ann. de chim. et physique [3] 31, 90.

⁹⁹⁾ Le Bel: Bull. Soc. chim. 22, 342.

¹⁰⁰⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 228, 95.

¹⁰¹⁾ Pasteur: Ann. d. Chem. et Phys. [3] 38, 457.

¹⁰²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 113, 4. См. недавнія работы Э. Фишера Berl Ber. 1889, 90 и 91 г.

нѣйшемъ окисленіи даютъ дѣятельныя кислоты менѣе сложнаго состава; такъ, сахарная кислота окисляется въ правую винную¹⁰³⁾.

Въ заключеніи необходимо упомянуть о соединеніяхъ, получающихся при броженіи, но не содержащихъ асимметрическаго атома угля.

Процессъ броженія, какъ извѣстно, является благопріятнымъ условіемъ для полученія оптически-дѣятельныхъ соединеній, а между тѣмъ ни этиловый, ни пропловый, ни бутиловый алкоголь, полученные при броженіи, не приобрѣтаютъ способности вращать плоскость поляризаціи; то же самое относится къ янтарной кислотѣ, образуемой изъ оптически дѣятельнаго аспарагина. Значитъ, одинъ только процессъ броженія не вызываетъ еще оптической дѣятельности, а послѣдняя глубоко коренится въ природѣ самого вещества, образующагося при броженіи, въ асимметрическомъ углеродѣ, заключающемся въ этомъ веществѣ.

Факты, приведенные выше, несомнѣнно указываютъ намъ, что *всѣ оптически дѣятельныя соединенія заключаютъ асимметрическій атомъ углерода*; обратное же заключеніе, что *всѣ соединенія, заключающія асимметрическій атомъ угля—оптически дѣятельны*, хотя теоретически имѣетъ основаніе, фактически не всегда находитъ себѣ подтвержденіе.

Правда, тѣ соединенія съ асимметрическимъ углеродомъ, которыя вырабатываются животными или растительными организмами, всѣ безъ исключенія оптически дѣятельны, но вещества того же самаго состава, съ такими же химическими свойствами, приготовленныя *искусственно*, синтетическимъ путемъ, не оказываютъ никакого дѣйствія на поляризованный лучъ.

Единственное пока возможное и вѣроятное объясненіе этому явленію было предложено Вант-Гоффомъ и Лебелемъ. По ихъ объясненію оптическая недѣятельность соединеній, искусственно полученныхъ и заключающихъ асимметрическій углеродъ, есть результатъ одновременнаго присутствія двухъ изомеровъ, находящихся въ равныхъ количествахъ и обладающихъ равной и прямо противоположной оптической дѣятельностью. Парное со-

¹⁰³⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 113, 1.

единение этих двух изомеров дает оптически недействительное вещество. Такое объяснение на первый взгляд казалось слишком смелым и невероятным, а потому нуждалось в опытной проверке. Следовательно, в интересах теории было необходимо как можно скорее и точнее доказать справедливость сделанного допущения—и по инициативе Лебеля, поставившего этот вопрос на экспериментальную почву, предложенная им и Вант-Гоффом теория стала на твердую научную почву и теперь внушает к себе полное доверие.

В настоящее время весьма много недействительных соединений с одним асимметрическим атомом углерода разложено на оптически действительные изомеры.

Такъ, Лебель по методу Пастера (культурой грибковъ) разложилъ:

		первичный амиловый алкоголь
		$C_2H_5 (CH_3) CH CH_2OH$ ¹⁰⁴⁾
		пропиленгликоль $CH_3 CH OH$
		CH_2OH ¹⁰⁵⁾
		вторичный амиловый алкоголь
		$C_3H_7 CH OH CH_3$ ¹⁰⁶⁾
Бремеръ, Лойдль	—	яблочную кислоту $CO_2H CH_2 CH$
		$OH CO_2H$ ¹⁰⁷⁾
Ладенбургъ	—	α — пиперидинъ (α — метилпиперидинъ) $CH_3 CH (NC_4H_9)$ ¹⁰⁸⁾
		α — этилпиперидинъ $C_2H_5 CH$
		(NC_4H_9) ¹⁰⁹⁾
		α — пропилпиперидинъ $C_3H_7 CH$
		(NC_4H_9) ¹¹⁰⁾
Левковичъ	—	миндальную кислоту $C_6H_5 CH OH$
		CO_2H ¹¹¹⁾
		глицериновую кислоту CH_2OH
		$CH OH CO_2H$ ¹¹²⁾

¹⁰⁴⁾ Bull. de la Soc. chim XXXI, 104.

¹⁰⁵⁾ Bull. de la Soc. chim. XXXIV, 129.

¹⁰⁶⁾ Bull. de la Soc. chim. XXXIII 106.

¹⁰⁷⁾ Berl. Ber. XIII, 351. Ann. d. Chem. 192, 82.

¹⁰⁸⁾ Berl. Ber. XIX, 2584, 2975.

¹⁰⁹⁾ Ibid.

¹¹⁰⁾ Berl. Ber. XIX, 2578.

¹¹¹⁾ Berl. Ber. XV, 1505.

¹¹²⁾ Berl. Ber. XVI, 17211.

молочную кислоту $\text{CH}_3\text{CH(OH)CO}_2\text{H}^{113)}$

Шульце и Босгардъ — лейцинь $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH(NH}_2\text{)CO}_2\text{H}^{114)}$
 амидоглутаровую кислоту (глутаминовая) $\text{CO}_2\text{H.C}_2\text{H}_4\text{CH(NH}_2\text{).CO}_2\text{H}^{115)}$

Всѣ методы, употреблявшіеся для разложенія этихъ веществъ, принадлежатъ Пастеру, и мы болѣе подробно коснемся ихъ при винныхъ кислотахъ.

Для болѣе убѣдительности оставалось сдѣлать еще такой опытъ: примѣнить методы разложенія къ тѣламъ завѣдомо по теоріи неразлагаемымъ, т. е. къ такимъ, которыя не содержатъ асимметрическаго атома угля.

И здѣсь факты оказались въ полномъ соотвѣтствіи съ теоріей.

Такъ, щавелевая ¹¹⁶⁾ и фумаровая ¹¹⁷⁾ кислоты никоимъ образомъ не поддаются разложенію; всѣ попытки Аншютца и Гинтца ¹¹⁸⁾ оказались безуспѣшными. Равнымъ образомъ безуспѣшны были опыты Лебеля ¹¹⁹⁾ разложить ортотолуидинъ и Макенна ¹²⁰⁾ — инозитъ.

Бертело ¹²¹⁾ находилъ, что предусматриваемыя теоріей асимметрическаго углерода соединенія не исчерпываютъ всѣхъ въ дѣйствительности существующихъ случаевъ изомеріи. Онъ указывалъ на то, что въ теоріи Вант-Гоффа и Лебеля не находятъ себѣ объясненія тѣла оптически недѣятельныя, но не разлагаемыя, общимъ типомъ которыхъ служитъ мезовинная кислота.

¹¹³⁾ Ibid.

¹¹⁴⁾ Berl. Ber. XVIII, 388.

¹¹⁵⁾ Ibid.

¹¹⁶⁾ Berl. Ber. XVIII, 1394.

¹¹⁷⁾ Ann. d. Chem. 239, 164.

¹¹⁸⁾ Ibid.

¹¹⁹⁾ Bull. de la Soc. chim. 38, 98.

¹²⁰⁾ Compt. rend. 104, 225.

¹²¹⁾ Bull. de la Soc. chim. 23, 339

Въ подтвержденіе неудовлетворительности выводовъ теоріи, Бертелло указалъ на соединеніе съ однимъ асимметрическимъ атомомъ угля—на оптически недѣятельную яблочную кислоту, полученную изъ недѣятельной аспарагиновой кислоты Пастеромъ и отличающуюся отъ синтетической недѣятельной яблочной кислоты. Яблочная кислота Пастера, дѣйствительно, долгое время была камнемъ преткновенія для теоріи Вант-Гофф-Лебеля, пока наконецъ не удалось сравнительнымъ химическимъ и кристаллографическимъ изслѣдованіемъ установить, что эта яблочная кислота идентична съ той неактивной яблочной кислотой, которую Бремеру удалось раздѣлить на ея оптически дѣятельные изомеры. (Dix années стр 47).

Такимъ образомъ и въ этомъ случаѣ противорѣчія теоріи не оказалось.

Можно сдѣлать еще и такое возраженіе: если оптическая дѣятельность обусловливается присутствіемъ асимметрическаго атома угля, то почему же асимметрическая молекула¹²²⁾, оптически дѣятельная при однихъ условіяхъ, при другихъ—послѣ нагрѣванія—теряетъ свою оптическую дѣятельность? Не сопряжена ли потеря оптической дѣятельности съ потерей асимметричности въ самой молекулѣ?

Изучая однако взаимныя превращенія винныхъ кислотъ, замѣчаемъ, что потеря оптической дѣятельности не связана съ потерей молекулой асимметрическихъ свойствъ ея.

Какъ извѣстно, Юнглейшъ¹²³⁾ почти нацѣло превратилъ правую винную кислоту въ виноградную посредствомъ одного только нагрѣванія ея впродолженіи 30-ти часовъ при 175°. Превращеніе при этомъ идетъ такъ легко, что Юнглейшъ предлагаетъ пользоваться имъ на практикѣ для приготовленія большихъ количествъ виноградной кислоты.

Съ тѣхъ поръ какъ указанное превращеніе было впервые наблюдено для винныхъ кислотъ, стали извѣстны и другіе случаи подобныхъ превращеній. Такъ, оптически дѣятельный амиловый алкоголь даетъ недѣятельный изомеръ, который въ свою очередь

¹²²⁾ Такъ для краткости мы будемъ называть молекулу съ асимметрическимъ атомомъ угля.

¹²³⁾ Bullet. de la Soc. chim. XVIII. p. 201.

можетъ быть разложенъ (Лебель) ¹²⁴⁾; миндальная кислота даетъ оптически-недѣятельный изомеръ, также разлагаемый (Левковичъ), ¹²⁵⁾ Шульце и Босгардъ, ¹²⁶⁾ нагрѣвая оптически дѣятельный лейцинъ, получили его недѣятельный изомеръ, который они затѣмъ снова разложили и т. д.

Основываясь на этихъ наблюденіяхъ, можно съ большою вѣроятностью утверждать, что всякое соединеніе, оптически дѣятельное, теряетъ эту дѣятельность при нагрѣваніи и что причина этому лежитъ въ образованіи двухъ изомеровъ въ равныхъ количествахъ и противоположныхъ по знаку своей оптической дѣятельности. Механизмъ этихъ превращеній остается еще не вполне разъясненнымъ.

Переходя теперь къ соединеніямъ съ двумя и нѣсколькими асимметрическими атомами угля, примѣнимъ къ нимъ выводы, объ ихъ изомеріи, рассмотрѣнные нами раньше. Соединеніе типа $C(R^1R^2R^3)C(R^4R^5R^6)$, какъ намъ извѣстно изъ предъидущаго, (стр. 41) можетъ существовать въ четырехъ оптически дѣятельныхъ стереоизомерахъ, и если мы воспользуемся обозначеніями, введенными раньше, то эти изомеры представятся въ слѣдующемъ видѣ:



Пусть оптическая дѣятельность той части асимметрической молекулы, въ которую входитъ группа (A), равна нѣкоторой величинѣ A' (плюсъ или минусъ—смотря потому, въ какомъ порядкѣ слѣдуютъ атомы или группы, а оптическая дѣятельность другой части асимметрической молекулы пусть будетъ $\pm B'$; тогда совокупная оптическая дѣятельность цѣлой молекулы, заключающей два атома угля, выразится слѣдующимъ образомъ для четырехъ изомеровъ:



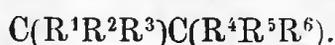
¹²⁴⁾ Bullet. de la Soc. chim. 31, 104.

¹²⁵⁾ Berl. Ber. XV, 1505.

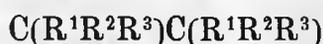
¹²⁶⁾ Berl. Ber. XVIII, 388.

Сравнивая (1) съ (4) и (2) съ (3), мы замѣчаемъ, что для каждой указанной пары оптическая дѣятельность по абсолютной величинѣ одинакова и различается только по знаку.

Въ 4-хъ изомерныхъ и оптически дѣятельныхъ *борнеолахъ* (Compt rend. CV. 227) мы имѣемъ, по всей вѣроятности, представителей несимметрической формулы типа:



Въ случаѣ симметричной формулы:



возможны только три различныя стереоизомерныя модификаціи, оптическая дѣятельность которыхъ по аналогіи съ предъидущимъ выразится такъ:

$$1) + A' + A' = 2A \quad 2) + A' - A' = 0 \quad 3) - A' - A' = -2A.$$

Изъ равенства (2) слѣдуетъ, что въ рассматриваемомъ случаѣ возможенъ изомеръ, лишенный оптической дѣятельности; то же равенство ясно показываетъ, почему этотъ изомеръ недѣятеленъ, и въ чемъ разница между этою оптической индифферентностью и тою, которая обуславливается комбинаціей двухъ частицъ съ дѣятельностью равной и прямо противоположной. Въ отличіе отъ этого типа неактивныхъ соединений, типъ $(+A - A = 0)$ Вант-Гоффъ назвалъ неактивнымъ неразлагаемымъ (type inactive — non-dédoubleable), такъ какъ причина оптической недѣятельности лежитъ въ самой молекулѣ, составленной изъ двухъ тетраэдровъ съ противоположнымъ распредѣленіемъ замѣщающихъ группъ. Не представляя парнаго соединенія двухъ частицъ, такая молекула не можетъ быть разложена на оптическіе дѣятельные изомеры.

Если число асимметрическихъ атомовъ угля въ соединеніи симметрически построенномъ будетъ n , то такихъ изомеровъ неактивныхъ неразлагаемыхъ, по Вант-Гоффу, будетъ $\frac{1}{2} \cdot 2^n$ и $\frac{1}{2} \cdot 2^n$ для изомеровъ дѣятельныхъ способныхъ давать парныя соединенія.

Итакъ теорія Вант-Гоффа предсказываетъ для соединеній типа $C(R^1R^2R^3)C(R^1R^2R^3)$ три стереоизомера: изъ нихъ одинъ оптически недѣятеленъ и неразлагаемъ, а два другихъ обладаютъ

вращательной способностью въ равной степени, но направленной въ прямо противоположныя стороны. При этомъ, разумѣется, не исключена возможность существованія такой четвертой изомерной модификаціи, которая представляла бы молекулярное соединеніе обоихъ оптически-дѣятельныхъ $(A'+A')+(-A'-A')$ изомеровъ. Эта модификація будетъ неактивна, но способна къ разложенію.

Для соединеній же типа $C(R^1R^2R^3)C(R^4R^5R^6)$, очевидно, возможны два случая парныхъ молекулярныхъ соединеній, недѣятельныхъ, но способныхъ къ разложенію: 1) $((A'+B')+(-A'-B'))$ и 2) $(A'-B'+)(-A'+B')$.

Теперь остается разсмотрѣть, въ какой мѣрѣ оправдываются эти теоретическія соображенія на опытѣ.

На первомъ планѣ стоятъ, конечно *винныя кислоты* ¹²⁷⁾, на которыхъ мы уже останавливались, указывая на то громадное значеніе, какое имѣли эти кислоты въ развитіи пространственныхъ представленій.

Разъясненіе взаимныхъ отношеній виннокаменныхъ кислотъ составляетъ одно изъ замѣчательныхъ и важныхъ открытій Пастера. Ему наука обязана введеніемъ методовъ изслѣдованія оптически дѣятельныхъ соединеній, эти методы и до настоящаго времени остаются въ полной своей силѣ и примѣнимости.

Вант-Гоффъ и Лебель, создавши теорію асимметрическаго углерода, основывались на идеѣ Пастера объ асимметрическомъ расположеніи атомовъ въ винныхъ кислотахъ и съ точки зрѣнія своей теоріи объяснили причину оптической дѣятельности этихъ кислотъ.

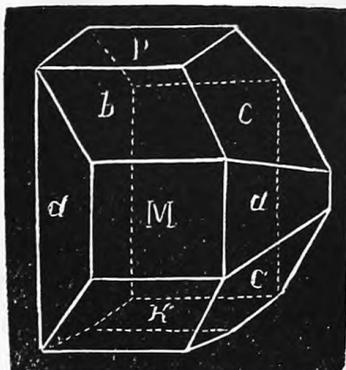
Въ виду того интереса, который представляетъ изомерія винныхъ кислотъ, считаемъ необходимымъ болѣе подробно остановиться на этихъ соединеніяхъ.

Правая или обыкновенная винная кислота кристаллизуется въ прозрачныхъ призмахъ, *моноклинической* системы снабженныхъ, какъ показалъ Пастеръ, *правыми* геміэдрическими плоско-

¹²⁷⁾ Recherches sur les propriétés spécifiques de deux acides qui composent l'acide racémique; par M. L. Pasteur. Annal. de chimie et phys. t. 28, p. 56 (1850).

стями (С), отсутствующими съ *лввой* стороны кристалла:

А.



Точка плавленія ¹²⁸⁾ ея лежитъ при 167°—170°. Растворима легко въ водѣ и алкогольѣ. Стереометрическая ея форма или конфигурація такова:

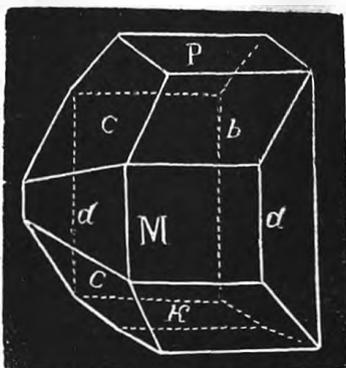


Черт. 33.

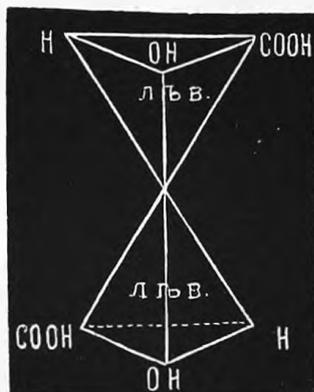
Лввая винная кислота очень похожа по своимъ свойствамъ на правую; кристаллизуется также въ призмахъ *моноклинической* системы, вполне сходныхъ съ призмами правой кислоты, но отличается присутствіемъ *лввыхъ* геміэдрическихъ плоскостей (С), отсутствующихъ съ *правой* стороны кристалла:

¹²⁸⁾ Для т. пл. винныхъ кислотъ въ литературѣ существуютъ различныя указанія; на основаніи недавнихъ наблюденій Бишофа (Berl. Ber. XXII, 1814—1816) правая и *лввая* винныя кислоты плавятся при 167°—170°С.

В.



Точка плавлення ея также лежитъ при 167° — 170° . Конфигурація ея такова:



31.

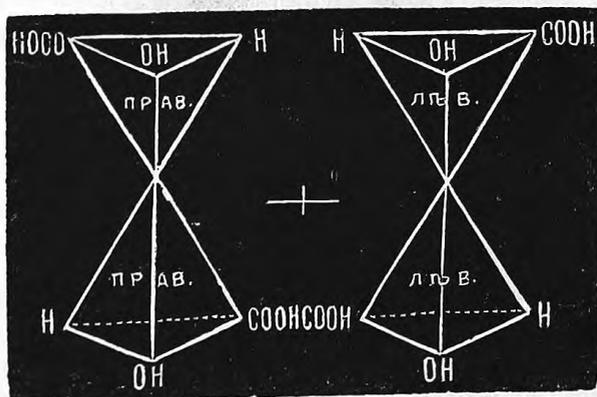
Мезовинная отличается отъ предыдущихъ тѣмъ, что не показываетъ оптической дѣятельности и неспособна, подобно виноградной, распадаться на оптически дѣятельные изомеры. Соли ея существенно отличаются отъ солей остальныхъ винныхъ кислотъ.

Кристаллизуется въ длинныхъ призматическихъ кристаллахъ съ одной частицей кристаллизационной воды. Точка плавления безводной кислоты 140° — 143° С. Отсутствие оптической дѣятельности въ связи съ неспособностью распадаться на дѣятельные изомеры выражается такой конфигураціей (черт. 35) мезовинной кислоты, у которой послѣдовательный порядокъ замѣщающихъ группъ (СООН,ОН,Н) верхняго и нижняго тетраэдра идетъ по направлениямъ взаимно противоположнымъ,



35.

Виноградная кислота, какъ показалъ Пастеръ, можетъ быть приготовлена, если смѣшать растворы равныхъ количествъ *правой* и *левой* кислоты; при этомъ въ случаѣ концентрированныхъ растворовъ замѣтно выдѣленіе тепла, и изъ жидкости выпадаютъ кристаллы виноградной кислоты, уже не представляющіе геміэдрическихъ плоскостей. Стереохимическая формула виноградной кислоты, представляющей *парное* соединеніе *левой* и *правой* винныхъ кислотъ, можетъ быть выражена такъ:



36.

Виноградная кислота кристаллизуется въ призмахъ *триклинической* системы, удерживаетъ одну частицу кристаллизационной воды и безводная плавится по Бишофу при 205° — 206° ; она оптически недѣятельна, но способна расчленяться на оптически дѣятельныя *правую* и *левую* кислоты. Это расчлененіе впервые произведено Пастеромъ, о классическихъ опытахъ котораго нельзя не упомянуть хотя бы вкратцѣ, при помо-

щп двойной соли (натрія и аммонія) виноградной кислоты $C_4H_4Na(NH_4)O_6 + 4H_2O$.

Насыщая кислую натріеву соль амміакомъ, Пастеръ замѣтилъ при медленной кристаллизаціи появленіе призматическихъ кристалловъ, во всемъ между собою сходныхъ, за включеніемъ геміэдрическихъ площадокъ, несимметрично расположенныхъ, которыя при аналогичной установкѣ кристалла въ одномъ изъ нихъ обращены вправо, а въ другомъ—влѣво. Кристаллическія формы эти при наложеніи не совпадаютъ и относятся между собою такъ, какъ предметъ къ своему изображенію въ зеркалѣ. Такимъ образомъ, изъ соли натрія-аммонія виноградной кислоты были выдѣлены энантиморфные кристаллы, входящіе въ составъ соли оптически недѣятельной виноградной кислоты.

Раздѣленія виноградной кислоты можно еще достигнуть при помощи культуры плѣсени (*Penicillium glaucum*) въ водномъ растворѣ кислой амміачной соли виноградной кислоты. Этотъ методъ основанъ на свойствѣ *Penicillium glaucum* при своемъ развитіи уничтожать, «поѣдать» правую винную кислоту, оставляя неизмѣненной лѣвую винную кислоту.

Наконецъ, существуетъ еще третій методъ, также данный Пастеромъ, основанный на *неодинаковомъ* отношеніи *двѣхъ* кислотъ къ *оптически-двѣхъ* основаніямъ. Такъ напримѣръ, аспарагинъ съ правой винной кислотой даетъ хорошо кристаллизующуюся соль, а съ лѣвой кислотой даетъ соединеніе не кристаллизующееся. Соль цинхонина для правой кислоты легко растворима въ алкоголь, для лѣвой — трудно растворима.

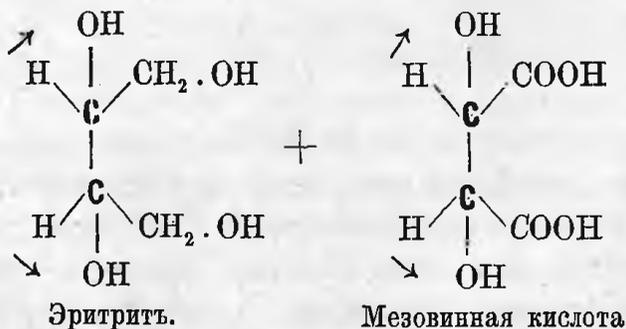
Всѣ эти опыты несомнѣнно доказываютъ, что сложная молекула виноградной кислоты представляетъ смѣсь *двухъ* молекулъ оптически дѣятельныхъ кислотъ. Интересно, что въ свободномъ состояніи растворимость въ водѣ обѣихъ кислотъ одинакова и одинаково измѣняется съ температурой; кромѣ того, съ *оптически-недѣятельными* основаніями какъ правая, такъ и лѣвая кислота даетъ соли совершенно *тождественныя* какъ по формѣ и числу частицъ кристаллизаціонной воды, такъ и по степени своей растворимости. Такимъ образомъ, только съ оптически дѣятельными основаніями оптически дѣятельныя винныя кислоты обладаютъ способностью давать солеобразныя соединенія, отличающіяся по своимъ свойствамъ. То же самое относится и къ другимъ оптически дѣятельнымъ соединеніямъ.

Небезъинтересными являются различныя превращенія винныхъ кислотъ, изученныя Юнгфлейшемъ ¹²⁹). — При нагрѣваніи, на примѣръ, правая винная кислота превращается въ виноградную, но при этомъ на ряду съ ней образуется, какъ промежуточная стадія превращенія, недѣятельная мезовинная кислота; послѣ продолжительнаго нагрѣванія наступаетъ моментъ равновѣсія, и тогда относительное количество образовавшихся кислотъ остается постояннымъ; но стоитъ только посредствомъ кристаллизаціи отдѣлить бѣольшую часть имѣющей въ смѣси *виноградной* кислоты, какъ снова начинается образованіе послѣдней на счетъ находящейся вмѣстѣ съ ней *мезовинной* кислоты. Повторяя нѣсколько разъ отдѣленіе виноградной кислоты, можно достигнуть того, что вся имѣющаяся *недѣятельная кислота перейдетъ въ виноградную*. Изолируя же промежуточную стадію, возможно, какъ это видно, правую винную кислоту *перевести въ недѣятельную винную*; количество послѣдней будетъ возрастать по мѣрѣ того, какъ будемъ удалять изъ сферы дѣйствія образующуюся недѣятельную кислоту. Такимъ образомъ, исходя изъ правой винной кислоты можно нагрѣваніемъ получать какъ виноградную, такъ и недѣятельную (мезовинную) кислоту. Пока, на сколько намъ извѣстно, процессъ этихъ взаимныхъ превращеній не объясненъ удовлетворительно.

Слѣдующимъ представителемъ типа «недѣятельнаго и неразлагаемаго» можетъ служить *эритритъ*



который при окисленіи азотной кислотой переходитъ въ *мезовинную кислоту* (Пржибытекъ) ¹³⁰). Стерео-строеніе этого спирта можетъ быть выражено подобно мезовинной кислотѣ:



¹²⁹) Bull. de la Soc. chim. XVIII, 201 (1872). XIX, 99 (1873).

¹³⁰) Berl. Ber. XVII, 1412. Ж. Р. Ф. X. O. 1880 (1) 208.

Вант-Гоффъ допускаетъ, что и *арабитъ* ¹³¹⁾ $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, полученный восстановленіемъ активной арабинозы $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CH}-\text{OH})_3-\text{COH}$ тоже подходитъ къ этому типу оптически индифферентныхъ соединеній. Однако изслѣдованія Э. Фишера показали, ¹³²⁾ что арабитъ, полученный Киліани изъ арабинозы, оптически дѣятеленъ, а потому нельзя причислить его къ типу соединеній «недѣятельныхъ и неразлагаемыхъ».

Г Л А В А VIII.

Стереизомерныя соединенія, искусственно полученныя и оптически недѣятельныя.

Въ виду того, что стереизомерныя кислоты янтарнаго и глутароваго ряда послужили къ дальнѣйшему развитію пространственныхъ представленій и возбудили интересъ къ стереоизомеріи, мы считаемъ не лишнимъ остановиться болѣе подробно на этихъ соединеніяхъ. За исключеніемъ *дифенил-янтарныхъ* кислотъ, *идро* — и *изоидробензоиновъ*, принадлежность которыхъ къ стереоизомернымъ формамъ оставалась до послѣдняго времени невыясненной, всѣ остальные соединенія, описанныя въ этой главѣ, представляютъ результатъ экспериментальныхъ изслѣдованій послѣднихъ трехъ—четырехъ лѣтъ.

α — и β — *дифенил-янтарныя кислоты*.

Франшимоу ¹³³⁾, дѣйствуя еще въ 1873 году ціанистымъ калиемъ на фенилбромоексусный эфиръ, получилъ вмѣсто ожидаемой фенилмалоновой кислоты, — кислоту, которой онъ придалъ формулу



и которую назвалъ *дибензилдикарбоновой* или *дифенил-янтарной*. Образованіе дифенил-янтарной кислоты при дѣйствіи ціанистаго калия на фенилбромоексусный эфиръ осталось не выясненнымъ Франшимоу.

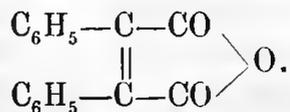
¹³¹⁾ *Dixanées*... стр. 56. Berl. Ber. XX, 1233.

¹³²⁾ Berl. Ber. XXIV, 538, 1839.

¹³³⁾ Berl. Ber. V, 1048; Bull. de la Soc. chim. 1873, 105.

Въ настоящее время послѣ изслѣдованія реакціи ціанистаго калия на α -галогидозамѣщенные эфиры кислотъ, механизмъ образованія двузамѣщенныхъ янтарныхъ кислотъ можно считать разъясненнымъ ¹³⁴).

Дифенил-янтарныя кислоты были получены и Реймеромъ ¹³⁵); при обмыливаніи диціанстилбена, Реймеръ получилъ внутренній ангидридъ *стилбендикарбоновой* кислоты:



При возстановленіи этого ангидрида, Реймеръ рассчитывалъ получить кислоту Франшимона и получилъ ее, но наряду съ этимъ образовалась другая съ ней изомерная кислота.

Обстоятельно изслѣдовавъ обѣ кислоты, Реймеръ пришелъ къ заключенію, что эти кислоты дѣйствительно изомерны и рѣзко отличаются одна отъ другой какъ по своимъ точкамъ плавленія, такъ и по степени растворимости солей и по точкамъ плавленія эфировъ. Если къ этому прибавить, что α -дибензилдикарбоновая кислота (т. пл. 182°C.) при нагрѣваніи съ соляной кислотой переходитъ въ β -кислоту (т. пл. 229°C.), а β -кислота при высокой температурѣ разлагается на воду и ангидридъ α -кислоты, то аналогія этихъ кислотъ съ фумаровой и малеиновой будетъ полная.

Не лишено интереса то обстоятельство, что Реймеръ сдѣлалъ попытку отыскать причину этой, тогда еще непонятной, изомеріи въ различіи строенія, но повидимому самъ не удовлетворился своимъ объясненіемъ, не обращая вниманія на то, что здѣсь можетъ имѣть мѣсто геометрическая изомерія.

Гидро—и изоидробензоины.

Гидробензоинъ впервые былъ полученъ Зининомъ въ 1862 году ¹³⁶) при дѣйствиіи цинка и соляной кислоты на масло горькихъ миндалей. Зининомъ не была ближе изслѣдована химическая

¹³⁴) Н. Д. Зелинскій, диссертация, Одесса 1888. Ж. Р. Ф. Х. О. 20, 659, 21, 157.

¹³⁵) Berl. Ber. XIV, 1802.

¹³⁶) Ann. d. Chem. 123, 125.

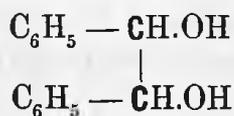
природа этого вещества, а только указана его эмпирическая формула $C_{14}H_{12}O_2$ и способность при нагреваніи съ азотной кислотой, окисляясь, переходить въ бензоинъ.

Вскорѣ послѣ первыхъ опытовъ Зинина, Фридель¹³⁷⁾ Чёрчъ¹³⁸⁾ и Клаусъ¹³⁹⁾ занялись изученіемъ дѣйствія водорода на масло горькихъ миндалей; они пришли къ самымъ разнорѣчивымъ результатамъ, и только впоследствии, когда появилась работа Фиттига и Амманна¹⁴⁰⁾, оказалось, что въ рукахъ упомянутыхъ ученыхъ имѣлась смѣсь *идро* — и *изоидробензоина* въ различныхъ отношеніяхъ; Фиттигу и Амманну удалось выдѣлить изъ общей массы оба изомерныхъ гликоля, изъ которыхъ одинъ оказался идентичнымъ съ *идробензоиномъ* Зинина.

Впоследствии Цинке¹⁴¹⁾, изслѣдовавшій свойства гидробензоиновъ, полученныхъ имъ изъ стилбенбромюра, пришелъ къ заключенію, что они оба *идентичны по строенію*; различіе же ихъ сказывается только въ температурахъ плавленія, (гидробензоинъ пл. $134^\circ C$. *изоидробензоинъ* — $120^\circ C$.), кристаллической формѣ и нѣкоторыхъ производныхъ.

Въ заключеніи своей статьи Цинке говоритъ: «wir können also über den Grund der Isomerie beider Alkohole sowie über den Mechanismus ihrer gleichzeitigen Bildung aus Stilbenbromid und Bittermandelöl vorläufig noch keine bestimmte Ansicht äussern». И дѣйствительно, только съ большой натяжкой можно было объяснить эту изомерию при помощи теоріи строенія, какъ это и дѣлалъ Фиттигъ.

Реакціи окисленія обоихъ гидробензоиновъ (образованіе бензойнаго альдегида при дѣйствіи хромовой и бензоина при окисленіи азотной кислотой) несомнѣнно указываютъ на идентичность ихъ строенія; на послѣднее, впрочемъ, указываетъ также и образованіе ихъ изъ одного и того же бромистаго стильбена; оба изомера могутъ быть выражены только одной структурной формулой:



¹³⁷⁾ Ann. d. chem. 124, 324.

¹³⁸⁾ Ann. d. chem. 128, 301.

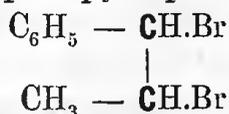
¹³⁹⁾ Ann. d. chem. 137, 92.

¹⁴⁰⁾ Ann. d. chem. 168, 67—80.

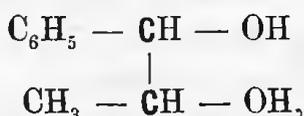
¹⁴¹⁾ Ann. d. chem. 182, 246.

Фенилметилгликоли.

Бромирование пропиленбензола приводитъ, какъ показалъ Радзишевскій ¹⁴²⁾, къ дибромюру строения:

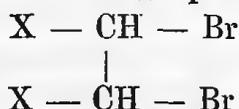


Повторная кристаллизациа этого дибромюра, произведенная Цинке ¹⁴³⁾, показала, что бромюръ этотъ представляетъ несомѣнно *однородное* тѣло; замѣняя однако въ этомъ фенилметилэтиленбромюръ оба атома брома гидроксильными группами, Цинке получилъ два изомерныхъ гликоля:



характеризующіеся такими же признаками, какъ и изомерные гидробензоины. Въ томъ и другомъ случаѣ главное различіе гликолей не идетъ дальше кристаллической формы, точекъ плавленія (α — гликоль пл. при 52° — 53°C , β — при 92° — 93°C) и степени растворимости.

Сопоставляя свойства α — и β — *фенилметилгликолей*, Цинке говоритъ: «in den beiden Phenylmethylglycolen liegt also wieder ein Fall von Isomerie vor, der durch unsere Formeln nicht ausgedrückt werden kann». Тамъ же Цинке высказываетъ предположеніе, что вѣроятно всѣ дибромюры формулы:



способны давать по два изомерныхъ гликоля. Это предположеніе Цинке, конечно, непосредственно вытекаетъ изъ теоріи Вант-Гоффа-Лебеля.

Дезоксибензоинтипаконы.

При нагреваніи бензоина съ уксусной кислотой и цинковой пылью, Бланку ¹⁴⁴⁾ удалось выдѣлить изъ продуктовъ реакціи, трудно растворимыхъ въ эфирѣ, наряду съ извест-

¹⁴²⁾ Jahresber. 1874, 393.

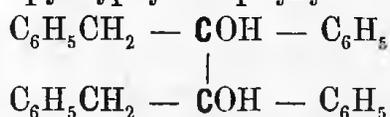
¹⁴³⁾ Berl. Ber. XVII, 708.

¹⁴⁴⁾ Ann. d. Chem. 248, 1—34.

нымъ уже дезоксибензоинпинакономъ, точка плавленія котораго 213°C ., иглы, плавившіяся вначалѣ при $155^{\circ} - 160^{\circ}$. Перекристаллизаціямъ изъ ацетона онъ ихъ отдѣлилъ вполнѣ отъ примѣсп дезоксибензоинпинакона и довелъ до постоянной точки плавленія — 172° . По химическому составу эти игльчатые кристаллы оказались тождественными съ дезоксибензоинпинакономъ $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (т. пл. 213°).

Оба эти соединенія получаются также прямо изъ дезоксибензоина при дѣйствіи уксусной кислоты и цинковой пыли.

Вновь полученное вещество $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$ названо β — дезоксибензоинпинакономъ въ отличіе отъ извѣстнаго α — пинакона, съ которымъ оно, судя по образованію изъ дезоксибензоина, должно имѣть одинаковую структурную формулу:



Тетрабромюры пирролилена, пиперилена и диаллила.

При дѣйствіи брома на пирролиленъ (дивинилъ) Циамидіанъ замѣтилъ¹⁴⁵⁾ образованіе двухъ тетрабромюровъ одинаковаго эмпирическаго состава, но отличающихся температурой плавленія. Одинъ изъ нихъ, плавящійся при $118^{\circ} - 119^{\circ}\text{C}$. былъ уже изученъ и описанъ раньше Геннингеромъ.¹⁴⁶⁾ Не входя въ подробное изслѣдованіе своего тетрабромюра, Циамидіанъ высказалъ предположеніе, что наблюдаемая въ данномъ случаѣ изомерія аналогична той, которая имѣетъ мѣсто въ кислотахъ мезовинной и виноградной; напротивъ того Гримо и Клоэзъ¹⁴⁷⁾ приписывали причину изомеріи различію въ строеніи обоихъ тетрабромюровъ и низкоплавящемуся ($39^{\circ} - 40^{\circ}\text{C}$.) тетрабромюру Циамидіана они дали формулу



Въ виду такого разногласія, Циамидіанъ снова занялся изслѣдованіемъ тетрабромюровъ пирролилена¹⁴⁸⁾, но и на этотъ разъ пришелъ къ заключенію, что имѣетъ дѣло съ геометрическими

¹⁴⁵⁾ Berl. Ber. XX, 3061.

¹⁴⁶⁾ Berl. Ber. VI, 70.

¹⁴⁷⁾ Bull. de la Soc. chim. T. 48, p. 31.

¹⁴⁸⁾ Berl. Ber. XXI, 1430.

изомерами. Вопросъ о стереоизомеріи тетрабромюровъ пирролилена нельзя впрочемъ считать еще рѣшеннымъ.

Пирролиленъ былъ полученъ Циамидіаномъ и Маньяги ¹⁴⁹⁾ изъ пирролидина аналогично той реакціи, которой Гофманъ ¹⁵⁰⁾ получилъ изъ пиридина — *пипериленъ*. Какъ мы уже знаемъ, *пирролиленъ*, насыщенный бромомъ, даетъ два изомерныхъ продукта состава $C_4H_6Br_4$; того же самаго слѣдовало ожидать и для *пиперилена*. Однако Гоффманъ констатировалъ присутствіе только одного тетрабромюра $C_5H_8Br_4$ плавящагося при $114,5^\circ C$.

Маньянини ¹⁵¹⁾ повторилъ работу Гоффмана и нашелъ второй тетрабромюръ: повторной перегонкой въ разрѣженномъ пространствѣ и многократной обработкой Гоффмановскаго продукта въ лигроинѣ, въ которомъ онъ трудно растворимъ, Маньянини удалось выдѣлать безцвѣтное масло состава $C_5H_8Br_4$, кипящее при 4^{mm} давленія при 115° — 118° . Такимъ образомъ Маньянини удалось получить помимо твердаго, ранѣе описаннаго Гоффманомъ, еще и *жидкій* тетрабромюръ *пиперилена*. Ладенбургъ ¹⁵²⁾ для пиперилена даетъ строеніе:



При реакціи присоединенія брома къ *диаллилу* выдѣляется твердый тетрабромюръ $C_6H_{10}Br_4$, плавящійся при 63° и раньше уже изслѣдованный Толленсомъ и Вагнеромъ ¹⁵³⁾.

Помимо этого твердаго бромюра, Циамидіанъ и Андерлини ¹⁵⁴⁾ замѣтили образованіе незначительнаго количества маслянистаго вещества, не кристаллизовавшагося. Оно кипитъ при давленіи около 8^{mm} 135° — $140^\circ C$. и, какъ показалъ анализъ, представляетъ чистый тетрабромюръ состава $C_6H_{10}Br_4$.

Итакъ, *тетрабромюры* всѣхъ трехъ углеводородовъ являются въ двухъ изомерныхъ формахъ. Отличительные ихъ признаки еще недостаточно хорошо изучены, принимая же во вниманіе присутствіе двухъ асимметрическихъ углей въ каждомъ изъ тетрабромюровъ, возможно допустить, что это *стереоизомеры*, имѣющіе соотвѣтственно одну и ту же структурную формулу:

¹⁴⁹⁾ Berl. Ber. XVIII, 2079. XIX, 569.

¹⁵⁰⁾ Перегонка триметилпиридина. Berl. Ber. 14, 659—669.

¹⁵¹⁾ Berl. Ber. XX, Ref. 103.

¹⁵²⁾ Berl. Ber. 16, 2059.

¹⁵³⁾ Berl. Ber. VI, 589.

¹⁵⁴⁾ Berl. Ber. XXII, 2497.

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$
тетрабромюръ пирролилена.

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$
тетрабромюръ пиперилена.

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$
тетрабромюръ діаллила.

Химическая однородность *діаллила* оспаривается Вагнером,¹⁵⁵⁾ по мнѣнію котораго діаллилъ (т. п. 58° — 59°) представляетъ смѣсь двухъ углеводородовъ: *діаллила* и *диметилдивинила* (дипропениль); Фаворскій же¹⁵⁶⁾ скорѣе допускаетъ, что къ обыкновенному діаллилу примѣшанъ не диметилдивиниль, а *аллилпропениль*. Такимъ образомъ структурная идентичность тетрабромюроевъ *діаллила*, а также тетрабромюроевъ *пиперилена* и *пирролилена* не вполне еще доказана, а это не даетъ еще права утверждать, что упомянутые тетрабромюры не относятся къ разряду тѣлъ геометрически изомерныхъ.

Для лучшаго сопоставленія главнѣйшихъ свойствъ разсмотрѣнныхъ тетрабромюроевъ, приведемъ слѣдующую таблицу:

	I	II
тетрабромюръ пирролилена	монокл. призмы точк. пл. 118° — 119°	трикл. пластин. точк. пл. 38° — 39°
тетрабромюръ пиперилена	таблички кр. т. пл. $114,9^\circ$	жидкость при 4mm . т. кип. 115° — 118°
тетрабромюръ діаллила	трикл. призм. кр. т. пл. 63°	жидкость при 8mm т. кип. 135° — 140°

¹⁵⁵⁾ Berl. Ber. XIX, 3345, а также докторская диссертация Е. Вагнера 76—85. См. также Сабанѣевъ и Сорокинъ Ж. Р. Ф. X. O. XVII, 35; XI, 377.

¹⁵⁶⁾ Маг. диссертация стр. 37.

Весьма вѣроятно, что къ числу геометрическихъ изомеровъ нужно отнести и продукты присоединенія бромистаго водорода къ діаллиду. Они были получены Демьяновымъ ¹⁵⁷⁾ при пропусканіи газообразнаго бромистаго водорода въ діаллилъ до насыщенія. При этомъ продуктъ присоединенія иногда оставался жидкимъ, а иногда половина всей массы закристаллизовывалась въ бѣлые кристаллы. Въ случаѣ полученія жидкихъ продуктовъ, въ нихъ можно было вызвать выдѣленіе кристалловъ, внося въ охлажденную жидкость готовый кристаллъ. Жидкая часть представляла составъ $C_6H_{12}Br_2$ и кипѣла съ небольшимъ разложеніемъ при $212^\circ - 220^\circ$; твердый продуктъ представлялъ безцвѣтные кристаллы того же эмпирическаго состава съ точкой плавленія $38^\circ - 39^\circ$; кристаллы перегоняются безъ разложенія при $210^\circ C'$. Съ большою вѣроятностью можно предположить, что строеніе одинаково для обоихъ дибромюрговъ и можетъ быть выражено формулой:



въ которой заключаются два асимметрическихъ атома угля.

Работа Демьянова была повторена въ нашей лабораторіи съ цѣлью убѣдиться въ идентичности строенія обоихъ дибромюрговъ; изслѣдованіе не закончено, но предварительные опыты въ достаточной степени говорятъ за ихъ структурную идентичность.

Симметр. диэтилянтарныя кислоты.

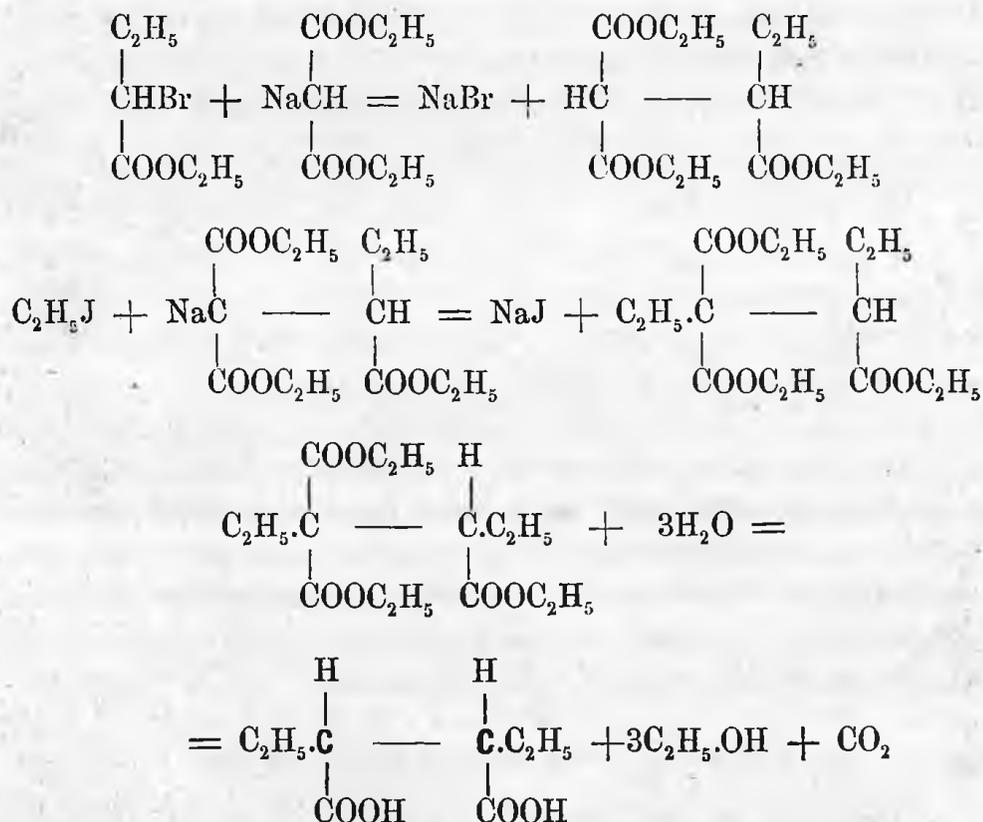
Кислоты эти были получены только недавно. Такъ, Гіельтъ ¹⁵⁸⁾ исходилъ изъ этиловаго ээира нормальной α — бромомасляной кислоты и натрійэтилмалоноваго ээира. Образовавшійся при взаимодействіи обоихъ ээировъ этилбутенилтрикарбонный ээиръ обмыливался крѣпкимъ воднымъ растворомъ ѣдкой щелочи. Изъ полученной такимъ образомъ соли была выдѣлена трехосновная кислота, которая легко растворяется въ водѣ и плавится при 150° съ выдѣленіемъ CO_2 . При нагрѣваніи кислоты до $150^\circ - 160^\circ$ получаютъ обѣ кристаллическія диэтилянтарныя кислоты, изъ которыхъ одна плавится при $189^\circ - 190^\circ$, а другая при 127° .

¹⁵⁷⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. XXII, 117, (1890).

¹⁵⁸⁾ Berl. Ber. XXI, 2809 и 2097.

Тѣ же самыя кислоты одновременно съ Гіельтомъ были изслѣдованы и Бишофомъ ¹⁵⁹⁾ — но нѣсколько измѣненнымъ путемъ.

Онъ дѣйствовалъ натріймалоновымъ эфиромъ на этиловый эфиръ α — бромомасляной кислоты; полученный такимъ образомъ бутенилтрикарбонный эфиръ для введенія этильной группы смѣшивался съ алкоголемъ натрія и іодистымъ этиломъ. Образовавшийся этилбутенилтрикарбонный эфиръ, кипѣвшій какъ у Гіельта при 280° , обмыливался сѣрной кислотой. По охлажденіи выдѣлились кристаллы, представлявшіе диэтилянтарныя кислоты; изъ нихъ труднѣе растворимой въ водѣ, плавившейся при 189° , получено было вчетверо меньше, чѣмъ легче растворимой, плавившейся при 127° . Ходъ реакціи Бишофа выражается слѣдующими формулами:



По аналогіи съ *анти*—или *мезовинной* и *паравинной* или *виноградной* кислотами Бишофъ называетъ трудно растворимую

¹⁵⁹⁾ Berl. Ber. XXI, 2809, 2102.

кислоту *пара*—, а легче растворимую *антидиэтилянтарными* кислотами.

Паракислота представляет ромбоидальныя таблички, легче растворимыя въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ, чѣмъ въ бензолѣ, хлороформѣ и сѣрнистомъ углеродѣ и вовсе нерастворимыя въ лигроинѣ.

При быстромъ нагрѣваніи плавится около 192°C , причѣмъ выдѣляетъ воду, переходя въ ангидридъ. Соли кальція и цинка кристалличны и содержатъ по 2 частицы H_2O .

Антикислота представляет ромбическіе кристаллы, значительно легче растворяющіеся въ упомянутыхъ выше растворителяхъ, чѣмъ паракислота; въ лигроинѣ не растворяется. При температурѣ плавленія (129°) она не разлагается (не выдѣляетъ воды). Цинковая соль кристаллична и содержитъ 6 молекулъ H_2O .

Обѣ кислоты могутъ переходить одна въ другую; такъ, паракислота при продолжительномъ нагрѣваніи отъ 200° до 220° почти нацѣло, отдавая воду, переходитъ въ ангидридъ антикислоты. Напротивъ того, антикислота переходитъ въ паракислоту при нагрѣваніи съ крѣпкой соляной кислотой или даже съ водой до 200° . Такимъ образомъ, имѣя одну изъ этихъ кислотъ, можно легко перейти къ тому или другому стереоизомеру.

Сtereoизомерныя *диэтилянтарныя* кислоты были получены также Зелинскимъ и Бычихинымъ ¹⁶⁰⁾ изъ ціанодиэтилянтарнаго ээира, уплотненнаго продукта, образующагося при дѣйствіи ціанистаго калия на α — бромомасляный ээиръ. При нагрѣваніи съ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали, ціанодиэтилянтарный ээиръ быстро обмыливается въ диэтилэтенитрикарбоновую кислоту, которая по дальнѣйшемъ отщепленіи элементовъ угольной кислоты вся превращается въ двухосновную кислоту; послѣдняя представляла смѣсь двухъ изомерныхъ симметричныхъ диэтилянтарныхъ к., которыя по всѣмъ своимъ свойствамъ оказались идентичными съ кислотами вышеописанными.

1. Симметр. диметилянтарныя кислоты ¹⁶¹⁾.

Основываясь на электронегативномъ характерѣ ціановой

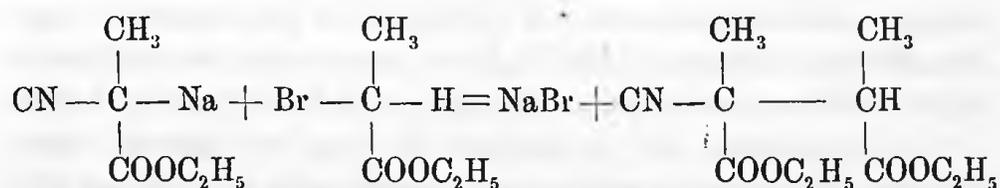
¹⁶⁰⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 21, 376

¹⁶¹⁾ Маг. диссертация Н. Д. Зелинскаго. Одесса 1889 г.; Вер. XXI, 160. Всѣ нижеописанные въ этой главѣ случаи стереоизомеріи были изслѣдованы въ химической лабораторіи Новороссійскаго университета.

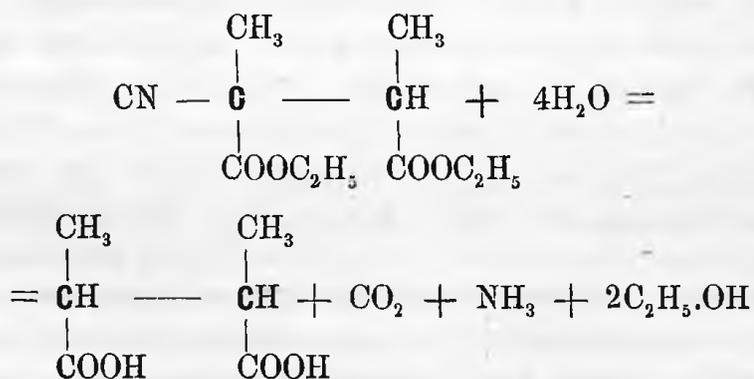
группы, Н. Д. Зелинскій предположилъ, что α — цианпропіоновый эфиръ, будетъ обладать способностью вымѣнивать водородъ группы

$$\begin{array}{c} | \\ \text{H} - \text{C} - \text{CN} \\ | \end{array}$$
 на натрій. Такъ и случилось: при дѣйствиі алко-
голята натрія, образование натрійцианпропіоноваго эвира проте-
каетъ очень быстро и энергично.

Изъ этого эвира, натрія и α — бромпропіановаго, легко получается симметричный диметилцианантарный эфиръ по слѣ-
дующему равенству:



По обмыливаніи диметилцианантарнаго эвира соляной кис-
лотой, изъ раствора выдѣлилась въ значительномъ количествѣ
кристаллизація въ видѣ непрозрачныхъ матовыхъ иглочекъ,
характерныхъ для симметричной диметилантарной кислоты.



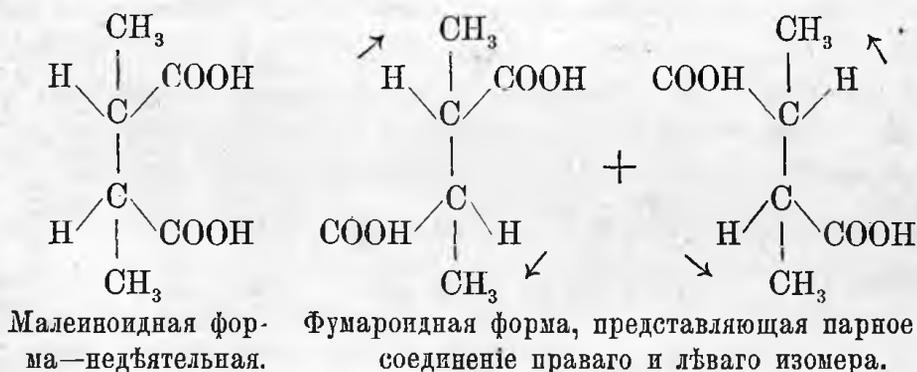
Кристаллы послѣ надлежащей очистки показывали точку
плавленія — 192°; нагрѣтые немного выше точки плавленія, они
тотчасъ выдѣляютъ воду.

Что касается филтрата, то изъ него была извлечена легко
растворимая въ водѣ кислота, кристаллизующаяся въ прозрач-
ныхъ призмахъ съ т. пл. 123°C. Кромѣ точекъ плавленія, сте-
реоизомерныя диметилантарныя кислоты сильно отличаются и
своей растворимостью: высоко плавящаяся въ водѣ гораздо труд-
нѣе растворима, чѣмъ низко плавящаяся. То же наблюдается
и по отношенію къ другимъ растворителямъ. Обѣ кислоты при

перегонкѣ даютъ одинъ и тотъ же ангидридъ, который при обработкѣ водою регенерируетъ главнымъ образомъ легко растворимую и низкоплавящуюся симметричную диметилантарную кислоту.

Болѣе подробныя данныя о стереоизомеріи симметрично замѣщенныхъ кислотъ янтарнаго ряда читатель найдетъ въ диссертациі Зелинскаго: «Исслѣдованіе явленій стереоизомеріи въ рядахъ предѣльныхъ углеродистыхъ соединений».

Основываясь на большой аналогіи въ свойствахъ и взаимныхъ переходахъ кислотъ диметилантарныхъ и кислотъ фумаровой и малеиновой, Зелинскій предложилъ называть легко растворимую и низко плавящуюся — «малеиноидной» симм. диметилантарной кислотой, а плавящуюся высоко и трудно растворимую — «фумароидной». Изомерія обѣихъ диметилантарныхъ кислотъ выразится слѣдующими стереохимическими формулами или конфигураціями:



Переходъ одного стерео-изомера въ другой — малеиноидной формы въ фумароидную — происходитъ легко при нагрѣваніи съ соляной кислотой или просто съ водою до 200° и въ этомъ отношеніи напоминаетъ превращеніе мезовинной кислоты въ виноградную подѣ влияніемъ тѣхъ же условій.

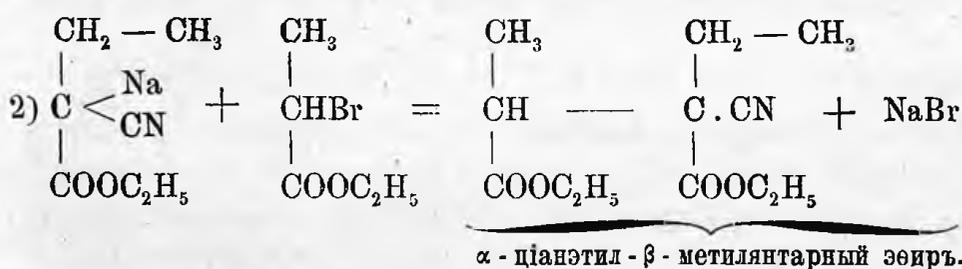
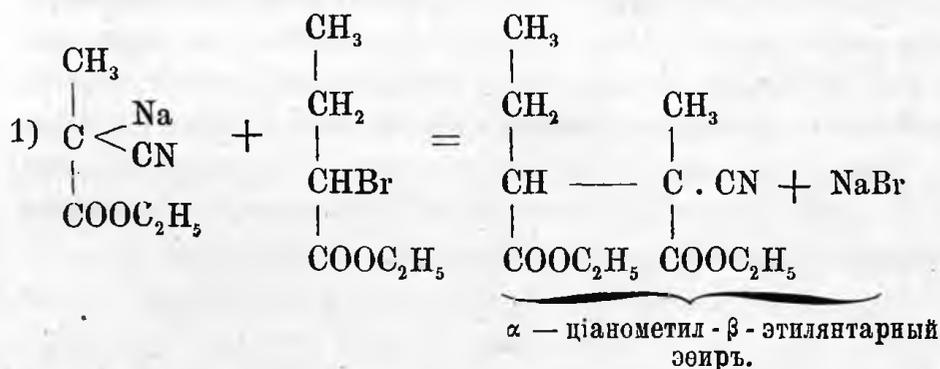
2. Симметр. этилметилантарныя кислоты ¹⁶²⁾.

Когда изомерія диметилантарныхъ кислотъ была доказана, то интересно было рѣшить вопросъ о томъ, каково будетъ отношеніе такихъ симметричныхъ янтарныхъ кислотъ, у которыхъ

¹⁶²⁾ Н. Зелинскій и А. Бычихинъ, Ж. Р. Ф. Х. О. 21, 376.

замѣщающія группы неодинаковы; т. е. будетъ ли также существовать пара стереоизомерныхъ этилметилантарныхъ кислотъ, и будутъ ли онѣ обладать такими же свойствами, какъ диэтил—и диметилантарныя кислоты.

Способность цианомаслянаго и цианопропіоноваго ээировъ вымѣнивать одинъ изъ своихъ водородовъ на натрій позволяетъ синтезировать эти кислоты, если реагировать бромомаслянымъ или бромпропіоновымъ ээиромъ соотвѣтственно на натрійцианопропіоновый или натрійцианомасляный ээиры:



При обмыливаніи этихъ ээировъ соляной кислотой удалось изолировать въ обоихъ случаяхъ двѣ кислоты, изъ которыхъ одна плавилась при 169° — 170°, а другая при 84° — 85°. Кислоты эти, отличаясь сильно другъ отъ друга по точкамъ плавленія, весьма различаются также по степени растворимости въ водѣ, а также по своимъ кальціевымъ и баріевымъ солямъ. Кальціева соль кислоты (84° — 85°) въ горячей водѣ труднѣе растворима, чѣмъ въ холодной и выпадаетъ изъ раствора при кипяченіи; это свойство ея напоминаетъ легко растворимую диметилантарную кислоту, кальціева соль которой также въ горячей водѣ труднѣе растворима, нежели въ холодной. Фумаридная этилметилантарная кислота растворяется въ водѣ довольно трудно; малеинодная же въ присутствіи самаго небольшого ко-

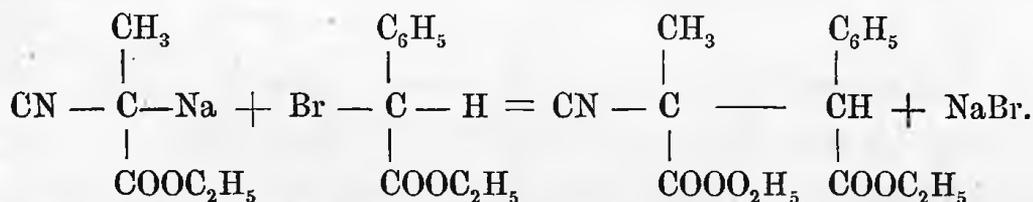
личества воды остается долгое время, не кристаллизуясь. Во всѣхъ основныхъ свойствахъ своихъ кислоты ³⁶этилметилантарныя повторяютъ то, что намъ извѣстно о стереоизомерныхъ диметилантарныхъ кислотахъ.

Эти же этилметилантарныя кислоты и гомологи ихъ были получены также и Бишофомъ ¹⁶³), исходя изъ молюноваго эфира.

3. Фенилметилантарныя кислоты ¹⁶⁴).

Присутствіе въ фенилметилантарной кислотѣ двухъ группъ неодинаковаго химическаго характера (электронегативный характеръ фенильной группы и электропозитивный — метильной) заставило обратить вниманіе на эту кислоту.

Исходными продуктами для синтеза этой кислоты послужили α — цианпропіоновый эфиръ и α — бромфенилуксусный, которые, взаимодействуя по слѣд. равенству:



даютъ фенилметилцианоянтарный эфиръ; этотъ эфиръ по обмыливаніи крѣпкимъ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали и по отщепленіи элементовъ угольной кислоты, переходитъ въ фенилметилантарную кислоту, изъ которой дробной перекристаллизацией удалось выдѣлить двѣ фракціи съ постоянными точками плавленія 170° — 171° и 191° — 193° .

Ангидридъ, очень легко получающійся изъ высокоплавящейся кислоты, перегоняется при 310° — 320° ; обработанный при нагрѣваніи водой, онъ регенерируетъ одновременно обѣ кислоты — высокоплавящуюся, которая труднѣе растворима и низкоплавящуюся — легче растворимую.

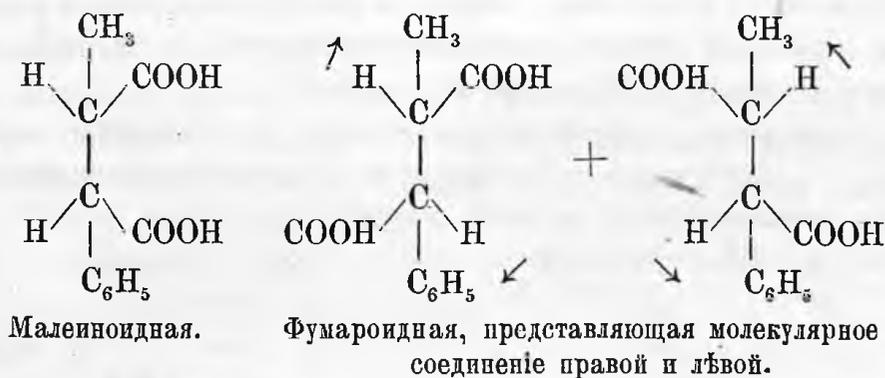
Характернымъ для этого ангидрида является то обстоятельство, что оставленный нѣкоторое время на воздухѣ, онъ медленно притягиваетъ воду, превращаясь при этомъ *исключительно* въ низкоплавящуюся модификацію (170° — 171°).

¹⁶³) Berl. Ber. XXII, 1817. XXIII, 647, 654, 1942.

¹⁶⁴) N. Zelinsky u. L. Buchstab. Berl. Ber. XXIV, 1880.

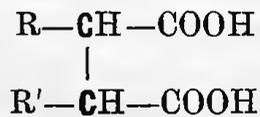
Какъ и у всѣхъ производныхъ янтарной кислоты, такъ и у фенилметилантарныхъ кислотъ наблюдается способность легко растворимой кислоты при нагреваніи съ водой, а также съ соляной кислотой, переходить въ трудно растворимую.

По аналогіи съ разсмотрѣнными выше симметрично замѣщенными янтарными кислотами, фенилметилантарныя кислоты названы: низко плавящаяся и переходящая при нагреваніи въ высоко плавящуюся — «малеиноидной», а другая — «фумароидною» фенилметилантарной кислотой. Формулы ихъ стереохимическія будутъ таковы же, какъ и для кислотъ диметилантарныхъ:



Фенилметилантарная кислота, заключаая два асимметрическихъ углерода, *несимметрично* построена и должна быть отнесена къ соединеніямъ типа $\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{C}(\text{R}^1\text{R}^4\text{R}^5)$, а потому для нея возможно было ожидать *четыре*х стерео-изомеровъ *оптически дѣятельныхъ*, подобно соединеніямъ типа $\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{C}(\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6)$.

Дальнѣйшее изученіе фенилметилантарныхъ кислотъ продолжается. Очевидно, къ этому же типу не вполне симметрично построенныхъ соединеній должны быть отнесены и симметричныя этилметилантарныя кислоты и вообще кислоты строенія:



До сихъ поръ мы разсматривали соединенія, строеніе которыхъ выражается симметричною формулою съ двумя асимметрическими атомами угля, непосредственно между собою связанными.

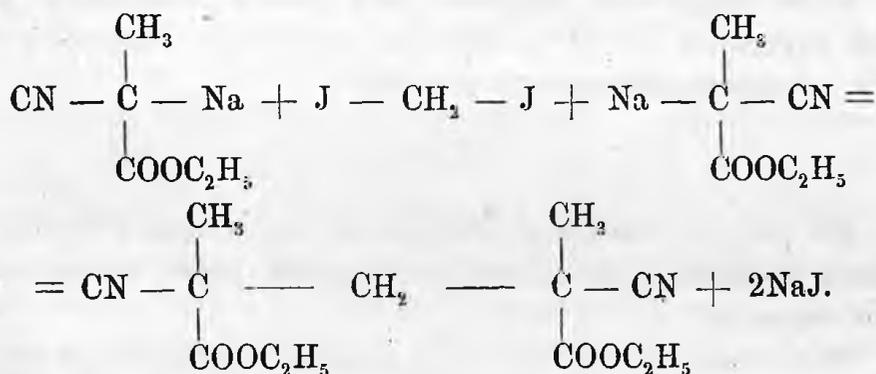
Весьма интересно было изучить такія соединенія, которыя,

представляя симметричную формулу, имѣли бы два асимметрическихъ атома угля, не связанныхъ между собою непосредственно, но разъединенныхъ, на примѣръ, одной или двумя метиленовыми группами.

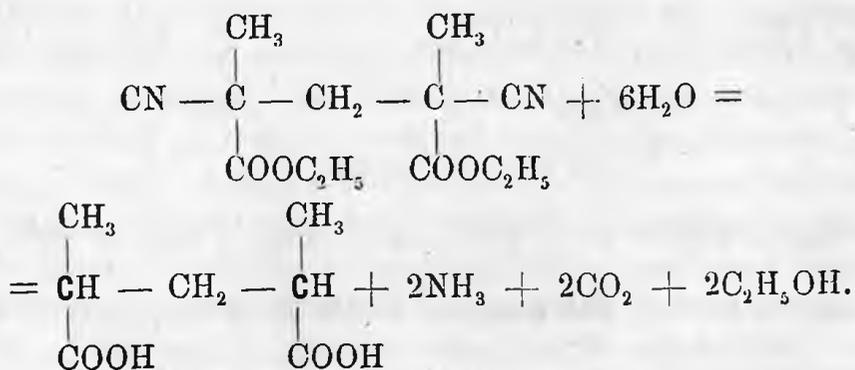
Вопросъ этотъ, поднятый Н. Д. Зелинскимъ, имъ же былъ разрѣшенъ въ смыслѣ, благопріятномъ для теоріи Вант-Гоффа; результаты его изслѣдованій надъ кислотами *глутаровою* и *адипиновою* ряда доказали несомнѣнно, что непосредственная связь асимметрическихъ углеродныхъ атомовъ не есть необходимое условіе для появленія геометрической изомеріи.

4. Диметилглутаровыя кислоты ¹⁶⁵⁾.

Реакція образованія симметричной диметилглутаровой кислоты, исходя изъ цианпропіоноваго ээира, натрія и іодистаго метилена, идетъ согласно слѣдующему равенству:



При обмыливаніи полученнаго такимъ образомъ диметилдицианглутароваго ээира, образовалась диметилглутаровая кислота:



¹⁶⁵⁾ Н. Зелинскій Ж. Р. Ф. Х. Общ. т. XXI, вып. 6; ср. Berl. Ber. XXII, 2823.

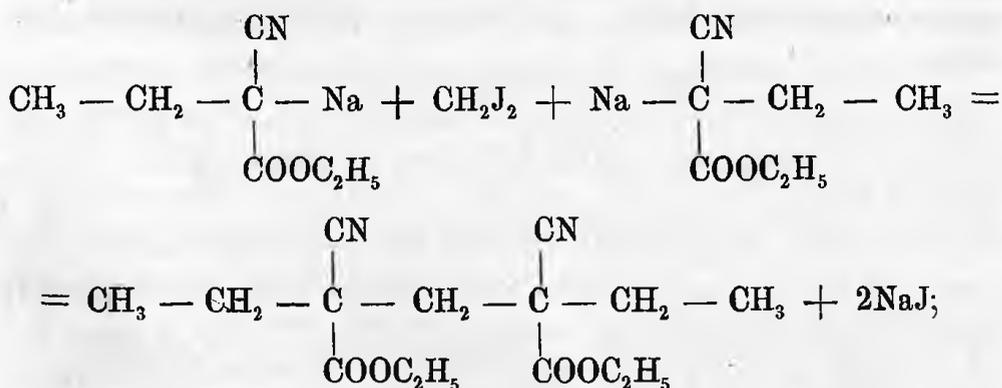
Кислота эта оказалась смѣсью двухъ стереоизомеровъ, которые были выдѣлены изъ общей массы дробной кристаллизацией. Точки плавленія этихъ кислотъ оказались соответственно (102° — 104°) и 128°.

Что касается взаимныхъ переходовъ стереоизомерныхъ диметилглутаровыхъ кислотъ, то здѣсь замѣчаемъ отношеніе совершенно обратное тому, что наблюдалось для двузамѣщенныхъ янтарныхъ кислотъ, а именно: трудно растворимая и выше плавящаяся (127°—128°С.) диметилглутаровая кислота при нагреваніи съ водой и соляной кислотой до 200° переходитъ цѣликомъ въ легко растворимую и низко плавящуюся (102°—104°С.) диметилглутаровую кислоту. Отъ легко же растворимой диметилглутаровой кислоты можно перейти къ трудно растворимой чрезъ ангидридъ (т. пл. 84°—86°), который очевидно общъ обѣимъ стереоизомернымъ кислотамъ.

Болѣе подробныя свѣдѣнія объ этихъ кислотахъ можно найти въ статьѣ ¹⁶⁶⁾ «О взаимномъ отношеніи диметилглутаровыхъ и триметилянтарныхъ кислотъ».

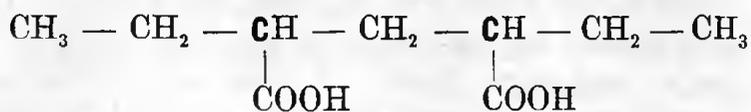
На ряду съ *диметилглутаровыми* кислотами и *диэтилглутаровыми* кислоты были также получены въ двухъ стереоизомерныхъ формахъ.

Исходнымъ матеріаломъ для синтеза *диэтилглутаровой* кислоты послужилъ α — ціаномасляный эфиръ и іодистый метиленъ:



¹⁶⁶⁾ N. Zelinsky u. Besredka. Berl. Ber. XXIV, 459. Ж. Р. Ф. X. O т. XXIII вып. 2; докт. диссертация Н. Зелинскаго, 99.

по обмыливаніи диэтилдицианоглутароваго эфира получена кислота:

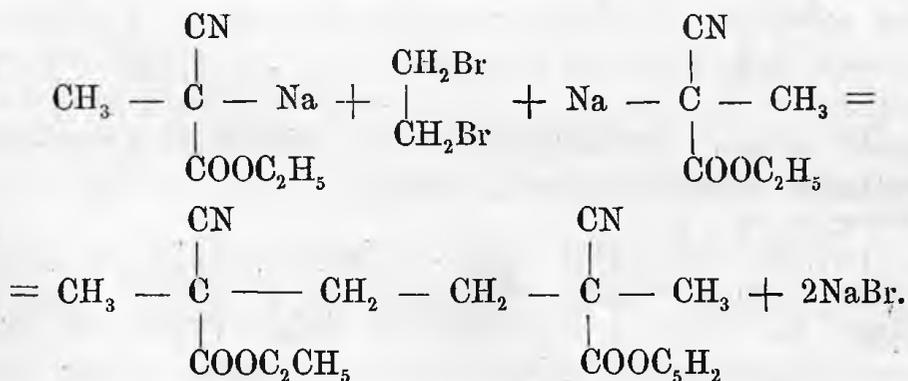


Изслѣдованіе этой реакціи велось по предложенію Н. Д. Зелинскаго студентами Бухштабомъ и Борымскимъ. Низкоплавящаяся и легкорастворимая кислота, представляющая удлиненныя призматическія иглочки, плавится при $75^\circ - 80^\circ$; высокоплавящаяся и труднорастворимая кристаллизуется въ видѣ октаэдровъ съ т. пл. $116^\circ - 117^\circ\text{C}$ ¹⁶⁷⁾.

Общія свойства стереоизомерныхъ диэтилглутаровыхъ кислотъ вполне напоминаютъ стереоизомерныя диметилглутаровыя кислоты.

Диметилдипиновыя кислоты ²⁶⁸⁾

были синтезированы изъ натрійдицианопропионоваго эфира и бромистаго этилена по равенству:



По обмыленіи диметилдицианадипиноваго эфира, выдѣлилась кристаллическая кислота, представлявшая смѣсь двухъ стереоизомеровъ, отличающихся неодинаковой растворимостью въ водѣ, различіемъ температуръ плавленія ($74^\circ - 76^\circ$) и ($140^\circ - 141^\circ\text{C}$) и еще нѣкоторыми другими свойствами, характеризующими вообще соединенія геометрически изомерныя; такъ, легко растворимая и низкоплавящаяся кислота ($74^\circ - 76^\circ$) при нагрѣваніи съ соляной кислотой или просто съ водой до 200° переходитъ въ

¹⁶⁷⁾ Протоколы трудовъ VIII сѣзда естествоиспытателей.

¹⁶⁸⁾ Н. Зелинскій loco cit. 78.

трудно растворимую и высокоплавящуюся (140° — 141°). Ангидридовъ при перегонкѣ ни одна изъ кислотъ не даетъ, и обѣ перегоняются безъ разложенія при 320° — 322° . Неспособность давать ангидрида тѣсно связана съ постепеннымъ отдаленіемъ карбоксильныхъ группъ другъ отъ друга, и дѣйствительно, въ диметиладипиновой кислотѣ эти группы болѣе отстоятъ одна отъ другой, чѣмъ у кислотъ янтарныхъ и глутаровыхъ.

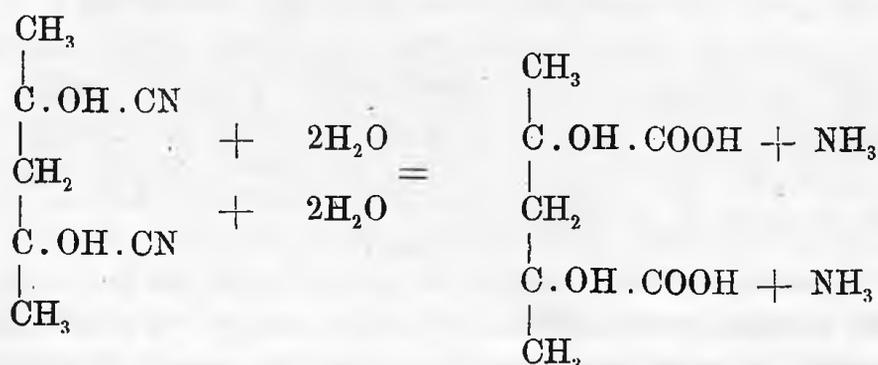
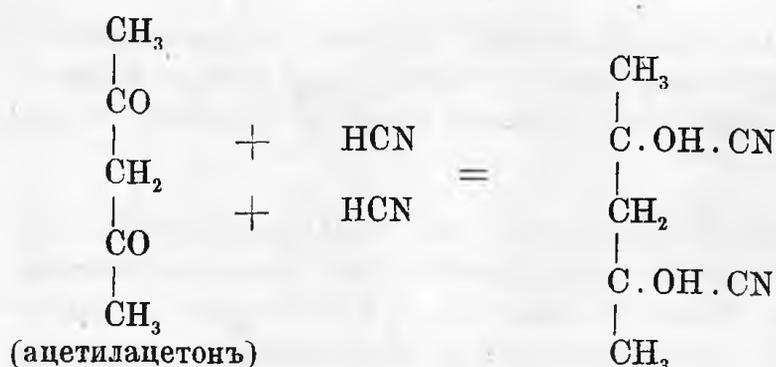
Стереизомерныя диметилдиоксиглутаровыя кислоты ¹⁶⁹⁾.

Соединенія, синтетически полученныя и заключающія два асимметрическихъ атома угля, какъ мы видѣли на цѣломъ рядѣ примѣровъ, всегда являются въ *двухъ оптически недѣятельныхъ* стереоизомерныхъ формахъ, между тѣмъ по теоріи Вант-Гоффа и Лебеля слѣдовало бы въ этомъ случаѣ ожидать четырехъ изомеровъ, изъ которыхъ, по крайней мѣрѣ, два вращали бы плоскость поляризаціи. Въ виду того, что до сихъ поръ не удалось еще раздѣлить на оптически дѣятельныя формы ни стереоизомерныя янтарныя, ни стереоизомерныя глутаровыя и адипиновыя кислоты, Н. Д. Зелинскій и предположилъ, что помимо асимметрическихъ углеродовъ въ данномъ соединеніи могутъ быть еще другія вліянія, способствующія или тормозящія появленіе дѣятельныхъ стереоизомерныхъ формъ.

То обстоятельство, что виноградная кислота можетъ быть искусственно раздѣлена на оптически дѣятельныя формы, наводитъ на мысль, что, помимо асимметріи углеродовъ, присутствіе гидроксильныхъ группъ можетъ оказывать вліяніе на возникновеніе дѣятельныхъ стереоизомерныхъ формъ. Исходя изъ этого соображенія, Зелинскій и занялся изслѣдованіемъ ди-оксикислотъ глутароваго ряда, т. е. симметричной диметилдиоксиглутаровой кислоты, какъ соединенія, которое совмѣщаетъ въ себѣ и условіе асимметричности двухъ углеродовъ и условіе нахождения въ его частицѣ гидроксильныхъ группъ.

Для синтеза симметричной диметилдиоксиглутаровой кислоты былъ избранъ слѣдующій путь:

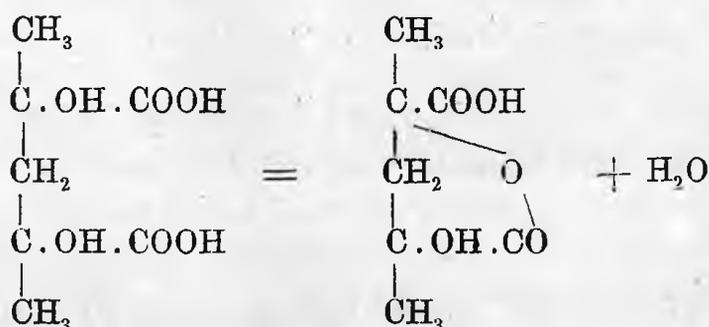
¹⁶⁹⁾ Извлеченіе изъ диссертациі Н. Д. Зелинскаго loco cit. 142.



Ислѣдованіе продуктовъ обмыливанія даннаго нитрила со-
ляной кислотой показало, что *единственнымъ* веществомъ являет-
ся здѣсь, вмѣсто ожидаемой ди-окси-кислоты, соотвѣтствующая ей
лактонокислота.

Перекристаллизовывая ее изъ воды, получаютъ большіе
таблицевидные кристаллы ромбической системы съ точкой плав-
ленія $189^\circ - 190^\circ \text{C}$. Кристаллы эти легко растворимы въ водѣ,
довольно легко въ алкогольѣ и трудно растворимы въ холодномъ
эфирѣ.

Такимъ образомъ симметричная *диметилдиоксилутаровая*
кислота оказалась непостоянной и вмѣсто нея, по выдѣленіи
воды, получилась лактонокислота строенія:



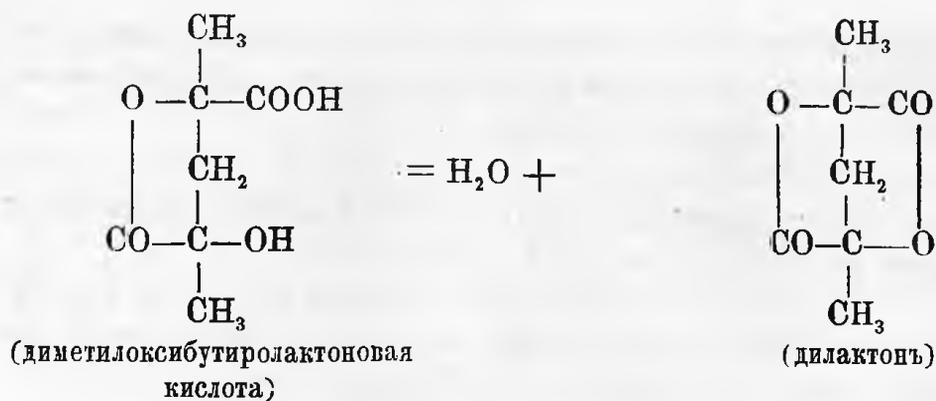
Заключая двѣ гидроксильныхъ группы въ γ — положеніи, диметилдиоксиглутаровая кислота должна была, какъ и слѣдовало ожидать, легко отдавать элементы воды, превращаясь въ лактонное производное.

При дѣйствіи ѣдкаго барита происходитъ гидратація лактонокислоты съ образованіемъ баріевой соли *диметилдиоксиглутаровой* кислоты. Попытки выдѣлить изъ этой соли свободную ди-оксикислоту не удалось, такъ какъ по разложеніи соляной или сѣрной кислотой баритовой соли, диоксикислота тотчасъ же отдаетъ элементы воды. Также точно не удалось получить диоксикислоту нагрѣваніемъ лактонокислоты съ ѣдкимъ кали. При продолжительномъ нагрѣваніи лактонокислоты съ ѣдкимъ кали, изъ подкисленной сѣрной кислотой жидкости эфиръ извлекалъ неизмѣненную лактонокислоту.

Такимъ образомъ *та форма* диметилдиоксиглутаровой кислоты, которая происходитъ при обмыливаніи нитрила соляной кислотой, является *непостоянной* вслѣдствіе сильно выраженнаго въ ней стремленія къ ангидризаціи. Представляя первый внутрениій ангидридъ, лактонокислота, въ силу нахождения въ ней въ γ — положеніи гидроксила и карбоксила, должна была бы обладать способностью при нѣкоторыхъ иныхъ условіяхъ выдѣлять вторую частицу воды съ образованіемъ лактона, въ частицѣ котораго лактонная функція повторялась бы два раза. Такъ какъ при обыкновенныхъ условіяхъ лактонокислота является довольно прочнымъ соединеніемъ, не способнымъ выдѣлять элементовъ воды, то и было испытано ея отношеніе къ высокой температурѣ.

Для полученія *дилактона*, лактонокислота была подвергнута перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ. При 235° — 260° перегоняется съ незначительнымъ разложеніемъ почти безцвѣтное масло, застывающее скоро въ кристаллы; промытые и высушенные они показываютъ точку плавленія 104° — 105° C; легко растворяются въ эфирѣ, алкогольѣ и бензолѣ, почти нерастворимы въ холодной водѣ и довольно трудно въ горячей.

На основаніи данныхъ анализа не оставалось сомнѣнія, что лактонокислота при высокой температурѣ отдаетъ элементы воды, превращаясь въ дилактонъ строенія:



Полученный дилактонъ представляетъ такимъ образомъ производное диметилоксибутиролактоновой кислоты, которая въ свою очередь есть первый внутрѣнный ангидридъ симметричной диметилдиоксиглутаровой кислоты.

При продолжительномъ нагрѣваніи съ водой дилактонъ нисколько не измѣняется. Попытка гидратациі дилактона раствореніемъ его въ крѣпкой сѣрной кислотѣ не удалась: изъ сѣрно-кислаго раствора дилактонъ выдѣляется снова въ неизмѣненномъ видѣ. Совершенно иначе относится дилактонъ къ нагрѣванію съ щелочами.

Диметилдиоксиглутаровая кислота (постоянная форма).

Представляя соединеніе съ двумя асимметрическими атомами углерода, симметричная диметилдиоксиглутаровая кислота должна была существовать по крайней мѣрѣ въ *двухъ* стереоизомерныхъ формахъ. Если одна изъ стереоизомерныхъ формъ оказалась мало постоянной, не исключалась возможность существованія и такой стереоизомерной модификаціи, у которой взаимное отношеніе между карбоксилемъ и гидроксильной группой, стоящихъ въ γ — положеніи, нѣсколько иное, т. е. группы эти могутъ быть болѣе удалены другъ отъ друга, почему и стремленіе къ лактоно-образованію у такой модификаціи будетъ слабо выражено, а слѣдовательно, явится возможность наблюдать и постоянную форму симметричной диметилдиоксиглутаровой кислоты.

Въ то время какъ гидратациі лактонокислоты (монолактона диметилдиоксиглутаровой кислоты) не происходитъ ни при дѣйствіи щелочей, ни при дѣйствіи кислотъ, дилактонъ ди-

метилдиоксиглутаровой кислоты подъ влияніемъ щелочей легко присоединяетъ двѣ частицы воды, переходя въ *постоянную форму* диметилдиоксиглутаровой кислоты.

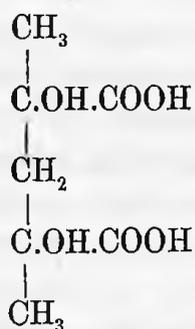
Для полученія диметилдиоксиглутаровой кислоты, совершенно чистый дилактонъ нагрѣвался въ теченіи 2—3 часовъ въ водномъ растворѣ съ избыткомъ ѣдкаго кали.

По изслѣдованіи продуктовъ гидратациі были получены бѣлые чистые кристаллы, которые послѣ перекристаллизаціи изъ ээира, а также изъ воды, дали постоянную точку плавленія $103^{\circ} - 104^{\circ}\text{C}$.

Кристаллы диметилдиоксиглутаровой кислоты легко растворимы въ алкогольѣ, горячей водѣ и довольно трудно въ холодной водѣ и ээирѣ.

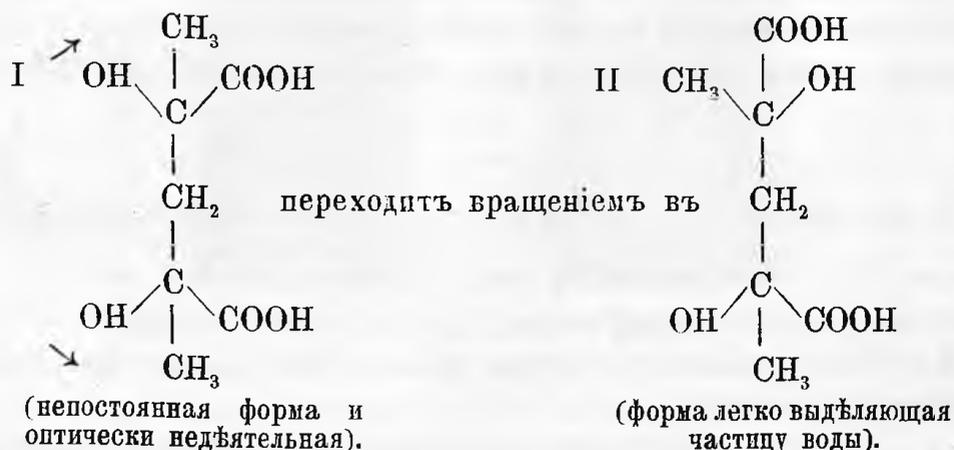
Гидратациа дилактона происходитъ легко даже при дѣйствіи сильно-разбавленныхъ растворовъ щелочей. Непродолжительнаго нагрѣванія съ десятично-нормальнымъ растворомъ ѣдкаго кали уже достаточно для превращенія дилактона въ диметилдиоксиглутаровую кислоту; это обстоятельство весьма характерно въ сравненіи съ монолактономъ диметилдиоксиглутаровой кислоты, который при дѣйствіи и крѣпкихъ растворовъ щелочи не гидратируется.

Имѣя одну и ту же структурную формулу:

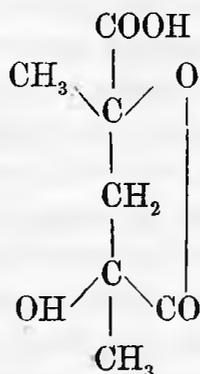


симметричная диметилдиоксиглутаровая кислота, очевидно, является въ двухъ стереоизомерныхъ формахъ, не находящихъ себѣ выраженія въ формулахъ строенія. Одна изъ этихъ формъ является, какъ мы видимъ, непостоянной, другая-же, напротивъ, постоянна, а это прямо указываетъ на существенно иное расположеніе въ пространствѣ карбоксильныхъ и гидроксильныхъ группъ въ частицахъ обѣихъ диметилдиоксиглутаровыхъ кислотъ. Взаимное расположеніе атомовъ и группъ въ частицѣ не-

постоянной формы диметилдиоксиглутаровой кислоты можно представить себя съ помощью тетраэдрической схемы слѣдующимъ образомъ:



Такъ что болѣе вѣроятное строение монолактона диметилдиоксиглутаровой кислоты будетъ:

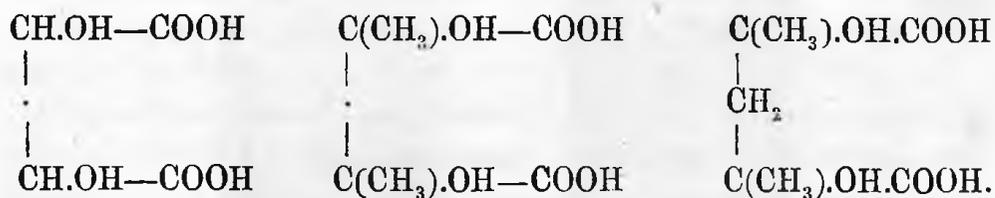


Изображая частицу той и другой конфигураціи тетраэдрами, ясно видно болѣе удаленіе одного карбоксила и одного гидроксила въ конфигураціи II; это то неодинаковое взаимное отдаленіе группъ, способныхъ при приближеніи выдѣлить элементы воды, и обусловливаетъ непостоянство той модификаціи диметилдиоксиглутаровой кислоты, которая изображена формулой II.

Такъ или иначе, но полученные экспериментальныя данныя съ несомнѣнностью указываютъ на существенное различіе въ пространственномъ расположеніи группъ, идущихъ на построеніе стереоизомерныхъ диметилдиоксиглутаровыхъ кислотъ. Большее или меньшее отдаленіе различныхъ атомовъ и группъ другъ отъ друга въ частицѣ какого-либо химическаго соединенія, очевидно, играетъ весьма важную роль и представляетъ фактъ,

съ которымъ приходится и прійдется все чаще и чаще считаться.

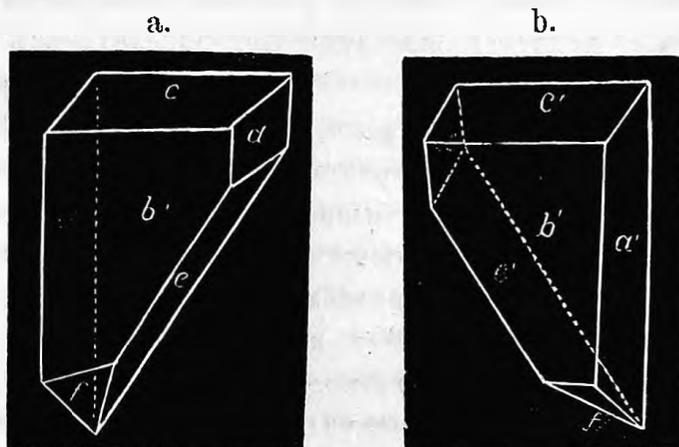
Сравнивая симметричную диметилдиоксиглутаровую кислоту съ кислотой виноградной и диметилвиноградной, можно видѣть близкую аналогію въ строеніи этихъ соединений:

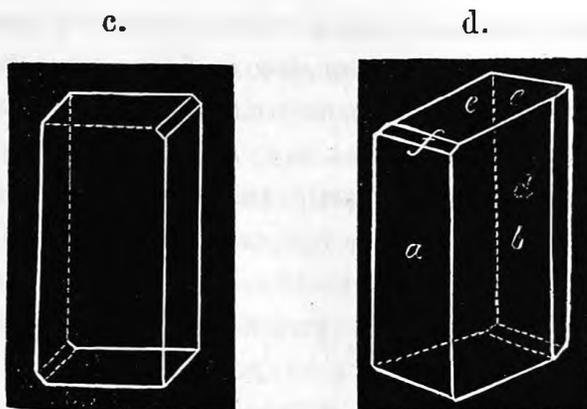


Такъ что диметилдиоксиглутаровую кислоту можно разсматривать какъ диметилвиноградную, асимметричные углероды которой не непосредственно связаны между собою, а отдѣлены одной метиленовой группой.

При изслѣдованіи диметилдиоксиглутаровой кислоты было обращено большое вниманіе на получение хорошо образованныхъ кристалловъ, которые возможно бы было обслѣдовать въ кристаллографическомъ отношеніи. Послѣ продолжительныхъ перекристаллизацій изъ различныхъ растворителей и при различныхъ условіяхъ, удалось получить хорошо образованные кристаллы, изъ которыхъ одни представляли цѣльныя формы (черт. с), а другіе являлись какъ бы недоразвитыми (черт. а и б). Послѣднихъ было гораздо меньше чѣмъ первыхъ и по своему виду они сильно напоминали энантиоморфныя формы.

Изслѣдованіе этихъ кристалловъ показало, что среди отобранныхъ формъ можно было отличать два вида кристалловъ, которыя, имѣя въ общемъ сходный habitus, не могутъ быть при самыхъ разнообразныхъ вращеніяхъ совмѣстимы, а потому должны быть разсматриваемы какъ *энантиоморфныя*, что видно изъ черт. а и б.





При перекристаллизаціи изъ воды получаютъ большіе кристаллы съ нѣскольکو матовыми плоскостями, изображенныя на черт. d также триклинической системы. Изъ водныхъ растворовъ не удастся получить кристалловъ съ геміэдрическимъ характеромъ; по своему кристаллическому сложенію они напоминаютъ кристаллы виноградной кислоты. Постоянная форма симметричной диметилдиоксиглутаровой кислоты, теоретически, должна представлять молекулярное соединеніе двухъ формъ съ равной и противоположной оптической дѣятельностью. Изслѣдованіе водныхъ растворовъ ($1\frac{1}{2}\%$) кристалловъ, изображенныхъ на черт. c и d, въ чувствительномъ поляриметрѣ Лорана, показало *полную оптическую недѣятельность*; такое отношеніе этихъ кристалловъ къ поляризованному лучу ожидалось въ предположеніи, что диметилдиоксиглутаровая кислота представляетъ соединеніе двухъ противоположныхъ по оптическому знаку модификацій.

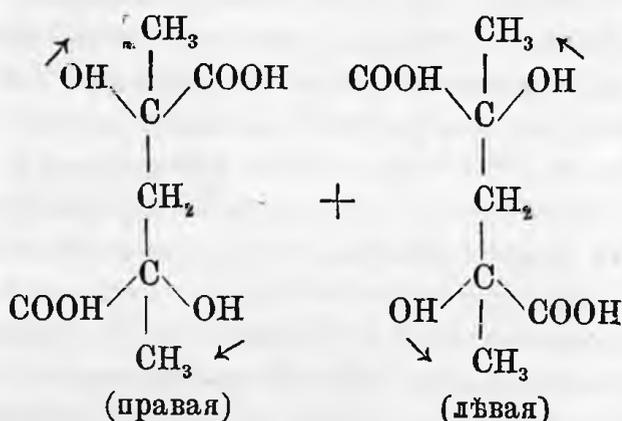
Въ настоящее время ведутся опыты къ тому, чтобы тѣмъ или инымъ способомъ раздѣлить эту кислоту на оптически дѣятельныя формы и тѣмъ показать полную аналогію въ природѣ и свойствахъ диметилдиоксиглутаровой кислоты съ кислотой виноградной.

Къ сожалѣнію, кристалловъ, изображенныхъ на черт. a и b, получено было при перекристаллизаціи изъ эфира очень немного; въ особенности мало было кристалловъ хорошо образованныхъ, съ ясно выраженными геміэдрическими плоскостями, почему и не было пока возможности отдѣлить *достаточное количество лѣвыхъ и правыхъ* кристалловъ для изслѣдованія отношенія ихъ растворовъ къ поляризованному свѣту. Быть можетъ удастся подыскать такія условія кристаллизаціи диметил-

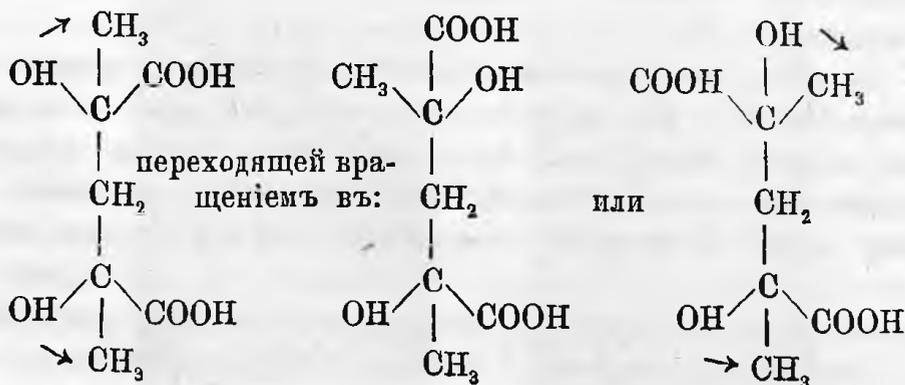
диоксиглутаровой кислоты, при которых будут выпадать главным образом формы энантиоморфныя (черт. а и в).

Вообще фактъ получения энантиоморфныхъ формъ *простой кристаллизацией свободной кислоты*, не прибѣгая къ двойнымъ солямъ или дѣятельности микроорганизмовъ, представляетъ высокій интересъ и наблюдается впервые на данномъ примѣрѣ.

Добытыя пока экспериментальныя данныя приводятъ къ тому заключенію, что симметричная диметилдиоксиглутаровая кислота существуетъ въ двухъ стереоизомерныхъ формахъ, изъ которыхъ одна представляетъ непостоянную форму, легко отдающую элементы воды и переходящую въ лактонокислоту, а другая—постоянная форма, состоящая, по всему вѣроятію, изъ двухъ оптически дѣятельныхъ модификацій. *Постоянная* форма, какъ соответствующая виноградной кислотѣ, выразится формулой со слѣдующимъ расположеніемъ составляющихъ ее частей:



Непостоянная же форма симм. диметилдиоксиглутаровой кислоты должна соответствовать мезовинной кислотѣ и выразится такой формулой:



какъ наиболѣе удобныя для выдѣленія элементовъ воды.

Лактонокислота, происходя изъ непостоянной и недѣятельной формы, по изслѣдованіи, оказалась также оптически недѣятельной.

Остается, слѣдовательно, только показать, что энантиоморфныя формы, соответствующія *правой* и *левой* диметилдиоксиглутаровой кислотѣ оптически дѣятельны, и тогда существованіе 4-хъ теоретически ожидаемыхъ стереоизомеровъ будетъ вполне доказано.

Полученіе энантиоморфныхъ формъ кристалловъ симметричной диметилдиоксиглутаровой кислоты не оставляетъ почти сомнѣнія въ томъ, что эти формы будутъ оптически дѣятельны. Предположеніе о томъ, что присутствіе гидроксильныхъ группъ можетъ оказывать въ асимметрическихъ частицахъ вліяніе въ сторону возникновенія дѣятельныхъ стереоизомерныхъ формъ, является такимъ образомъ весьма вѣроятнымъ; гидроксильныя группы какъ-бы повышаютъ общій асимметрическій характеръ данной частицы и этимъ обуславливаютъ меньшую устойчивость тѣхъ парныхъ оптически недѣятельныхъ комбинацій, неактивность которыхъ представляетъ результатъ компенсаціи двухъ равныхъ по силѣ и противоположныхъ по знаку вращеній.

Вліяніе гидроксильныхъ группъ въ сторону появленія стереоизомеровъ въ асимметрическихъ частицахъ сказывается еще и на другихъ примѣрахъ: такъ фенилметилэтиленбромюръ, какъ казалъ Цинке, представляя вполне однородное тѣло, распадается на два изомера при замѣщеніи бромовъ гидроксильными. При замѣщеніи же въ оптически-дѣятельныхъ соединеніяхъ гидроксильныхъ, напримѣръ, галоидами замѣчается потеря оптической дѣятельности, хотя углеродъ остается асимметрическимъ: изъ дѣятельной яблочной получается недѣятельная монобромантарная; изъ винной, какъ извѣстно, при сухой перегонкѣ получается оптически недѣятельная пировинная кислота (метилантарная); изъ дѣятельной миндальной, какъ показали недавнія изслѣдованія Истерфильда ¹⁷⁰⁾, при дѣйствіи бромистаго водорода,

¹⁷⁰⁾ Journ. of the Chem. Soc. 1891. 71.

получается недѣятельная фенилбромоуксусная кислота. Замѣщеніе гидроксильныхъ группъ другими группами, сопровождающееся потерей оптической дѣятельности, происходитъ при реакціяхъ, протекающихъ обыкновенно при высокой температурѣ, а такъ какъ оптически дѣятельныя соединенія подъ вліяніемъ нагреванія превращаются обыкновенно въ недѣятельныя формы, то вышеуказанная потеря оптической дѣятельности можетъ быть объяснена условіями реакцій.

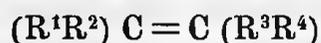
Г Л А В А IX.

Положеніе вопроса о непредѣльныхъ соединеніяхъ до работы Вислиценуса¹⁷¹⁾. Гипотеза Байера.

Теорія пространственнаго расположенія атомовъ въ примѣненіи къ изомеріи ненасыщенныхъ соединеній стала развиваться лишь въ послѣднее время. Тогда какъ въ предѣльномъ ряду теорія асимметрическаго углерода нашла себѣ широкое распространеніе, соображенія Вант-Гоффа, относящіяся къ этиленному ряду, совершенно игнорировались.

Оно и понятно почему. Ко времени появленія «la chimie dans l'espace» Вант-Гоффа уже насчитывали цѣлый рядъ предѣльныхъ соединеній, изомерія которыхъ рѣшительно не могла быть объяснена теоріей строенія; между тѣмъ какъ аномальныхъ случаевъ изомеріи въ непредѣльномъ ряду было еще очень немного, да и тѣ были мало изучены.

Въ тетраэдрически выраженныхъ непредѣльныхъ молекулахъ, углеродистый скелетъ которыхъ соединенъ двойной связью, нѣтъ диссимметріи; явленія энантиоморфизма среди непредѣльныхъ соединеній также не наблюдалось, слѣдовательно, нѣтъ и тѣхъ особенностей, которыя сопровождаютъ эти явленія. Значитъ, мы напрасно искали бы въ соединеніяхъ типа



способности вращать плоскость поляризаціи или геміэдріи въ кристаллической формѣ ихъ; но за то вмѣсто этихъ, хотя и весьма

¹⁷¹⁾ Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekullen. 1887.

важныхъ признаковъ, въ изомеріи ненасыщенныхъ соединеній встрѣчаемъ болѣе глубокое отличіе: оно прежде всего проявляется на физическихъ свойствахъ изомеровъ, каковы—точки плавленія, удѣльные вѣса, кристаллическая форма, степень растворимости и т. д.; помимо этого для разсматриваемыхъ изомеровъ наблюдаются и отличія болѣе глубока чисто химическаго характера.

Число непредѣльныхъ соединеній, обладающихъ геометрической изомеріей, въ настоящее время довольно значительно. При изложеніи гипотезы Вислиценуса нѣкоторыя изъ нихъ будутъ разобраны подробно.

Для удобства разсмотрѣнія нижепоименованныя геометрически изомерныя соединенія ¹⁷²⁾ подраздѣлены на группы.

Производныя углеводовъ.

Двудодистые ацетилены: $\text{CH}=\text{CH}$.

Монохлорпропилены: $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CHCl}$.

Бромосевдобутилены: $\text{CH}_3.\text{CBr}=\text{CHCH}_3$.

Дибромюры кротонилены: $\text{CHBr}=\text{CBr}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$.

Двухлористые толаны: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CCl}=\text{CCl}.\text{C}_6\text{H}_5$.

Двубромистые толаны: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CBr}=\text{CBr}.\text{C}_6\text{H}_5$.

Ортодинитростильбены: $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

Одноосновныя кислоты и ихъ дериваты (акрилев. рядъ).

β — бромакрилевоыя к.: $\text{CHBr}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$.

β — йодакрилевоыя к.: $\text{CHI}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$.

Кротоновая и изокротоновая к.: $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$.

β — хлоро— и β — изохлорокротон. к.: $\text{CH}_3.\text{CCl}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$.

α — хлоро— и α — изохлорокротон. к.: $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CCl}.\text{CO}_2\text{H}$.

α — и β — бромо и изобромокротон. к.: строеніе такое же какъ и у соответственныхъ хлорокислотъ.

β — тиоэтилкротоновоыя — и тиофенилкротонов. к.:

$\text{CH}_3.\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})=\text{CH}.\text{COOH}$, $\text{CH}_3.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})=\text{CH}.\text{COOH}$.

Бромо— и изобромометакрилев. к.: $\text{CHBr}=\text{C}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$.

Тиллиновыя и ателиковыя к.: $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$.

Гидро— и изогидросорбиновыя к.: $\text{C}_3\text{H}_7.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$; для

¹⁷²⁾ Литературныя указанія будутъ даны ниже при ближайшемъ разсмотрѣніи этихъ соединеній.

гидросорбиновой кислоты на основании послѣднихъ изслѣдованій Фиттига ¹⁷³⁾ слѣдуетъ дать строеніе: $C_2H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Гипогиевая и гандиновая к.: $C_{16}H_{30}O_2$.

Олеиновая, изоолеиновая (Зайцева) и элаидиновая к.: $C_{18}H_{34}O_2$; которая изъ двухъ послѣднихъ кислотъ структурно идентична съ *олеиновой кислотой* ($C_{15}H_{31} \cdot CH = CH \cdot COOH$) пока еще съ достовѣрностью неизвѣстно.

Эруковая и брассидиновая к.: $C_{22}H_{42}O_2$.

Одноосновныя кислоты и ихъ производныя (коричн. рядъ).

Коричная и изокоричная к.: $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO_2H$ и ихъ галогеносубституаты.

Кумариновая и кумаровая к. и ихъ производныя $C_6H_4(OH) \cdot CH = CH \cdot CO_2H$.

Двуосновныя кислоты и ихъ производныя.

Фумаровая и малеиновая к.: $CO_2H \cdot CH = CH \cdot CO_2H$.

Цитра — и мезаконовая к.: $CH_3C \cdot (CO_2H) = CH \cdot CO_2H$.

При всей своей научной рациональности теорія асимметрическаго углерода, созданная въ 1874 году, все же не въ состояніи удовлетворить всѣмъ требованіямъ такъ широко разившейся въ послѣднее время органической химіи. Необходимо было поэтому расширить основныя идеи Вант-Гоффа-Лебеля, что и было съ большимъ успѣхомъ выполнено Байеромъ, отчасти Вундерлихомъ и особенно Вислиценусомъ.

Гипотеза Байера ¹⁷⁴⁾ представляетъ значительный интересъ — какъ теоретическій, такъ и историческій. Послѣ болѣе чѣмъ десятилѣтняго существованія теоріи Вант-Гоффа-Лебеля впервые раздался въ литературѣ авторитетный голосъ Байера, призывавшаго ученыхъ къ разработкѣ пространственныхъ представленій. Самъ Байеръ принялся за это дѣло, побуждаемый своими удивительными изслѣдованіями о полиацетиленовыхъ соединеніяхъ ¹⁷⁵⁾.

Положивъ въ основу своихъ соображеній идею Вант-Гоффа

¹⁷³⁾ Berl. Ber. XXIV, 83.

¹⁷⁴⁾ Ibid XVIII, 2277.

¹⁷⁵⁾ Ibid XVIII, 674, 2269.

и Лебеля, Байеръ началъ свое изслѣдованіе именно съ тѣхъ пунктовъ, которые менѣе всего были разработаны этими учеными: онъ занялся преимущественно соединеніями съ замкнутою цѣпью.

Замкнутая цѣпь, говоритъ Байеръ, и есть, очевидно, та особенность органическихъ тѣлъ, которая скорѣе всего можетъ дать намъ представленіе о пространственномъ расположеніи атомовъ въ молекулѣ. Если цѣпь, состоящая изъ пяти или шести атомовъ угля, легко замыкается, между тѣмъ какъ состоящая изъ бѣльшаго или меньшаго числа — замыкается только съ трудомъ, то причину этого явленія слѣдуетъ, очевидно, искать только въ «пространственныхъ» отношеніяхъ цѣпи; поэтому теорія, стремящаяся выяснитъ расположеніе атомовъ въ молекулахъ углеродистыхъ соединеній, должна, по мнѣнію Байера, исходить прежде всего изъ изученія свойствъ соединеній съ замкнутой группировкой углеродныхъ атомовъ.

Наблюденія, сдѣланныя Байеромъ при изученіи соединеній съ замкнутою цѣпью, привели его къ необходимости принять гипотезу Вант-Гоффа-Лебеля о направленіи единицъ сродства углероднаго атома. Послѣднія, дѣйствуя по направленію отъ центра тетраэдра къ его вершинамъ, образуютъ между собою уголъ въ $109^{\circ}28'$.

Таково нормальное направленіе единицъ сродства; но онѣ могутъ быть болѣе или менѣе отклонены отъ своего нормальнаго положенія, причемъ съ увеличеніемъ угла отклоненія, усиливается «напряженность»¹⁷⁶⁾ системы.

Опираясь на эту гипотезу, Байеръ объясняетъ цѣлый рядъ явленій и настолько просто, что, по справедливому замѣчанію В. Майера¹⁷⁷⁾, остается выразить удивленіе, какъ до сихъ поръ эта мысль не была принята въ химіи. — Какъ извѣстно, соединенія, содержащія C_5 и C_6 въ замкнутой цѣпи, отличаются особенно прочностью и въ то же время легко образуются.

Это весьма интересное явленіе на основаніи гипотезы Байера получаетъ очень простое объясненіе. Дѣло въ томъ, что уголъ правильнаго пятиугольника почти равенъ по своей

¹⁷⁶⁾ Терминъ Байера «Spannung» удобнѣе всего передать словомъ «напряженность» или «напряженное состояніе».

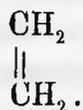
¹⁷⁷⁾ Berl. Ber. XXIII, 567.

величинѣ тому углу, который образуютъ между собою направленія единицъ сродства углероднаго атома; стоитъ только соединить между собою пять моделей, изображающихъ атомы углерода съ ихъ единицами сродства, какъ тотчасъ же сама собою образуется замкнутая цѣпь; въ этомъ то и лежитъ, по Байеру, причина *легкости образованія* соединенийъ съ пятью атомами угля.

Устойчивостью и прочностью такое соединеніе обязано незначительному углу отклоненія направленій единицъ сродства углерода. Нормальное направленіе единицъ сродства будетъ въ томъ случаѣ, когда уголъ между ними равенъ $109^{\circ} 28'$; когда же единицы сродства образуютъ правильный пятиугольникъ, то уголъ между ними дѣлается равенъ 108° . Слѣдовательно, уголъ отклоненія каждой единицы сродства очень незначителенъ и поэтому нисколько не уменьшаетъ прочности системы изъ 5 углей.

Напротивъ того, при большемъ или меньшемъ количествѣ атомовъ углерода, составляющихъ замкнутую цѣпь, прочность замѣтно ослабѣваетъ и это видно изъ слѣдующаго.

Простѣйшее соединеніе съ метиленовой цѣпью есть диметиленъ или этиленъ. Въ немъ двѣ единицы сродства, по гипотезѣ Байера, настолько отклонились отъ своего первоначальнаго ($109^{\circ} 28'$) направленія, что оказались параллельными другъ другу:



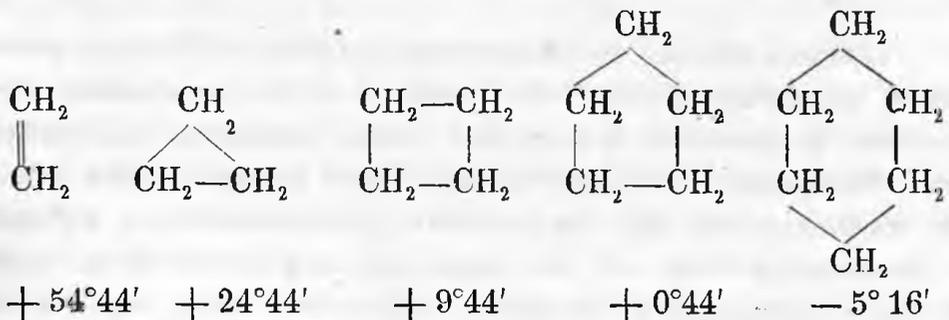
Общій ихъ уголъ отклоненія (отъ нормальнаго положенія) равенъ $109^{\circ} 28'$; каждая единица сродства слѣдовательно отклонилась на уголъ равный $\frac{109^{\circ} 28'}{2} = 54^{\circ} 44'$.

Такимъ образомъ, при образованіи этилена прежде всего должна быть преодолѣна та сила, съ которою единицы сродства стремятся къ своему нормальному направленію, отсюда и «напряженность», которая для этилена сравнительно велика, и этимъ Байеръ объясняетъ, во-первыхъ, трудность образованія этилена и во-вторыхъ, непрочность его, уже послѣ того какъ онъ образовался.

Для триметилена, который представляется въ видѣ треугольника, уголъ, образуемый двумя сосѣдними единицами срод-

ства, равенъ 60° ; отклоненіе, слѣдовательно, равно $\frac{1}{2} (109^\circ 28' - 60^\circ) = 24^\circ 44'$.

Для тетраметилена отклоненіе каждой единицы сродства равно $\frac{1}{2} (109^\circ 28' - 90^\circ) = 9^\circ 44'$; для пентаметилена $\frac{1}{2} (109^\circ 28' - 108^\circ) = 0^\circ 44'$ и для гексаметилена $\frac{1}{2} (109^\circ 28' - 120^\circ) = -5^\circ 17'$. Такимъ образомъ при образованіи гексаметилена, оси, выражающія направленія единицъ сродства между двумя сосѣдними атомами углерода, претерпѣваютъ незначительное отклоненіе (выгибъ) въ сторону противоположную.



Если мы теперь обратимся къ фактамъ, то на большинствѣ изъ нихъ увидимъ полное подтвержденіе гипотезы Байера. Такъ напримѣръ, диметиленъ представляетъ очень непрочную цѣпь, разрывающуюся уже при дѣйствіи бромистаго водорода, брома и даже іода; въ триметиленѣ разрывается связь только при дѣйствіи бромистаго водорода; а тетра-, — пентаметиленъ и гексаметиленовыя производныя являются еще болѣе устойчивыми соединеніями.

Не менѣе интересны выводы Байера относительно сравнительной устойчивости двойной и тройной связи.

Если представить себѣ не двѣ, а три единицы сродства отклоненными до взаимной параллельности, то уголъ отклоненія каждой единицы сродства отъ ея естественнаго положенія составитъ $70^\circ 32'$ ($70^\circ 32' + 109^\circ 28' = 180^\circ$), между тѣмъ какъ въ вышеприведенныхъ примѣрахъ наибольшее отклоненіе не превышаетъ $54^\circ 44'$. Такимъ образомъ для соединеній съ тройною связью «напряженность» молекулы еще интенсивнѣе, чѣмъ для этилена; отсюда и становится понятнымъ, какъ думаетъ Байеръ, наблюдаемая имъ крайняя непрочность и взрывчатость полиацетиленовыхъ соединеній.

Свои выводы Байеръ подкрѣпляетъ кромѣ того калоримет-

рическими данными Томсена надъ переходомъ простой связи въ двойную (этанъ и этиленъ) и двойной связи въ тройную (этиленъ и ацетиленъ). Такъ, по наблюденіямъ Томсена, въ первомъ случаѣ еще выдѣляется 0,234 Cal, тогда какъ во второмъ случаѣ поглощается 14,339 Cal.

Изъ только что изложеннаго видно, насколько удовлетворительно гипотеза Байэра объясняетъ многія свойства непредѣльныхъ соединений и соединений съ замкнутой группировкой атомовъ.

Разбирая только что изложенную гипотезу Байэра, основанную на представленіи Вант-Гоффа и Лебеля о вполнѣ *опредѣленномъ* направленіи четырехъ единицъ средства углероднаго атома, Фаворскій ¹⁷⁸⁾ въ диссертациі своей находитъ, что гипотеза эта построена на «предвзятомъ представленіи о природѣ углероднаго средства», и что «представленіе о гибкой и упругой силѣ углероднаго средства, ясно понимаемое на модели, едва ли отвѣчаетъ природѣ химическихъ силъ». Поэтому считаемъ необходимымъ замѣтить, что нѣтъ надобности непременно прибѣгать къ моделямъ при разъясненіи вопроса о сравнительной устойчивости непредѣльныхъ соединений и соединений съ замкнутой группировкой углеродныхъ атомовъ; и помимо модели большая или меньшая устойчивость подобныхъ группировокъ ясно понимается, разъ принять представленіе, что наибольшая сила дѣйствія углероднаго средства распространяется по четыремъ опредѣленнымъ направленіямъ, отклоненіе отъ которыхъ и вызываетъ извѣстную степень напряженности всей углеродистой системы. Что касается гибкой или упругой силы углероднаго средства, то Байэръ въ своей статьѣ объ этомъ ничего не говоритъ, хотя и подобная мысль представляется намъ вполнѣ законной. Если обратить вниманіе на признаки, которыми сопровождается образованіе химическаго соединенія (сжатіе, выдѣленіе или поглощеніе тепла и свѣта, потеря упругости или ея приращеніе), то нельзя не замѣтить, что состояніе напряженности одного и того же элемента въ различныхъ соединеніяхъ весьма различно (кислородъ въ сѣрной кислотѣ и водѣ, и кисло-

¹⁷⁸⁾ Диссертациа, 1891. Стр. 66.

родъ, напримѣръ, въ перекиси водорода); то же самое можно думать и объ углеродѣ, который въ различной степени своего напряженнаго состоянія можетъ входить при образованіи многихъ химическихъ соединеній, и, очевидно, степень напряженности угля будетъ повышаться во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда при образованіи углеродистыхъ соединеній происходитъ поглощеніе тепла, превращающагося въ химическую энергію и увеличивающаго запасъ живой силы даннаго соединенія.

Ацетиленъ, напримѣръ, обладающій многократной связью — соединеніе сильно эндотермическое; тепло, поглощенное при образованіи ацетилена, должно было совершить нѣкоторую работу, часть которой могла пойти и на отклоненіе углеродныхъ средствъ отъ первоначальнаго направленія. Такимъ образомъ, многократная связь, повышая химическую энергію вещества, не можетъ увеличивать силы тяготѣнія углеродныхъ атомовъ данной непредѣльной частицы; увеличеніе же силы тяготѣнія углеродовъ другъ къ другу вмѣстѣ съ повышеніемъ непредѣльности частицы допускаетъ Фаворскій.

Къ тому же и отождествлять вполне химическое средство съ силой тяготѣнія едва ли возможно. Во всякомъ случаѣ скорѣе возможно допустить, что притяженіе между атомами угля въ частицѣ, достигшей предѣла, является не болѣе слабымъ, какъ предполагаетъ Фаворскій съ развиваемой имъ точки зрѣнія, а напротивъ *болѣе сильнымъ*, чѣмъ въ частицѣ непредѣльной.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

Г Л А В А I.

Основные положенія теоріи Вислиценуса.

Работа Вислиценуса ¹⁷⁹⁾, появившаяся въ 1887 году, открыла собою новый фазисъ въ развитіи стереохимическихъ понятій. Ея главная заслуга состоитъ въ томъ, что она вызвала къ жизни совершенно забытыя положенія Вант-Гоффа о ненасыщенныхъ соединеніяхъ и разработала ихъ съ такою наглядностью и съ такимъ искусствомъ, что по справедливости трудъ Вислиценуса можно отнести къ числу выдающихся явленій теоретической химіи. — Вислиценусъ не только объединилъ въ одно стройное цѣлое всѣ необъяснимые изомеры непредѣльнаго ряда, но онъ также доказалъ на цѣломъ рядѣ фактовъ, что взявъ за путеводную нить основныя положенія Вант-Гофф-Лебеля, и присоединивъ къ нимъ нѣкоторыя новыя представленія, разработанныя имъ самимъ, можно найти объясненіе всѣмъ *химическимъ* свойствамъ геометрическихъ изомеровъ, какъ-то: способы образованія, ихъ реакціи, переходъ-одного въ другой и т. д.; мало того, теорія Вант-Гоффа, усовершенствованная Вислиценусомъ, дала способъ не только объяснить тѣ или другіе случаи изомеріи, но также и предвидѣть таковыя.

Слѣдуетъ замѣтить, что въ послѣднее время помимо Вислиценуса высказывались въ литературѣ съ разныхъ сторонъ мнѣнія о томъ, что при современномъ состояніи фактическихъ свѣдѣній необходимо допустить, что между непредѣльными изомер-

¹⁷⁹⁾ Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Moleculen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen v. Johannes Wislicenus. Leipzig 1887).

рами существуютъ много структурно идентичныхъ соединеній. Такъ наприимѣръ, Михаэль, трактуя объ изомеріи въ жирномъ ряду, между прочимъ говоритъ: «nach meiner Meinung muss man die frühere Vorstellung, dass chemisch isomere Verbindungen durch verschiedene Structurformeln repräsentirt werden müssen, rückhaltslos aufgeben, da schon zahlreiche bekannte Thatsachen das Gegentheil zeigen» ¹⁸⁰⁾. Разсматривая изомерию мезаконовою и цитраконовою кислотъ, онъ далѣе говоритъ: «.... aber unsere jetzigen Theorien der Isomerie sind unfähig diese Art der Isomerie zum Ausdrucke zu bringen» ¹⁸¹⁾.

Такое же точно воззрѣніе высказывалъ раньше еще много разъ Фиттигъ; такъ, изучая вмѣстѣ съ Эбертомъ этилкумариную и этилкумаровую кислоты, равно какъ и тиглиновую и ангеликовую кисл., онъ замѣчаетъ: «für diese Isomerieverhältnisse haben die heute gebräuchlichen Constitutionsformeln keinen Ausdruck mehr» ¹⁸²⁾.

Въ виду этой столь назрѣвшей необходимости выяснить изомерию ненасыщенныхъ соединеній, работа Вислиценуса «о пространственномъ расположеніи атомовъ въ частицахъ и о способѣ опредѣленія его въ непредѣльныхъ геометрическихъ изомерахъ» явилась вполне своевременно.

Исходитъ Вислиценусъ изъ тѣхъ же положеній, что и Вант-Гоффъ; онъ только болѣе рельефно подчеркиваетъ слѣдующіе два принципа теоріи Вант-Гофф-Лебеля:

1) два атома углерода, соединенные ординарною связью, свободно вращаются вокругъ оси, совпадающей съ направлениемъ ихъ единицъ сродства и

2) это вращеніе прекращается съ наступленіемъ двойной или тройной связи.

Если мы присоединимъ сюда нѣкоторыя вновь введенныя допущенія о *механизмѣ присоединенія* въ ненасыщенномъ ряду и о *взаимодѣйствіи* атомовъ или атомныхъ группъ, соединенныхъ съ углероднымъ атомомъ, то мы исчерпаемъ всю теоретическую подкладку тѣхъ объясненій, которыя Вислиценусъ даетъ цѣлому

¹⁸⁰⁾ Berl. Ber. XIX, 1381.

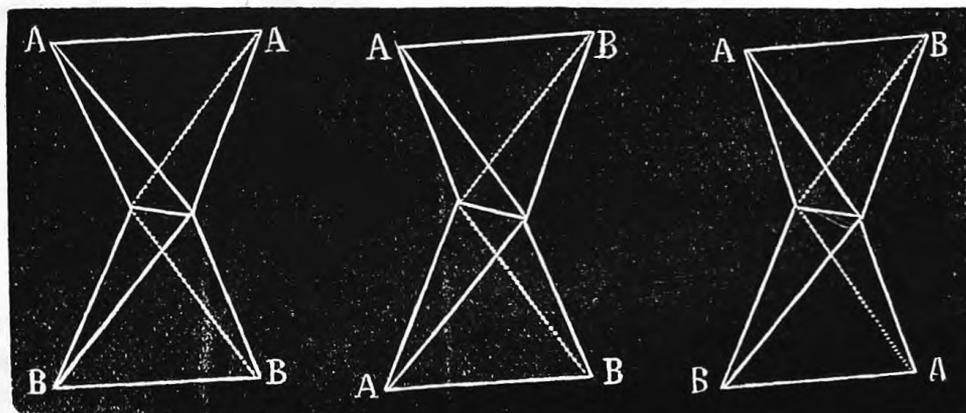
¹⁸¹⁾ Ibid.

¹⁸²⁾ Ann. der Chem. 216. 139.

ряду реакцій, столь характерныхъ для геометрическихъ изомеровъ непредѣльнаго ряда.

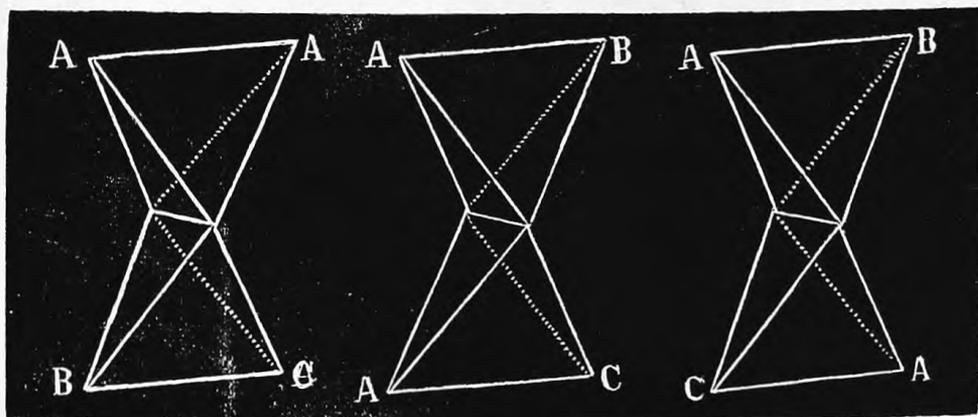
Изъ предыдущаго мы уже знаемъ, какой стереохимической формулой изображается этиленъ; въ виду того исключительнаго интереса, какой въ послѣдующемъ изложеніи представляютъ различныя производныя этилена, мы рассмотримъ всѣ возможные типическіе случаи, съ тѣмъ чтобы заключить о числѣ изомеровъ для каждаго изъ нихъ съ точки зрѣнія пространственнаго расположенія атомовъ въ частицахъ.

1) Для $C_2 A_2 B_2$

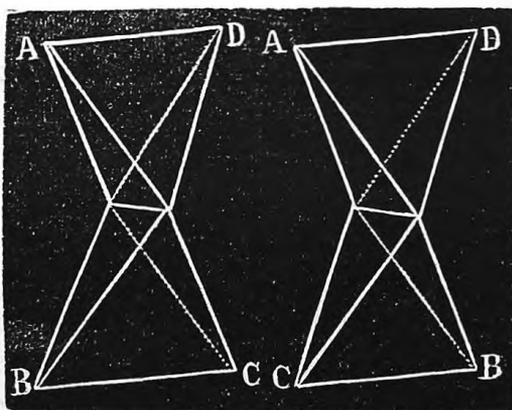
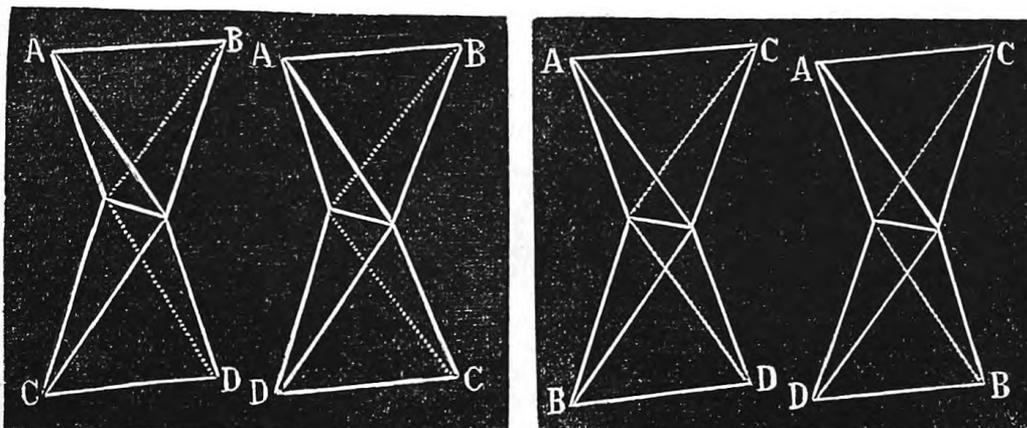


37.

2) Для $C_2 A_2 BC$

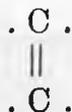


38.

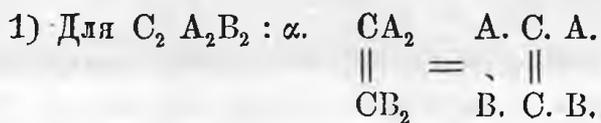
3) Для C_2 ABCD

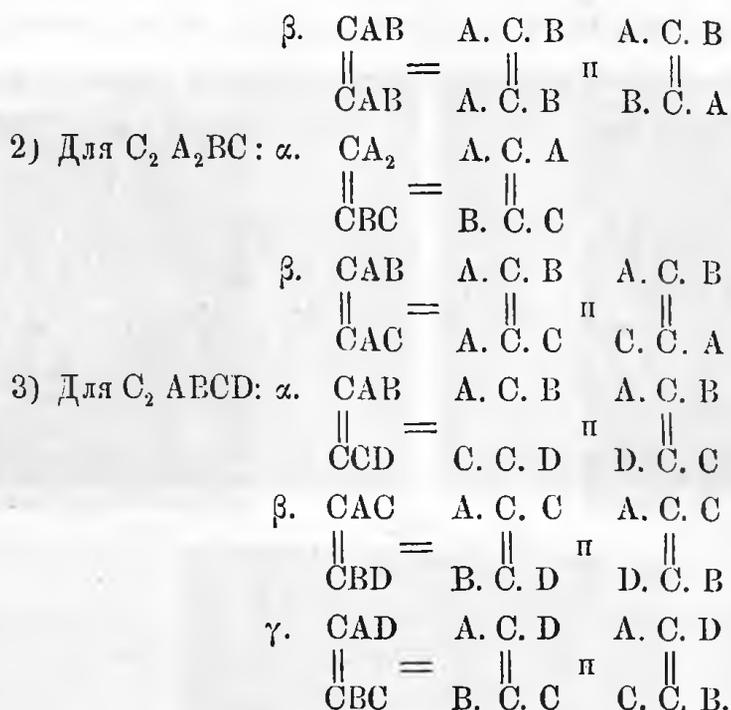
39.

Взаимныя отношенія между пространственными изомерами можно выразить также буквенными формулами, если условиться, что



изображаетъ два тетраэдра, имѣющіе общее ребро, расположеніе же буквъ справа и слѣва соотвѣтствуетъ такому же пространственному расположенію атомныхъ группъ на свободныхъ вершинахъ этихъ тетраэдровъ. Въ такомъ случаѣ мы будемъ имѣть для замѣщенныхъ этилена слѣдующія геометрическія формулы:





Изъ представленнаго здѣсь ряда структурныхъ формулъ съ соответственными стереохимическими мы заключаемъ, что количество послѣднихъ значительно превышаетъ то, которое допускается теоріей строенія. Оставалось еще отыскать критерій, на основаніи котораго можно было бы судить о томъ, какая именно формула или конфигурація должна принадлежать тому или другому изомеру.

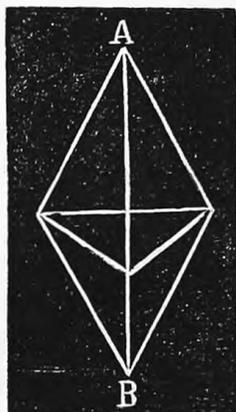
Какъ ни трудна, кажется, такая задача, Всплиценусъ все же нашелъ ключъ къ ея рѣшенію. Онъ показалъ, что этотъ вопросъ рѣшится самъ собою, если только прослѣдить всѣ способы образованія непредѣльныхъ геометрическихъ изомеровъ, равно какъ и ихъ превращенія.

Такого рода сравнительное изслѣдованіе привело Всплиценуса къ двумъ обобщеніямъ очень важнымъ, на которыхъ теперь и остановимся.

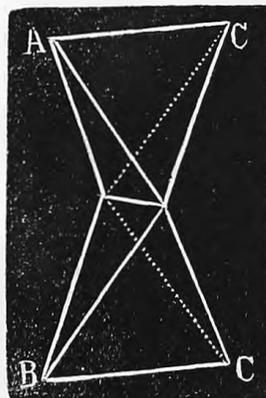
При переходѣ тройной связи въ двойную, оба присоединяющіеся радикала должны находиться по одну сторону оси обихъ системъ.

Переходъ этотъ совершается въ указанномъ направленіи, разумѣется, только подъ тѣмъ необходимымъ условіемъ, чтобы

онъ не сопровождался какой-нибудь другой реакціей, а состоялъ въ простомъ присоединеніи насчетъ замыканія одной связи.

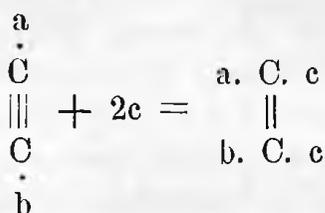


+ 2C даетъ только



40.

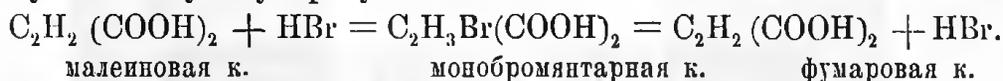
или



Важное значеніе этого обобщенія вытекаетъ изъ того, что оно даетъ возможность предсказывать а priori конфигурацію продуктовъ присоединенія. Впрочемъ этотъ способъ опредѣленія геометрическихъ формулъ рѣдко примѣняется по причинѣ малаго количества извѣстныхъ переходовъ подобнаго рода.

Гораздо чаще образуются ненасыщенные геометрически изомерныя соединенія изъ насыщенныхъ. Этотъ переходъ обуславливается отщепленіемъ двухъ радикаловъ отъ углеродовъ, соединенныхъ одиночною связью и послѣдующимъ замыканіемъ освобожденной связи. Къ этой категоріи должны быть отнесены, по мнѣнію Вислиценуса, до сихъ поръ ничѣмъ необъяснимые случаи изомеризаціи нѣкоторыхъ непредѣльныхъ соединеній; таково наиримѣръ, весьма интересное превращеніе малеиновой кислоты въ фумаровую при дѣйствіи галогеноводородныхъ кислотъ. Наиболее вѣроятный механизмъ этой реакціи довольно простъ: онъ состоитъ въ присоединеніи къ непредѣльному веществу двухъ одноатомныхъ радикаловъ съ переходомъ въ предѣльное соединеніе, а послѣднее, по отщепленіи такого же количества атомовъ, переходитъ снова въ непредѣльное соединеніе. Такъ, въ приведенномъ примѣрѣ одна молекула галогеноводородной кисло-

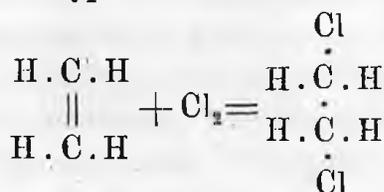
ты, присоединяясь къ малеиновой кислотѣ, даетъ моногалогдо-замѣщенную янтарную, которая въ присутствіи воды теряетъ элементы галогводородной кислоты и даетъ снова непредѣльную кислоту—фумаровую:



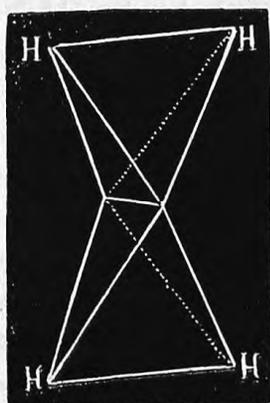
При этомъ однако необходимо допустить, какъ это видно будетъ ниже, что *въ предѣльныхъ соединеніяхъ возможна перемѣна относительнаго положенія замѣщающихся группъ (радикаловъ), вследствие вращенія системы одного углероднаго атома вокругъ системы другаго.*

Что касается причины такого вращенія, то для объясненія ея достаточно предположить, что въ частицѣ атомы, не связанные непосредственно, дѣйствуютъ другъ на друга притягательно, и что дѣйствіе это обусловливается избирательнымъ сродствомъ атомовъ. Это сродство по своему характеру тождественно съ тѣмъ, которое имѣетъ мѣсто при взаимодействіи атомовъ двухъ различныхъ частицъ.

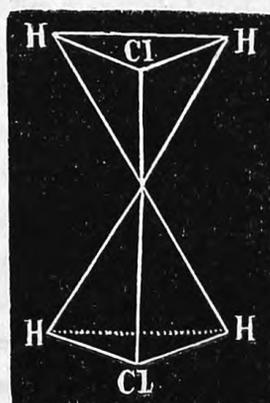
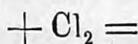
Вращеніе поэтому должно совершаться въ строго определенномъ направленіи, а именно—оно должно быть направлено къ возможно большому сближенію тѣхъ атомовъ или группъ, которыя обладаютъ наибольшимъ сродствомъ другъ къ другу. Такъ на примѣръ, частица хлористаго этилена, образующагося изъ маслороднаго газа и хлора, имѣетъ въ моментъ своего образованія такую конфигурацію:



или

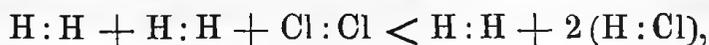


41.

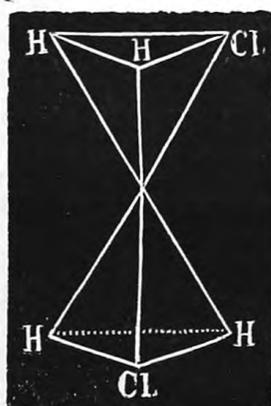


42.

но вслѣдствіе извѣстнаго направленія средствъ

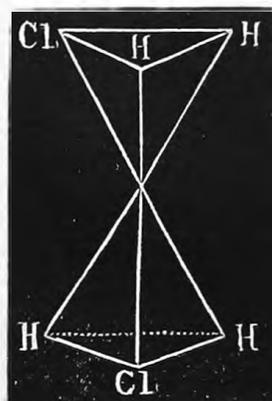


она должна при вращеніи перейти въ тождественныя конфигураціи:



43.

или



44.

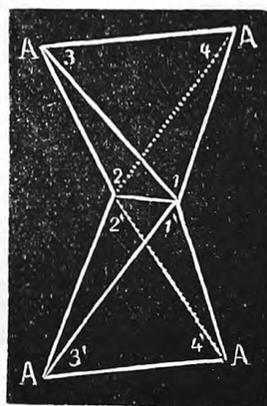
Но и такое положеніе нельзя считать абсолютно устойчивымъ, такъ какъ высокая температура настолько энергично дѣйствуетъ даже на разъ установившуюся конфигурацію, что въ состояніи преодолѣть направляющее дѣйствіе химическаго притяженія.

Въ виду этого, по Вислиценусу, *въ каждомъ комплексѣ частицъ должны находиться при достаточно высокой температурѣ конфигураціи и съ расположеніемъ меньше устойчивымъ*, т. е. съ такимъ расположеніемъ атомовъ, которое не отвѣчаетъ направленіямъ наибольшаго средства; причемъ число такихъ конфигурацій должно возрастать съ возвышеніемъ средней температуры массы даннаго вещества. Все-таки число «благопріятныхъ» или «предпочтительныхъ» конфигурацій всегда должно быть преобладающимъ даже и при возвышенной температурѣ.

Когда непредѣльное соединеніе, содержащее два атома углерода, соединенныхъ двойною связью, переходитъ въ предѣльное, то присоединяющаяся пара одноатомныхъ радикаловъ можетъ вступать въ соединеніе насчетъ размыканія той или другой связи, такъ какъ обѣ онѣ геометрически вполне равноцѣнны. При этомъ возможно нѣсколько случаевъ.

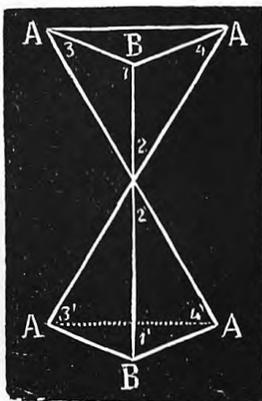
Если оба углеродныхъ атома насыщены двумя одинако-

вымп радикалами, то совершенно безразлично, по которому мѣсту двойной связи (1 и 1' или 2 и 2' на черт. 45) происходит присоединеніе, такъ какъ въ одномъ и другомъ случаѣ получаются геометрически тождественныя фигуры:



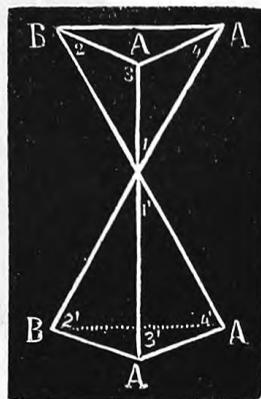
45.

+ 2B =

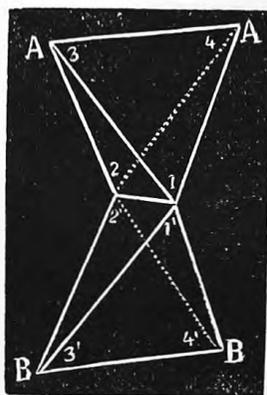


46.

или

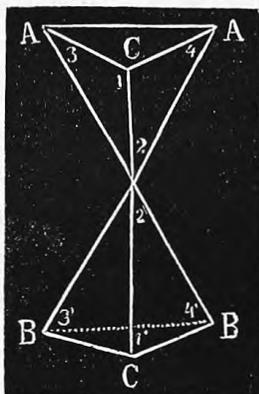


47.



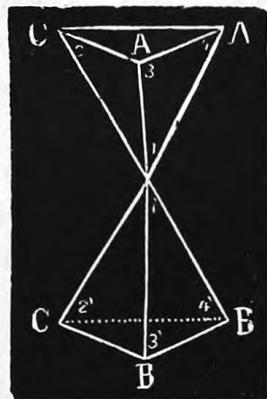
48.

+ 2C =



49.

или

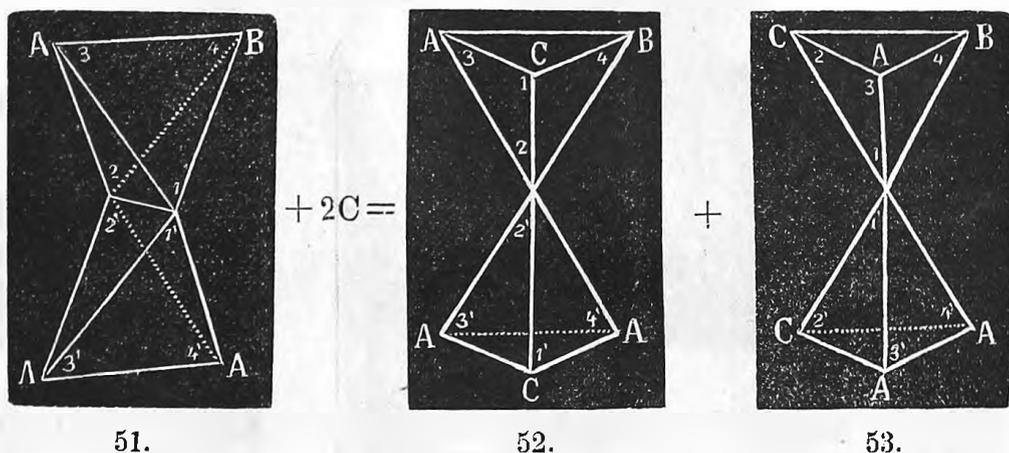


50.

Объ конфигураціи первой пары (черт. 46 и 47) тождественны и только обращены къ наблюдателю различными сторонами; тоже приходится замѣтить и относительно конфигурацій слѣдующей пары (черт. 49 и 50).

Совершенно иной результатъ получается, когда хотя одинъ изъ атомовъ углерода связанъ съ двумя различными радикалами, а послѣ реакціи присоединенія къ нимъ примыкаетъ еще новый третій радикалъ. Въ этомъ случаѣ одинъ атомъ углерода становится *асимметрическимъ*, и такъ какъ при геометрической равноцѣнности связей безразлично, на счетъ которой изъ нихъ

произойдетъ присоединеніе, то при участіи *двухъ* молекулъ образуется всегда равное количество двухъ энантиоморфныхъ модификацій:

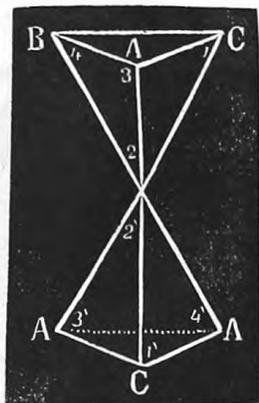


Порядокъ расположенія радикаловъ А:В:С при асимметрическомъ углѣ во второмъ случаѣ (черт. 53), очевидно, прямо противоположенъ первому (черт. 52); а такъ какъ подобныя частицы, на основаніи теоріи Вант-Гофф-Лебеля, обладаютъ и противоположной вращательной способностью, то становится понятнымъ, почему при такихъ реакціяхъ не получаютъ оптически дѣятельныя соединенія: право и лѣвовращающія модификаціи образуются одновременно и въ одинаковомъ количествѣ; поэтому равныя и противоположныя ихъ дѣйствія на поляризованный лучъ взаимно парализуются и даютъ уже одну оптически недѣятельную модификацію.

Если изъ непредѣльнаго соединенія образуется сначала предѣльное, которое по выдѣленіи двухъ радикаловъ, снова переходитъ въ непредѣльное, то асимметрия углерода не вліяетъ на конфигурацію конечнаго продукта, и такимъ образомъ безразлично, насчетъ размыканія какой связи происходитъ первоначальное присоединеніе. Отсюда вытекаетъ положеніе, что *изомеры, обладающіе равной и противоположной оптической дѣятельностью, должны давать идентичные продукты, если при переходѣ въ непредѣльныя соединенія отъ ихъ асимметрическихъ углей отщепляется по одному и тому же радикалу.* Напримеръ, конфигураціи, изображенныя на черт. 52 и черт. 53 въ

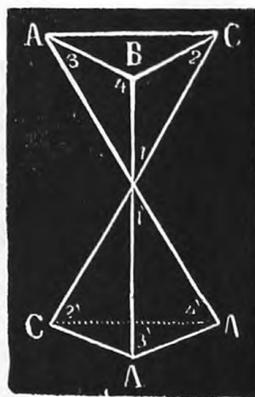
случай сильного сродства между A и C , перетерпѣвъ вращеніе, превратятся соотвѣтственно въ слѣдующія:

изъ черт. 52:



54.

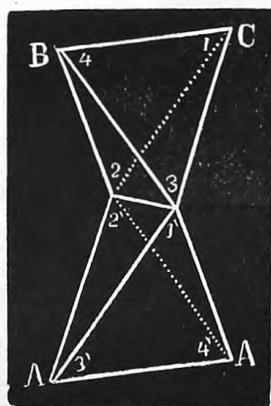
изъ черт. 53:



55.

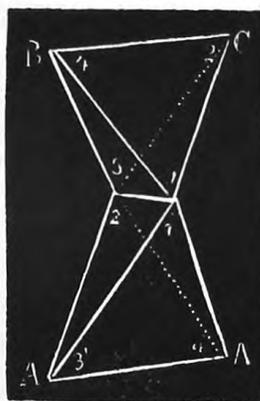
По отнятіи группы A отъ обоихъ асимметрическихъ углей верхнихъ тетраэдровъ и группы C отъ нижнихъ, образуется:

изъ черт. 54:



56.

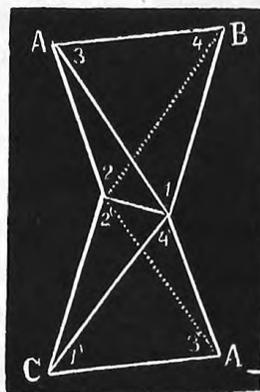
изъ черт. 55:



57.

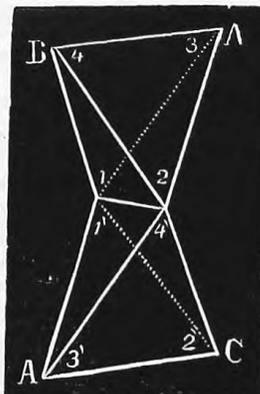
Такія же точно геометрически тождественныя конфигураціи образуются изъ черт. 54 и 55, когда элементы A и C отщепляются въ другомъ порядкѣ:

изъ черт. 54:



58.

изъ черт. 55:



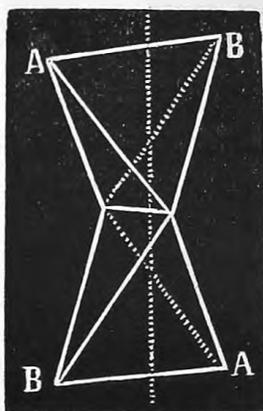
59.

Объ конфигураціи (черт. 58 и 59) тождественны, но обращены къ зрителю различными сторонами.

Прежде чѣмъ перейти къ разбору фактическаго матеріала и примѣненія къ нему теоріи Вислиценуса, укажемъ еще на нѣкоторые термины, которые придется употреблять въ послѣдующемъ изложеніи.

Въ конфигураціи: A . C . B

||
B . C . A

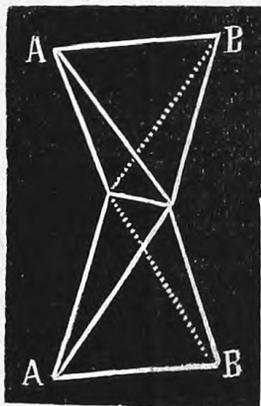


60.

положеніе радикаловъ A или радикаловъ B, расположенныхъ симметрично относительно общаго центра системы или той оси, которую можно представить себѣ проходящей между двумя связями, Вислиценусъ называетъ аксіально — или центросимметричнымъ,

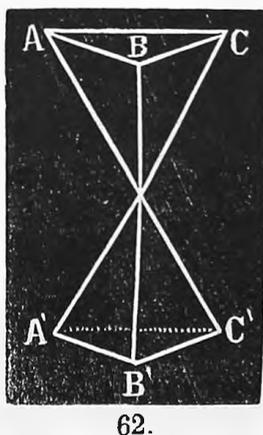
а расположеніе тѣхъ же радикаловъ въ конфигураціи:

A . C . B
|
A . C . B



61.

симметричное къ плоскости перпендикулярной къ направленію двойной связи Вислиценусъ называетъ *планосимметричнымъ*. Въ системахъ же съ простою связью въ *соответственныхъ* положеніяхъ считаются тѣ радикалы, которые лежатъ въ одной плоскости, проведенной чрезъ ось системы и ребра обоихъ тетраэдровъ; такъ, соответственными будутъ называться положенія радикаловъ въ А и А', В и В', С и С' на черт. 62.

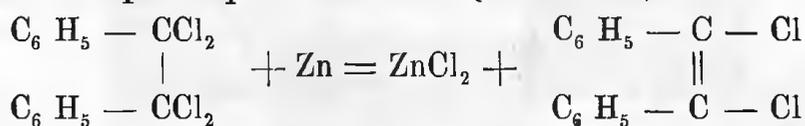


Г Л А В А II.

Экспериментальныя данныя.

Двухлористые толаны.

Двухлористые толаны были получены почти одновременно Зининымъ ¹⁸³⁾, реагировавшимъ въ алкогольномъ растворѣ цинкомъ на четырехлористый толанъ (т. пл. 163°)



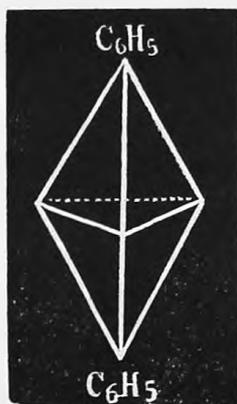
а также Лимприхтомъ и Шванертсомъ ¹⁸⁴⁾ при нагреваніи стибена съ пятихлористымъ фосфоромъ до 170°. Въ обоихъ случаяхъ въ *преобладающемъ* количествѣ образовывалось соединеніе, легко растворимое въ алкогольѣ (1:7, 8) и кристаллизующееся въ иглахъ, плавящихся при 63°, и всегда въ значительно мень-

¹⁸³⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 3, 96 и Berl. Ber. IV, 288).

¹⁸⁴⁾ Berl. Ber. IV, 379.

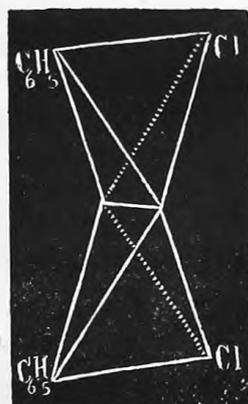
шемъ количествѣ получался его трудно растворимый изомеръ (1:150), плавящійся при 143° . Либерманнъ и Гемейеръ ¹⁸⁵⁾ пришли къ тѣмъ же результатамъ, нагревая четыреххлористый толанъ, полученный при хлорированіи толуола, со спиртомъ и цинковою пылью. Затѣмъ оба хлорида также получили Гангартъ ¹⁸⁶⁾ и Онуфровичъ ¹⁸⁷⁾ при нагреваніи четыреххлористаго толана съ желѣзными опилками и уксусной кислотой. При этомъ на 1 часть высокоплавящагося (143°) образовалось 5 частей изомернаго съ нимъ легче растворимаго и низкоплавящагося соединенія. Когда-же Либерманнъ и Гемейеръ ¹⁸⁸⁾ видоизмѣнили способъ полученія двуххлористыхъ толановъ, подѣйствовавъ на этотъ разъ хлоромъ на растворъ толана въ хлороформѣ, то они получили одинъ только продуктъ съ т. пл. 143° . — На сколько странными и даже противорѣчивыми кажутся эти факты, рассмотрѣнные каждый въ отдѣльности, настолько же оказываются они понятными и послѣдовательными, если воспользоваться изложенными представленіями Вислиценуса.

Такъ какъ двуххлористый толанъ, плавящійся при 143° , получается простымъ присоединеніемъ къ толану, то конфигурація его можетъ быть только планосимметричною:



63.

Толанъ $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$



64.

Двуххлористый толанъ т. пл. 143°

Въ такомъ случаѣ его геометрической изомеръ долженъ представлять центросимметричное расположеніе группъ; къ та-

¹⁸⁵⁾ Berl. Ber. XXI, 1971.

¹⁸⁶⁾ Berl. Ber 15, 898.

¹⁸⁷⁾ Berl. Ber. 17, 833.

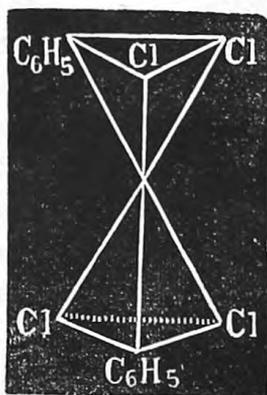
¹⁸⁸⁾ Berl. Ber. 17, 1974.

кому выводу приводятъ и факты, стоить только обратитъ внимание на его образование изъ четыреххлористаго толана.

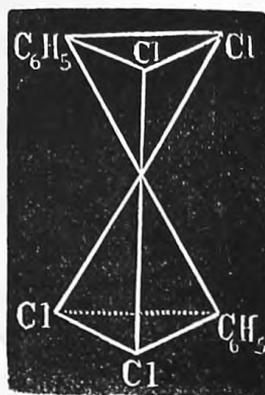
Изъ трехъ возможныхъ для четыреххлористаго толана конфигурацій



65.



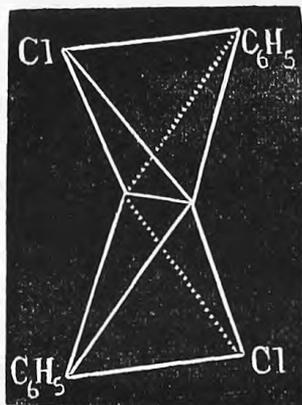
66.



67.

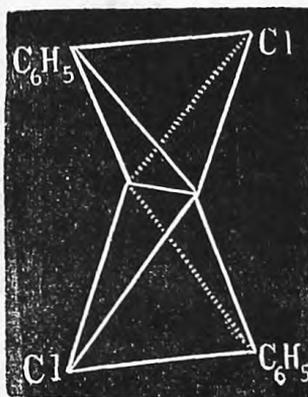
последнія двѣ наиболѣе устойчивы, такъ какъ въ каждой изъ нихъ два атома хлора находятся въ соответственномъ положеніи съ фенильными группами, — другіе же два атома хлора, какъ видно изъ чертежа, легко могутъ быть отняты металломъ, и тогда изъ обѣихъ конфигурацій (черт. 66 и 67) можетъ образоваться только одна непредѣльная аксиальносимметричная:

изъ черт. 66:



68.

изъ черт. 67:



69.

И такъ какъ изъ обѣихъ конфигурацій можетъ образоваться только одинъ двухлористый толанъ съ точкой плавл. 63° , то становится понятнымъ, почему всегда онъ и получается въ преобладающемъ количествѣ.

Можно было бы Вислиценусу сдѣлать вѣское возраженіе,

которое подорвало бы основу его объяснений, а именно: увѣренъ ли онъ, что имѣеть дѣло съ явленіемъ изомеріи, а не полимеріи? — Чтобы разъяснить этотъ вопросъ Вислиценусъ поручилъ Бланку ¹⁸⁹⁾ предпринять дальнѣйшее изслѣдованіе двухъ хлористыхъ толановъ.

Точки кипѣнія полимерныхъ соединеній, какъ извѣстно, сильно разнятся другъ отъ друга, и если бы въ данномъ случаѣ молекула высокоплавящагося соединенія изображала собой полимеръ низкоплавящагося, то и точка кипѣнія первого должна была лежать гораздо выше сравнительно со вторымъ. Опредѣленіе точекъ кипѣнія при обыкновенномъ давленіи не даетъ опредѣленныхъ результатовъ, такъ какъ двухлористые толаны, какъ уже раньше было показано Лимприхтомъ и Шваннертомъ ¹⁹⁰⁾, при дестилляціи переходятъ одинъ въ другой. Все равно, перегоняютъ ли хлоридъ, плавящійся при 63° пли — при 143°, всегда перегонъ содержитъ смѣсь обѣихъ модификацій. За то при незначительномъ давленіи оба двухлористые толана перегоняются совершенно не измѣняясь: — хлоридъ съ т. пл. 63° кипитъ подъ давленіемъ 18^{mm} при 178°, а хлоридъ съ т. пл. 143° при тѣхъ же условіяхъ кипитъ при 183°.

Близость ихъ точекъ кипѣнія не оставляетъ так. обр. сомнѣнія въ томъ, что оба хлорида — изомеры; этотъ выводъ былъ подкрѣпленъ еще опредѣленіемъ плотности паровъ и молекулярнаго вѣса по способу Рауля. — Другіе очень интересные опыты, произведенные Бланкомъ, затрогиваютъ вопросъ объ относительномъ количествѣ двухлористыхъ толановъ при совмѣстномъ ихъ образованіи изъ четырехлористаго толана.

Примѣняя соображенія Вислиценуса къ конфигураціямъ четырехлористаго толана, слѣдовало ожидать, что число молекулъ съ менѣе благопріятною конфигураціею т. е. планосимметричныхъ съ повышеніемъ температуры будетъ возрастать, этотъ ростъ будетъ продолжаться до извѣстнаго предѣла, по наступленіи котораго общее число ихъ все-таки не будетъ превышать и половины числа молекулъ съ болѣе устойчивой конфигураціей (черт. 66 и 67), откуда и образованіе, при дѣйствіи

¹⁸⁹⁾ Ann. d. Chem. 248, 1.

¹⁹⁰⁾ Berl. Ber. 4, 379.

цинка, centrosимметричныхъ двухлористыхъ толановъ будетъ наблюдаться въ большемъ количествѣ. Опытъ подтвердилъ это:

Температ. опыта		Двухлорист. толанъ	
		планосимм. α	центросим. β
20°C	1	4,85 гр.	10,65 гр.
	2	4,75 гр.	10,8 гр.
80°C	1	5,2 гр.	10,3 гр.
	2	5,35 гр.	10,2 гр.
130°C	1	5,54 гр.	9,7 гр.
	2	5,40 гр.	10,0 гр.

Изъ таблицы видно, что при повышеніи температуры наблюдалось увеличеніе количества планосимметричнаго изомера; но это увеличеніе нѣсколько перешло предполагаемый предѣлъ, что навело Бланка на мысль искать въ продуктахъ реакціи промежуточное соединеніе, вліяющее на увеличеніе выходовъ планосимметричнаго изомера. И дѣйствительно, оказалось, что при нѣкоторыхъ условіяхъ образуется всегда зернисто-кристаллическое соединеніе, плавящееся при 150° и отвѣчающее формулѣ $C_{28}H_{20}Cl_6 = 2C_6H_5 \cdot C \cdot Cl_2 \cdot C \cdot Cl_2 \cdot C_6H_5 - 2Cl$. Соединеніе это — дитолангексахлоруръ, — образующееся отнятіемъ только 2Cl отъ $2C_{14}H_{10}Cl_4$, можетъ быть получено комбинаціей при совмѣстной кристаллизаціи изъ спирта частичныхъ количествъ $C_{14}H_{10}Cl_4$ и планосимметричнаго или $\alpha - C_{14}H_{10}Cl_2$. Замѣчательно, что болѣе легко въ соединеніе это вступаетъ только планосимметричный изомеръ.

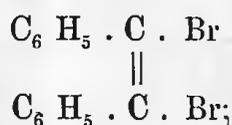
Такое неполное отнятіе хлора происходитъ при недостаточномъ количествѣ цинковой пыли, причемъ образуется только $\beta - C_{14}H_{10}Cl_2$ и $C_{28}H_{10}Cl_6$; но этотъ послѣдній при дѣйствіи новаго количества цинковой пыли даетъ уже два двухлористыхъ толана и всегда гораздо больше планосимметричнаго (α), чѣмъ аксіальносимметричнаго β — соединенія.

Этимъ и объясняется полученіе бдльшаго противъ теоріи количества планосимм. изомера при дѣйствіи Zn на $C_{14}H_{10}Cl_4$.

Вопросъ о структурной идентичности α и β -двухлористыхъ толановъ былъ подвергнутъ недавно экспериментальной критикѣ М. Д. Львовымъ и В. Редзко¹⁹¹⁾; изъ весьма интересныхъ опытныхъ данныхъ Редзко не видно еще, что β -двухлористый толанъ не обладаетъ симметрической формулой; изомерія обоихъ двухлористыхъ толановъ можетъ быть въ значительной степени разъяснена изученіемъ продуктовъ присоединенія къ нимъ хлора, тѣмъ болѣе, что Редзко удалось прямымъ присоединеніемъ хлора къ толану получить квадрихлорбензиль ($C_{14}H_{10}Cl_4$), плавящійся при $163^{\circ}C$. и, очевидно, идентичный съ четырехлористымъ толаномъ Зинина, полученнымъ при дѣйстви пятихлористаго фосфора на бензиль: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Двубромистые толаны

изъ четырехбромистаго еще до сихъ поръ не получены; Лимприхтъ и Шванертъ¹⁹²⁾ при дѣйстви брома на эфирный растворъ толана получили два изомера; изъ нихъ одинъ трудно растворимый образуется въ *большемъ* количествѣ и плавится при 200° — $205^{\circ}C$; другой — легко растворимый и получающійся въ меньшемъ количествѣ, плавится при 64° ; къ тѣмъ же результатамъ пришелъ Либерманнъ и Гомейеръ¹⁹³⁾ при дѣйстви брома на растворъ толана въ сѣрнистомъ углеродѣ. — Изомеръ, плавящійся при 200° — $205^{\circ}C$, долженъ обладать, по аналогіи съ α -двухлористымъ толаномъ, планосимметричнымъ строеніемъ:

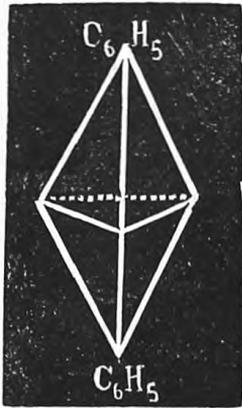


что касается двубромистаго толана, плавящ. при 64° , то для объясненія его образованія, приходится допустить промежуточное соединеніе — четырехбромистый толанъ — который, образуясь изъ планосимметричнаго дибромюра и брома, отдаетъ затѣмъ $2Br$ еще не вошедшимъ въ реакцію частицамъ толана:

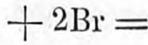
¹⁹¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. XXI, 421.

¹⁹²⁾ Berl. Ber. 4, 379.

¹⁹³⁾ Berl. Ber. 12, 1974.

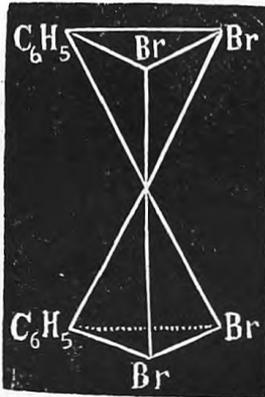


70.



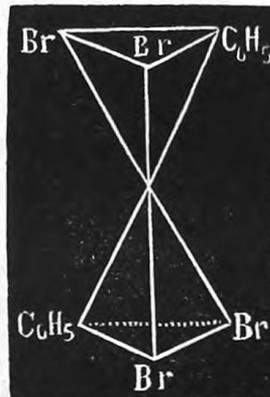
71.

Присоединя два атома брома, плоскоимм. двубромистый толанъ даетъ конфигурацію:

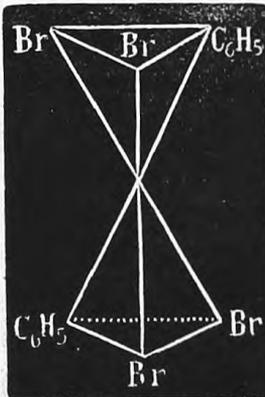


72.

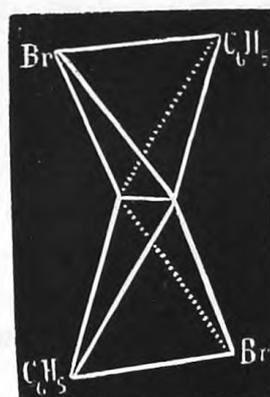
переходя-
щую вра-
щениемъ
въ:



73.



74.



75.

т. пл. 64°

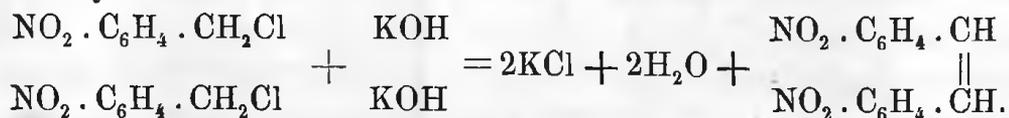
Сначала реакція, по Вислиценусу, протекаетъ такимъ образомъ, что происходитъ только прямое присоединение *двухъ*

атомовъ брома и затѣмъ, когда количество не вступившихъ въ реакцію частицъ талана уменьшится, таландибромюръ въ состояніи превращаться въ четырехбромистое соединеніе: это соображеніе объясняетъ, почему центросимметричный толандибромюръ образуется сравнительно въ меньшемъ количествѣ.

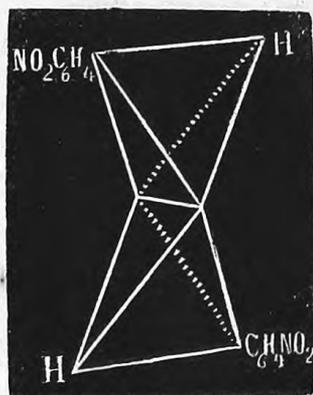
Орто—и парадинитростильбены.

Элбсу удалось перевести хлористый ортонитробензилъ въ ортодинитростильбенъ, но свойства послѣдняго имъ не были изучены. Бишофъ ¹⁹⁴⁾, нисколько не думая продолжать работу Элбса, поставилъ себѣ цѣлью перейти отъ стильбенныхъ производныхъ къ ортодинитростильбендималоновому эфиру и пришелъ къ совершенно неожиданнымъ для него результатамъ—именно къ двумъ изомернымъ ортодинитростильбенамъ.

Реакція образованія ихъ протекаетъ по слѣдующему равенству:

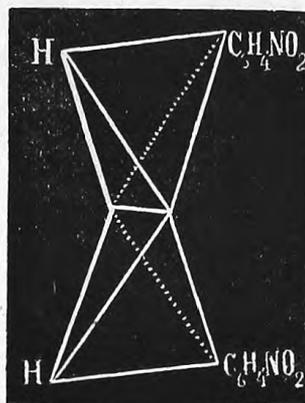


Хлористый ортонитробензилъ обрабатывался ѣдкимъ кали въ спиртовомъ растворѣ, причемъ выдѣлялось много тепла и осаждались желтоватые кристаллы съ непостоянной точкой плавленія. Послѣднее обстоятельство навело Бишофа на мысль поискать изомеровъ. И дѣйствительно, ближайшее изслѣдованіе подтвердило существованіе двухъ изомеровъ, которымъ Бишофъ придаетъ слѣдующія конфигураціи:



76.

т. пл. 196°



77.

т. пл. 126°

¹⁹⁴⁾ Berl. Ber. XXI, 2071.

Въ преобладающемъ количествѣ образуется ортодинитростильбенъ, плавящійся при 196° и имѣющій наиболее устойчивую конфигурацію (черт. 76); второй изомеръ, образующійся въ гораздо меньшемъ количествѣ и плавящійся при 126° , имѣетъ менѣе устойчивую конфигурацію, такъ какъ $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 : \text{H})_2 > > \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 + \text{H} : \text{H}$.

Для раздѣленія обоихъ веществъ служила крѣпкая уксусная кислота, въ которой трудно растворимъ высокоплавящійся, аксиальносимметричный изомеръ, названный Бишофомъ «транс» — динитростильбеномъ, въ отличіе отъ нижеплавящагося, плано-симметричнаго — «цис»-динитростильбена. Последнее вещество, будучи растворено въ CS_2 , обезцвѣчиваетъ бромъ и даетъ продуктъ присоединенія, плавящійся при 215° . Трансдинитростильбенъ сравнительно хорошо растворяется только въ уксусной кислотѣ и хлороформѣ. Хлороформенный растворъ съ бромомъ осаждаетъ продуктъ присоединенія, плавящійся при 226° .

Парадинитростильбенъ ¹⁹⁵⁾ былъ полученъ Вальденомъ при дѣйствіи ѣдкаго кали на паранитробензилхлоридъ. При этой реакціи образовались два изомерныхъ соединенія съ точками плавленія 280° — 285° и 210° — 216° , отличающихся по степени своей растворимости. (Исслѣдованіе это еще не закончено).

α - хлорпропилены.

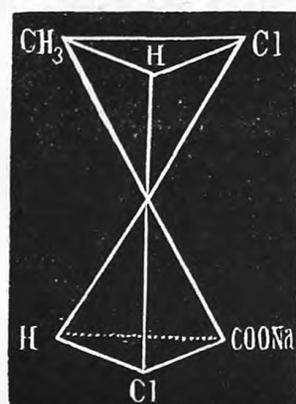
По теоріи Вислиценуса кромѣ извѣстнаго уже α -хлорпропилена долженъ существовать еще одинъ стерео-изомерный хлорпропиленъ съ галоидомъ въ α — положеніи.

Углеродородъ этотъ (*изо- α -хлорпропиленъ*), какъ продуктъ разложенія α - β -дихлормаслянокислого натрія, былъ полученъ недавно Вислиценусомъ. Разложеніе натріевой соли дихлормасляной кислоты начинается только при 80° , и выдѣленіе углекислаго газа длится впродолженіе одного или двухъ часовъ; наряду съ нимъ выдѣляются другой газообразный продуктъ, который при горѣніи окрашиваетъ пламя въ зеленый цвѣтъ и при низкой

¹⁹⁵⁾ Berl. Ber. XXIII, 1958.

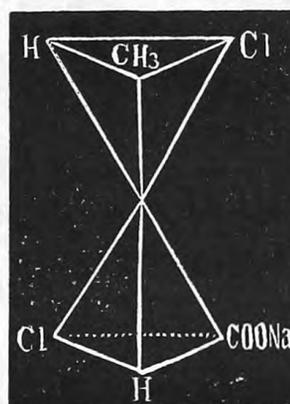
температурѣ сгущается въ безцвѣтную жидкость. Эта жидкость, какъ оказалось, и есть α -изохлорпропиленъ; отъ своего изомера, (т. к. $35-36^\circ$) хорошо уже изученнаго, онъ отличается точкой кипѣнія, (которая на $2,5^\circ$ лежитъ ниже) и кромѣ того, что болѣе характерно, своею способностью *легче* реагировать на алкогольный растворъ ѣдкаго калп.

Реакція образования α -изохлорпропилена слѣдуетъ изъ конфигураціи натріевой соли α - β -дихлормасляной кислоты:

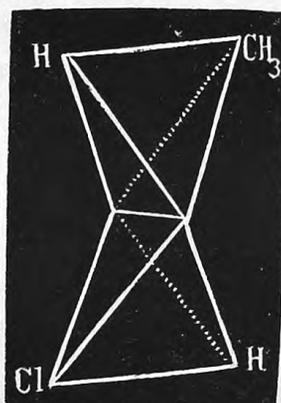
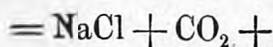


78.

или

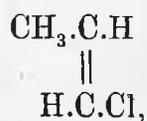


79.

изо- α -хлорпропиленъ

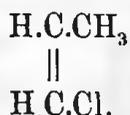
80.

Разъ изо- α -хлорпропиленъ выражается формулой

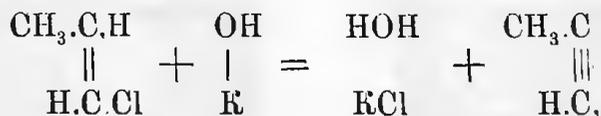


¹⁹⁶⁾ Annal. d. Chem. 248, 281.

то для α -хлорпропилена остается второе возможное стереометрическое построение:



Оба углеводорода, естественно, должны неодинаково относиться къ дѣйствию йоднаго кали: *изо*- α -хлорпропиленъ будетъ довольно легко выдѣлять водородъ съ «соотвѣтственнымъ» атомомъ хлора и перейдетъ въ аллиленъ:



между тѣмъ какъ α -хлорпропиленъ будетъ оказывать при тѣхъ же условіяхъ большее сопротивленіе образованію аллилена.

α -хлорпропиленъ

даетъ послѣ 7 часовъ нагрѣванія — 16,83% AgCl

» » 10 » » — 27,68% AgCl

α -*изо*хлорпропиленъ

даетъ послѣ 7 часовъ — 37,04% AgCl

» » 10 » — 49,99% AgCl.

Эта особенность обоихъ стереоизомерныхъ хлорпропиленовъ могла быть а priori предсказана при сравненіи ихъ геометрическаго построения.

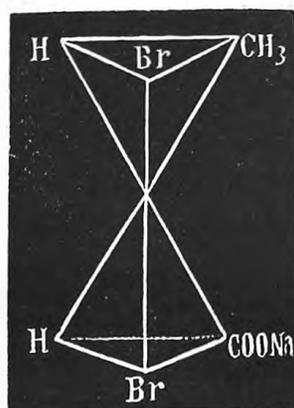
α -Бромпропилены.

Разлагая нагрѣваніемъ растворъ α - β -дибромомаслянокислаго натрія, Кольбе¹⁹⁷⁾ получилъ бромпропиленъ, кипящій при 59°—60°, и назвалъ его β -бромпропиленомъ на томъ основаніи, что изомеръ съ т. к. 48°, по его мнѣнію, есть α -соединеніе. Такой взглядъ ошибоченъ, такъ какъ бромпропиленъ кипящій при 48°, былъ полученъ Ребулемъ изъ бромацетола $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$, а слѣдовательно представляетъ β -соединеніе.

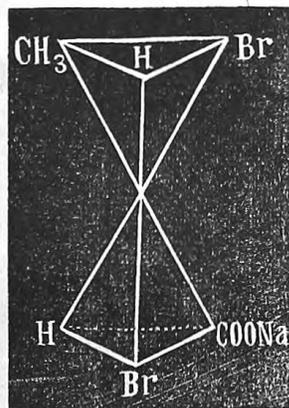
Итакъ, бромпропиленъ К. Кольбе есть несомнѣнно α -соединеніе, которое, по аналогіи образованія съ только что описан-

¹⁹⁷⁾ Journal f. pract. Chem. [2] 25, 379.

нымъ α -изохлорпропиленомъ, названо Виспценусомъ α -изо-бромпропиленомъ:

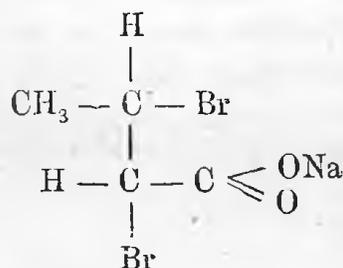


81.

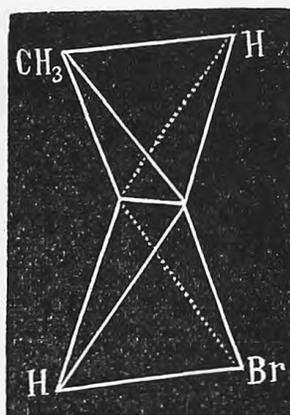


82.

Конфигурація (черт. 81) α - β -натрієвой соли дибромомасляной кислоты въ силу сродства брома къ натрію переходить въ болѣе устойчивую форму (черт. 82) строения:



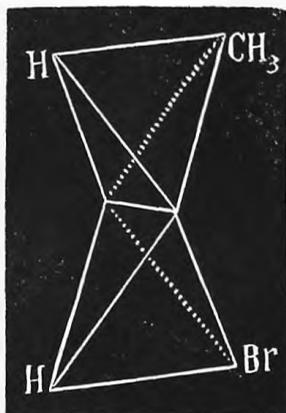
По отщепленіи CO_2 и NaBr , образуется *изо- α -бромпропиленъ* стерео-строения:



83.

изо- α -бромпропиленъ

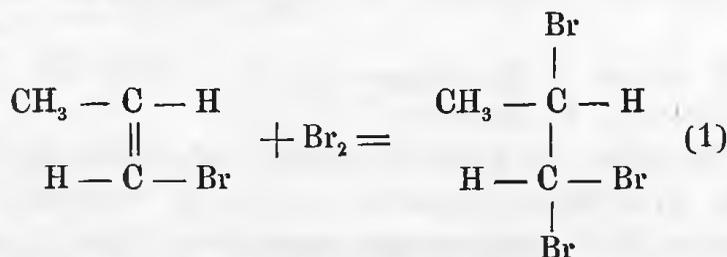
Его стерео-изомеръ, неизвѣстный еще α -бромпропиленъ, долженъ, по Вислиценусу, изображаться конфигураціей, показанной на (черт. 84).



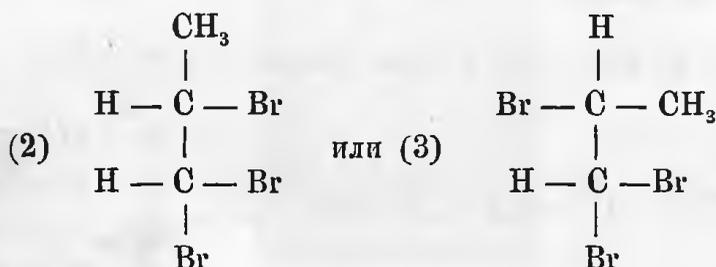
84.

α -бромпропиленъ.

Прийти экспериментальнымъ путемъ къ такому соединенію Вислиценусу удалось только благодаря тѣмъ теоретическимъ соображеніямъ, которыя легли въ основу его обобщеній: если присоединить къ *изо*- α -бромпропилену молекулу брома, то получится трибромпропанъ:



который, вслѣдствіе вращенія, можетъ перейти въ конфигурацію 2 или 3:



Изъ трехъ приведенныхъ конфигурацій 3-ья наиболее устойчива; что касается 1-й, то она менѣе устойчива, чѣмъ 2-я,

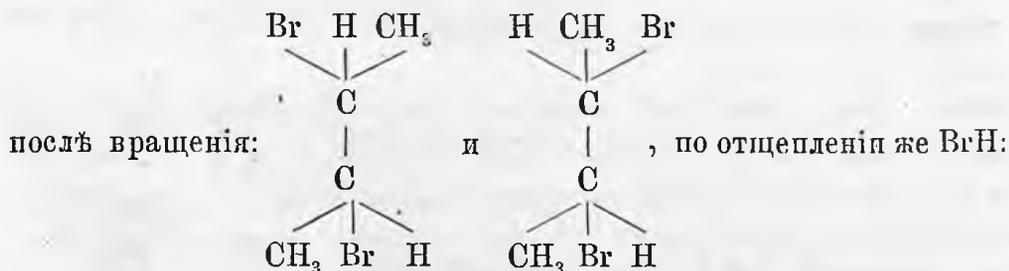
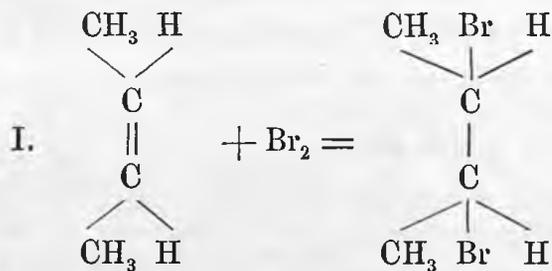
Бромпсевдобутилены¹⁹⁸⁾.

До самаго послѣдняго времени извѣстенъ былъ только одинъ монобромпсевдобутиленъ, полученный Каванту¹⁹⁹⁾ изъ дибромюра псевдобутилена отщепленіемъ бромистаго водорода. По Вислиценусу же должны существовать два монобромпсевдобутилена.

Для провѣрки этого, Вислиценусу необходимо было прежде всего установить конфигурацію для псевдобутилена, чтобы, исходя изъ нея, а priori вывести конфигураціи обоихъ возможныхъ по теоріи монобромсубститутовъ его.

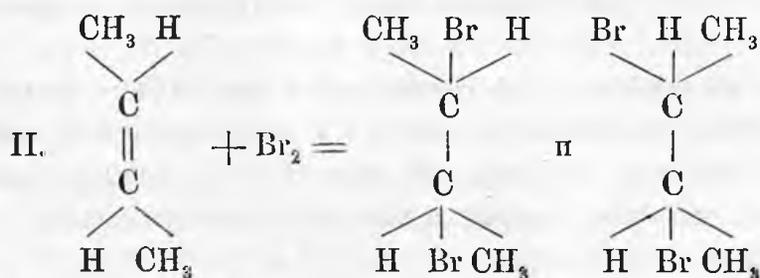
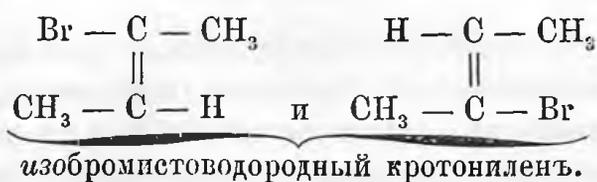
Если въ самомъ псевдобутиленѣ метильныя группы занимаютъ «соотвѣтственныя» положенія, то бромпсевдобутиленъ долженъ представлять centrosимметричную конфигурацію (конечно, по отношенію къ тѣмъ же метильнымъ группамъ); напротивъ того, монобромпсевдобутиленъ Каванту будетъ представлять планосимметричную конфигурацію, если въ исходномъ продуктѣ — псевдобутиленѣ — метильныя группы расположены centrosимметрично.

Эти соотношенія ясно вытекаютъ изъ слѣдующихъ послѣдовательныхъ реакцій:

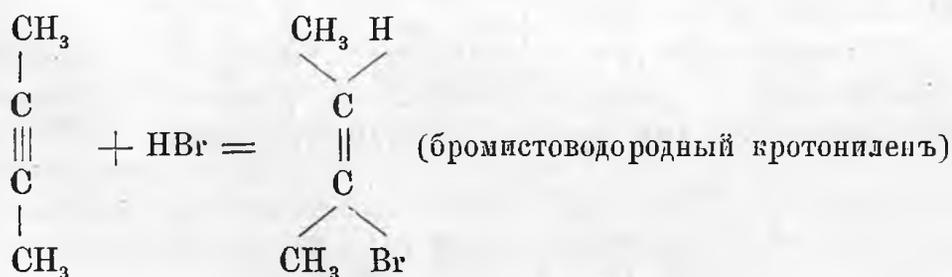


¹⁹⁸⁾ Annal. d. Chem. 250, 230.

¹⁹⁹⁾ Ann. d. Chem. 127, 34.



Для рѣшенія вопроса о принадлежности той или другой конфигураціи извѣстному уже бромпсевдобутилену, Вислиценусъ разсуждалъ такимъ образомъ: если продуктъ присоединенія бромистаго водорода къ кротонилену, конфигурація котораго не подлежитъ сомнѣнію, окажется идентичнымъ съ соединеніемъ Каванту, то, зная конфигурацію послѣдняго,



можно будетъ установить конфигурацію и для неизвѣстнаго еще бромпсевдобутилена и такимъ образомъ найти путь къ его полученію; если же продуктъ присоединенія BrH къ кротонилену окажется не идентичнымъ съ соединеніемъ Каванту, то ясно, онъ именно и будетъ тотъ геометрической изомеръ, котораго пока еще недостаетъ.

I. Псевдобутиленъ, служившій исходнымъ матеріаломъ Вислиценусу и Гольцу былъ приготовленъ ими по указаніямъ Ле-

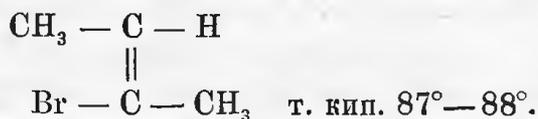
беля и Грина ²⁰⁰⁾ дѣйствіемъ пзобутиловаго алкоголя на спльно нагрѣтый хлористый цинкъ. По присоединеніи къ псевдобутилену брома, образовался дибромюръ псевдобутилена съ т. кип. 156°—158° (по Вюрцу 158°), который и былъ обработанъ 20% алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали. Полученный такимъ образомъ монобромпсевдобутиленъ перегонялся при 87°—88° С.

II. Изъ послѣдняго нагрѣваніемъ съ этилатомъ натрія былъ приготовленъ кротонилень; когда къ нему прилили бромистоводородной кислоты, насыщенной при 0°, то тотчасъ наступила энергичная реакція, сопровождавшаяся значительнымъ выдѣленіемъ тепла.

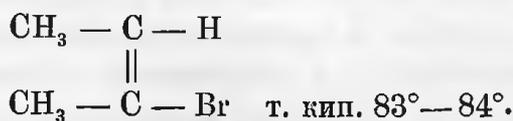
По окончаніи реакціи получилось два вещества — продукты присоединенія къ кротонилену одной и двухъ частицъ BrH; ихъ легко было раздѣлить и выдѣлить въ чистомъ видѣ, при этомъ интересующее насъ соединеніе послѣ фракціонированной перегонки имѣло точку кипѣнія 83°—84°; оно, какъ оказалось, есть бромистоводородный кротонилень, *изомерный* съ бромпсевдобутиленомъ Каванту. — Чтобы окончательно убѣдиться въ справедливости своего заключенія, Вислиценусъ изслѣдовалъ относительную скорость разложенія обоихъ геометрически изомерныхъ бромпсевдобутиленовъ. Оказалось, что бромистоводородный кротонилень разлагается несравненно быстрее, чѣмъ его изомеръ.

Этотъ фактъ въ связи съ предъидущимъ несомнѣнно говорить въ пользу того, что

1) существуетъ два геометрически изомерныхъ монобромпсевдобутилена а) *изобромпсевдобутиленъ* (Каванту) съ *центросимметричнымъ* расположеніемъ метильныхъ группъ:

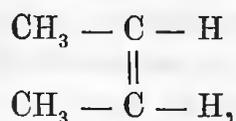


б) бромистоводородный кротонилень или собственно монобромпсевдобутиленъ:



²⁰⁰⁾ Bull. Soc. Chim. 29, 306).

и 2) псевдобутиленъ съ т. кип. $+ 1^\circ$ до $+ 3^\circ$ имѣетъ плано-симметричную формулу:



такъ какъ только изъ нея присоединеніемъ брома и отнятіемъ бромистоводородной кислоты можно получить монобромсубститутъ съ centrosимметричнымъ расположеніемъ метильныхъ группъ.

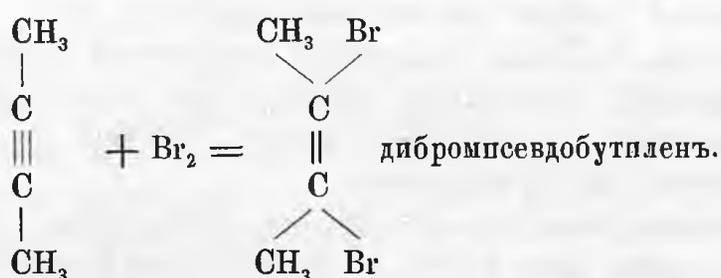
Вслѣдъ за появленіемъ работы Вислиценуса и Гольца о бромпроизводныхъ псевдобутилена, Фаворскій и Дебу (Ж. Р. Ф. Х. О. XXII, 436) опубликовали результаты своихъ изслѣдованій надъ псевдобутиленомъ, получаемымъ при дѣйствіи изобутиловаго спирта на расплавленный хлористый цинкъ. Какъ извѣстно, при этой реакціи образуется какъ побочный продуктъ — изобутиленъ, который Гольцемъ, повидимому, не былъ вполне отдѣленъ отъ псевдобутилена, послужившаго ему исходнымъ матеріаломъ. Фаворскій и Дебу недовѣряли химической однородности исходнаго матеріала Гольца, между прочимъ, и потому, что кротониленъ, бывшій въ рукахъ Гольца, оказался съ иными свойствами, чѣмъ описанный Фаворскимъ (Ж. Р. Ф. Х. О. XXII, 430). Кротониленъ Гольца кипитъ при $17^\circ - 18^\circ\text{C}$ и даетъ тетрабромюръ, легко разлагающійся, тогда какъ кротониленъ Фаворскаго кипитъ при $27^\circ - 28^\circ$ и даетъ тетрабромюръ, плавящійся и разлагающійся только при 230° . Такое разногласіе, по мнѣнію Фаворскаго, должно было вытекать изъ того, что кротониленъ Гольца заключалъ въ себѣ примѣсь ниже кипящаго этилацетилена, а въ такомъ случаѣ необходимо было допустить, что и псевдобутиленъ Гольца, если онъ и свободенъ отъ изобутилена, во всякомъ случаѣ не представляетъ однороднаго вещества, а содержитъ подмѣсь нормальнаго бутилена, на счетъ котораго и могъ образоваться этилацетиленъ. Предположеніе Фаворскаго, какъ показали его изслѣдованія, оправдалось. Такимъ образомъ весьма вѣроятно, что Вислиценусъ и Гольцъ въ своей работѣ исходили изъ неполнѣ однороднаго диметилэтилена (псевдобутилена), а потому вопросъ о геометрической изомеріи монобромпсевдобутиленовъ требуетъ еще экспериментальной провѣрки.

Дибромюры кротонилен²⁰¹⁾

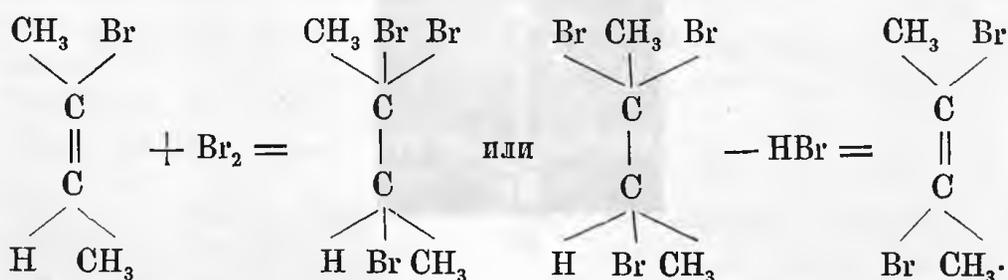
или дибромпсевдобутилены должны по теории существовать въ двухъ геометрически изомерныхъ видоизмѣненіяхъ.

а) Приливая въ охлажденный кротониленъ по каплямъ брома въ количествѣ одной молекулы, Вислиценусъ получилъ слегка окрашенный продуктъ, перегоняющійся при 146° — 147° .

Это вещество, на основаніи данныхъ анализа, оказалось дибромюромъ кротонилен^а, а судя по способу его образованія, оно должно было представлять планосимметричную конфигурацію:



б) Изодибромпсевдобутиленъ съ центросимметричнымъ расположеніемъ метильныхъ группъ былъ полученъ болѣе сложнымъ путемъ. Молекула брома, присоединенная къ монобромпсевдобутилену съ т. кип. 88° , дала — трибромбутанъ, который этплатомъ натрія легко разлагается; въ результатѣ реакціи получается тѣло, перегоняющееся при 149° — 150° ; это и есть искомый изодибромпсевдобутиленъ; реакція его образованія выражается слѣдующими формулами:

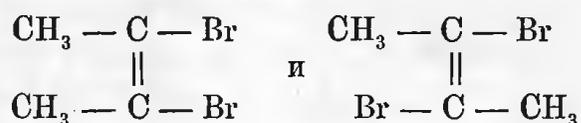


Обращая вниманіе только на незначительную разницу въ точкахъ кипѣнія (146° — 147° и 149° — 150°), трудно убѣдиться

²⁰¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 238.

въ химической разнородности этихъ изомеровъ, но сомнѣнія устраняются въ виду неодинаковаго отношенія обоихъ изомеровъ къ дѣйствию цинковой пыли.

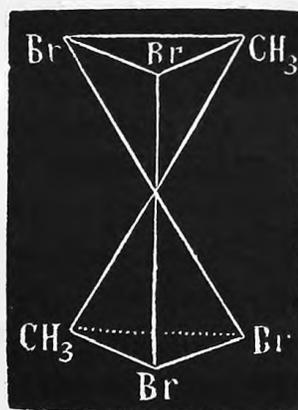
Изъ обѣихъ конфигурацій:



первая по Вислиценусу должна была бы легче отдавать свой бромъ при переходѣ въ кротониленъ, чѣмъ вторая.

Опытныя данныя вполне подтверждаютъ этотъ выводъ. Слѣдовательно, исходныя соображенія Вислиценуса справедливы, т. е. дибромюры кротониленна дѣйствительно существуютъ въ двухъ изомерахъ, и каждому изъ нихъ присуща та конфигурація, которую онъ приписываетъ.

Пользуясь тѣмъ, что оба дибромпсевдобутилена, присоединяя бромъ, даютъ одинъ и тотъ же кристаллическій тетрабромюръ кротониленна $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$ можно перейти отъ одного изомера къ другому. Въ самомъ дѣлѣ, если отъ тетрабромюра, изображеннаго на черт. 83 въ его наиболѣе устойчивой конфигураціи:



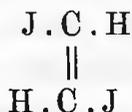
85.

отнять два атома брома, то получится центросимметричный дибромюръ, все равно, каковъ бы ни былъ исходный продуктъ, послужившій для приготовления тетрабромюра.

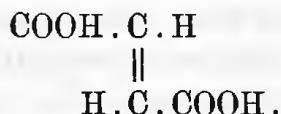
Чтобы провѣрить и этотъ чисто теоретическій выводъ, Вислиценусъ подѣйствовалъ на тетрабромюръ, полученный изъ дибромпсевдобутилена, цинковой пылью; при этомъ образовалось

бесцвѣтное маслообразное вещество, перегонявшееся при 149° — 150° и во всѣхъ отношеніяхъ идентичное съ *изодибромтсевдодобутиленомъ*.

Къ числу геометрическихъ изомеровъ должны быть отнесены двуіодистые ацетилены Сабанѣва, изъ которыхъ твердому кристаллическому изомеру (т. пл. 73°) необходимо придать стереостроеніе:



Такое соотношеніе въ пространственномъ положеніи іода и водорода въ кристаллическомъ іодистомъ ацетиленѣ, какъ конфигураціи болѣе устойчивой, явствуетъ между прочимъ и изъ опытныхъ данныхъ Кейзера ²⁰²⁾, которому удалось, при дѣйствіи ціанистаго калия на этотъ іодистый ацетиленъ, перейти къ кислотѣ фумаровой, стереостроеніе которой, какъ извѣстно, выражается формулой:



Что касается жидкаго двуіодистаго ацетилена, то ему необходимо было бы придать планосимметричное стереостроеніе:



Химическая природа жидкаго двуіодистаго ацетилена еще не вполне выяснена. Недавнія изслѣдованія Патерно и Ператонера ²⁰³⁾ показали, что при дѣйствіи раствора іода въ уксусной кислотѣ на ацетиленъ образуется *только* кристаллическій іодистый ацетиленъ, жидкій же продуктъ представляетъ соединеніе— $\text{J. CH} = \text{CJ.}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$. Изслѣдованіе реакціи ацетилена на растворы іода въ *индифферентныхъ* растворителяхъ заслуживаетъ болѣе подробнаго и тщательнаго изученія.

²⁰²⁾ Americ. chem. Journ. 12, 99.

²⁰³⁾ Gaz. chim. Italiana 1890. Fasc. XI.

Малеиновая и фумаровая кислоты.

Вопросъ о строеніи фумаровой и малеиновой кислотъ давно уже составляетъ одну изъ самыхъ интересныхъ задачъ органической химіи. Неудивительно поэтому, что по вопросу объ ихъ изомеріи имѣется много работъ и высказано не мало гипотезъ.

Еще въ 1838 году Либихъ ²⁰⁴⁾ заявилъ въ своемъ классическомъ трудѣ: «über die Constitution der organischen Säuren», что эквизетовая кислота (такъ называли тогда малеиновую кислоту) представляетъ соединеніе $C_8H_4O_6 + 2aq$, въ то время какъ фумаровая — $C_4H_2O_3 + aq$, и что переходъ одной въ другую совершается такимъ же путемъ, какъ переходъ ціануровой въ ціановую. Въ такомъ же смыслѣ высказался въ 1870 году Эрленмейеръ ²⁰⁵⁾.

Послѣ того какъ Кекуле ²⁰⁶⁾ и Фиттигъ ²⁰⁷⁾ экспериментально показали, что цитраконовая кислота по своему химическому характеру стоитъ въ такомъ же отношеніи къ мезаконовой, какъ малеиновая кислота къ фумаровой, все что говорилось о строеніи первыхъ, стало переноситься на вторыя.

Поэтому мы упомянемъ здѣсь работу Henry ²⁰⁸⁾, въ которой авторъ старается доказать, что мезаконовая кислота есть полимеръ (двумеръ) цитраконовой; ту же самую мысль но въ болѣе рельефной формѣ высказалъ въ слѣдующемъ году Марковниковъ ²⁰⁹⁾. Вполнѣ соглашаясь съ мнѣніемъ Марковникова, Эрленмейеръ ²¹⁰⁾ нѣсколько лѣтъ тому назадъ заявилъ, что по его мнѣнію, фумаровая (а не малеиновая, какъ утверждалъ онъ раньше) есть полимеръ малеиновой и по строенію своему аналогична виноградной: «die Traubensäure ist gewiss ein solches Doppelmolecul aus Rechts und Linkswensäure, wie Fumarsäure gewiss aus zwei Moleculen Maleinsäure zusammengesetzt:

²⁰⁴⁾ Ann. d. Chem. 26, 168.

²⁰⁵⁾ Berl. Ber. 3, 343 прим.

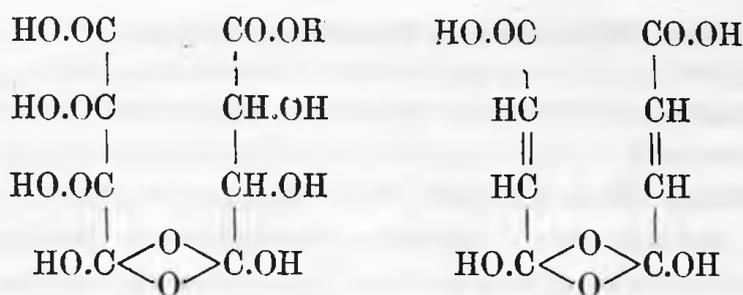
²⁰⁶⁾ Ann. d. Chem. Sp. B. 1, 129; 338; 2, 85.

²⁰⁷⁾ Ann. d. Chem. 188, 42, 195, 56, 169.

²⁰⁸⁾ Bull. Soc. chim. 23, 353.

²⁰⁹⁾ Ann. d. Chem. 182, 356.

²¹⁰⁾ Berl. Ber. 19, 1937.



Виноградная кислота.

Фумаровая кислота.

Въ пользу этого представлѣнія говорили предшествовшія изслѣдованія Кекуле и Аншютца ²¹¹⁾, показавшихъ, что между виноградной и фумаровой кислотами съ одной стороны, неактивной винной и малеиновой съ другой — существуетъ генетическая связь. Эта связь обнаруживается главнымъ образомъ въ томъ, что фумаровая и малеиновая кислоты при окисленіи марганцово-кислымъ калиемъ соответственно переходятъ въ виноградную кислоту и недѣятельную винную; на этомъ основаніи упомянутые изслѣдователи считали себя вправѣ сказать: «es könnte vielleicht die Ursache der Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure derselben Art sein wie die der Traubensäure und inactiven Weinsäure. Dann sollten ausser der inactiven noch active Modification der Maleinsäure existiren, die durch Spaltung des Fumarsäure müssten erhalten werden können». Но, какъ извѣстно, попытки, направленные къ полученію двухъ оптически дѣятельныхъ кислотъ, составляющихъ фумаровую кислоту, не привели къ положительнымъ результатамъ.

Оставляя пока въ сторонѣ возрѣнія Лебеля и Вант-Гоффа, мы вкратцѣ коснемся тѣхъ гипотезъ, по которымъ различіе фумаровой и малеиновой кислотъ разсматривается не какъ результатъ полимеризаціи, а скорѣе неодинаковой связи атомовъ въ молекулахъ обѣихъ кислотъ.

Основываясь на показаніяхъ плотности паровъ этиловаго эфира фумаровой кислоты и ангидрида малеиновой кислоты, Гюбнеръ и Шрайберъ ²¹²⁾ заключили, что молекулярный вѣсъ обѣихъ кислотъ одинъ и тотъ же — $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$.

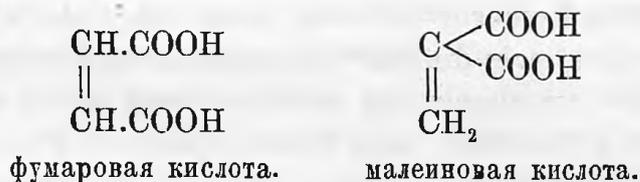
²¹¹⁾ Berl. Ber. 13, 2150 и 14, 713.

²¹²⁾ Zeitschr. f. Ch. N. F. 7, 712. ср. Berl. Ber. 14, 210.

Впрочемъ, такое заключеніе нельзя считать вполнѣ обоснованнымъ, такъ какъ Аншютцъ и Беннертъ ²¹³⁾ недавно нашли, что плотность паровъ этиловаго эфира виноградной кислоты, представляющей завѣдомо парное соединеніе правой и лѣвой винныхъ кислотъ, приводитъ къ формулѣ $C_8H_{14}O_6$ (а не $C_{16}H_{28}O_{12}$), а отсюда слѣдуетъ, что плотность паровъ не всегда даетъ надежный критерій при сужденіи о величинѣ частицъ. Виноградная кислота и ея эфиры представляетъ на столько непрочное соединеніе двухъ винныхъ кислотъ, что уже при низкихъ температурахъ въ растворахъ распадается до мономера и это видно изъ молекулярной депрессіи температуры замерзанія ²¹⁴⁾, а также изъ электропроводности водныхъ растворовъ ея. (Ostwald).

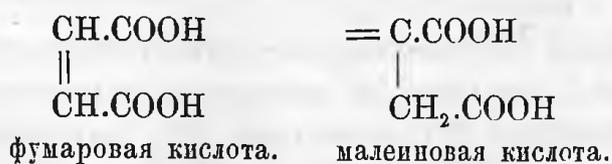
Еще прежнія болѣе раннія изслѣдованія склонялись все больше и больше въ пользу тождества молекулярныхъ вѣсовъ фумаровой и малеиновой кислотъ.

Когда вопросъ такимъ образомъ вступилъ въ эту фазу своего развитія, Рихтеръ ²¹⁵⁾ предложилъ обозначать обѣ кислоты слѣдующими формулами:



Формулы Рихтера однако скоро вышли изъ употребленія, такъ какъ они далеко не выражали химическаго характера этихъ кислотъ.

Гораздо болѣе, казалось, отвѣчаютъ дѣйствительности формулы Кекуле ²¹⁶⁾, сдѣлавшаго предположеніе, что въ малеиновой кислотѣ только двѣ единицы сродства одного углероднаго атома насыщены, а другія двѣ остаются свободными:



²¹³⁾ Berl. Ber, 18, 1399.

²¹⁴⁾ Аншютцъ, Ann. d. chem. 247, 121.

²¹⁵⁾ Zeitschr. f. Ch. N. F. 4, 453.

²¹⁶⁾ Ann. d. Chem. Sp. B. 2, 111.

Большая вѣроятность этихъ формулъ была многократно доказываема Фиттигомъ ²¹⁷⁾. Такого же взгляда на строеніе обѣихъ кислотъ придерживается Бейльштейнъ ²¹⁸⁾ и многіе другіе химики.

Доказательствомъ тому, что малеиновой, а не фумаровой кислотъ свойственны двѣ свободныя единицы сродства, обыкновенно приводится тотъ фактъ, что въ малеиновой кислотѣ легче выражена способность къ реакціямъ прямаго присоединенія.

Противъ такого объясненія можно однако возразить, что причина медленнаго присоединенія, на примѣръ, брома къ фумаровой кислотѣ кроется не въ строеніи ея, данномъ Кекуле, а въ трудной растворимости самой кислоты, а также продукта присоединенія къ ней брома; за то эфиръ фумаровой кислоты такъ же легко присоединяетъ бромъ, какъ и какое-либо производное малеиновой кислоты ²¹⁹⁾. О сравнительной скорости присоединенія брома къ фумаровой и малеиновой кислотамъ см. Вант'Гоффъ: «*Etudes de dynamique chimique*» 1884. 103.

Далѣе, можно указать на факты, которые прямо противорѣчатъ формуламъ Кекулé. Такъ, извѣстно, что фумаровая и малеиновая кислоты при окисленіи переходятъ соотвѣтственно въ виноградную и мезовинную, и этотъ фактъ указываетъ намъ, что въ обѣихъ кислотахъ присутствуетъ непредѣльный скелетъ изъ двухъ углеродовъ:



На ту же мысль наводитъ разложеніе кислотъ при электролизѣ (образованіе ацетилена) и кромѣ того, опредѣленіе ихъ частичной свѣтопреломляемости.

Итакъ, если признать формулы Кекулé неудовлетворительными, то остается еще одна попытка, предложенная Аншютцемъ ²²⁰⁾ и отстаиваемая имъ на почвѣ строго структурнаго ученія.

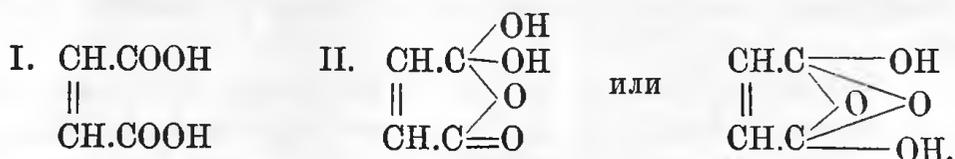
²¹⁷⁾ Ann. d. Chem. 138, 100; Berichte 10, 518; Lehrb. d. organisch. Chem. 1877. 276. Fittig.

²¹⁸⁾ Hanb. d. org. Chem. 1886, I, 616.

²¹⁹⁾ Anschütz. Berl. Ber. 12, 2282; 10, 1877.

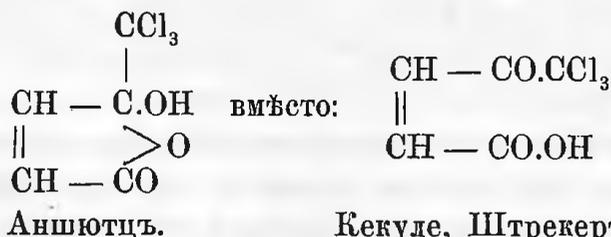
²²⁰⁾ Anschütz: Zur Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure. Ann. d. Chem. 239, 174 и 254, 168).

Слѣдующими формулами Аншютцъ выражаетъ соотношеніе въ строеніи фумаровой и малеиновой кислотъ:

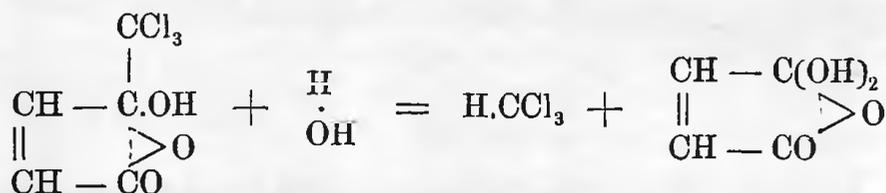


Два факта, по мнѣнію Аншютца, особенно говорятъ въ пользу лактонной формулы ²²¹⁾ малеиновой кислоты: 1) образованіе малеиновой кислоты изъ трихлорфеномалеовой (Кекуле, Штрекеръ) и 2) переходъ отъ малеинанила къ фумаровой кислотѣ.

Трихлорфеномалеовой (трихлорацетилакриловая) кислотѣ Аншютцъ приписываетъ формулу:



По Аншютцу превращеніе трихлорфеномалеовой кислоты при дѣйствіи щелочей совершается по реакціи:

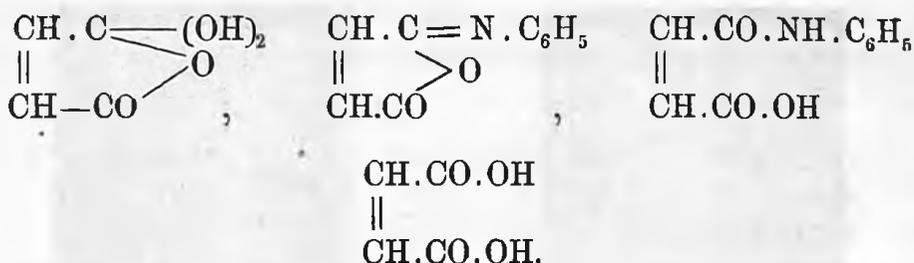


Почему формула эта лучше выражаетъ переходъ трихлорфеномалеовой кислоты въ малеиновую, чѣмъ формула Кекуле и Штрекера, остается непонятнымъ.

Что касается перехода малеиновой кислоты въ фумаровую чрезъ малеинаниль и образованія изъ обѣихъ кислотъ одного и того же ангидрида, то лактонная формула Аншютца объясняетъ эти реакціи вполне удовлетворительно:

²²¹⁾ Эта же формула еще раньше была предложена Розеромъ. Ann. d. Chem. 220, 270. Berl. Ber. 15, 2347.

²²²⁾ Ann. d. Chem. 223, 170.



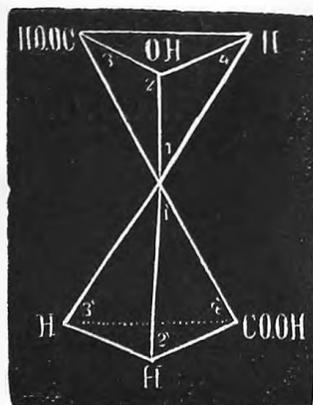
Если формулы Аншютца, не объясняющія нѣкоторыхъ основныхъ реакцій фумаровой и малеиновой кислотъ (образованіе напр. одной и той же янтарной кислоты при возстановленіи ихъ) являются въ настоящее время единственно возможными на почвѣ структуры, то уже одно это обстоятельство указываетъ на недостаточность современной теоріи и о настоятельной необходимости расширить ее введеніемъ новыхъ понятій — о пространственномъ расположеніи атомовъ въ частицахъ.

Самымъ краснорѣчивымъ доказательствомъ этой необходимости будетъ разсмотрѣніе изомеріи фумаровой и малеиновой кислотъ со всѣми ея особенностями съ точки зрѣнія теоріи Лебеля-Вант'Гоффа-Вислиценуса.

Только въ смыслѣ этой теоріи взаимныя отношенія этихъ кислотъ и ихъ дериватовъ, считавшіяся до сихъ поръ мало понятными, оказываются довольно опредѣленными и необходимыми слѣдствіями причинъ, вызывающихъ измѣненія во взаимныхъ переходахъ этихъ соединеній.

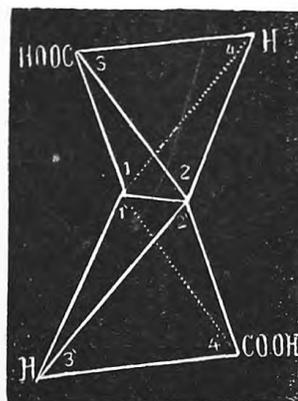
А) Такъ, уже самое образованіе фумаровой и малеиновой кислотъ изъ яблочной и неодинаковые выходы ихъ въ зависимости отъ температуры, при которой ведется нагрѣваніе яблочной кислоты, вполне объясняется стереохимической гипотезой.

Извѣстно, что яблочная кислота, нагрѣтая до 150°, даетъ почти только фумаровую кислоту; съ точки зрѣнія Вислиценуса иначе и быть не можетъ. Реакція ведется при такой температурѣ, сравнительно еще низкой, при которой молекулы яблочной кислоты сохраняютъ еще наиболѣе устойчивое расположеніе входящихъ въ нее атомовъ и группъ, а въ такомъ случаѣ отщепленіе элементовъ воды можетъ только повлечь за собою образованіе фумаровой кислоты, какъ это видно изъ слѣдующаго:



86.

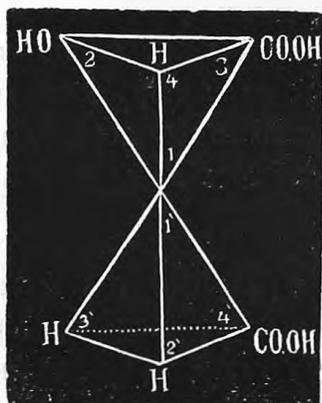
устойчивая конф. ябл. кис.



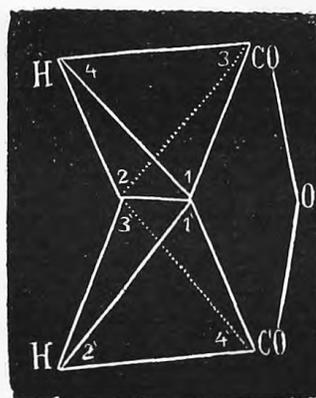
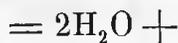
87.

фумаровая кислота.

Напротивъ того, малеиновая кислота и ея ангидридъ теоретически могутъ образоваться только изъ молекулъ съ менѣе устойчивой конфигураціей, т. е. при болѣе высокой температурѣ, что опять таки находится въ полномъ соотвѣтствіи съ фактами. На основаніи воззрѣній Вислиценуса слѣдуетъ, что съ повыше-ніемъ температуры число молекулъ яблочной кислоты съ менѣе устойчивой конфигураціей:



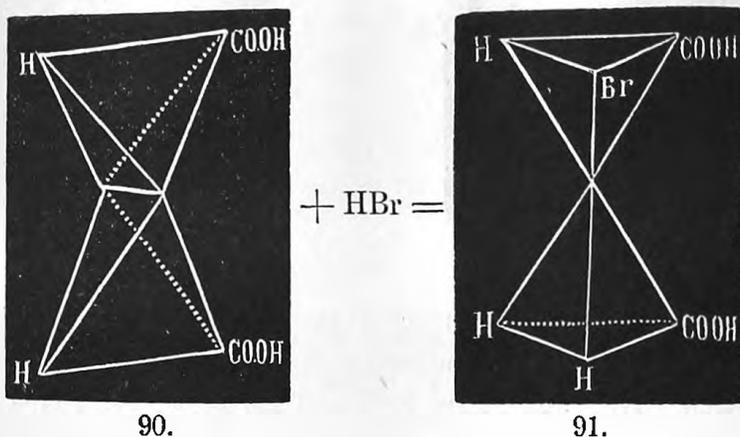
88.



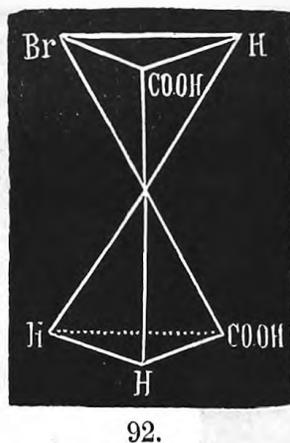
89.

будетъ возрастать, — и опытъ показываетъ, что при температурѣ 170° — 180° выходы на малеиновую кислоту значительно повышаются, и становятся еще лучше, когда температура достигаетъ 200°C ; но все-таки количество образующейся малеиновой кислоты всегда меньше половины общей массы непредѣльной кислоты, и даже при условіяхъ, наиболѣе благоприятствующихъ образованію малеиновой кислоты и ея ангидрида, всегда въ преобладающемъ количествѣ является фумаровая кислота.

В) Почти количественное превращение малеиновой кислоты в фумаровую при действии сильных кислот, особенно галогеноводородных ²²³⁾, объясняется тем, что первоначально образуется продукт присоединения — монобромаянтарная к.



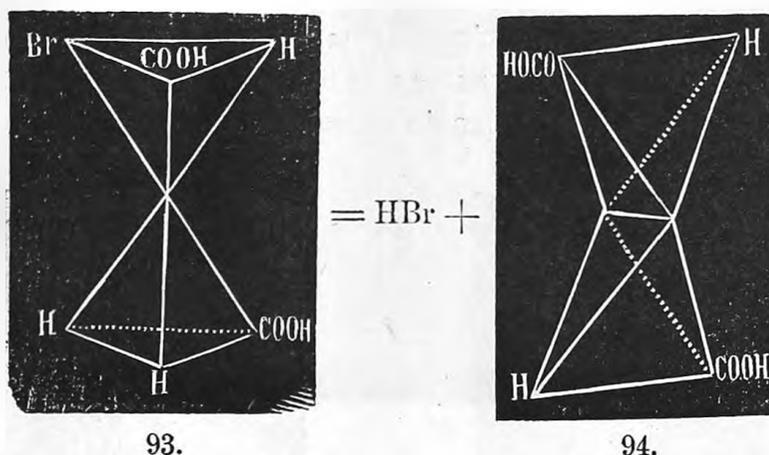
последняя же под влиянием направляющего действия групп, имеющих наибольшее сродство другъ къ другу, приходитъ во вращение и въ результатъ даетъ кислоту такой конфигураціи:



которая, теряя элементы HBr частью под влиянием избытка воды, частью вследствие трудной растворимости образующейся при этомъ фумаровой кислоты, переходитъ въ последнюю (черт. 94).

²²³⁾ Ann. d. Chem. Suppl. Bd. 1, 134.

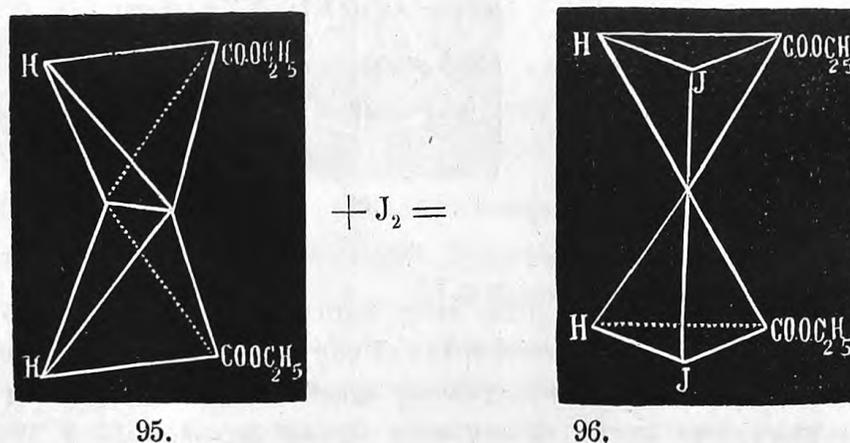
²²⁴⁾ Ann. d. Chem. 223, 186.



Напротивъ того, фумаровая кислота при тѣхъ же условіяхъ опыта не измѣняется, и теоретически это вполне понятно.

Присоединяя элементы BrH-ной кислоты, фумаровая кислота непосредственно переходитъ въ монобромоянтарную наиболее устойчивой конфигураціи; послѣдняя же, не имѣя побудительной причины вращаться вокругъ общей оси обоихъ тетраэдровъ, по отнятіи BrH, должна давать продуктъ идентичный съ исходнымъ.

С) Вполнѣ аналогичное объясненіе должно быть дано и реакціи превращенія эировъ малеиновой кислоты въ соответствующіе эиры фумаровой въ присутствіи слѣдовъ іода²²⁵). И здѣсь, какъ и въ предъидущемъ случаѣ, слѣдуетъ допустить образованіе промежуточнаго тѣла, представляющаго продуктъ присоединенія іода къ малеиновому эиру:

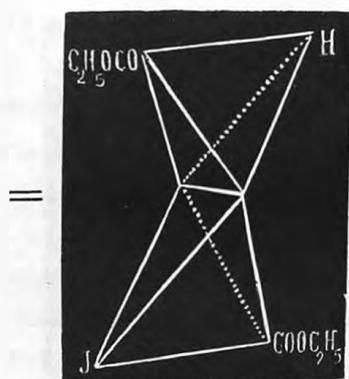


²²⁵) Anschütz Berl, Ber. 12 2280.

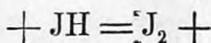
послѣ вращенія:



97.



98.



99.

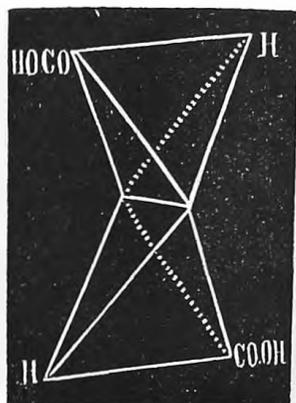
Послѣ происшедшаго распада на JH и іодофумаровый эфиръ, послѣдній возстановляется насчетъ выдѣлившейся іодисто-водородной кислоты въ эфиръ фумаровой кислоты.

Эта реакція іода, дѣйствующаго однимъ своимъ присутствіемъ, весьма интересна, напоминая такъ называемыя контактные реакціи.

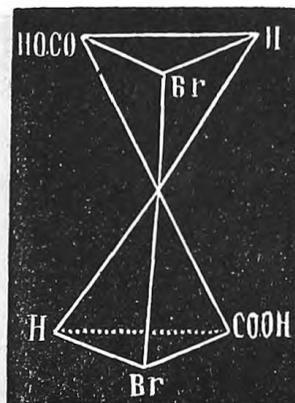
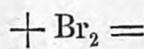
Д) Двубромоянтарная кислота, получающаяся присоединеніемъ брома къ фумаровой кислотѣ, при кипяченіи съ водою даетъ монобромомалеиновую ²²⁶).

Реакція эта объясняется тѣмъ, что вслѣдъ за процессомъ присоединенія брома наступаетъ вращеніе углеродистыхъ системъ и затѣмъ уже идетъ отщепленіе бромисто-водородной кислоты:

²²⁶) Petri. Ann. d. Chem. 195, 62.

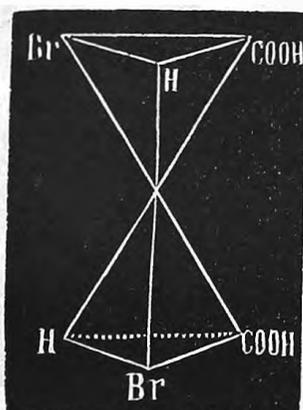


100.
фумаровая кислота.

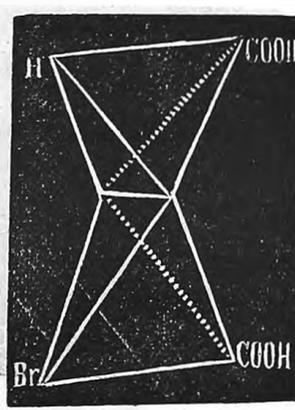


101.
дибромоянтарная кислота.

послѣ
вращенія:

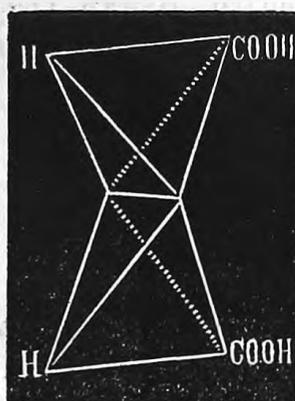


102.
дибромоянтарная кислота.

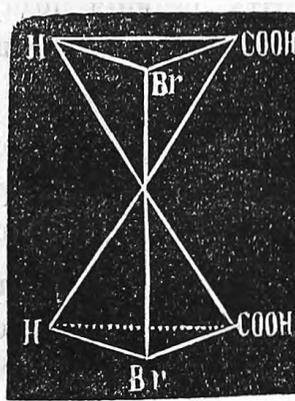
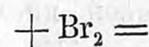


103.
бромомалеиновая кислота.

Е) На томъ же основаніи продуктъ присоединенія брома къ малеиновой кислотѣ — изодибромоянтарная кислота — распаясь даетъ бромфумаровую кислоту²²⁷⁾:



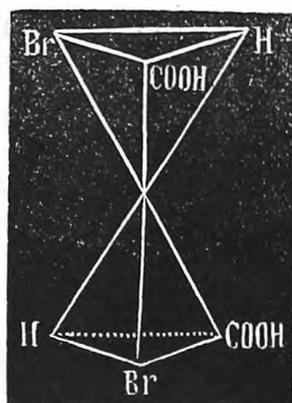
104.
малеиновая кислота.



105.
изодибромоянтарная кислота.

²²⁷⁾ Petri. Ann. d. Chem. 195, 67.

послѣ вращенія:



106.

изодибромоянтарная кислота.

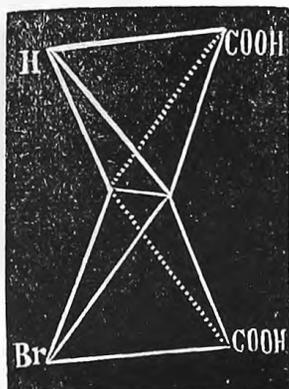


107.

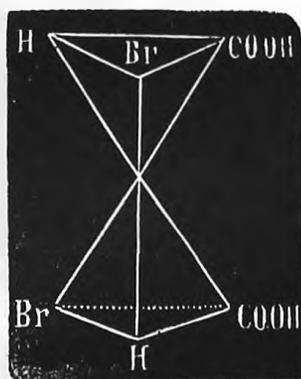
бромофумаровая кислота.

= HBr +

F) Обратнo — при дѣйстви дымящейся бромистоводородной кислоты на бромомалеиновую, образуется кислота дибромоянтарная ²²⁸):



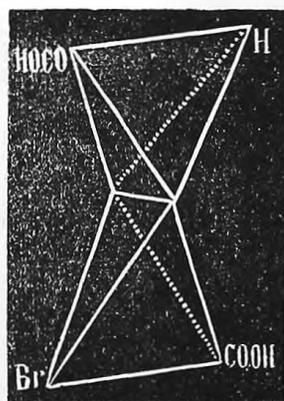
108.



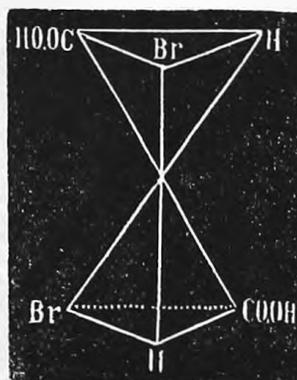
109.

+ HBr =

а изъ бромофумаровой — изодибромоянтарная ²²⁹):



110.



111.

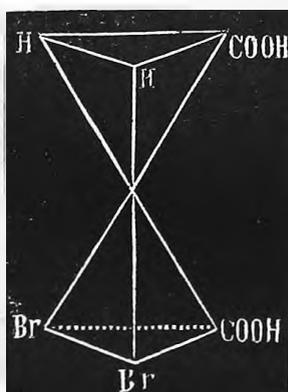
+ HBr =

²²⁸) Petri. Ann. d. Chem. 195, 97.

²²⁹) Ibid. p. 67.

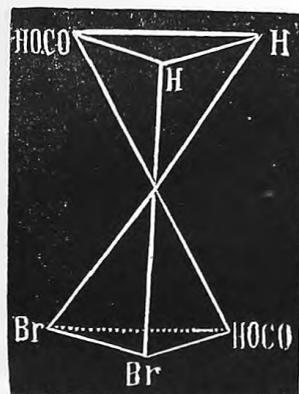
Реакціей бромистаго водорода на бромомалеиновую к. кромѣ дибромоянтарной кислоты образуется небольшое количество бромфумаровой, а изъ этой послѣдней — нѣкоторое количество дибромоянтарной. Для объясненія этихъ фактовъ приходится допустить, что одновременно съ образованіемъ симметричныхъ продуктовъ, происходитъ и *несимметричное* присоединеніе HBr , т. е. оба атома брома оказываются присоединенными къ одному и тому же атому углерода; при этомъ какъ изъ бромомалеиновой, такъ и изъ бромфумаровой кислоты должна образоваться *несимметричная* дибромоянтарная; по Вислиценусу, эта кислота крайне непостоянна, и ни одна изъ возможныхъ для нея конфигурацій не будетъ устойчива.

Бромомалеиновая кислота образуетъ дибромокислоту такой конфигураціи: (черт. 110).



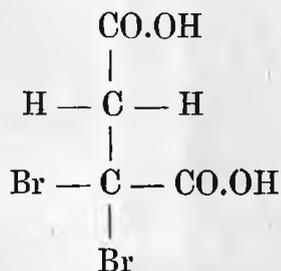
110.

а бромфумаровая:



111.

Объ эти конфигураціи при вращеніи могутъ переходить не только одна въ другую, но и въ конфигурацію:

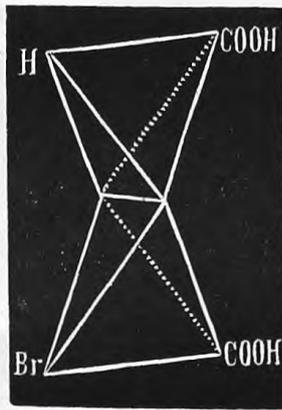


Не слѣдуетъ забывать, что *симметрично* замѣщенные дубромоянтарныя кислоты *однимъ* вращеніемъ перейти одна въ другую не могутъ.

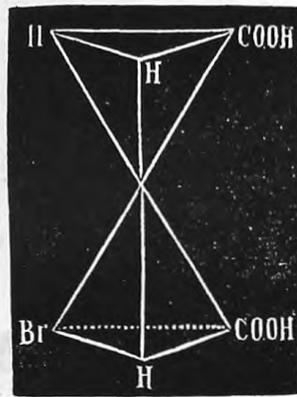
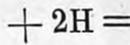
При потерѣ элементовъ BrH — кислоты, изъ вещества первой конфигураціи (черт. 110) можетъ образоваться только бромомалеиновая кислота, а изъ вещества съ конфигураціями второй (черт. 111) и третьей (формула) только бромофумаровая кислота.

Объ бромокислоты поэтому и образуются одновременно, при вторичномъ же присоединеніи къ нимъ элементовъ BrH могутъ получиться и симметричныя дибромоянтарныя кислоты.

Г) Тотъ замѣчательный фактъ, что бромомалеиновая кислота, обработанная недостаточнымъ количествомъ амальгамы натрія, даетъ сначала фумаровую²³⁰⁾, а затѣмъ уже эта послѣдняя превращается въ янтарную, долженъ быть объясненъ такимъ образомъ, что первоначально происходитъ присоединеніе водорода, а не замѣщеніе брома; въ образовавшейся такимъ образомъ бромоянтарной кислотѣ наступаетъ вращеніе углеродныхъ системъ, предшествующее отщепленію BrH:

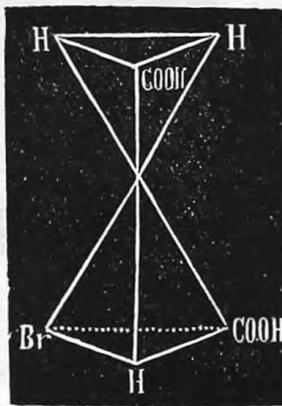


112.



113.

послѣ вращенія:



114.

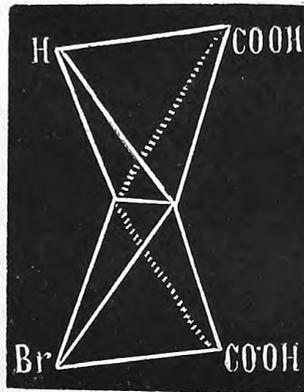


115.

²³⁰⁾ Petri.

Н) Бромомалеиновая и бромфумаровая кислоты, присоединя Br_2 , дают одну и ту же трибромоянтарную кислоту ²³¹).

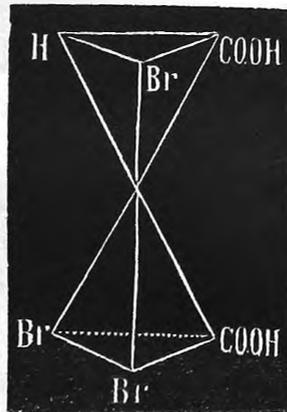
Такъ какъ трибромоянтарная кислота содержитъ *одну* асимметрической атомъ угля, то она должна существовать въ двухъ геометрически изомерныхъ, оптически противоположныхъ формахъ, которыя въ равномъ количествѣ образуются изъ каждой непредѣльной бромокислоты. Такимъ образомъ изъ бромомалеиновой кислоты получаютъ одновременно конфигураціи I и II:



+ $\text{Br}_2 =$

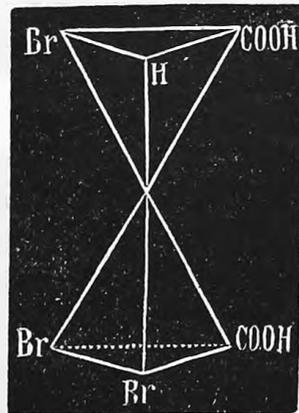
116.

I



117.

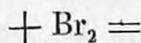
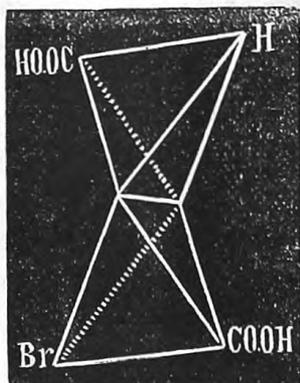
II



118.

а изъ бромфумаровой — III и IV:

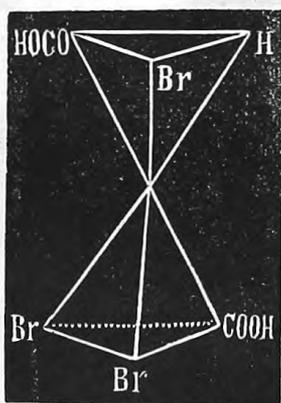
²³¹) Petri loco cit.



119.

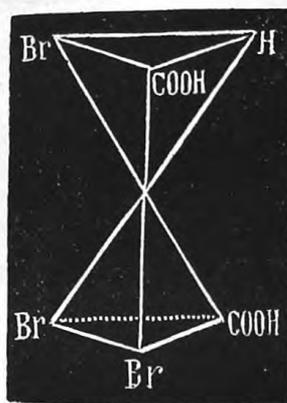
III

IV



120.

и



121.

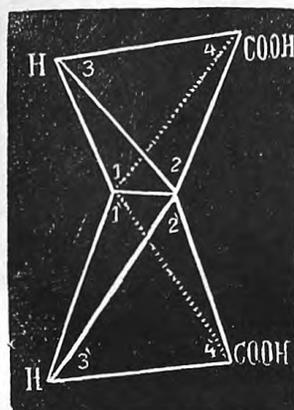
Конфигураціи I и IV, II и III тождественны, такъ какъ онѣ представляютъ различныя фазы вращенія одной и той же углеродистой системы.

I) При окисленіи марганцовокислымъ калиемъ, малеиновая кислота переходитъ въ мезовинную ²³²⁾, а фумаровая — въ виноградную ²³³⁾. Фактъ этотъ, необъяснимый теоріей строения, прямо вытекаетъ изъ теоріи геометрической изомеріи. Дѣло въ томъ, что въ обоихъ случаяхъ углеродные атомы, присоединяя по гидроксильному остатку, становятся асимметрическими; и если обратить вниманіе на группы COOH, OH, H, то легко замѣтить, что въ кислотѣ, образующейся изъ малеиновой, порядокъ ихъ

²³²⁾ Berl. Ber. XIV, 713.

²³³⁾ Berl. Ber. XIII, 2150.

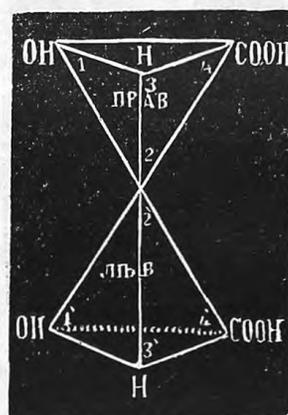
расположенія при обѣихъ углеродныхъ атомахъ прямо противоположны:



122.



123.

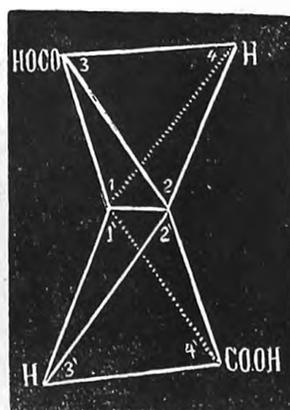


124.

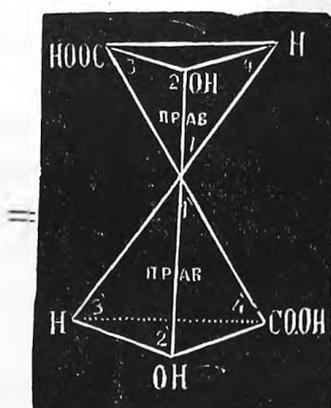
это значить, что въ верхнемъ тетраэдрѣ первой конфигураціи группы COOH , OH , H расположены по направленію хода часовой стрѣлки, а въ нижнемъ онѣ расположены въ направленіи обратномъ. Въ конфигураціи второй (черт. 124) мы наблюдаемъ прямо противоположный случай.

Такимъ образомъ, въ мезовиновой кислотѣ связаны двѣ оптически противоположныя асимметрическія системы, другъ друга нейтрализующія, а это и обусловливаетъ оптическую недѣятельность мезовиновой кислоты.

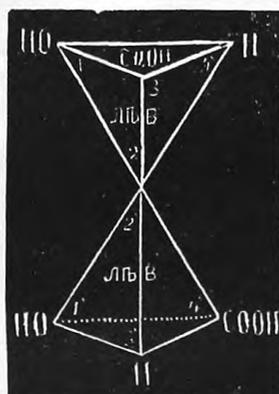
Совершенно иную картину представляетъ фумаровая кислота по присоединеніи двухъ гидроксильныхъ остатковъ:



125.



126.



127.

При размыканіи связи $2-2'$, образуется конфигурація (черт. 126), въ которой радикалы CO.OH , OH , H верхняго и нижняго тетраэдровъ направлены въ одну сторону — *вправо* — и образуютъ такимъ образомъ молекулу правовращающую; то же самое можно сказать и о второй конфигураціи (черт. 127), образующейся при размыканіи связи $1-1'$, съ тою только разницею, что она вращаетъ *влѣво*. Такимъ образомъ, результатомъ одновременнаго образованія двухъ молекулъ — правой и лѣвой — является виноградная кислота.

Существовали однако факты, которые, казалось, противорѣчатъ основнымъ геометрическимъ представленіямъ.

Факты эти были слѣдующаго рода: во первыхъ, образованіе небольшихъ количествъ фумаровой кислоты при продолжительномъ соприкосновеніи малеиновой кислоты съ бромомъ, и во

вторыхъ, образованіе дибромоянтарной к. *присоединеніемъ* брома къ ацетилендикарбоновой к., въ то время какъ по теоріи при этой реакціи должна непременно образоваться *дибромомалеиновая* (изодибромоянтарная) — Недавніе опыты Вислиценуса²³⁴) однако показали, что упомянутыя реакціи протекаютъ не такъ просто, какъ оно предполагалось: при стояніи брома съ малеиновой кислотою прежде всего образуется продуктъ прямого присоединенія — *изодибромоянтарная* кислота, которая въ присутствіи воды частью разлагается на *бромофумаровую* кислоту и свободную бромистоводородную; это разложеніе ускоряется присутствіемъ еще не вошедшей въ реакцію малеиновой кислоты, которая жадно присоединяетъ освобождающійся бромистый водородъ, образуя кислоту монобромоянтарную. Последняя, принявъ послѣ надлежащаго вращенія, наиболѣе устойчивую конфигурацію, теряетъ элементы ВгН-ной кислоты и переходитъ въ кислоту *фумаровую*. — Итакъ, главную роль въ процессѣ превращенія малеиновой кислоты въ фумаровую играетъ ВгН, являющійся продуктомъ разложенія изодибромоянтарной кислоты; другими словами, реакція эта сводится къ случаю уже описанному раньше подъ литерой В.

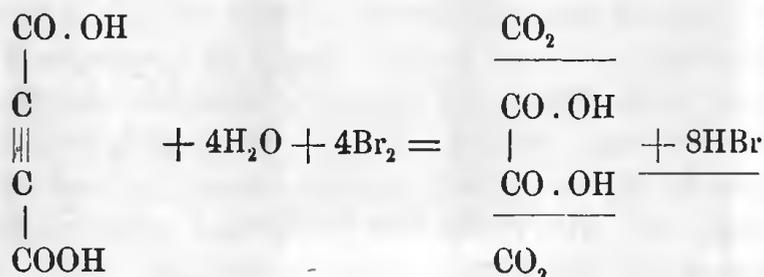
Что касается реакціи образованія дибромофумаровой (дибромоянтарной) кислоты изъ ацетилендикарбоновой, то она протекаетъ еще сложнѣе. — Для иллюстраціи сложности, достаточно привести перечень продуктовъ этой реакціи, если послѣдняя ведется въ присутствіи небольшого количества воды:

дибромофумаровая кисл.	}	въ очень большомъ количествѣ
монобромофумаровая кисл.		
бромистоводородная кисл.		
угольная кислота	}	въ довольно значительн. количествѣ
щавелевая кислота		
монобромомалеиновая кис.	}	очень мало
дибромомалеиновая кис.		

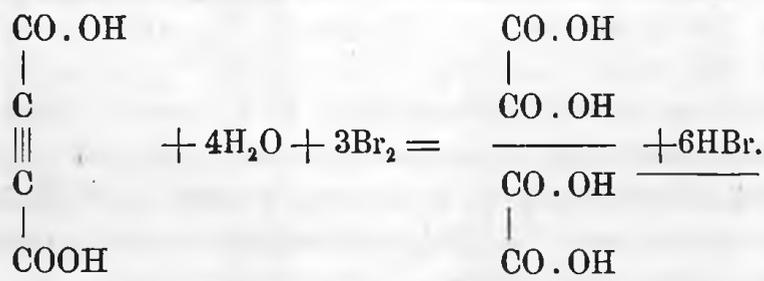
и въ такомъ же маломъ количествѣ, вѣроятно, и трибромоянтарная кислота. И въ этой реакціи, какъ и въ предъидущей, главная роль, по мнѣнію Вислиценуса, принадлежитъ бромистоводородной

²³⁴) Ann. d. Chem. 246, 53.

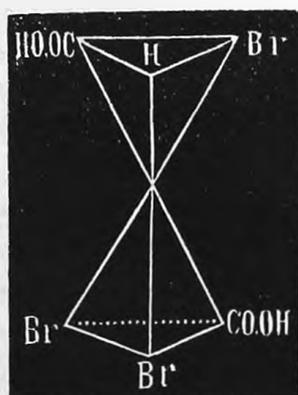
кислотъ, выдѣляющейся при окисленіи ацетилендикарбоновой кислоты бромомъ въ присутствіи воды; процессъ окисленія въ угольную и щавелевую кислоту выражается, вѣроятно, слѣдующимъ равенствомъ:



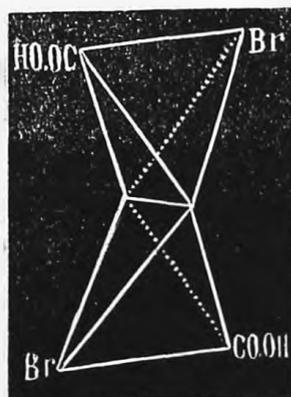
или же



Бромистоводородная кислота, присоединяясь къ ацетилендикарбоновой, даетъ бромомалеиновую, которая, на основаніи изложенныхъ выше соображеній, (стр. 150) переходитъ частью въ бромофумаровую кислоту; обѣ бромокислоты, присоединя далѣе Br_2 , даютъ трибромантарную, которая, по отпаденіи элементовъ HBr , должна перейти въ дибромофумаровую, и это произойдетъ потому, что конфигурація, дающая дибромофумаровую кислоту, болѣе устойчива:

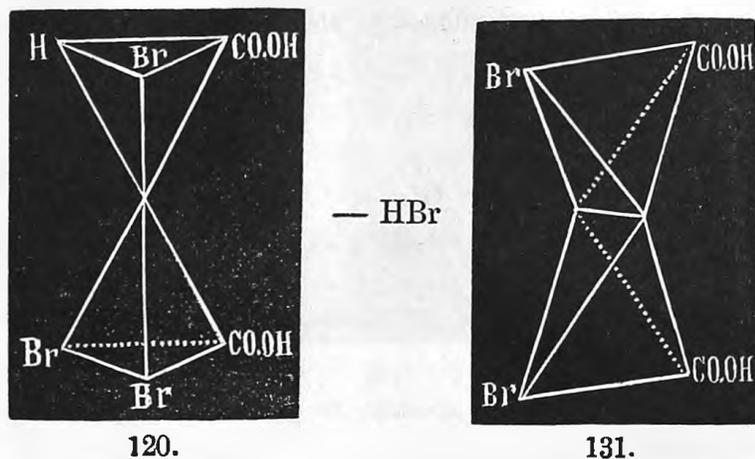


128.



129.

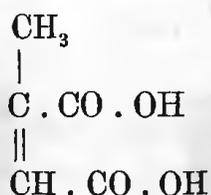
чѣмъ та, изъ которой можетъ образоваться дибромомалеиновая:



Едва ли можно сомнѣваться въ томъ, что и бромъ присоединяется къ ацетилендикарбоновой кислотѣ; въ этомъ случаѣ образуется дибромомалеиновая кислота, которая съ HBr дастъ трибромоянтарную; послѣдняя же, выдѣляя бромистый водородъ, превратится опять таки только въ дибромомалеиновую.

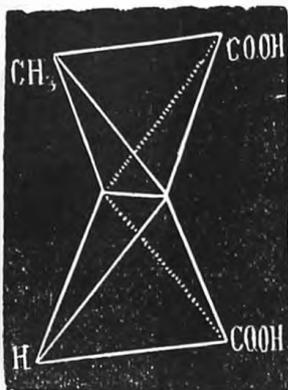
Пируммонныя кислоты и ихъ производныя.

Съ стереохимической точки зрѣнія цитраконовая и мезаконовая кислоты выражаются одною и тою же структурной формулой ²³⁵⁾



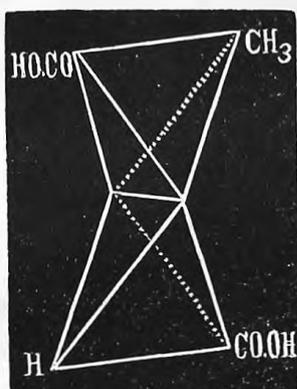
и представляютъ геометрически изомерныя соединенія, конфигураціи которыхъ будутъ: одна,

²³⁵⁾ За идентичность строения обѣихъ кислотъ высказался и Михаэль (Berl. Ber. 19, 1381).



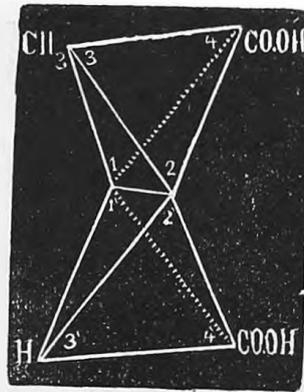
132.

отвѣчающая цитраконовой кислотѣ, легко дающая ангидридъ и вообще по свойствамъ своимъ напоминающая малеиновую кислоту и другая,



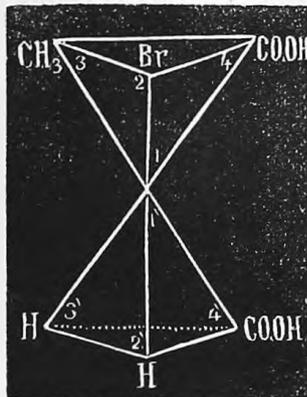
133.

отвѣчающая мезаконовой кислотѣ, вполне по своимъ свойствамъ сходной съ кислотой фумаровой. При помощи этихъ двухъ формулъ Вислиценусъ легко и просто объясняетъ нѣкоторыя реакціи этихъ кислотъ, какъ напр., относительную легкость, съ которою цитраконовая кислота даетъ ангидридъ, образованіе мезаконовой кислоты при дѣйствіи минеральныхъ кислотъ на цитраконовую и т. д. Въ виду того, что механизмъ этихъ превращеній тотъ же, какъ и при малеиновой кислотѣ, ограничимся только указаніемъ конфигурацій:

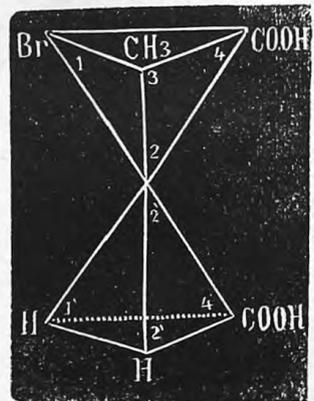


134.

цитраконовая кислота.



II

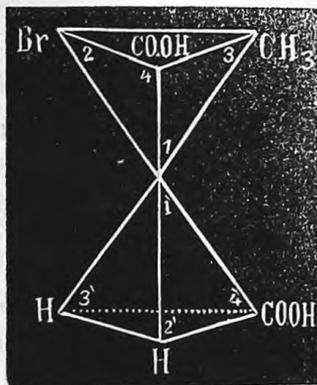


цитрабромопировинная кисл.

135.

136.

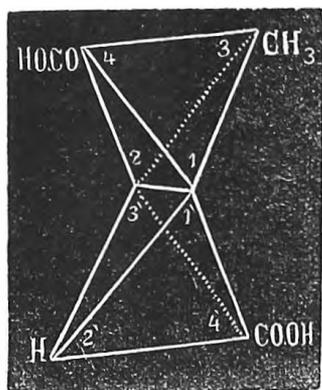
послѣ вращенія:



137.

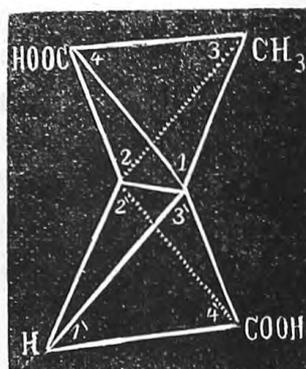
138.

по отщеп-
леніи BrH :



139.

и



140.

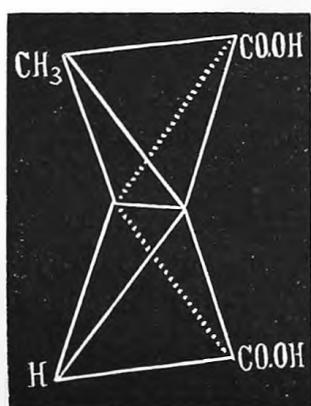
мезаконовая кислота.

Если же эту реакцію вести съ бромистоводородной кислотой насыщенной при 0° , то только что указанный процесс остановится на монобромопировинной кислотѣ, такъ какъ въ этомъ случаѣ не будетъ имѣть мѣста условіе, благоприятствующее отщепленію BrH . Образующаяся при этой реакціи монобромопировинная кислота по теоріи должна состоять изъ двухъ изомеров — равныхъ по количеству и противоположныхъ по знаку оптической дѣятельности. Такъ что и здѣсь мы имѣемъ дѣло со смѣсью двухъ изомеров — съ веществомъ оптически индифферентнымъ.

Присоединяя бромъ къ цитраконовой и мезаконовой кислотамъ, слѣдуетъ ожидать, по аналогіи съ кислотами малеиновой и фумаровой, образованія двухъ различныхъ дибромопировинныхъ кислотъ; изъ нихъ *цитра*дибромопировинная должна соответствовать *изо*дибромоянтарной кислотѣ, а *мезо*дибромопировинная — дибромоянтарной.

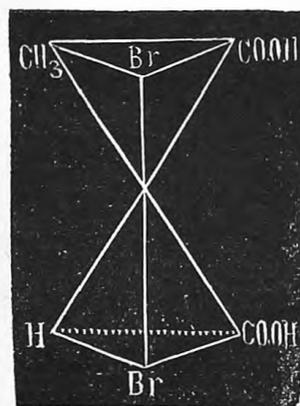
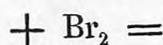
Эта аналогія и подтвердилась при экспериментальной провѣркѣ. — Такъ, между прочимъ, извѣстно, что дибромоянтарная кислота при кипяченіи съ водой, переходитъ въ бромомалеиновую; точно также и мезодибромопировинная при тѣхъ же условіяхъ переходитъ въ бромоцитраконовую, а при одномъ только нагреваніи безъ воды она даетъ ангидридъ бромоцитраконовой кислоты. Совершенно иначе относится къ кипяченію съ водою *цитра*дибромопировинная кислота, которая при этомъ разлагается на пропионовый альдегидъ, CO_2 , BrH и бромометакрилеву кислоту, а при нагреваніи безъ воды даетъ также ангидридъ бромоцitra-

коновой кислоты; образованию этого ангидрида предшествует ангидрид *цитрадибромопировинной* кислоты, который теряет элементы BrH -ной кислоты лишь только послѣ сообщенія конфигураціи наиболее устойчиваго положенія. — Что касается перехода *цитрадибромопировинной* кислоты въ бромометакрилеву, то онъ можетъ быть вполне объясненъ при посредствѣ геометрическихъ соображеній. Такого рода переходъ представляетъ далеко не рѣдкое явленіе, и разъясненіе его имѣетъ теоретическій интересъ:



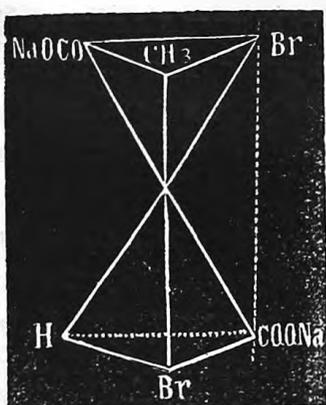
141.

цитраконовая к.



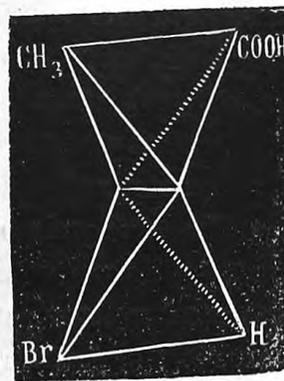
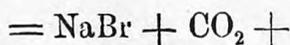
142.

цитрадибромопировинная к.



143.

Na-соль цитрадибромопировинной к.

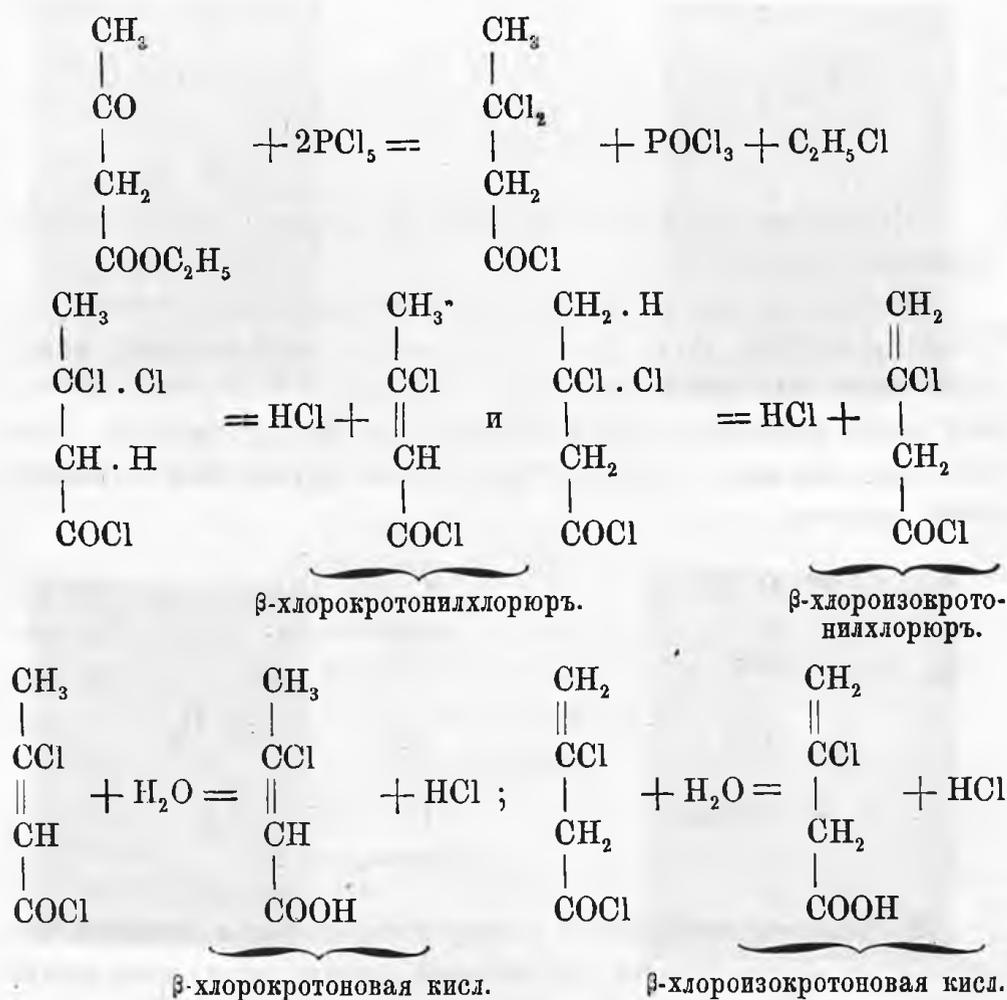


144.

бромометакрилевая к.

Кротоновыя кислоты и ихъ производныя ²³⁶⁾.

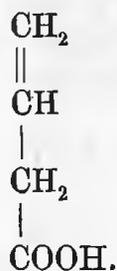
Дѣйствуя пятихлористымъ фосфоромъ на ацетоуксусный эфиръ, Гейтеръ ²³⁷⁾ получилъ двѣ изомерныя кислоты эмпирической формулы $C_4H_5ClO_2$. Объяснить ихъ происхождение можно было, допустивши, что первоначально образующійся хлористый β -дихлоробутирилъ распадается съ выдѣленіемъ хлористаго водорода на смѣсь двухъ изомерныхъ хлористыхъ хлорокротониловъ, которые по разложеніи водой и даютъ изомерныя хлорокротоновыя кислоты. Образование этихъ кислотъ можетъ быть выражено слѣдующей сложной реакціей:



²³⁶⁾ Ann. d. Chem. 248, 281; die räumliche Anordnung der Atome im Molekul der Isocrotonsäure. Inaugural dissertation. v. Herrmann Langbein. Leipz. 1888.

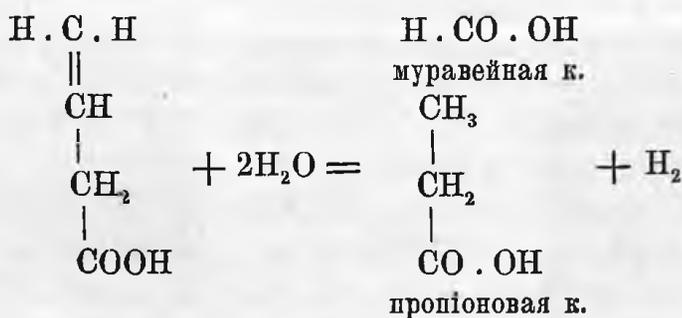
²³⁷⁾ Zeitschr f. Chem 1871; 240.

При восстановленіи β -хлорокртоновой кислоты водородомъ *in statu nascendi* получается, какъ извѣстно, нормальная кртоновая кислота, которую Гейтеръ²³⁸⁾ предложилъ назвать тетракрилевой — *Tetracrylsäure*, а выдѣленную изъ β -хлороизокртоновой кислоты амальгаммой натрія — *изокртоновую* — Гейтеръ назвалъ квартениловой — *Quartenylsäure*, и на основаніи выше формулированной реакціи ей приписано было строеніе:



Но такому строенію *изокртоновой* кислоты противорѣчатъ нѣкоторыя данныя:

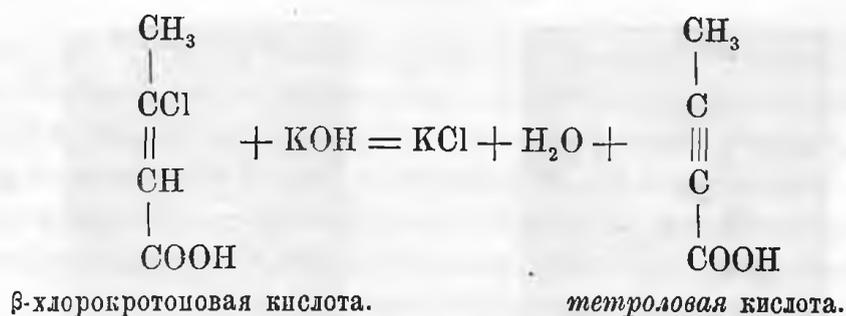
1) сплавленная съ ѣдкимъ кали *изокртоновая* кислота подобно кртоновой даетъ двѣ молекулы уксусной кислоты, между тѣмъ, какъ на основаніи общаго правила о распаденіи при этой реакціи непредѣльныхъ кислотъ по мѣсту двойной связи, слѣдовало ожидать другихъ продуктовъ: муравейной и пропионовой кислотъ.



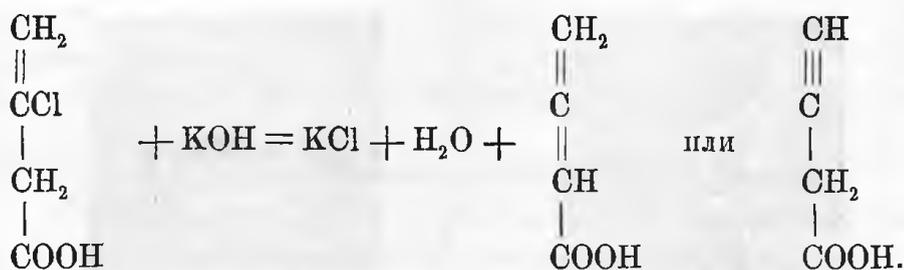
2) β -хлорокртоновая, и β -хлороизокртоновая кислоты, нагрѣтыя съ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали, даютъ одну и ту же *тетроловую* кислоту²³⁹⁾.

²³⁸⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 240.

²³⁹⁾ Friedrich. Ann. d. Chem. 219, 330.



а между тѣмъ изъ β -хлороизокротоновой кислоты, судя по приписываемой ей формулѣ, слѣдовало ожидать кислоты другаго строения:

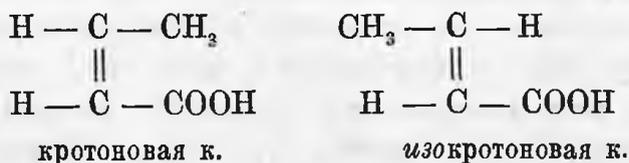


Приведенные факты такимъ образомъ опровергаютъ формулу Гейтера для *изокротоновой* и скорѣе указываютъ на тождество строения *кротоновой* и *изокротоновой* кислотъ.

Чтобы съ большимъ правомъ сдѣлать такой выводъ, необходимо было еще установить формулу тетроловой кислоты т. е. доказать присутствіе въ ней метильной группы.

Тетроловая кислота получается дѣйствіемъ угольнаго ангидрида на аллиленнатрій ($\text{CH}_2 = \text{C} \equiv \text{C} - \text{Na}$), въ строеніи котораго не можетъ быть сомнѣнія.

Итакъ, тетроловая кислота содержитъ метильную группу, а въ такомъ случаѣ эта группа должна находиться и въ β -хлорокотоновой и въ β -хлороизокротоновой кислотахъ, а слѣдовательно, и въ самой *кротоновой* и *изокротоновой* кислотахъ, т. е. обѣ кислоты одинаковымъ образомъ построены и представляютъ два *геометрически* изомерныхъ соединенія:

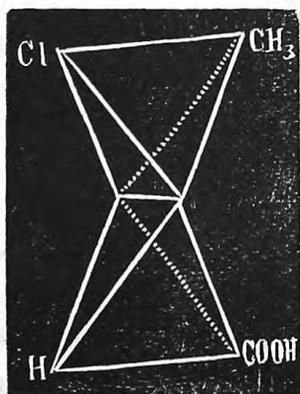




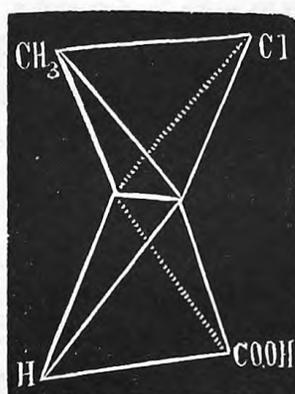
145
кротоновая кисл.



146
изокротоновая кисл.



147
β-хлорокротоновая кисл.
т. пл. 94°,5

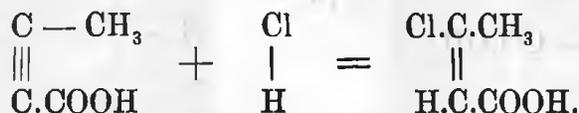


148
β-хлороизокротоновая кисл.
т. пл. 59°,5

Вопросъ о той или другой конфигураціи для этихъ кислотъ рѣшается съ большою вѣроятностью на основаніи слѣдующаго: мы уже знаемъ, что обѣ β-хлорокротоновыя кислоты при обработкѣ ѣдкой щелочью даютъ тетроловую кислоту; замѣчено при этомъ, что съ β-хлорокротоновой кислотой реакція протекаетъ несравненно легче, глаже и при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ съ β-хлороизокротоновой, которая къ тому же еще даетъ меньшіе выходы. Отсюда и выводъ: конфигурація β-хлорокротоновой кислоты, какъ болѣе благоприятствующая образованію тетроловой кислоты, должна соответствовать черт. 147, а тогда чертежъ 148 выразитъ конфигурацію β-хлороизокротоновой, черт. 146—изокротоновой и черт. 145 — кротоновой.

Къ тѣмъ же конфигураціямъ приводитъ реакція прямого присоединенія хлористаго водорода къ тетроловой кислотѣ: об-

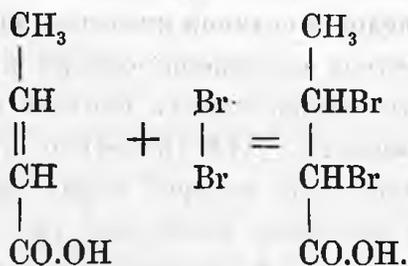
разующееся при этомъ вещество плавится при 94,5°C и слѣд.,
есть β -хлорокродоновая кислота, а не хлороизокродоновая:



Этими немногими фактами нельзя было ограничиться для окончательнаго рѣшенія вопроса о стереохимическомъ строеніи кродоновыхъ кислотъ; поэтому годъ спустя послѣ опубликованія своего мемуара, Вислиценусъ и его ученикъ Лангбейнъ поставили себѣ цѣлью еще и другимъ путемъ изслѣдовать вопросъ о расположеніи атомовъ въ молекулѣ изокродоновой кислоты. Для этого они воспользовались изученіемъ продуктовъ присоединенія галоида къ кродоновымъ кислотамъ.

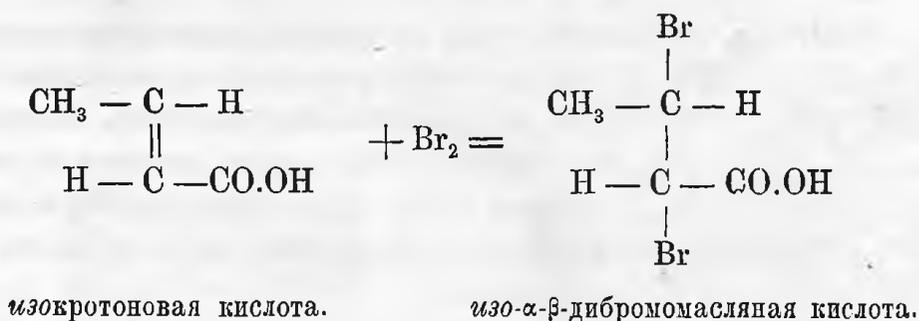
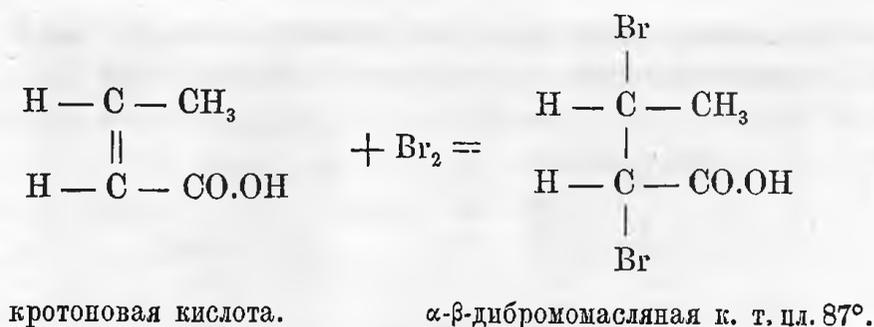
Изо- α - β -дибромомасляная кислота ²⁴⁰⁾.

Изокродоновая кислота очень легко присоединяетъ молекулу галоида, переходя при этомъ въ производное масляной кислоты:



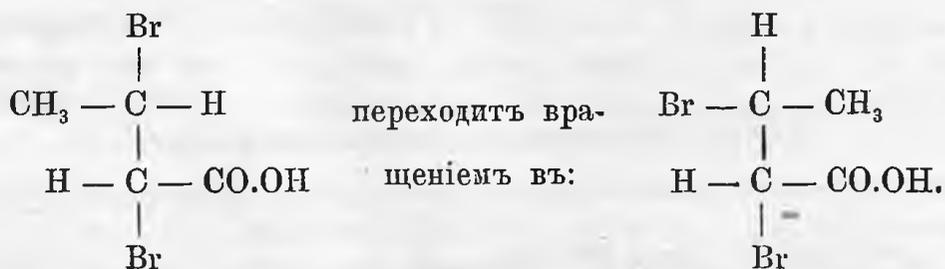
Полученная такимъ образомъ жидкая дибромомасляная кислота имѣетъ строеніе *идентичное* съ дибромомасляной, происшедшей изъ кродоновой кислоты, но отличается отъ нея инымъ пространственнымъ расположеніемъ атомовъ:

²⁴⁰⁾ Annal. d. Chem. 248, 281.

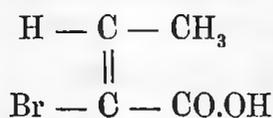


Разложение изо- α - β -дибромомасляной кислоты.

Жидкая изо- α - β -дибромомасляная кислота, растворенная в водѣ, обрабатывается ждкимъ натромъ до насыщениа и оставляется продолжительное время при обыкновенной температурѣ, послѣ чего, при подкисленіи соляной кислотой, выдѣляется кристаллическая кислота. Будучи высушена, она не показала постоянной точки плавленія и это даетъ поводъ считать ее за смѣсь двухъ бромокротоновыхъ кислотъ. Дѣйствительно, прежде всего выдѣлилась кислота, калиева соль которой нерастворима въ абсолютномъ алкогольѣ; она оказалась извѣстной уже α -бромокротоновой кислотой; образование ея изъ α - β -изодибромомасляной кислоты объясняется слѣдующими геометрическими формулами:



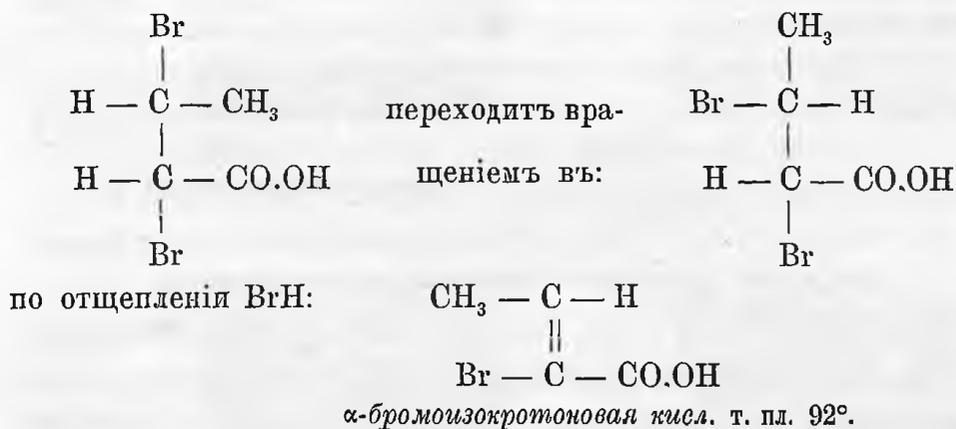
При этомъ послѣднемъ расположеніи атомовъ легко отпадаютъ элементы бромистоводородной кислоты, при чемъ бромъ всегда уходитъ изъ положенія — β : въ результатѣ получается α -бромокротоновая кислота:



α -бромокротоновая кисл. т. пл. 107°.

Наряду съ ней получается, но уже въ самомъ незначительномъ количествѣ, другая изомерная кислота, плавящаяся при 92°, и соль которой легко растворяется въ холодномъ спиртѣ.

По свойствамъ своимъ она вполне идентична съ кислотой, полученной Кольбе²⁴¹⁾ разложеніемъ твердой α - β -дибромомасляной кислоты и названной имъ β -бромокротоновой въ отличіе отъ известной уже α -кислоты; въ дѣйствительности же кислота Кольбе есть геометрическій изомеръ α -бромокротоновой съ т. пл. 107°. Происхожденіе ея можно объяснить переходомъ (вслѣдствіе молекулярнаго перемѣщенія) при повышеніи температуры нѣкоторой части *изо*- α - β -дибромомасляной кислоты (соотвѣтствующей виноградной) въ α - β -дибромомасляную (соотвѣтствующую мезовинной); образованіе же изъ α - β -дибромомасляной α -бромоизокротоновой кислоты вытекаетъ изъ слѣдующихъ конфигурацій:

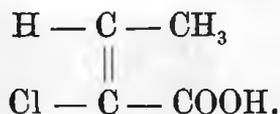


α -хлорзамѣщенные кротоновыя кислоты

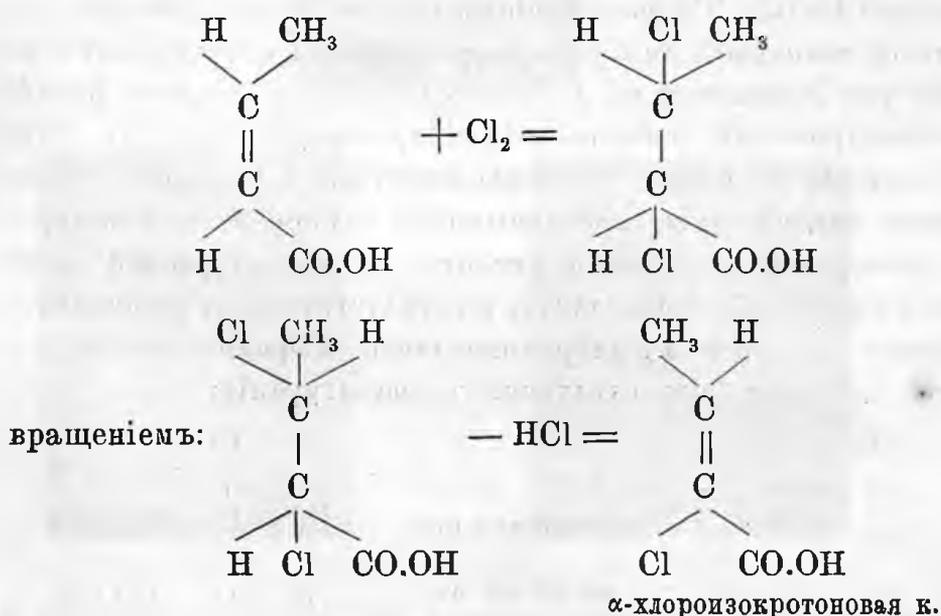
должны по теоріи существовать также въ двухъ стереоизомерахъ;

²⁴¹⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] 25, 394.

однако до сихъ поръ извѣстна была только одна α -хлорокротоновая кислота съ т. пл. $97^{\circ},5$, полученная изъ трихлоромасляной; по даннымъ Сарнова ²⁴²⁾, эта α -хлорокротоновая кисл., обработанная амальгамой натрія, даетъ твердую кротоновую кислоту, слѣдовательно, стерео-строение ея будетъ таково:



Геометрически изомерная съ нею α -хлороизокротоновая кислота недавно была получена Вислиценусомъ ²⁴³⁾. Руководимый своими соображеніями, онъ выдѣлилъ ее изъ дихлорюра кротоновой кислоты отщепленіемъ элементовъ соляной кислоты:



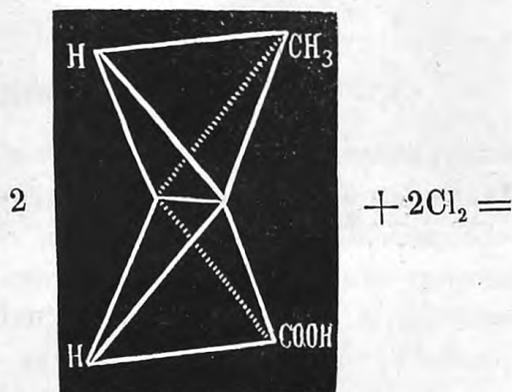
Дихлорюръ кротоновой кислоты и его дериваты.

При пропусканиі хлора въ насыщенный сѣрнистоуглеродный растворъ твердой кротоновой кислоты выдѣляется значительное количество тепла, при этомъ образуется кашицеобразная масса, состоящая изъ твердаго кристаллическаго и жидкаго маслянистаго продукта. Кристаллическое тѣло, очищенное и перекристаллизованное изъ ээира, плавится при $62,5^{\circ} - 63^{\circ}$. Эту α - β -ди-

²⁴²⁾ Ann. d. Chem. 164, 97.

²⁴³⁾ Ann. d. Chem. 248, 281 и Berl Ber, 20, 1009.

хлоромасляную кислоту Вислиценусъ называетъ дихлорюромъ кротоновой кислоты. Что касается конституціи этой кислоты, то всего вѣроятнѣе она представляетъ комбинацію двухъ тетраэдровъ, оптическая дѣятельность которыхъ, направленная въ противоположныя стороны, взаимно компенсируется:



149.



150.

+

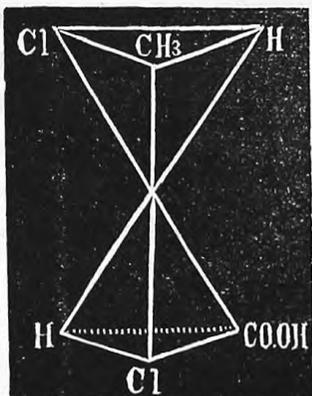


151.

Конфигураціи первого порядка, 150 и 151, какъ менѣе устойчивыя, перейдутъ вращеніемъ въ конфигураціи второго порядка

изъ черт.

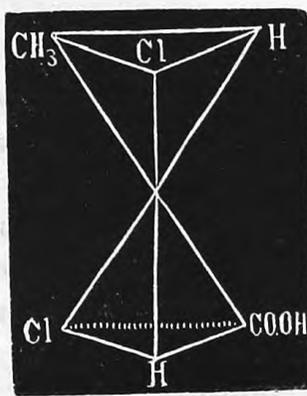
150:



152.

изъ черт.

151:

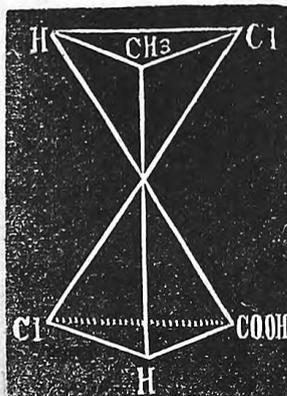


153.

или третьего порядка:



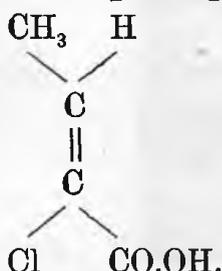
154.



155.

Конфигураціи второго порядка наиболее устойчивы для кислот, конфигураціи третьего порядка — для большинства солей, для которых, впрочем, и конфигураціи второго порядка не менее устойчивы ²⁴⁴).

Разъ изъ конфигурацій второго порядка удастся при помощи щелочей отщепить β -хлоръ съ α -водородомъ, то изъ обѣихъ произойдетъ одна и та же α -хлороизокротоновая кислота:



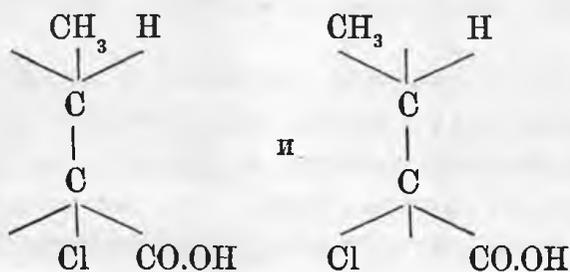
Это и было достигнуто слѣдующимъ путемъ.

Къ хорошо охлажденному дихлорюру кротоновой кислоты прибавлено было ѣдкаго натра до образования натріевой соли α - β -дихлоромасляной кислоты. Когда послѣ этого еще прибавлено было концентрированного раствора ѣдкаго натра, то замѣчено было сильное выдѣленіе тепла, сопровождающееся образованиемъ α -хлороизокротоновой кислоты, т. е. новой стереоизомерной α -хлорокротоновой к. Надо замѣтить, что α -хлороизокротоновая кислота можетъ выдѣлиться вполне только на холоду, въ противномъ случаѣ наряду съ ней выдѣляется также и α -хлорокротоновая. Опытъ разложенія щелочами α - β -дихлоромасляной кислоты былъ повторенъ

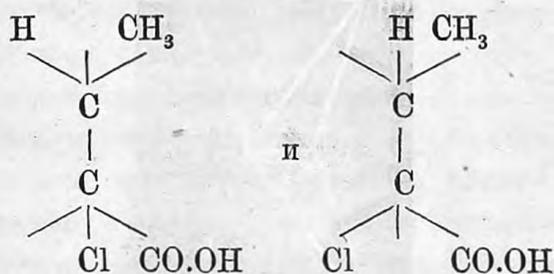
²⁴⁴) Принимая во вниманіе металлическія свойства водорода.

Вислиценусомъ нѣсколько разъ и всегда съ тѣмъ же результа-
томъ, т. е. при температурѣ не превышающей 10° образуется
только α -хлороизокротоновая кислота. При этой реакціи всегда
происходятъ α -хлорокротоновыя кислоты и никогда не было
и слѣдовъ β -кислоты, т. е. въ указанныхъ условіяхъ реакціи
выдѣляется хлоръ только изъ β -положенія и водородъ изъ α -по-
ложенія.

Въ то время какъ изложеннаго выше вполне достаточно, что-
бы понять образованіе α -хлороизокротоновой кислоты, приходится
въ значительной мѣрѣ усложнить вопросъ для объясненія обра-
зованія α -хлорокротоновой кислоты, когда реакція отщепленія
ведется при повышенной температурѣ. Въ последнемъ случаѣ
необходимо ввести, по Вислиценусу, понятіе «Platzwechsel», по
которому одинъ изъ радикаловъ мѣняетъ свое положеніе, пере-
ходя на мѣсто другаго. Это перемѣщеніе происходитъ слѣдую-
щимъ образомъ: въ *момента отщепленія* хлористаго водорода
конфигураціи втораго порядка, имѣющія такой видъ:

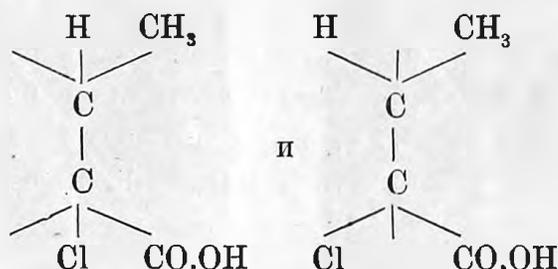


переходятъ послѣ вращенія:



а затѣмъ подъ вліяніемъ высокой температуры, а также большаго притяженія хлора къ водороду, обуславливающаго интрамоле-

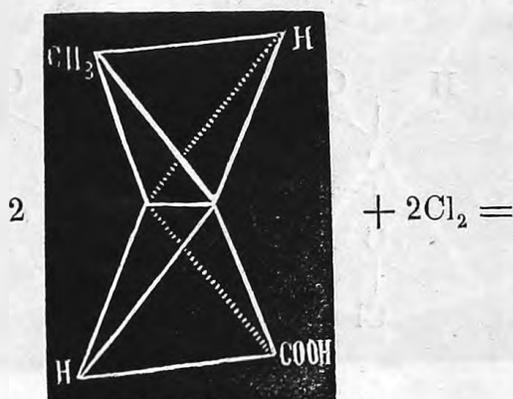
кулярное перемѣщеніе, послѣднія двѣ конфигураціи перейдутъ въ:



а эти тотчасъ же замкнутся насчетъ имѣющихся въ каждой двухъ свободныхъ единицъ сродства и дадутъ α -хлорокртоновую кислоту. Нельзя считать такое объясненіе Вислиценуса вполне удовлетворительнымъ; вопросъ и въ этомъ случаѣ, можно свести къ тѣмъ самымъ явленіямъ, по которымъ совершается не идущее до конца превращеніе мезовинной кислоты въ виноградную или малеиновой въ фумаровую.

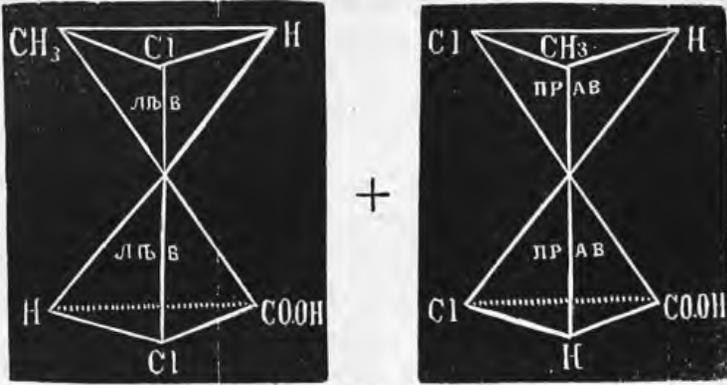
Дихлорюрз изокртоновой кислоты и ея дериваты.

По аналогіи съ твердой кртоновой кислотой и жидкій ея изомеръ соединяется съ хлоромъ, образуя на ряду съ кристаллами дихлорюра кртоновой кислоты и жидкость, не кристаллизующуюся даже послѣ далгаго стоянія подѣ эксиккаторомъ; эта жидкость и есть *изо- α - β -дихлоромасляная* кислота или *дихлорюрз изокртоновой* кислоты. Конфигураціи ея изображающія будутъ отличны отъ конфигурацій дихлорюра кртоновой кислоты.



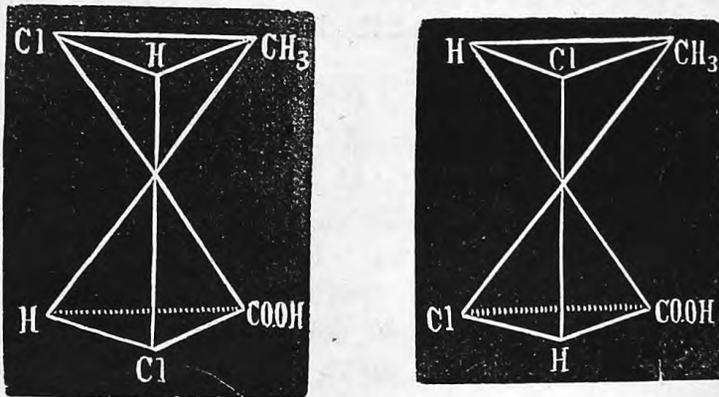
156.

изокртоновая кислота.



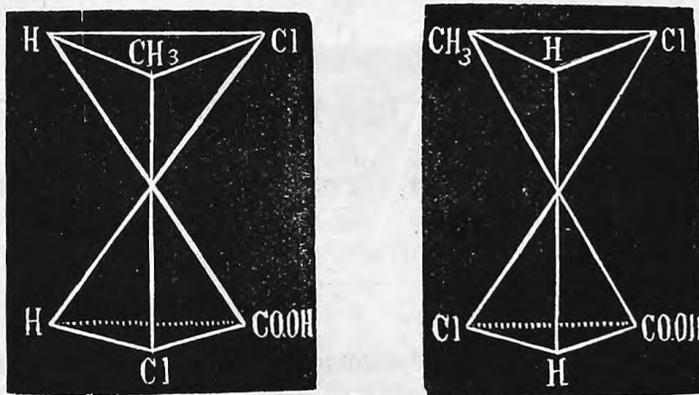
157.

конфігурації першого порядку.



158.

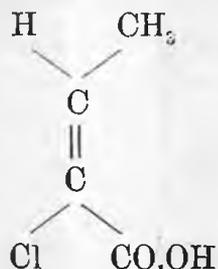
конфігурації другого порядку.



159.

конфігурації третього порядку.

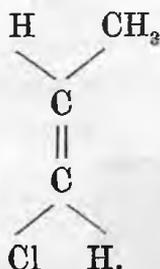
Конфигураціи второго порядка даютъ съ выдѣленіемъ β -хлора и α -водорода α -хлорокродоновую кислоту:



а конфигураціи третьего порядка, при нагрѣваніи водныхъ растворовъ соотвѣствующихъ имъ среднихъ солей, даютъ, по выдѣленіи CO_2 и хлористаго металла, α -хлоропропиленъ:



въ то время какъ при тѣхъ же условіяхъ дихлоруръ кродоновой кислоты, какъ извѣстно, даетъ α -изохлоропропиленъ:



Всѣ эти превращенія, ожидаемыя теоретически, наблюдаются въ дѣйствительности.

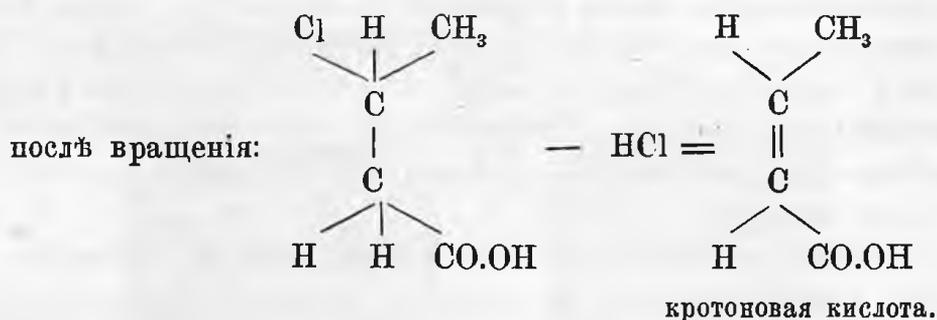
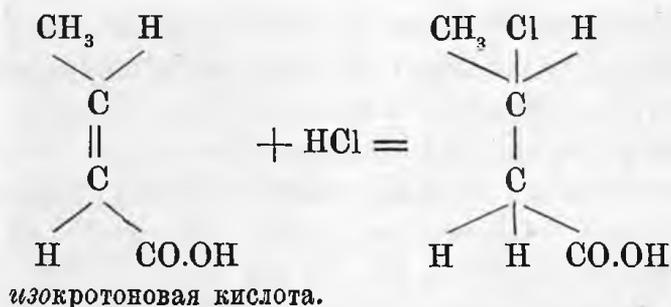
Превращеніе изокродоновой кислоты, получаемой изъ кродоновой, въ кродоновую же.

Пользуясь вышеприведенными реакціями, становится возможнымъ превратить каждую изъ обѣихъ геометрически изомер-

ныхъ кротоновыхъ кислотъ, при посредствѣ продуктовъ присоединенія къ нимъ хлора, въ α -хлоропроизводное другой кислоты, а обработкой послѣдняго амальгамой натрія — и въ самую кислоту.

Повторяя этотъ циклъ реакцій, Вислиценусъ переходилъ отъ кротоновой кислоты къ *изокротоновой*, а исходя изъ послѣдней — снова къ кротоновой.

Не менѣе интересенъ съ теоретической стороны еще и другой способъ превращенія *изокротоновой* кислоты въ кротоновую. Онъ основанъ на предположеніи: если конфигурація обѣихъ кротоновыхъ кислотъ дѣйствительно таковы, то по прибавленіи къ *изокротоновой* кислотѣ галоидоводорода, а затѣмъ по отщепленіи его, должна образоваться твердая кротоновая кислота; словомъ, долженъ имѣть мѣсто процессъ, аналогичный переходу малеиновой кислоты въ фумаровую:



Опытъ этотъ былъ произведенъ Вислиценусомъ и далъ положительный результатъ.

Превращеніе хлоро- и бромпроизводныхъ кротоновыхъ кислотъ въ ихъ геометрическіе изомеры.

Кромѣ указанныхъ уже превращеній *изокротоновой* кислоты въ кротоновую и наоборотъ — возможны также превращенія и ихъ производныхъ въ соотвѣтствующіе имъ стереоизомеры.

Такъ напримѣръ, перегоняя α -хлороизокротоновую кислоту, равно какъ и α -бромизокротоновую кислоту съ парами воды, обыкновенно получаютъ соотвѣтствующіе имъ геометрическіе изомеры кротоновой кислоты; то же самое достигается, когда α -замѣщенные производныя *изокротоновой* кислоты продолжительное время нагрѣваются при температурѣ, превышающей ихъ точки плавленія; послѣ усредненія ѣдкою щелочью при этомъ обыкновенно получаютъ соли α -замѣщенныхъ *кротоновой* кислоты, количество которыхъ находится въ зависимости отъ продолжительности нагрѣванія. Такого рода переходъ простирается и на β -замѣщенные кротоновой кислоты; такъ, Фридрихъ²⁴⁵⁾ давно уже замѣтилъ, что при нагрѣваніи β -хлорокротоновая кислота переходитъ въ β -хлороизокротовую.

Не смотря на то, что Фридрихъ на основаніи первыхъ своихъ опытовъ пришелъ къ заключенію, что обѣ β -хлорокротоновыя кислоты должны выражаться одною структурною формулою $\text{CH}_3 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{COOH}$, все же онъ думалъ, что такого рода явленіе свойственно только галоидзамѣщеннымъ кислотамъ и въ доказательство этого указывалъ на образованіе одного β -этоксилдеривата изъ обѣихъ β -хлорокротоновыхъ кислотъ. Хотя этотъ фактъ не представляетъ особеннаго противорѣчія теоріи Вислиценуса, всетаки не безъинтересно было изслѣдовать новыя субституты кротоновыхъ кислотъ и ихъ отношеніе къ геометрической изомеріи.

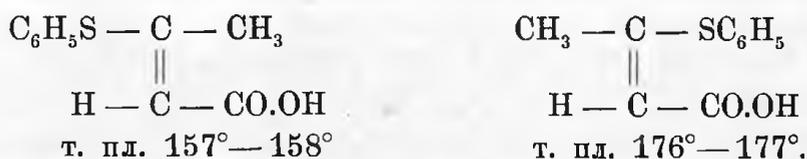
Такой работой въ послѣднее время занялся Аутенритъ²⁴⁶⁾ Имъ былъ изслѣдованъ цѣлый рядъ α -и β -производныхъ обѣихъ кротоновыхъ кислотъ; всѣ онѣ и по способу своего образованія, и по свойствамъ, и по соотношенію между собою оказались вполне аналогичными описаннымъ уже галоидо-замѣщеннымъ кислотамъ.

²⁴⁵⁾ Annal. d. Chem. 219, 363.

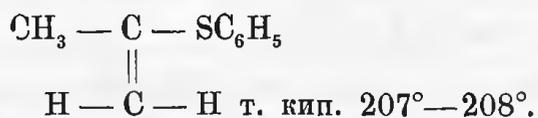
²⁴⁶⁾ Annal. d. Chem. 254, 225.

Въ виду немалого интереса, представляемаго этой работой, укажемъ вкратцѣ на наблюдаемые и описанные въ ней случаи геометрической изомеріи и на ихъ конфигураціи:

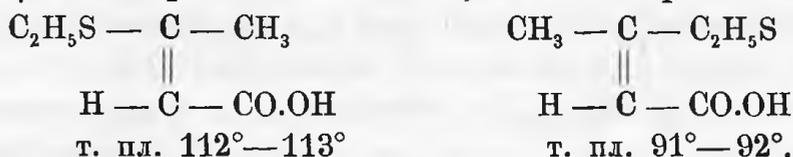
а) β -тіофенилкротоновая кисл. и а) β -тіофенилизокротоновая к.



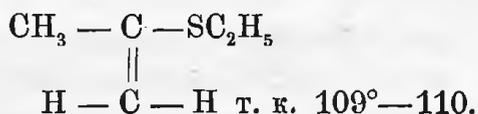
Изъ обѣихъ кислотъ выдѣленіемъ элементовъ CO_2 образуется *одинъ* и тотъ же β -тіофенилпропиленъ, какъ и слѣдовало ожидать:



б) β -тіоэтилкротоновая кисл. и б) тіоэтилизокротоновая к.:



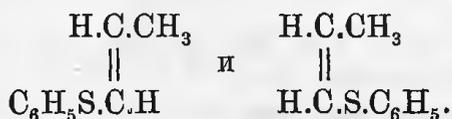
По аналогіи съ предъидущимъ изъ обѣихъ β -тіоэтилкротоновыхъ кислотъ образуется только одинъ β -тіоэтилпропиленъ:



с) α -тіофенилкротоновая кисл. и с) α -тіофенилизокротоновая кисл.

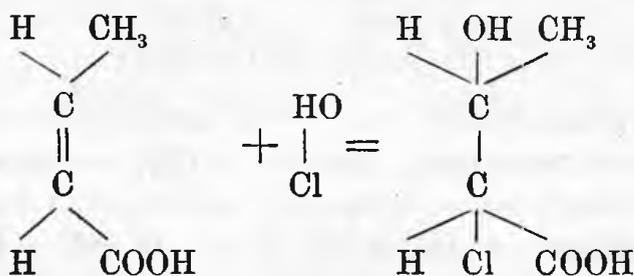


Изъ этихъ α -кислотъ, къ сожалѣнію, трудно было выдѣлить въ чистомъ видѣ оба возможныхъ стереоизомерныхъ α -тіофенилпропилена, которые должны были соответствовать геометрически изомернымъ α -хлоропропиленамъ.



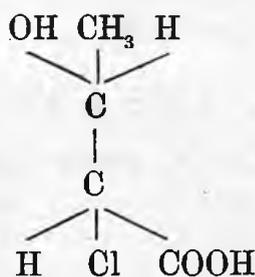
Точно также и обѣ α -тіоэтилкратоновыя кислоты не могли быть изолированы въ чистомъ видѣ, такъ какъ представляютъ маслянистыя жидкости, не обладающія особенно рѣзкими свойствами.

Къ числу геометрическихъ изомеровъ необходимо отнести нѣкоторыя производныя кротоновой и изокротоновой кислоты, полученныя недавно Меликовымъ и Петренко-Критченко ²⁴⁷⁾ при изслѣдованіи продуктовъ присоединенія хлорноватистой кислоты къ обѣимъ кротоновымъ кислотамъ. Последовательный рядъ превращеній, наблюдаемыхъ при этой реакціи, можетъ быть выраженъ слѣдующими стереохимическими формулами для производныхъ *нормальной* кротоновой кислоты:



α -хлор- β -оксимасляная к. т. пл. $62^\circ - 63^\circ$.

α -хлор- β -оксимасляная кислота вращеніемъ верхняго тетраэдра переходитъ въ болѣе устойчивую конгигурацію:

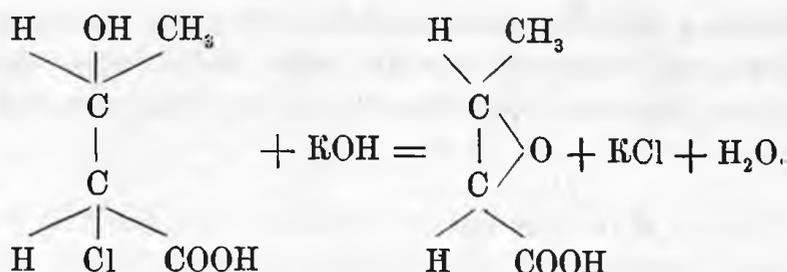


которая, при перегонкѣ съ сѣрной кислотой, отдаетъ легко воду и превращается въ α -хлорократоновую (*α -хлороизокротоновая к.*) кислоту съ т. пл. 99° .

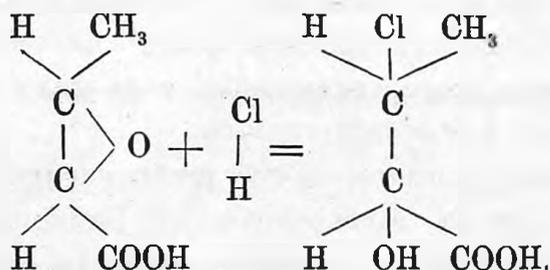
Дѣйствіе ѣдкаго кали на α -хлор- β -оксимасляную кислоту ведетъ къ образованію β -метилглицидной кислоты (т. пл. 84°):

²⁴⁷⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. XVI, 393, 519, 523, 540. XXI, 395; XXII, 298 XXIII, 329, 452, 457.

Ann. d. Chem. 234, 202; 248, 285.



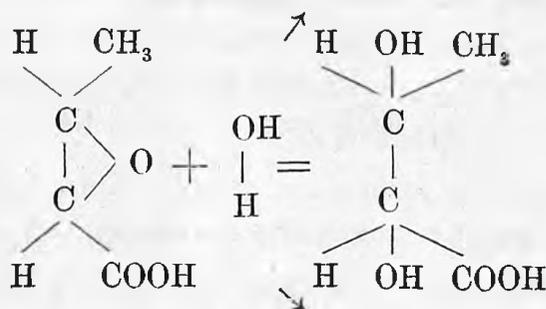
β -Метилглицидная кислота, присоединяя элементы галогеноводорода (HCl), даетъ уже α -окси- β -хлоромасляную кислоту (т. пл. $85^\circ - 86^\circ$).



Na-соль этой кислоты, принявъ вслѣдствіе вращения болѣе устойчивую конфигурацію, легко распадается при нѣсколько повышенной температурѣ въ водной средѣ на NaCl, CO₂ и пропионовый альдегидъ:

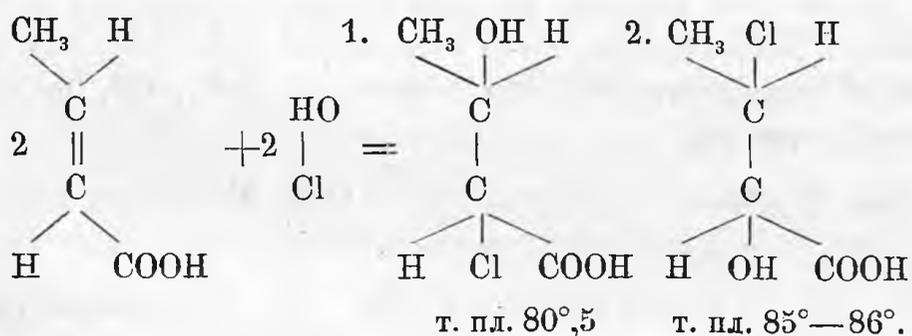


При дѣйствіи ѣдкаго кали на α -окси- β -хлоромасляную кислоту образуется прежняя β -метилглицидная кислота (т. пл. 84°), которая, присоединяя элементы воды, превращается въ β -метилглицериновую кислоту (т. пл. 80°), соответствующую, какъ можно предположить, мезовинной кислотѣ:

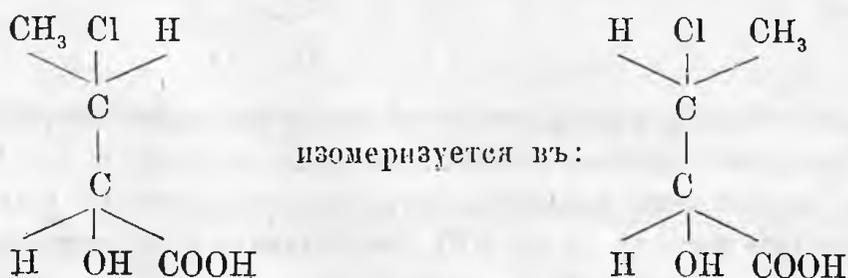


Производныя изокротоновой кислоты.

Изокротоновая кислота, присоединяя элементы хлорноватистой кислоты, даетъ одновременно два (отличіе отъ кротоновой) структурно-изомерныхъ продукта присоединенія:

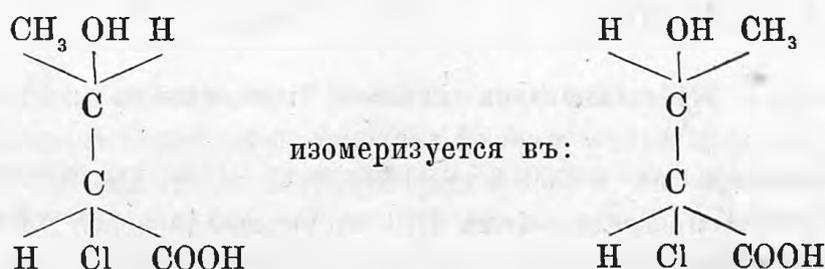


Изъ нихъ β -хлор- α -оксимасяная кислота (2) оказывается идентичной съ продуктомъ присоединенія соляной кислоты къ β -метилглицидной. Такимъ образомъ приходится допустить, что конфигурація (2) подь вліяніемъ условій реакціи *изомеризуется* въ производное нормальной кротоновой кислоты:

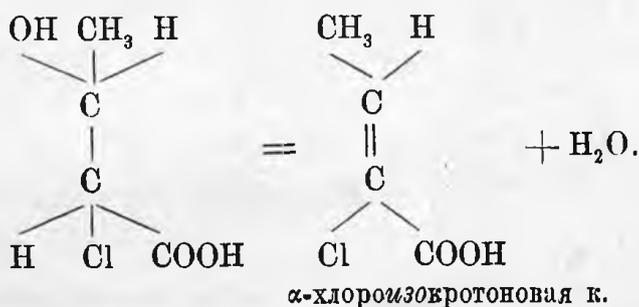


Что же касается α -хлоро- β -оксимасляной ксл. (1) т. пл. $80^{\circ},5$, то она представляет *стереоизомеръ* α -хлоро- β -оксимасляной к. (т. пл. $62^{\circ}-63^{\circ}$), получающейся присоединениемъ хлорноватистой кислоты къ нормальной кротоновой.

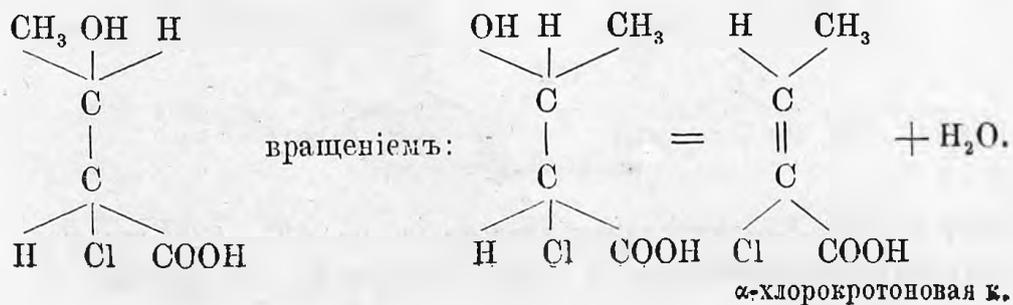
При нѣкоторыхъ условіяхъ изомеризація возможна и для α -хлор- β -оксимасляной к. изъ *изокротоновой*: такъ, при перегонкѣ съ сѣрной кислотой она даетъ α -хлоро*изокротоновую* (т. пл. 99°) вмѣсто ожидаемой α -хлорокротоновой кислоты.



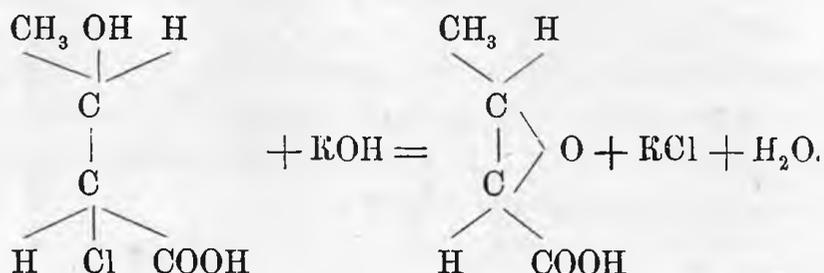
которая передъ выдѣленіемъ воды вращеніемъ переходитъ въ конфигурацію легко отдающую воду:



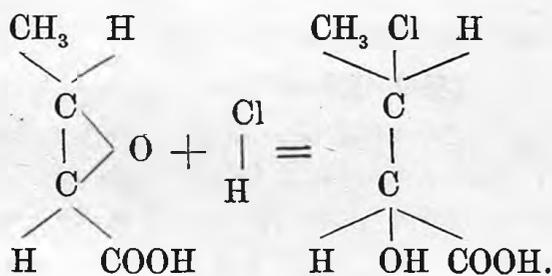
Если бы не происходило изомеризаціи α -хлор- β -оксимасляной кислоты (т. пл. $80^{\circ},5$), то по отщепленіи воды она должна была-бы дать α -хлорокротоновую кислоту:



α -Хлоро- β -оксимасляная кисл. (т. пл. $80^{\circ},5$) при дѣйстви ѣдкаго кали даетъ жидкую β -метилглицидную кислоту, представляющую стереоизомеръ кристаллической β -метилглицидной кислоты:

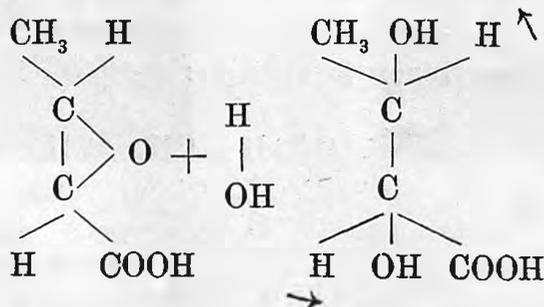


Эта жидкая β -метилглицидная кислота, присоединяя элементы соляной кислоты даетъ α -окси- β -хлоромасляную кисл. т. пл. 125° , стереоизомерную съ α -окси- β -хлоромасляной к. т. пл. 85° — 86° , получающейся присоединениемъ HCl къ кристаллической β -метилглицидной кислотѣ.



α -окси- β -хлоромасляная к. т. пл. 125° .

Присоединяя же элементы воды, жидкая β -метилглицидная кисл. превращается въ стереоизомерную β -метилглицериновую кислоту съ т. пл. 45° , соответствующую кислотѣ винной.



Какъ α -хлоро- β -оксимасляная кислота (т. пл. 62° — 63°) изъ нормальной кротоновой, такъ и стереоизомеръ ея — α -хлоро- β -окси-

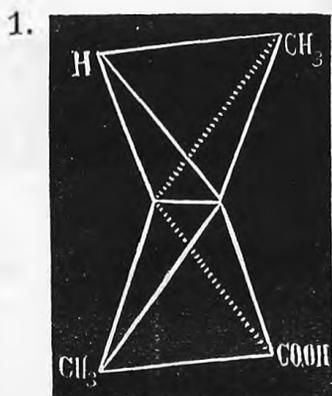
масляная кислота (т. пл. $80^{\circ},5$) изъ *изокротоновой*, при нагрѣваніи съ крѣпкой соляной кислотой, даютъ одну и ту же α - β -дихлоромасляную кислоту, плавящуюся при 72° — 73° .

Разсмотрѣніе вышеуказанныхъ производныхъ показываетъ такимъ образомъ, что существуетъ двѣ пары стереоизомерныхъ хлорокислотъ, двѣ стереоизомерныя β -метилглицидные и двѣ β -метилглицериновые кислоты.

Тиглиновая и ангеликовая кислоты ²⁴⁸).

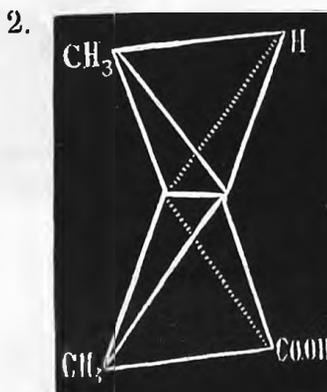
Основываясь на установленныхъ уже раньше конфигураціяхъ обоихъ бромпсевдобутиленовъ, Вислиценусъ переходитъ къ конфигураціямъ тиглиновой и ангеликовой кислотъ, представляющихъ по всему вѣроятію также геометрическіе изомеры. Вопросъ о конфигураціяхъ этихъ кислотъ болѣе или менѣе разрѣшался еще и тѣмъ, что аналогія между ними и кротоновыми кислотами весьма близкая.

Вслѣдствіе бѣльшаго постоянства *тиглиновой* кислоты она должна была соответствовать по своей конфигураціи *нормальной* (кристаллической) кротоновой кислотѣ, а *ангеликовая* — *изокротоновой*. Поэтому изъ двухъ возможныхъ конфигурацій:



160.

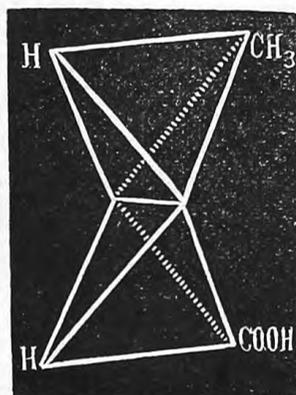
ТИГЛИНОВАЯ или α -МЕТИЛКРОТОНОВАЯ КИСЛ.



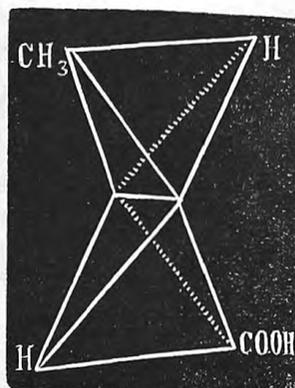
161.

АНГЕЛИКОВАЯ или α -МЕТИЛИЗОКРОТОНОВАЯ КИСЛ.

²⁴⁸) Ann. d. Chem. 250, 1.



162.
кротоновая кисл.

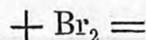
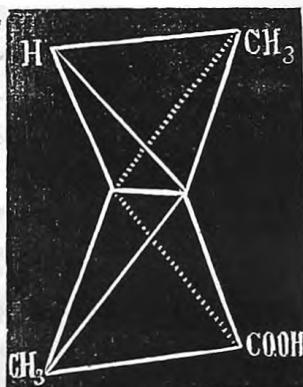


163.
изокротоновая кисл.

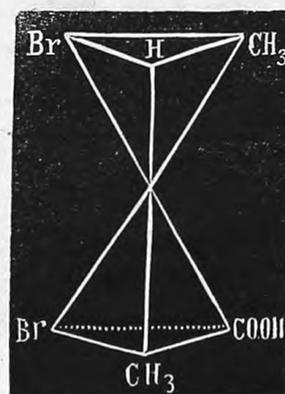
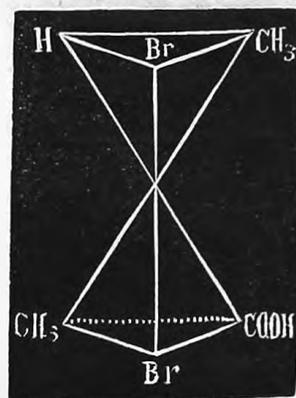
первая принадлежит тиглиновой кислотѣ, вторая — ангеликовой.

Одной аналогіи съ кротоновыми кислотами было бы, разумѣется, недостаточно, если бы въ пользу указанныхъ конфигурацій не существовало опытныхъ данныхъ.

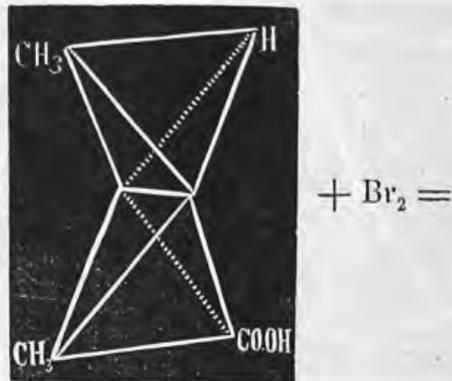
Если рассматриваемымъ кислотамъ дѣйствительно принадлежатъ указанные конфигураціи, то, по присоединеніи брома, какъ къ одной, такъ и къ другой кислотѣ, должны получиться конфигураціи:



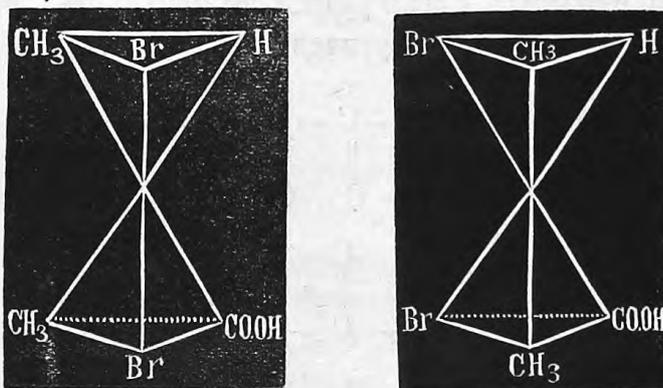
164.
тиглиновая кислота.



165.
дибромюръ тиглиновой к.

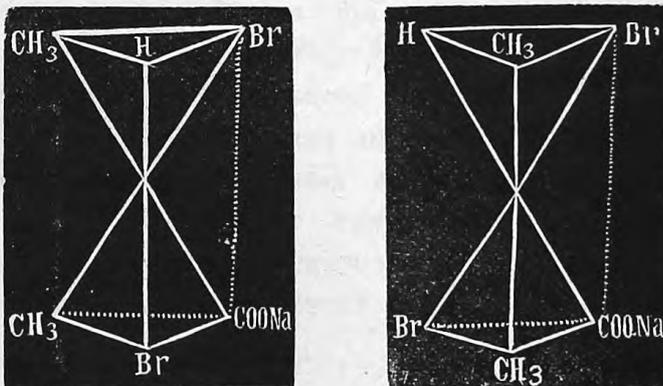


166.
ангеликовая кислота.



167.
дибромюрь ангеликовой к.

Превращенные въ соли, дибромюры эти должны подвергнуться вращенію, послѣ котораго галоидъ и металлъ, ставши въ соотвѣтственные положенія, отпадутъ:



168.

169.

Na-соль дибромюра тиминовой к.

бутиленъ, кипящій при 97° , а изъ дибромюра тиглиновой кислоты — его изомеръ съ т. кип. 86° — 88° .

Въ виду такого разногласія интересно было узнать, каково въ дѣйствительности направленіе реакціи; этимъ вопросомъ и занялся Вислиценусъ совмѣстно съ Пюккертомъ.

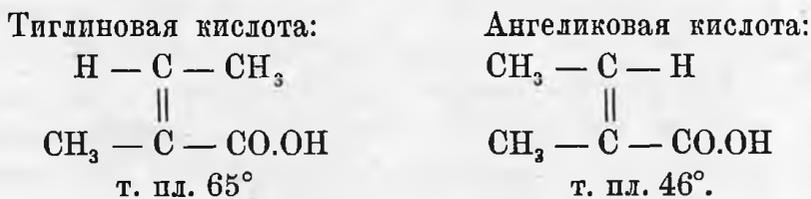
Къ раствору тиглиновой кислоты въ сѣрнистомъ углеродѣ прибавлялся сѣрнистоуглеродный растворъ брома и реакція присоединенія по возможности велась на холоду. Смѣсь оставлялась въ продолженіе нѣсколькихъ дней, а затѣмъ растворитель отгонялся. Оставшійся продуктъ — дибромюръ тиглиновой кислоты — представлялъ твердое кристаллическое тѣло съ т. пл. 86° — 87° .

Аналогичнымъ путемъ приготовленный дибромюръ ангеликовой кислоты показывалъ точку плавленія 64° С.

Дибромюръ тиглиновой кислоты (86° — 87°), растворенный въ большомъ количествѣ воды съ примѣсью соды, нагрѣвался до 70° ; при этой температурѣ начиналось разложеніе съ выдѣленіемъ CO_2 , NaCl и углеводорода, который перегонялся при 82° — 84° и при ближайшемъ изслѣдованіи оказался *бромистоводороднымъ кротономленомъ* (бромпсевдобутиленъ).

Разложеніе дибромюра ангеликовой кислоты совершалось при тѣхъ же условіяхъ; замѣчено только, что выдѣленіе CO_2 начиналось не при 70° , а нѣсколько выше 90° . Главный продуктъ разложенія перегонялся при 86° — 88° и оказался *изобромомпсевдобутиленомъ*.

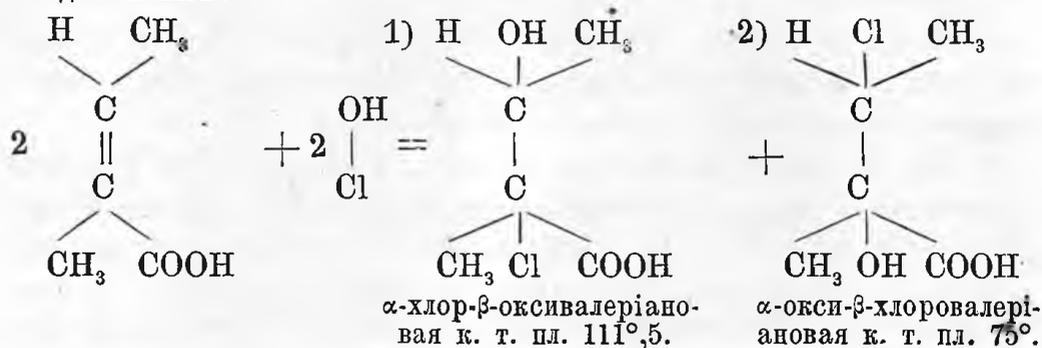
Итакъ, на основаніи полученныхъ Пюккертомъ данныхъ, а также на аналогіи съ кислотами кротоновой и изокротоновой, геометрическая конститущія обѣихъ α -метилкротоновыхъ кислотъ должна выражаться слѣдующими формулами:



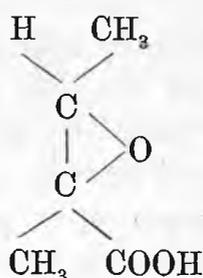
Хлорноватистая кислота, присоединяясь къ тиглиновой и ангеликовой кислотамъ, ²⁵¹⁾ даетъ продукты, изъ которыхъ нѣкото-

²⁵¹⁾ Меликовъ Петренко-Критченко. Ж. Р. Ф. Х. О. XXII, 302. XXIII, 457.

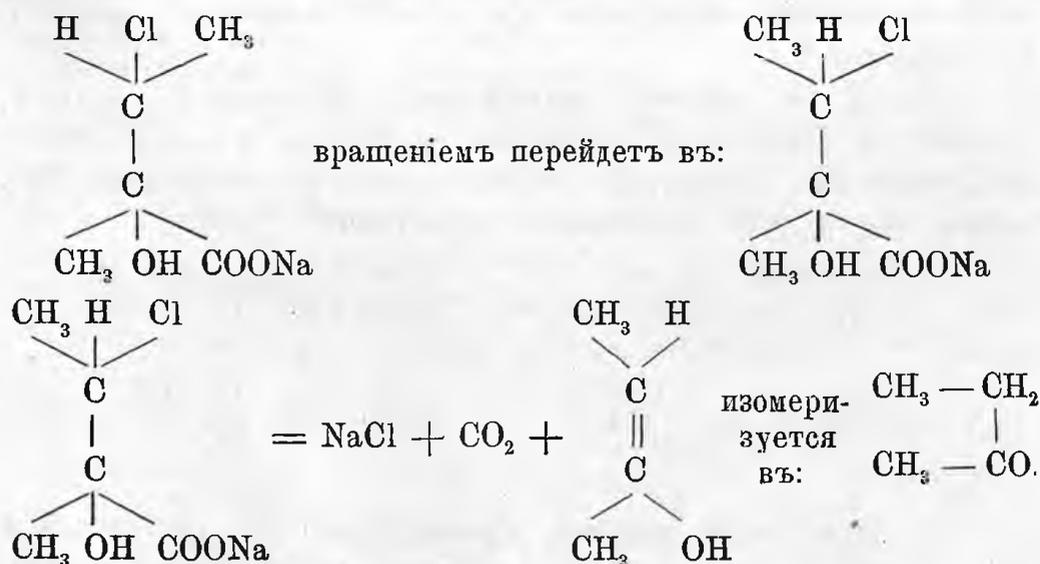
рые несомнѣнно должны быть отнесены къ стереизомернымъ соединеніямъ:



Обѣ хлорокислоты при дѣйствиѣ ѣдкаго кали даютъ одну и ту же α - β -диметилглицидную кислоту съ т. пл. 62°.

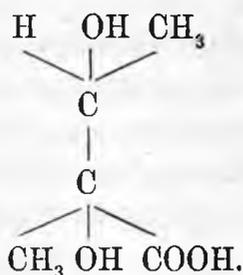


которая, присоединяя элементы хлористоводородной кислоты, даетъ исключительно β -хлор- α -оксивалеріановую кислоту, плавящуюся при 75°; Na-соль этой кислоты при нагрѣваніи легко распадается на CO_2 , NaCl и *этилметилкетон*:

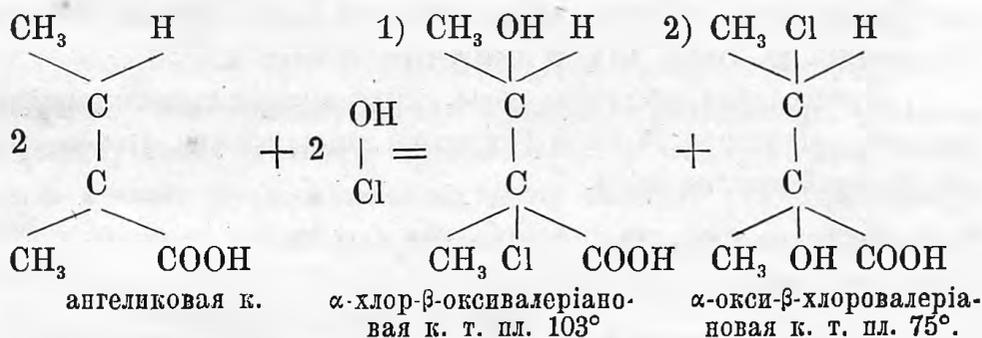


α - β -Диметилглицидная кислота, присоединяя воду, превращается въ α - β -диметилглицериновую кислоту, плавящуюся при 107°, сте-

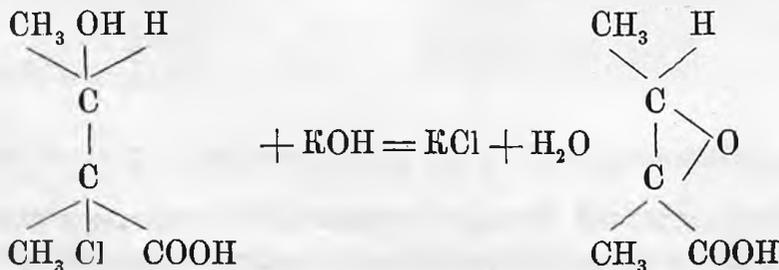
реохимическая формула которой должна быть:



Что касается кислоты *ангеликовой*, то она, присоединяя хлорноватистую кислоту, дает также двѣ хлороксивалериановыя кислоты, изъ которыхъ β -хлороксивалериановая кислота идентична съ кислотой, образующейся при аналогичныхъ условіяхъ изъ тиглиновой кислоты, другая же α -хлор- β -оксивалериановая кислота *отлична* отъ α -хлор- β -оксикислоты изъ тиглиновой, почему и представляетъ вторую α -хлор- β -оксивалериановую кислоту идентичнаго строения и, слѣдовательно, — *стереоизомерную*.

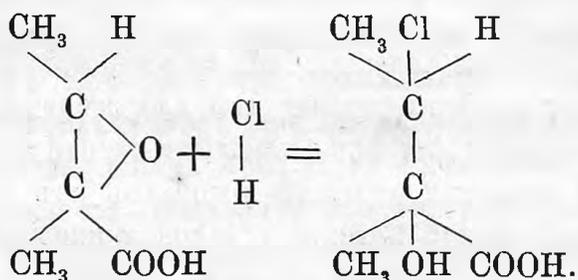


Изъ α -хлор- β -оксивалериановой кислоты (т. пл. 103°) реакціей ѳдкаго кали получается *жидкая* α - β -диметилглицидная кислота — отличіе отъ α -хлор- β -оксивалериановой кислоты (т. пл. $111^\circ, 5$), полученной изъ тиглиновой, которая даетъ кристаллическую α - β -диметилглицидную кислоту (т. пл. 62°). Стереостроеніе жидкой диметилглицидной кислоты можетъ быть выражено:



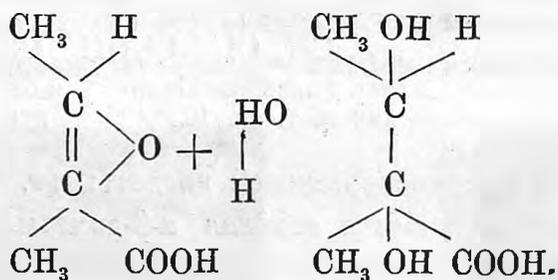
и она представляет *стереоизомеръ* твердой α - β -диметилглицид-ной кислоты.

Присоединяя хлористый водородъ, жидкая α - β -диметилглицидная кислота даетъ α -окси- β -хлоровалериановую кислоту, плавящуюся при 92° и отличающуюся отъ α -окси- β -хлоровалериановой, получающейся какъ присоединениемъ HClO къ тиглиновой, такъ и присоединениемъ HCl къ кристаллической α - β -диметилглицидной кислотѣ.



Таково стереостроение α -окси- β -хлоровалериановой к. (т. пл. 92°). Подобно своему стереоизомеру, плавящемуся при 75° , эта хлорокислота въ видѣ натріевой соли легко распадается при нагреваніи на NaCl , CO_2 и *этилметилкетонъ*.

Присоединяя элементы воды, жидкая α - β -диметилглицидная кислота превращается въ α - β -диметилглицериновую, стереостроение которой должно быть:



Точка плавления этой диметилглицериновой кислоты лежитъ при 103° и дальнѣйшее изслѣдованіе должно рѣшить, дѣйствительно ли она стереоизомерна съ диметилглицериновой, плавящейся при 107° .

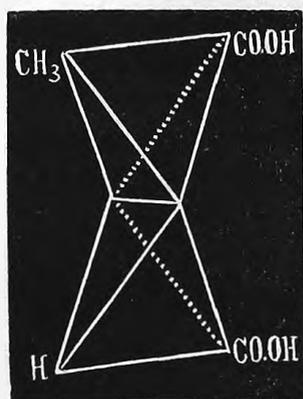
Бромометакрилевая и избромометакрилевая кислоты.

При разложеніи Na -соли цитрадибромопировинной к., на ряду съ CO_2 , BrNa , образуется бромометакрилевая кислота, которая давно

уже была изслѣдована Кекуле. Крузенмаркъ ²⁵²⁾, провѣривъ показанія Кекуле, нашелъ, что точка плавленія ея игольчатыхъ кристалловъ лежитъ при 62°—63° С, что въ холодной водѣ она трудно растворима, что кальціева соль, кристаллизующаяся съ 3Н₂О, въ горячей водѣ легче растворима, чѣмъ въ холодной.

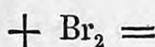
Разложеніе мезодибромопировинной кислоты совершается аналогичнымъ путемъ съ тою только разницею, что въ числѣ продуктовъ разложенія (СО₂ и НВr) находится и другая кислота—*изобромометакрилевая*. Кристаллизуется она въ прозрачныхъ красивыхъ листочкахъ, плавящихся при 65°—66°; въ водѣ легче растворима, чѣмъ изомерная съ нею бромометакрилевая кислота; кальціева соль болѣе чѣмъ въ 8 разъ лучше растворяется, чѣмъ соотвѣтствующая соль изомерной ей кислоты. Что *изобромометакрилевая* кислота представляетъ дѣйствительно продуктъ замѣщенія метакрилевой кислоты, а не кротоновой, вытекаетъ уже изъ того, что обработанная водородомъ *in statu nascendi*, она даетъ *изомасляную* кислоту; эта же послѣдняя, какъ давно уже было замѣчено (Свартсъ, *Ann. d. Chem.* 171, 181), образуется и изъ обыкновенной бромометакриловой; по наблюденіямъ Крузенмарка, реакція восстановления *изобромометакриловой* кислоты протекаетъ гораздо медленнѣе, чѣмъ бромометакриловой.

Основываясь на выведенныхъ уже конфигураціяхъ цитраконовой и мезаконовой кислотъ, Вислиценусъ слѣдующимъ образомъ объясняетъ образованіе обѣихъ бромометакриловыхъ кислотъ:



172.

цитраконовая к.

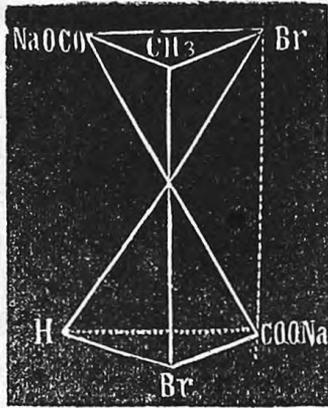


173.

цитрадибромопировинная к.

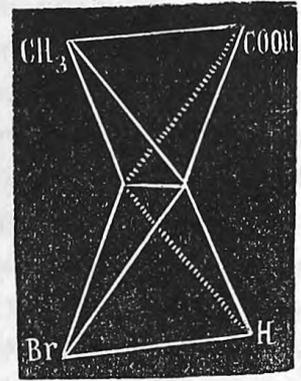
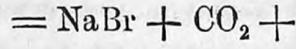
послѣ
вращенія:

²⁵²⁾ *Ann. d. Chem.* 206, 1.



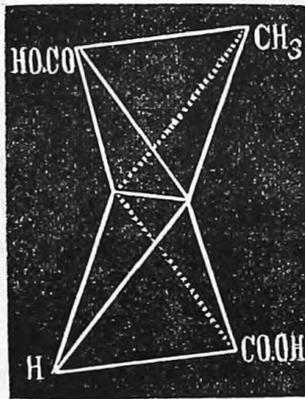
174.

Na-соль цитрадибромопировинная к.



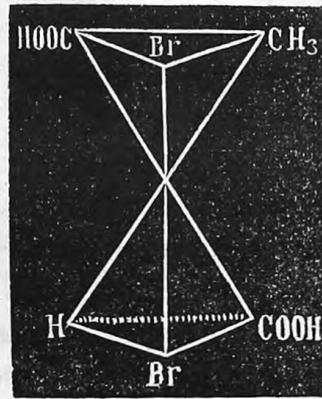
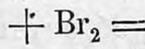
175.

бромометакриловая к.



176.

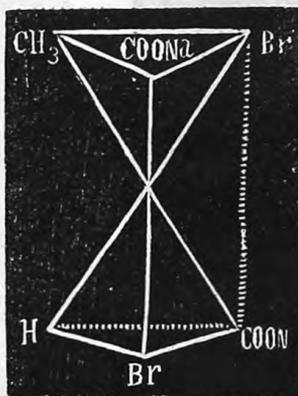
мезаконовая к.



177.

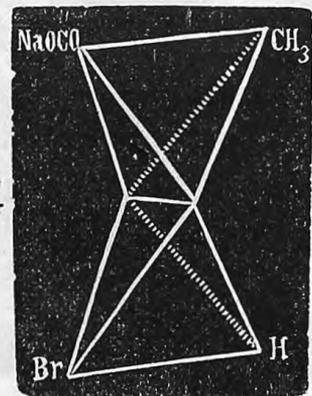
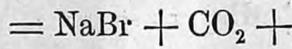
мезадибромопировинная к.

послѣ
вращения:



178.

Na-соль мезодибромопировинной к.

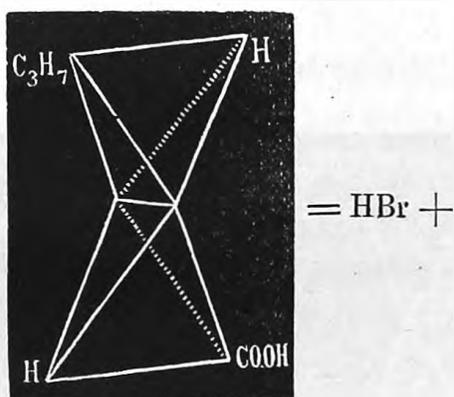


179.

изобромометакриловая к.

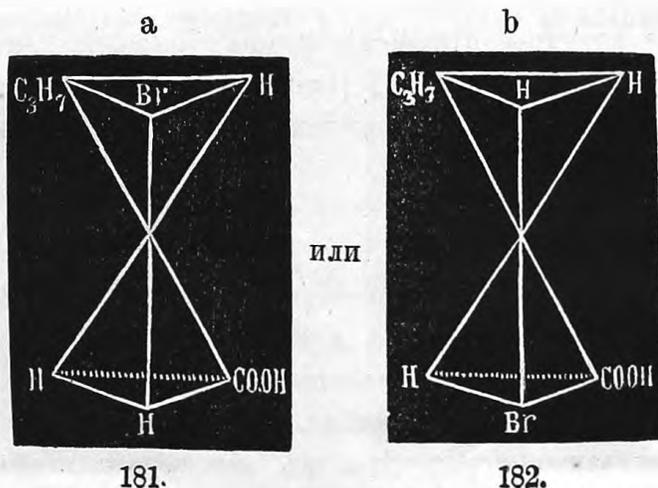
Разсматривая далѣ кислоты акрилового ряда, Вислиценусъ останавливается между прочимъ на геометрически изомерныхъ *идро- и изоидросорбиновыхъ* кислотахъ.

Пользуясь данными ими конфигураціями, можно, напримеръ, очень просто объяснить себѣ переходъ гидросорбиновой кислоты въ *изоидросорбиновую* при дѣйствіи бромистаго водорода²⁵³⁾; однако недостаточность фактическаго матеріала заставляетъ Вислиценуса съ осторожностью говорить о результатахъ его собственныхъ выводовъ.



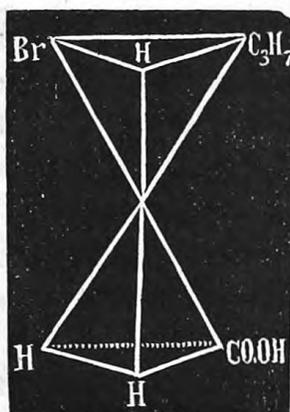
180.

гидросорбиновая к.



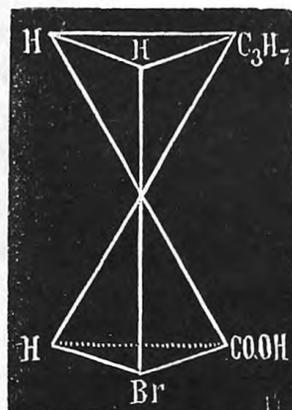
²⁵³⁾ Landsberg. *Annal. d. Chem.* **200**, 51.

послѣ
вращенія:
изъ черт. а:

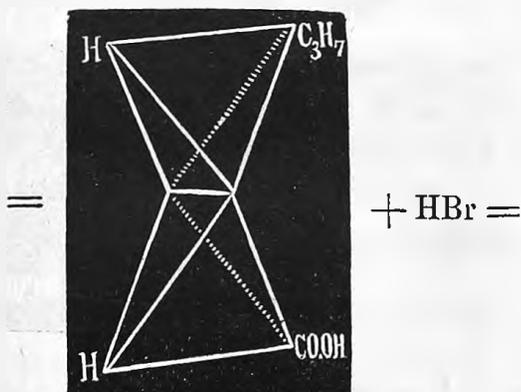


182.

изъ черт. b:



183.



184.

изогидросорбиновая к.

Таково взаимное отношеніе гидросорбиновой и изогидросорбиновой кислотъ, разъ они структурно-идентичны; по Фиттигу же ²⁶⁴) эти кислоты представляютъ структурноизомерныя соединенія.

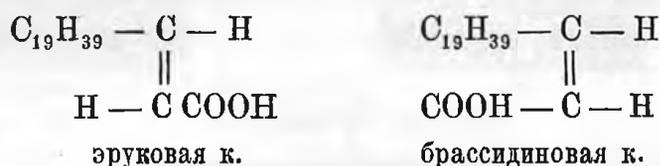
Идя затѣмъ далѣе, Вислиценусъ обращаетъ вниманіе на явленіе перехода подъ влияніемъ азотистой кислоты однихъ соединеній въ другія — съ болѣе высокой точкой плавленія.

Таковы кислоты — *ипогеевая*, *олеиновая* и *зруковая*, которыя соответственно переходятъ въ *гаидиновую*, *элаидиновую* и *брасидиновую*. Вторыя, судя по продуктамъ ихъ разложенія,

²⁶⁴) Berl. Ber. XXIV, 83.

идентичны по строению съ первыми. Поэтому съ большой вѣроятностью можно допустить, что процессъ превращенія въ данномъ случаѣ основывается на томъ же началѣ, по которому малеиновая кислота переходитъ въ фумаровую, цитраконовая въ мезаконовую и гидросорбиновая въ изогидросорбиновую.

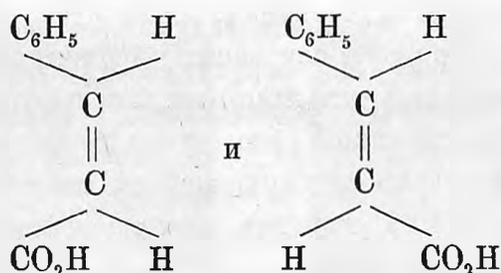
Надняхъ появилась работа Гольта ²⁵⁵⁾, показавшаго, что кислоты *эруковая* и *брасидиновая* дѣйствительно стереоизомерны:



Планоцентричное строение (относительно атомовъ водорода) брасидиновой кислоты слѣдуетъ изъ образованія ея при восстановленіи кислоты *бегенолевой* ($\text{C}_{19}\text{H}_{39} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COOH}$), а также при восстановленіи монобромобрасидиновой к., получающейся присоединеніемъ HBr къ бегенолевой.

Коричныя кислоты и ихъ производныя.

Теоретически возможны двѣ стереоизомерныя коричныя кислоты:



но изъ нихъ только одна была до сихъ поръ извѣстна и хорошо изучена; обстоятельство это до нѣкоторой степени стояло въ противорѣчій съ теоріей Вант-Гоффа-Лебеля-Вислиценуса.

Недавно же открытая Либерманомъ ²⁵⁶⁾ *изокоричная* кис-

²⁵⁵⁾ Berl. Ber. XXV, 961.

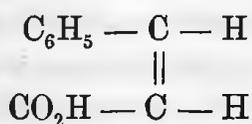
²⁵⁶⁾ Berl. Ber. XXIII, 141, 512, 976, 2510, 3130.

лота является новымъ весьма интереснымъ фактомъ въ исторіи развитія стереохимической гипотезы. Изслѣдованіе этой кислоты привело Либерманна къ заключенію, что она именно и есть та «менѣе устойчивая форма коричной кислоты, которая до сихъ поръ тщетно розыскивалась новой стереохимической теоріей».

Отличается *изокоричная* кислота своей низкой точкой плавленія 57° (коричная к. плавится при 137°); въ противоположность коричной кислотѣ, *изокоричная* чрезвычайно легко растворяется въ алкогольѣ, сѣрнистомъ углеродѣ и лигроинѣ. Очень оригинально отношеніе ея къ высокой температурѣ: перегонка *изокоричной* к. начинается при 265° и продолжается до 300° ; при чемъ перегонъ почти весь оказывается состоящимъ изъ коричной кислоты; при нагрѣваніи въ трубкѣ до 140° — 150° превращенія не происходитъ; при 240° (14 час.) и 280° (3 часа) превращеніе почти полное, не считая продукта разложенія; почти половинна употребленной кислоты подвергается при продолжительномъ нагрѣваніи и высокой температурѣ разложенію; количественное же превращеніе *изокоричной* въ коричную достигается, когда *изокоричная* к. въ продолженіе одной минуты доводится до сильнаго кипѣнія.

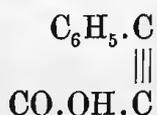
Съ бромомъ *изокоричная* кислота даетъ фенил- α - β -дибромпропіоновую кислоту, т. е. обыкновенный дибромюръ коричной кислоты съ т. пл. 196° . Къ бромистому водороду *изокоричная* кислота относится какъ и коричная: какъ одна, такъ и другая даютъ β -бромогидрокоричную или фенил- β -бромпропіоновую кислоту. Хлористый водородъ *изокоричная* кислота присоединяетъ очень жадно и въ этомъ отношеніи она существенно отличается отъ коричной, очень медленно реагирующей съ соляной кислотой.

На основаніи этихъ свойствъ *изокоричной* кислоты Либерманъ даетъ ей конфигурацію:

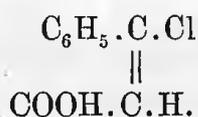


представляющую несомнѣнно менѣе устойчивую форму, чѣмъ кислота коричная, въ которую первая такъ легко при многихъ реакціяхъ переходитъ. Что касается хлор- и бромсубститутовъ коричной кислоты, то количество ихъ, по крайней мѣрѣ, находится въ полномъ соответствіи съ пространственными представле-

ніями. Существуетъ, какъ недавно показали Михаэль и Пендлтонъ,²⁵⁷⁾ четыре монохлорокоричныя кислоты: присоединяя элементы соляной кислоты къ фенилпропіоловой, они получили β -хлорокоричную кислоту съ т. пл. $132,5^\circ$ и одновременно съ нею кислоту съ т. пл. 142° , которую они назвали *алло*- β -хлорокоричной. Далѣе, исходя изъ α - β -фенилдихлоропропіоновой кислоты, они получили двѣ α -кислоты, впервые описанныя Тутз'емъ: α -хлорокоричную кислоту, плавящуюся при 137° и *алло*- α -хлорокоричную съ т. пл. 111° . Этимъ монохлорокоричнымъ кислотамъ отвѣчаетъ столько же монобромокоричныхъ, описанныхъ также Михаэлемъ²⁵⁸⁾. Вислиценусъ разсматриваетъ послѣднія, какъ α - и β -производныя коричной кислоты; впрочемъ, стереостроеніе ихъ еще не вполне опредѣлено; нѣсколько непонятнымъ является то обстоятельство, что изъ фенилпропіоловой кислоты



одновременно образуется два продукта присоединенія — *два* β -галлоидозамѣщенные коричныя кислоты — фактъ, трудно примиряющійся съ теоретическими соображеніями Вислиценуса, по которымъ продуктъ присоединенія галоидоводорода къ фенилпропіоловой кислотѣ долженъ быть только планосимметричнымъ (по отношенію къ хлору и водороду) стереоизомеромъ:



Необходимо указать еще на третью, недавно найденную Либерманомъ²⁵⁹⁾, «аллокориичную» кислоту, найденную имъ на ряду съ *изокоричной* при изслѣдованіи продуктовъ распаденія алкалоидовъ, сопровождающихъ кокаинъ. Эта кислота при огромномъ сходствѣ съ *изокоричной* отличается отъ послѣдней только точкой плавленія (68°), и значительно меньшей растворимостью въ холодномъ лигроинѣ; по химическимъ же свойствамъ она почти тождественна съ *изокоричной* кислотой.

²⁵⁷⁾ Journal f. pract. Chem. 40, 63.

²⁵⁸⁾ Berl. Ber. XIX, 1384. XX, 552.

²⁵⁹⁾ Berl. Ber. XXIII, 2510.

Исследование Либермана по этому вопросу еще не закончено; можно ожидать, что «аллокоричная» кислота окажется смесью обыкновенной коричной кислоты с *изокоричной*.

Вопрос о принадлежности той или другой конфигурации стереоизомернымъ коричнымъ кислотамъ будетъ только тогда вполне рѣшенъ, когда выяснится химическая природа ихъ галоидозамѣщенныхъ и связь послѣднихъ со стереоизомерными коричными кислотами. Въ этомъ направленіи имѣется уже одно интересное исследование Эрленмейера ²⁶⁰), доказавшаго, что такъ называемая β -бромокоричная кислота, способная переходить, по показанію Глазера, въ α -бромокоричную, есть не что иное, какъ α -бромо*изокоричная* кислота. Доказано это было слѣдующимъ образомъ: окисляя хамелеономъ такъ называемую β -бромокоричную кислоту, Эрленмейеръ получилъ бензойный альдегидъ—продуктъ—идентичный съ тѣмъ, который образуется при окисленіи α -бромокоричной кислоты; отсюда слѣдуетъ, во первыхъ, что какъ въ одной такъ и въ другой бромокоричной кислотѣ бромъ занимаетъ одинаковое положеніе по отношенію къ карбоксилу и во вторыхъ, что это положеніе есть несомнѣнно ближайшее къ карбоксилу, такъ какъ изъ β -бромокоричной кислоты $C_6H_5 \cdot CBr : CH \cdot COOH$ долженъ бы былъ образоваться въ числѣ продуктовъ окисленія бромистый бензоилъ или бензойная кислота; значитъ, такъ называемая β -бромокоричная кислота Глазера есть α -кислота.

Разъ такимъ образомъ была установлена структурная идентичность обѣихъ бромокислотъ, то можно было уже а priori допустить, что α -бромокоричная кисл. есть производное коричной, а такъ называемая β -бромокоричная, оказавшаяся также α -кислотой, представляетъ дериватъ *изокоричной*. Это и оправдалось: когда бромъ въ т. наз. β -бромокоричной кислотѣ былъ замѣненъ водородомъ, то получилась (Эрленмейеръ) *изокоричная* кислота Либермана.

Кумаринъ, кумариновая кислота и кумаровая ²⁶¹).

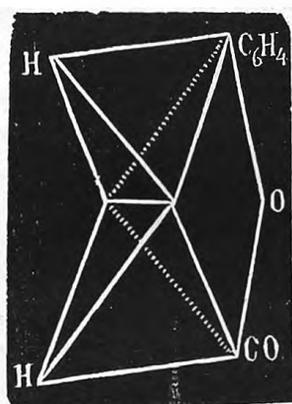
Необъяснимыя съ точки зрѣнія структуры соотношенія между кумариновой и кумаровой кислотами съ одной стороны,

²⁶⁰) Berl. Ber. XXIII, 3130.

²⁶¹) Ann. d. Chem. 45, 334; 226, 351.
Ann. d. Chem. 216, 142.

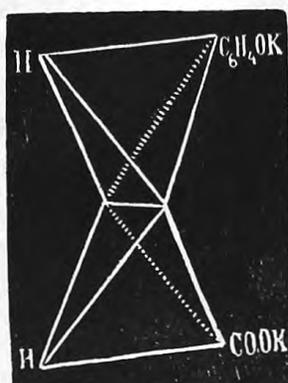
и между этими кислотами и кумариномъ съ другой — становятся болѣе понятными съ стереохимической точки зрѣнія.

Кумариновая кислота, благодаря легкости съ которой она даетъ кумаринъ, должна изображаться такой конфигураціей, гдѣ группы, образующія ангидридъ, занимаютъ планосимметричное положеніе, т. е. будутъ находиться въ соответственныхъ и наиболѣе близкихъ положеніяхъ другъ къ другу. Поэтому образование соли кумариновой кислоты при нагреваніи кумарина со слабымъ растворомъ щелочи изобразится слѣдующимъ стереохимическимъ равенствомъ:



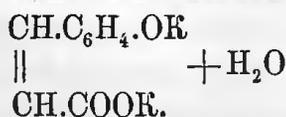
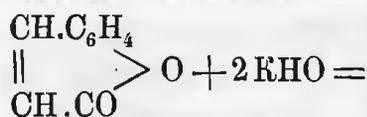
185.

кумаринъ:

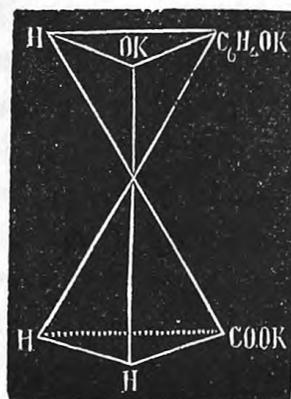


186.

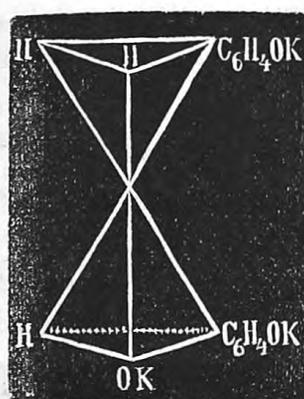
К-соль кумаровой к.



Въ ортокумаровой же кислотѣ группы, на счетъ которыхъ могъ бы образоваться ангидридъ, находятся въ центросимметричномъ положеніи; этимъ объясняется тотъ фактъ, что, при подкисленіи солей кумаровой кислоты, не выдѣляется кумарина; эта же конфигурація удовлетворительно объясняетъ образование кумаровой кислоты при кипяченіи съ избыткомъ щелочи кумариновой кислоты или кумарина: первоначально образующійся продуктъ присоединенія щелочи къ кумарину принимаетъ наиболѣе устойчивую конфигурацію, послѣ чего происходитъ отпаденіе присоединившихся элементовъ ѣдкой щелочи съ образованіемъ кумаровой (ортокумаровой) кислоты:



187.



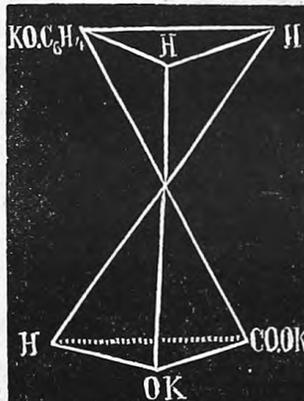
188.

или

послѣ
вращенія:



189.

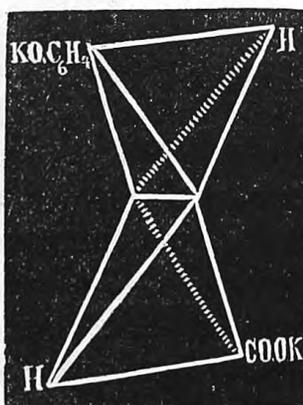


190.

и

=

= KOH +



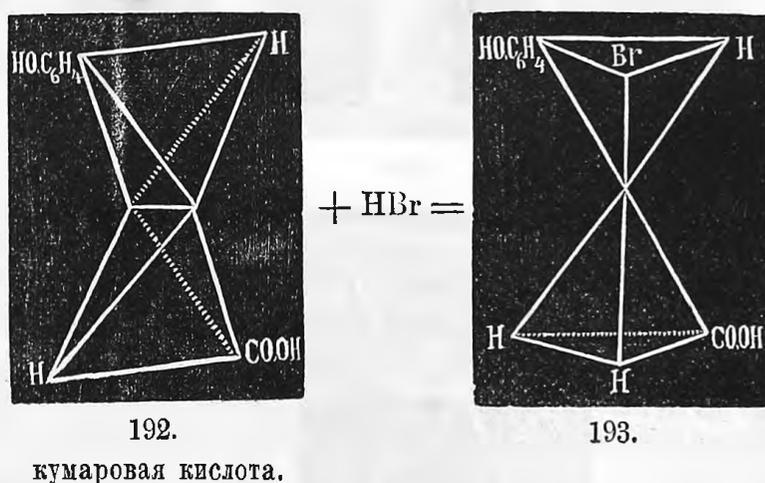
191.

кумаровокислый калий.

Что подобное присоединеніе и затѣмъ послѣдующее отпаденіе элементовъ ѣдкаго кали представляется весьма возможнымъ, слѣдуетъ изъ образованія при аналогичныхъ усло-

віяхъ яблочной кислоты изъ fumarовой (Линнеманъ) ²⁶²) и малеиновой (van't Hoff) ²⁶³) или этиловаго эфира этоксиантарной кислоты (Purdie) присоединеніемъ этилата натрія къ fumarовому и малеиновому эфирамъ ²⁶⁴).

Центросимметричное расположеніе оксифенильной и карбоксильной группъ въ кумаровой кислотѣ особенно подтверждается тѣмъ фактомъ, что кумаровая кислота переходитъ въ кумаринъ только подъ дѣйствіемъ бромистоводородной кислоты, т. е. путемъ образованія продукта присоединенія и слѣдующаго за сѣмъ отщепленія элементовъ присоединившагося ВгН. По поводу этой реакціи Фиттигъ ²⁶⁵) писалъ, что она представляетъ тѣмъ бѣльшій интересъ, что переходъ ортокумаровой кислоты въ кумаринъ никакъ не удавался за исключеніемъ того случая, когда ацетилкумаровая кислота нагрѣвалась при высокой температурѣ; особенно загадочнымъ, по Фиттигу, является дѣйствіе ВгН-ной кислоты, выполняющей, повидимому, роль водоотнимающаго вещества. Между тѣмъ, по Вислиценусу, реакція протекаетъ довольно просто въ слѣдующемъ направленіи:



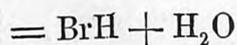
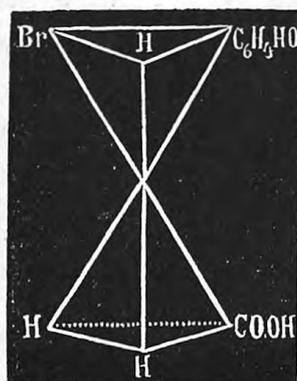
стремленіе къ образованію лактона должно вызвать вращеніе системы, при чемъ получится конфигурація:

²⁶²) Ann. d. Chem. 192, 81.

²⁶³) Berl. Ber. 18, 2713.

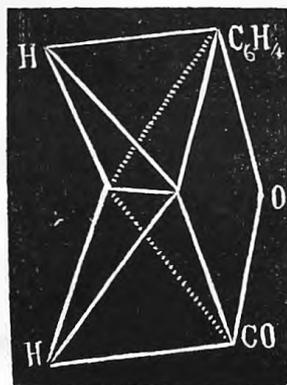
²⁶⁴) Berl. Ber. 18, Refer. 536.

²⁶⁵) Ann. d. Chem. 226, 372.



194.

изъ которой, послѣ отщепленія бромистаго водорода и воды, образуется кумаринъ:



195.

Обращая вниманіе на случаи стереоизомеріи мы указывали уже на переходы непредѣльныхъ кислотъ въ ихъ геометрическіе изомеры подѣ влияніемъ отнятія высокой температурой элементовъ воды и ихъ вторичнаго присоединенія, какъ на примѣръ, на переходъ фумаровой кислоты въ малеиновый ангидридъ, мезоакановой кислоты въ цитракановой ангидридъ, галоидозамѣщенныхъ фумаровыхъ въ ангидриды соотвѣтствующихъ малеиновыхъ кислотъ и т. д. Но и стереоизомерныя одноосновныя кислоты, не дающія внутреннихъ ангидридовъ, также подѣ влияніемъ нагрѣванія переходятъ въ болѣе устойчивыя стереоизомерныя формы.

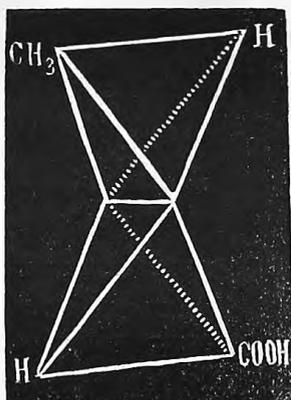
Объясненіе, даваемое Вислиценусомъ этому явленію, заключается въ слѣдующемъ: вслѣдствіе возвышенной температуры связующее начало и устойчивость углеродистыхъ соединеній ос-

лабляется, результатомъ чего можетъ явиться перегруппировка атомовъ или атомныхъ группъ. При этомъ можно сдѣлать двоякаго рода допущеніе:

1) что происходитъ прямое перераспределеніе радикаловъ, связанныхъ съ группой $\begin{matrix} \text{СН} \\ || \\ \text{СН} \end{matrix}$, послѣ чего образуется продуктъ,

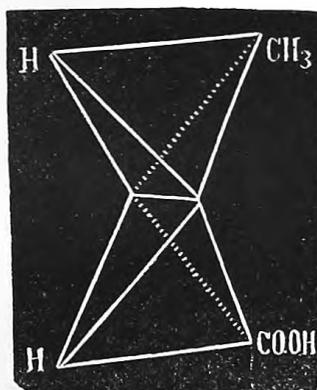
обладающій болѣе устойчивой формой или же, —

2) предварительно происходитъ такое ослабленіе двойной связи, что одна пара связей дѣлается свободной, и подъ вліяніемъ болѣе энергичныхъ средствъ наступаетъ вращеніе углеродныхъ системъ, затѣмъ — перемѣщеніе въ одной изъ нихъ одного изъ радикаловъ на мѣсто овообидившагося средства, послѣ чего двойная связь снова замыкается. Такъ напримѣръ, переходъ *изокротоновой* кислоты въ кротоновую по смыслу перваго предположенія можетъ быть представленъ слѣдующимъ образомъ:



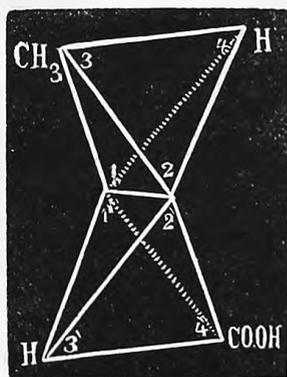
196.

переходитъ перемѣнной мѣстъ группъ, СН_3 и H въ:



197.

по смыслу втораго предположенія этотъ переходъ представляется гораздо сложнѣе:



198.

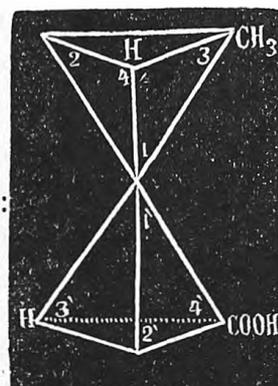
изокротоновая к.

ослабленіе
связи:



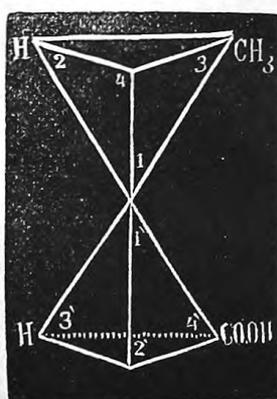
199.

послѣ вращения:



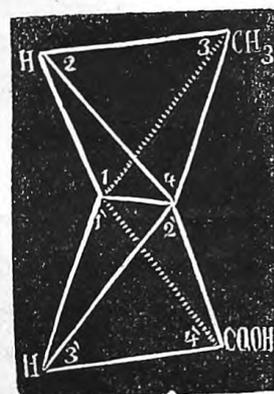
200.

перемѣщеніе
водорода:



201.

замыканіе
двойной связи:



202.

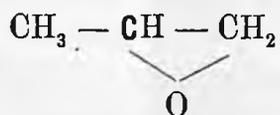
кротоновая к.

Главной причиной такого превращенія въ разсматриваемомъ случаѣ должно считать, по Вислиценусу, большее сродство метильной группы къ отрицательному карбоксылу. Переходъ кислотъ конфигураціи фумаровой кислоты въ кислоты малеинового ряда обусловливается склонностью къ образованію ангидридовъ, что возможно только для кислотъ съ планосимметричнымъ расположеніемъ карбоксильныхъ группъ.

ГЛАВА Ш.

Гексагидротерефталевыя и гексагидрофталевыя кислоты.

Асимметрический углеродъ не теряетъ своихъ основныхъ свойствъ и въ томъ случаѣ, когда входитъ на построение замкнутыхъ группировокъ атомовъ простыхъ или болѣе сложныхъ насыщеннаго ароматическаго типа. Оптически дѣятельный пропиленгликоль Лебеля, по выдѣленіи элементовъ воды, далъ оптически дѣятельную окись пропилена:

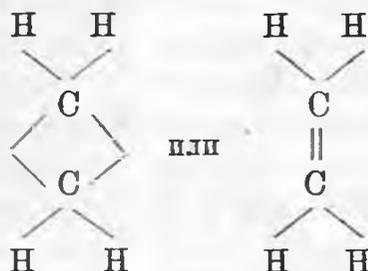


съ замкнутымъ кольцомъ изъ трехъ атомовъ; асимметрический углеродъ въ этомъ случаѣ пріобрѣтаетъ нѣсколько иной характеръ; находясь въ замкнутой цѣпи онъ перестаетъ быть подвижнымъ, т. е. не можетъ самостоятельно вращаться вокругъ общей оси, связующей его съ сосѣднимъ углемъ, также входящимъ въ цѣпь. Вращение въ какую-либо сторону влечетъ за собой подобное-же вращение сосѣдняго углерода. Изъ трехъ углеродныхъ атомовъ, входящихъ въ частицу окиси пропилена, два взаимно связаны однородностью своихъ перемѣщеній вокругъ оси, третій-же, входящій въ метильную группу, можетъ вращаться вправо или влѣво независимо отъ остальныхъ двухъ углей. Такимъ образомъ замкнутая группировка измѣняетъ, ограничиваетъ нѣкоторыя свойства асимметрическаго углерода, однако эти ограниченія не настолько значительны, чтобы асимметрический углеродъ потерялъ свое *основное свойство* — дѣйствовать на поляризованный лучъ.

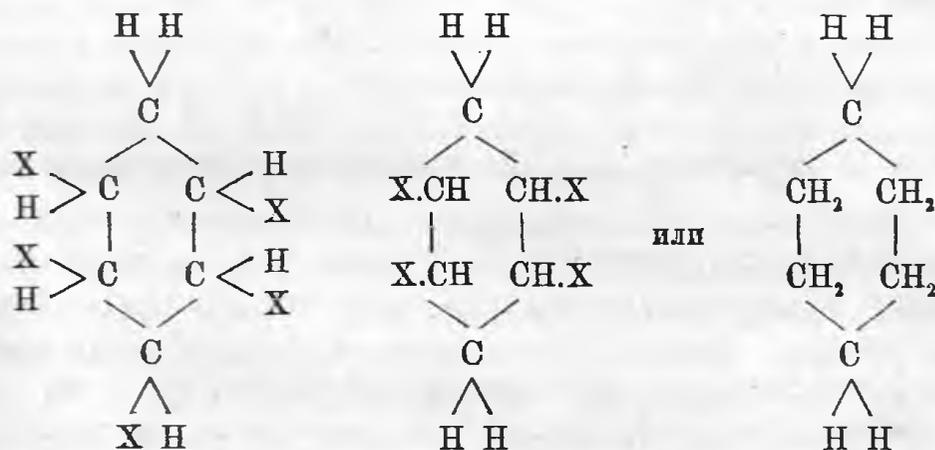
Это же свойство асимметрическаго углерода остается и въ такихъ сложныхъ, напримѣръ, соединеніяхъ какъ *метил-, этил- и пропилиперидины*, а также и въ *кверцитъ*, гдѣ въ замкнутое кольцо входитъ шесть углеродныхъ атомовъ.

Непредѣльные соединенія, къ числу которыхъ относятся *фумаровая и малеиновая, кротоновая и изокротоновая кислоты*, являясь производными *этилена*, могутъ быть отнесены къ най-

болѣе простому случаю замкнутой группировки атомовъ т. е. въ тому случаю, когда замыканіе цѣпи происходитъ между двумя сосѣдними углями и частицу этилена можно изобразить:



Если-же мы представимъ себѣ углеводородъ болѣе сложный, происшедшій какъ бы изъ этилена, двѣ метиленовыя группы котораго связаны между собою чрезъ посредство, на примѣръ, четырехъ группъ СНХ, или тетраметилена, то перейдемъ къ производнымъ *гексаметилена*:



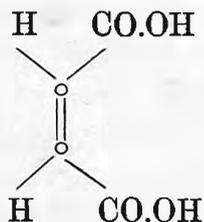
Такъ что явленія стереоизомеріи, наблюдавшіяся на цѣломъ рядѣ производныхъ *этилена*, должны были связаться во всѣхъ своихъ особенностяхъ и на производныхъ *гексаметилена*.

Въ этомъ отношеніи представляютъ большой интересъ послѣдованныя въ послѣднее время Адольфомъ Байэромъ стереоизомерныя гексагидротерефталевыя и гексагидрофталевыя кислоты²⁶⁶⁾.

Чтобы наглядно показать аналогію между кислотами гексагидротерефталевыми съ одной стороны и фумаровой и маленно-

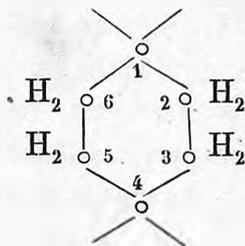
²⁶⁶⁾ Ann. d. Chem. 245, 103; 258, 145.

вой съ другой, Байеръ изображаетъ ихъ слѣдующими стереохимическими формулами ²⁶⁷⁾:



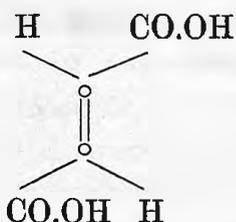
малеиновая к.

I в. Н СО.ОН н.



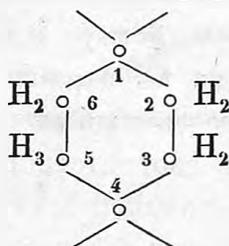
в. Н СО.ОН н.

«малеиноидная» гексагидротерефталевая к.



фумаровая к.

II в. Н СО.ОН н.



в. СО.ОН Н н.

«фумароидная» гексагидротерефталевая к.

Разсматривая эти формулы, легко убѣдиться, что въ гексагидротерефталевыхъ кислотахъ встрѣчаемся съ двумя «особенно характерными» атомами угля. Такъ, если выйти изъ углерода, обозначеннаго цифрою (1), и направиться слѣва направо до углерода (4), то карбоксильная группа въ одномъ случаѣ (формула вторая) окажется съ лѣвой стороны, а атомъ водорода съ правой; напротивъ того, направляясь отъ углерода (1) въ противоположную сторону (по направленію къ углероду (6)) и достигши углерода (4), будемъ имѣть карбоксильную группу по правую руку, а водородъ по лѣвую. Эти соображенія ясно показываютъ, что двѣ единицы сродства углерода (1), а также углерода (4) въ обѣихъ стереохимическихъ формулахъ насыщены неодинаково расположенными группами.

Такимъ образомъ, на гексагидротерефталевыхъ кислотахъ

²⁶⁷⁾ Буквы: в. и н. поставлены у группъ лежащихъ выше и ниже плоскости гексаметиленнаго кольца.

имѣемъ случай знакомой уже намъ геометрической изомеріи, обусловливаемой асимметрическимъ углеродомъ, съ тою только разницею, что здѣсь *асимметрия* нѣсколько своеобразна, почему Байеръ и предлагаетъ ее называть «relative Asymmetrie», такъ какъ въ разсматриваемомъ случаѣ асимметрия одного атома углерода обусловливаетъ асимметрію другаго: стоитъ только замѣнить, наприимѣръ, карбоксильную группу, соединенную съ углеродомъ (4) — водородомъ, какъ исчезаетъ сейчасъ же и асимметрия этого углерода и углерода со значкомъ (1). Это и составляетъ отличительную черту такъ называемой «взаимной асимметріи», и основанная на ней изомерія по существу своему тождественна съ изомеріей непредѣльныхъ соединений типа: $(R^1R^2)C = C(R^1R^2)$; такъ что послѣдняя можетъ быть разсматриваема какъ частный случай геометрической изомеріи, свойственной соединеніямъ съ замкнутою цѣпью.

Вышеприведенныя теоретическія соображенія находятся въ полнѣйшемъ соотвѣтствіи съ полученными Байеромъ экспериментальными данными. Гексагидротерефталевая кислота существуетъ въ *двухъ* стереоизомерныхъ формахъ другъ отъ друга отличныхъ, но способныхъ перейти одна въ другую. Одна изъ нихъ («фумароидная») трудно растворима въ водѣ, сублимируется при нагрѣваніи, плавясь около 300° , кристаллизуется въ короткихъ призмахъ, вполне напоминая фумаровую кислоту; другая же («малеиноидная») въ водѣ легко растворима, плавится уже при 161° — 162° , выдѣляется изъ воды въ видѣ большихъ кристалловъ и представляетъ, подобно малеиновой кислотѣ, менѣе устойчивую форму, такъ какъ при нагрѣваніи съ соляной кислотой до 180° переходитъ легко въ «фумароидную» модификацію, являясь такимъ образомъ аналогомъ малеиновой кислоты. Обѣ *гексагидротерефталевыя* кислоты не образуютъ внутренняго ангидрида ни при нагрѣваніи, ни при обработкѣ хлористымъ ацетиломъ; это обстоятельство, впрочемъ, объясняется тѣмъ, что между ихъ карбоксилами находится 4 углеродныхъ атома; на томъ же, вѣроятно, основаніи неизвѣстны ангидриды *адипиновой* и *диметиладипиновыхъ* кислотъ.

Тѣ же соотношенія въ изомеріи наблюдались Байеромъ и у стереоизомерныхъ *гексагидрофталеовыхъ* ²⁶⁸⁾ кислотъ, при чемъ ана-

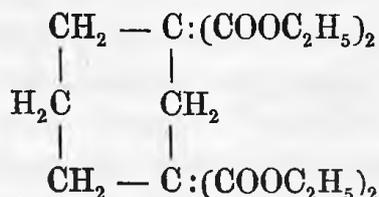
²⁶⁸⁾ Ann. d. Chem. 258, 145, 180, 219.

логія въ свойствахъ и переходахъ этихъ кислотъ съ кислотами фумаровой и малеиновой и стереоизомерными *диметилянтарными* еще болѣе полная, что обусловливается несомнѣнно *ортоположеніемъ* карбоксильныхъ группъ во всѣхъ этихъ кислотахъ.

Гексагидромелитовая и *изогексагидромелитовая* кислоты Байэра ²⁶⁹⁾ также должны быть отнесены къ геометрически изомернымъ соединеніямъ.

Недавно Перкинымъ ²⁷⁰⁾ синтетически были получены двѣ изомерныя *гексаметиленметадикарбоновыя* или *гексагидроизофталевыя* кислоты, которыя также по своему характеру и взаимнымъ переходамъ должны быть отнесены къ стереоизомернымъ формамъ. Получены эти кислоты были изъ *гексаметилентетракарбоноваго* ээира, образующагося при дѣйстви іодистаго метилена на *натрій-пектантетракарбоновый* ээиръ: $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CNa} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CNa} \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Полученный такимъ образомъ гексаметилентетракарбоновый ээиръ:



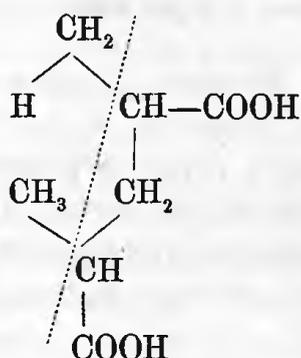
по обмыливаніи и отщепленіи 2 частицъ угольной кислоты, превращается въ *гексагидроизофталевую* кислоту (двѣ стереоизомерныя формы), изъ которыхъ трудно растворимая и выше плавящаяся ($161^\circ - 163^\circ$) представляетъ «малеиноидную», а ниже плавящаяся ($118^\circ - 120^\circ$) и легко растворимая — «фумароидную» форму. Обѣ формы при дѣйстви хлористаго ацетила даютъ одинъ и тотъ же *ангидридъ* съ т. пл. $187^\circ - 189^\circ$, который, присоединяя воду, вполне переходитъ въ «малеиноидную» *гексагидроизофталевую* кислоту (т. пл. $161^\circ - 163^\circ$).

Въ отличіе отъ кислотъ фумаровой и малеиновой, симметрично замѣщенныхъ янтарныхъ, а также гексагидрофталевоыхъ и гексагидротерефталевоыхъ кислотъ — фумароидныя формы которыхъ всегда труднѣе растворимы и выше плавятся, чѣмъ ма-

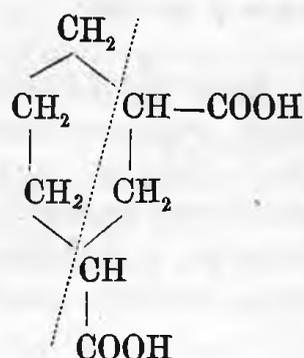
²⁶⁹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 7, 43.

²⁷⁰⁾ Perkin (jun). Journ. Chem. Soc. 1891. 798.

леиноидныя формы — у *гексагидроизофталевыхъ* кислотъ Перкина наблюдается обратное явление. Такое отношеніе стереоизомерныхъ гексагидроизофталевыхъ кислотъ вполне напоминаетъ стереоизомерныя *диметилглутаровыя* кислоты, которымъ также общъ одинъ ангидридъ, переходящій присоединеніемъ воды въ *трудно* растворимую диметилглутаровую кислоту (см. стр. 85). Сравнивая строеніе диметилглутаровой кислоты со строеніемъ гексагидроизофталевой, замѣчаемъ близкую аналогію:



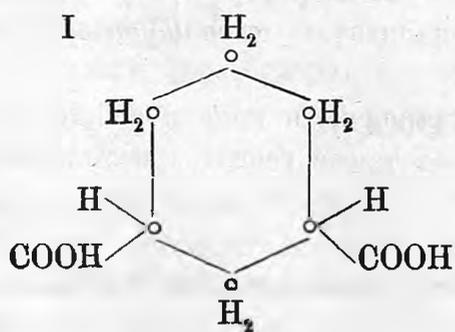
диметилглутаровая к. (Зелинскій)



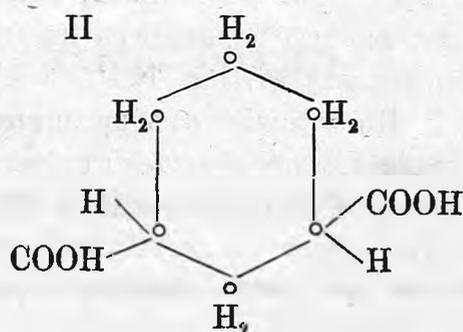
гексагидроизофталевая к. (Перкинъ)

Такъ что *гексагидроизофталевую* кислоту можно разсматривать какъ симметрично замѣщенную *триметилено-глутаровую* кислоту; въ этомъ, быть можетъ, лежитъ причина столь близкаго сходства во взаимныхъ переходахъ стереоизомерныхъ диметилглутаровыхъ и гексагидроизофталевыхъ кислотъ.

Сtereoизомерія гексагидроизофталевыхъ и гексагидрофталевыхъ кислотъ можетъ быть выражена слѣдующими формулами:

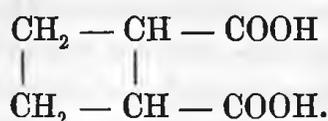


милеиноидная гексагидроизофталевая к. т. пл. 161°—163°.

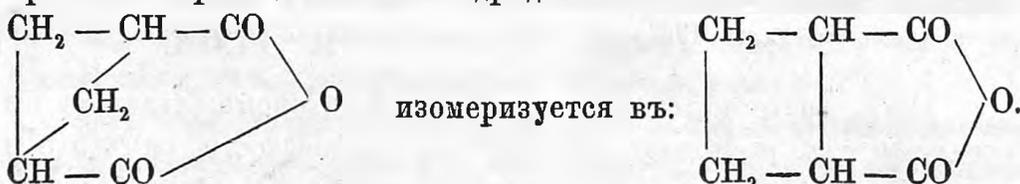


фумароидная гексагидроизофталевая к. т. пл. 118°—120°.

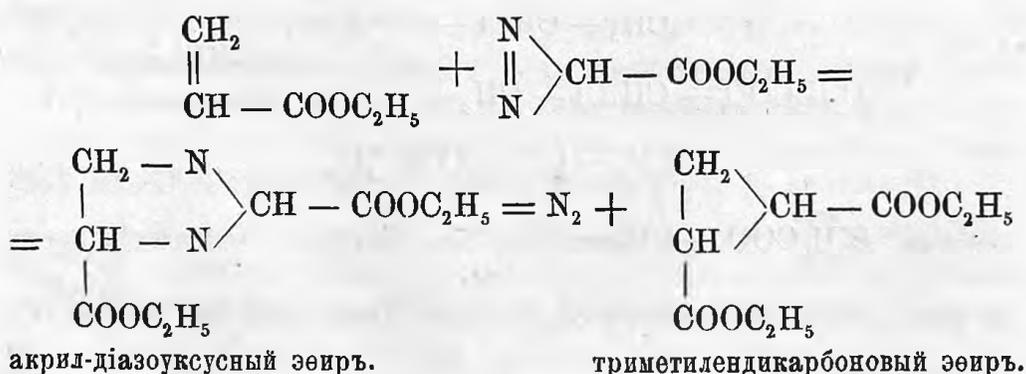
рида въ ортоангидридъ, который, присоединяя воду, даетъ *орто-кислоту* (т. пл. 138°—140°):



Такимъ образомъ, по Марковникову, переходъ отъ паратетраметилендикарбоновой кислоты въ орто-кислоту совершается чрезъ изомеризацію ихъ ангидридовъ:

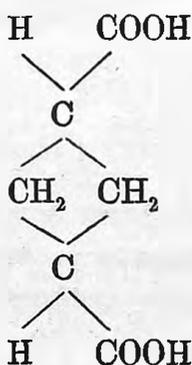


Общій характеръ обѣихъ тетраметилендикарбоновыхъ кислотъ тѣмъ болѣе говоритъ, по нашему мнѣнію, за ихъ стереоизомерный характеръ, что существованіе особаго параангидрида, отличнаго отъ ортоангидрида съ т. пл. 49°—50°, нельзя считать еще доказаннымъ; противъ стереоизомернаго характера этихъ кислотъ не говоритъ и то обстоятельство, что тетраметилендикарбоновая к. (т. пл. 170°—171°) гораздо труднѣе отдаетъ элементы воды, чѣмъ ея изомеръ (138°—140°). Изъ двухъ стереоизомерныхъ ортодикарбоновыхъ кислотъ *триметилена*, *фумаридная триметилендикарбоновая к.* Бухнера ²⁷²⁾, плавящаяся при 175° и полученная реакціей діазоуксуснаго ээира на акриловый ээиръ, при дѣйствиіи хлористаго ацетила совсѣмъ *не даетъ* ангидрида и перегоняется безъ разложенія несмотря на *орто*—положеніе карбоксильныхъ группъ:

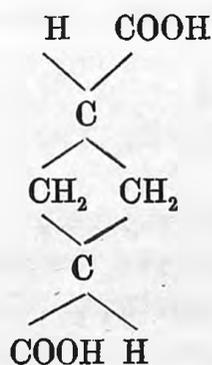


²⁷²⁾ Berl. Ber. 23, 702.

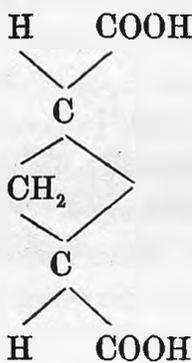
Малеиноидная же *триметилендикарбоновая к.* Конрада, Гутцейта и Перкина ²⁷³), полученная реакцией α - β -дибромпропионового эфира на малоновый эфир, дает легко андридъ, плавящийся при 59°; сомнѣнія же въ томъ, что эти кислоты структурноидентичны, быть не можетъ. Такимъ образомъ подобно *триметилен-дикарбоновымъ* кислотамъ и кислоты *тетраметилен-дикарбоновые* Марковникова скорѣе являются представителями стереоизомерныхъ соединений и стоятъ весьма близко къ *гексаидроизофталевымъ* кислотамъ Перкина, имѣя мета-положеніе карбоксильныхъ группъ:



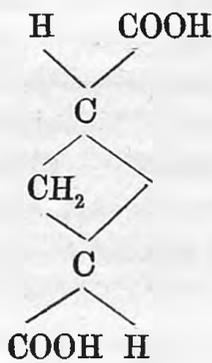
малеиноидная тетраметилендикарбоновая к. т. пл. 138°—140°.



фумароидная тетраметилендикарбоновая к. т. пл. 170°—171°.



триметилендикарбоновая к. т. п. 137° (малеиноидная).



триметилендикарбоновая к. т. пл. 175° (фумароидная).

Принимая за простѣйшій случай замкнутой группировки *диметиленъ* $\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle$, къ производнымъ котораго относятся фумаровая и малеиновая кислоты, и идя далѣе къ производнымъ *три-*

²⁷³) Ber. Ber. 17, 1186; 19 1056.

тетра-и гексаметилен, мы встрѣчаемся какъ видно, съ явленіями изомеріи, по общему своему характеру напоминающими простѣйшія стереоизомерныя дикарбоновыя кислоты *диметилен*.

Теорія Лебеля-Вант'Гоффа-Вислиценуса, объяснившая многіе загадочные случаи изомеріи, не настолько еще совершенна, чтобы не нашлось фактовъ, которые до нѣкоторой степени не были-бы въ противорѣчіи съ ней. Такіе факты, недостаточно еще выясненные съ точки зрѣнія стереохимической гипотезы, существуютъ и на нѣкоторыхъ изъ нихъ необходимо остановиться.

На первомъ планѣ стоитъ вопросъ о превращеніи малеиновой кислоты въ фумаровую при дѣйствіи бромистоводородной кислоты. Для объясненія этого перехода Вислиценусъ прибѣгаетъ къ допущенію промежуточнаго соединенія — монобромоянтарной кислоты, которая, теряя элементы ВгН-ной кислоты, даетъ фумаровую. Между тѣмъ извѣстно, что монобромоянтарная кислота — соединеніе довольно прочное, постоянное и сама по себѣ не теряетъ элементовъ галоидоводородной кислоты при тѣхъ условіяхъ, при которыхъ происходитъ превращеніе малеиновой к. въ фумаровую. Это возраженіе, сдѣланное Михаэлемъ и Анщютцемъ, до сихъ поръ еще не выяснено Вислиценусомъ.

Въ такомъ же родѣ можно сдѣлать еще одно возраженіе, касающееся распаденія трибромоянтарной кислоты, являющейся, по Вислиценусу, промежуточнымъ соединеніемъ при реакціи перехода бромомалеиновой кислоты въ бромофумаровую, а также при переходѣ ацетилендикарбоновой кислоты въ присутствіи брома въ дибромофумаровую. Можно, конечно, допустить, что трибромоянтарная и монобромоянтарная кислоты, являясь *in statu nascendi*, менѣе устойчивы и неидентичны по своимъ свойствамъ съ устойчивыми формами кислотъ подъ тѣми же названіями; такое однако допущеніе будетъ только вѣроятно, и вопросъ этотъ остается пока еще открытымъ.

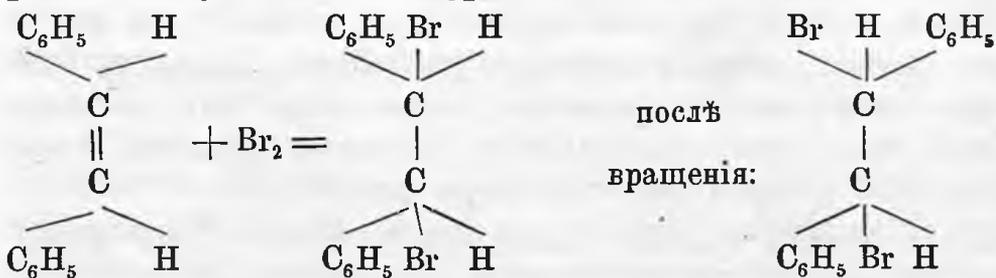
На нѣкоторыя сомнѣнія наводитъ объясненіе (Вислиценусъ) перехода бромомалеиновой кислоты въ фумаровую въ присутствіи амальгамы натрія. Какъ ни остроумно это объясненіе, все же за неизмѣнимъ аналогичныхъ реакцій, мы не можемъ принять его за безусловно вѣрное. По аналогіи съ галоидозамѣщенными кротоновыми и коричными кислотами, скорѣе слѣдовало бы ожи-

дать при этой реакціи непосредственнаго возстановленія брома водородомъ, а не присоединенія вначалѣ двухъ атомовъ водорода и послѣдующаго отпаденія HBr .

Что касается другихъ возможныхъ возраженій, то нѣкоторыя изъ нихъ уже отчасти разъяснены Вислиценусомъ, другія же требуютъ еще экспериментальной разработки. Къ первымъ относится, напримѣръ, реакція образованія *тетрабромюра толана* — промежуточнаго соединенія, допущеннаго Вислиценусомъ при объясненіи одновременнаго образованія обѣихъ конфигурацій дубромистаго толана реакціей брома на толанъ. Этотъ несуществующій, по мнѣнію Михаэля, тетрабромюръ былъ причиною рѣзкихъ нападковъ на теорію; теперь же Вислиценусу²⁷⁴⁾ удалось констатировать присутствіе этого промежуточнаго соединенія при вышеуказанной реакціи.

Къ реакціямъ такого же рода слѣдуетъ отнести образованіе дибромофумаровой кислоты изъ ацетилендикарбоновой к. и брома; и эта реакція, на первый взглядъ противорѣчащая основному положенію теоріи, вполнѣ²⁷⁵⁾ оказалась въ болѣе полномъ соответствіи съ нею.

Помимо этого существуютъ еще факты непонятные съ точки зрѣнія Вислиценуса; изъ нихъ въ ряду углеводовъ слѣдующіе: Аронштейнъ и Голлеманнъ²⁷⁶⁾ сравнительно недавно произвели опытъ надъ стильбеномъ въ надеждѣ получить неизвѣстную еще его модификацію; стереоизомеръ стильбена они рассчитывали получить общимъ методомъ Вислиценуса — присоединеніемъ брома и отщепленіемъ отъ продукта присоединенія элементовъ бромистоводородной кислоты, что можетъ быть выражено слѣдующими конфигураціями:



²⁷⁴⁾ «Über die räumliche Anordnung der Atome» изд. 1889 г. Примѣч. VII.

²⁷⁵⁾ Ann. d. Chem. 246, 53.

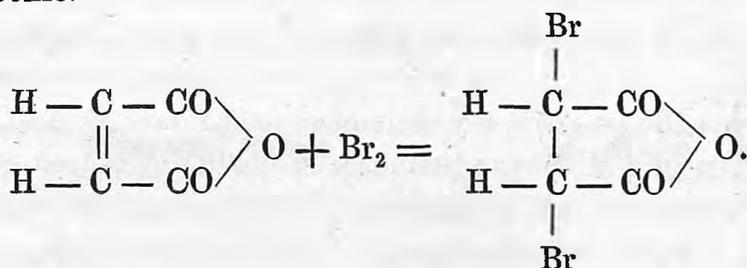
²⁷⁶⁾ Berl. Ber. XXI, 2831.

Въ *фумарово-малеиновомъ* ряду извѣстно также нѣсколько фактовъ, кромѣ упомянутыхъ уже раньше, которые только съ трудомъ можно объяснить стереохимической гипотезой.

Таковы: 1) образование малеинового ангидрида изъ фумаровой кислоты при простомъ нагрѣваніи ея ²⁷⁷⁾);

2) превращеніе съ теченіемъ времени при обыкновенной температурѣ хлорангидрида малеиновой кислоты въ хлорангидридъ фумаровой кислоты ²⁷⁸⁾);

3) образование ангидрида бромомалеиновой кислоты изъ *изодибромоянтарнаго* ангидрида, полученнаго присоединеніемъ брома къ малеиновому ангидриду и имѣющаго, слѣдовательно, такое строеніе:



Соединеніе такой конфигураціи не можетъ терять элементовъ бромистоводородной кислоты, такъ какъ въ этомъ случаѣ теорія не допускаетъ произвольнаго вращенія одного тетраэдра вокругъ оси другаго; но если бы даже вращеніе имѣло мѣсто, то при отщепленіи BrH , слѣдовало ожидать образованія бромифумаровой, а не бромомалеиновой кислоты.

4) переходъ малеиновой кислоты *нацѣло* въ фумаровую (Танатаръ) ²⁷⁹⁾ при нагрѣваніи въ отсутствіи воды до 200° .

Танатаръ также наблюдалъ полное превращеніе малеиновой кислоты въ фумаровую при нагрѣваніи ея водныхъ растворовъ до $200^\circ - 220^\circ$.

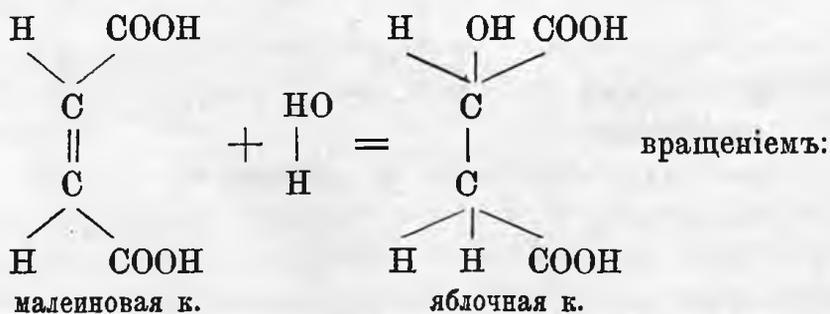
Весьма интересно и наблюденіе Скраупа, показавшаго, что 5% водный растворъ малеиновой к. при нагрѣваніи до 130° переходитъ уже въ фумаровую; въ присутствіи же сильныхъ минеральныхъ кислотъ превращеніе совершается даже при обыкновенной температурѣ. Относительно превращенія вод-

²⁷⁷⁾ Berl. Ber. 14, 2545.

²⁷⁸⁾ Berl. Ber. 18, 1947.

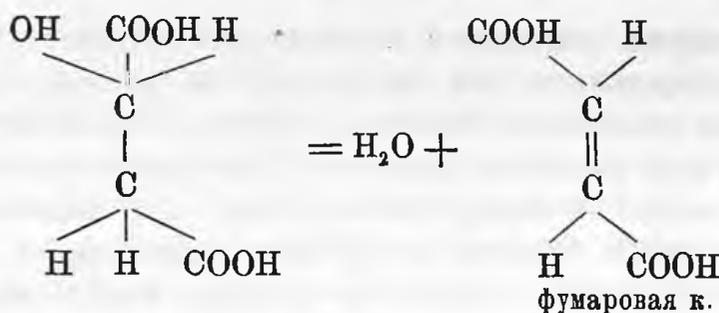
²⁷⁹⁾ Къ вопросу о причинахъ изомеріи фумаровой и малеиновой кислотъ; диссертация стр. 6 и 7. Записки Новоросс. Общ. Естеств. т. XVI, вып. 1.

ныхъ растворовъ малеиновой кислоты въ fumarовую при нагрѣваніи существуютъ въ литературѣ не вполне согласныя между собою наблюденія Танатара и Скраупа. По Танатару превращеніе идетъ цѣликомъ, Скраупъ²⁸⁰⁾ же отрицаетъ это, утверждая, что «eine vollständige Ueberführung der Maleinsäure in Fumarsäure durch Erhitzen mit Wasser nicht möglich ist, und die entgegenstehende Angabe von Tanatar beruht auf einem Irrthum». Превращеніе малеиновой к. въ fumarовую при этихъ условіяхъ не идетъ до конца и ограничивается, по Скраупу, всегда определенной стадіей равновѣсія, зависящей какъ отъ температуры, такъ и отъ концентраціи раствора; при чемъ въ своемъ весьма тщательно выполненномъ изслѣдованіи Скраупъ доказываетъ, что превращеніе малеиновой к. въ fumarовую сопровождается образованіемъ яблочной кислоты. Нагрѣвая водный растворъ (10% — 25%) малеиновой кислоты до 140° впродолженіе 4 часовъ, Скраупъ нашелъ, что 20,6% взятой малеиновой кислоты перешло въ fumarовую и 14,6% въ яблочную — количества, которыя и опредѣляютъ стадію равновѣсія для этихъ трехъ кислотъ при указанныхъ условіяхъ опыта. Несомнѣнно такимъ образомъ, что яблочная кислота является промежуточнымъ соединеніемъ при переходѣ малеиновой кислоты въ fumarовую, и это доказывается еще тѣмъ, что *крьпкіе* водные растворы яблочной кислоты, какъ нашелъ Скраупъ²⁸¹⁾, при нагрѣваніи даютъ кислоту fumarовую. Такимъ образомъ, указанный процессъ превращенія заключается въ гидратаціи малеиновой кислоты и въ дегидратаціи образовавшейся яблочной кислоты, т. е. происходитъ схема превращеній въ направленіи, вполне отвѣчающемъ возрѣніямъ Вислиценуса:

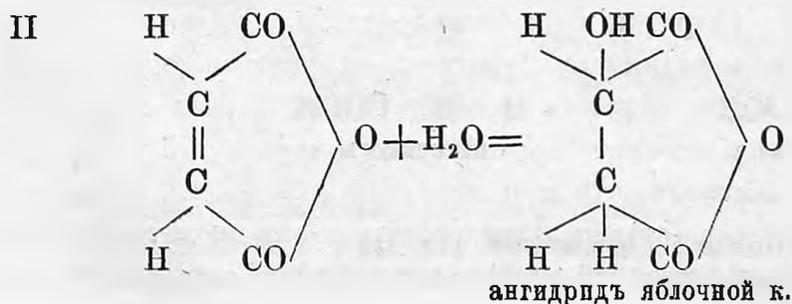
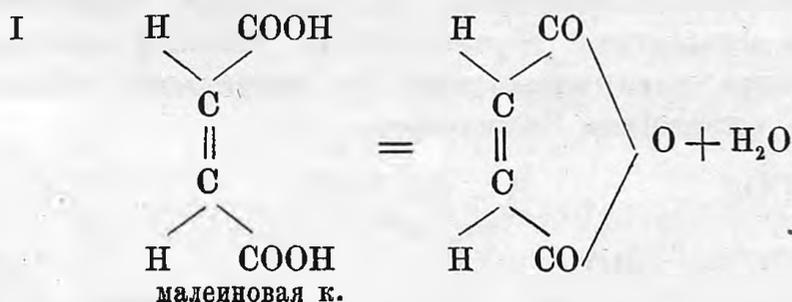


²⁸⁰⁾ Monatshefte f. Chemie 1891. 113. 114.

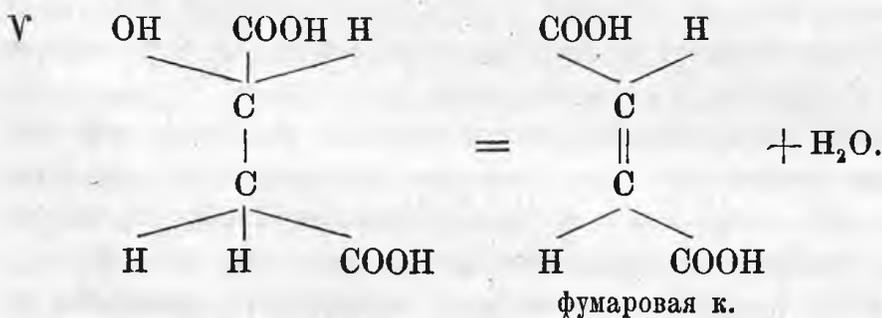
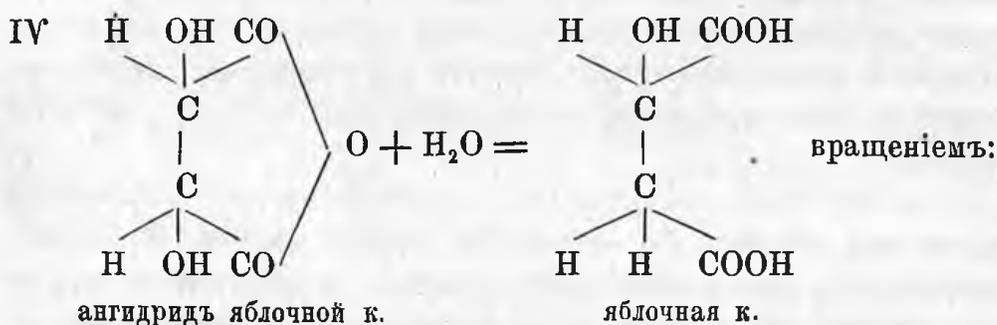
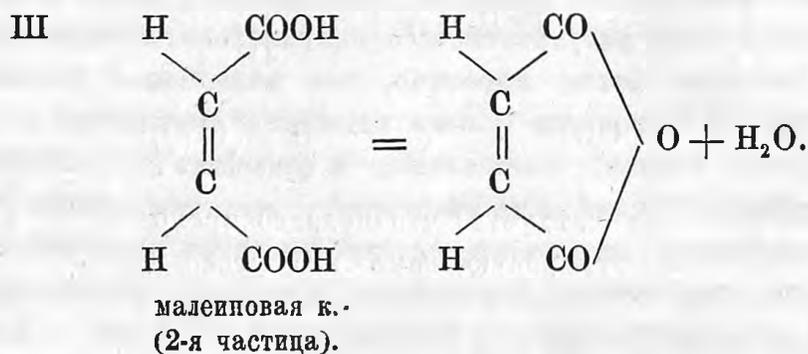
²⁸¹⁾ Loco. cit. 118.



Изъ опытовъ Скраупа слѣдуетъ, что полного превращенія малеиновой кислоты въ фумаровую, какъ это утверждаетъ Танатаръ, не происходитъ; также мало вѣроятно указаніе Танатара, что яблочная кислота, нагрѣтая съ водой, не даетъ фумаровой кислоты, такъ какъ тѣ же опыты Скраупа показали, что такой переходъ въ крѣпкихъ водныхъ растворахъ происходитъ. Такимъ образомъ тѣ факты, которые приводятся Танатаромъ въ видѣ возраженія стереохимической гипотезы и воззрѣніямъ Вислиценуса, какъ противорѣчащія опытамъ Скраупа, не могутъ быть приняты въ доказательство несостоятельности гипотезы Вислиценуса. То же наблюденіе, что малеиновая кислота и въ отсутствіи воды при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ до 130° (Скраупъ) и до 200° (Танатаръ) превращается въ фумаровую, также можетъ быть объяснено послѣдовательной гидратаціей и дегидратаціей образующагося при нагрѣваніи малеинового ангидрида; послѣдовательный рядъ превращеній можно выразить слѣдующимъ образомъ:



объ фазы выражаютъ переходъ малеиновой кислоты въ изомерный ей ангидридъ яблочной кислоты, затѣмъ:



Эти пять фазъ и обнимаютъ собою все промежуточные стадіи, ведущія къ превращенію въ отсутствіи воды малеиновой к. въ фумаровую.

Реакціи гидратаціи и дегидратаціи, которыми могутъ обуславливаться взаимные переходы стереоизомерныхъ непредѣльныхъ кислотъ, играютъ вообще большую роль при превращеніяхъ весьма многихъ органическихъ соединений. Возраженіе Аншютца и Михаэля, что при переходѣ малеиновой кислоты въ фумаровую подъ вліяніемъ галоидоводородныхъ кислотъ не удастся наблюдать промежуточной стадіи — монобromo- или монохлороян-

тарной кислоты, также не может имѣть большаго значенія, такъ какъ галоидоводородныя кислоты сами могутъ и не присоединяться или же давать мало стойкіе продукты присоединенія, легко разлагающіеся водой — въ результатѣ чего и происходитъ гидратация вещества. Это тѣмъ болѣе вѣроятно, что малеиновая кислота превращается въ фуमारовую и подѣ вліяніемъ такихъ кислотъ, какъ фосфорная, сѣрная, мышьяковая и щавелевая ²⁸²). Вообще же гидратирующая способность нѣкоторыхъ неорганическихъ кислотъ (мышьяковая, іодноватая, слабый растворъ хромовой) и органическихъ (щавелевая, муравейная, уксусная) послѣ опытовъ ²⁸³) Львова, Кистяковскаго, Миклашевскаго, Петрова и Брезинскаго, произведенныхъ надъ углеводородами этиленнаго ряда, только подтверждаетъ стремленіе непредѣльныхъ соединеній подѣ вліяніемъ вышеупомянутыхъ кислотъ къ гидратации при обыкновенной температурѣ и къ дегидратации при температурѣ повышенной.

5) Къ числу интересныхъ и необъяснимыхъ превращеній малеиновой кислоты въ фуमारовую нужно отнести образованіе фумаровой к. при разложеніи свинцовой, серебряной и мѣдной соли малеиновой кислоты сѣрководородомъ, при чемъ замѣчено, что малеиновокислый свинецъ и мѣдь при разложеніи H_2S даютъ бѣльшее количество фумаровой кислоты, чѣмъ малеиновокислое серебро. Интересно, что малеиновокислое серебро, переходящее при дѣйствіи сѣрководорода отчасти (13,3%) въ фуमारовую кислоту, при разложеніи его соляной кислотой (обыкновенная температура) совершенно не даетъ фумаровой кислоты (Скраупъ) ²⁸⁴). Только что указанныя превращенія сводятся какъ-бы къ дѣйствію контакта *нѣкоторыхъ* сѣрнистыхъ металловъ на освободившуюся малеиновую кислоту, и это тѣмъ болѣе вѣроятно, что цинковая и никкелевая соль малеиновой кислоты при разложеніи H_2S , даютъ весьма незначительныя количества фумаровой кислоты (около 2%). Не менѣе интереснымъ является также образованіе фумаровой кислоты подѣ вліяніемъ *одновременнаго* дѣйствія на водный растворъ малеиновой кислоты сѣрнистаго ангидрида и сѣрководорода; одинъ же сѣрководородъ или сѣрнистый

²⁸²) Skraup. Monatshefte f. Chemie 1890, 323.

²⁸³) Ж. Р. Ф. X. О. 19 338. 21 352. 22 366. 495.

²⁸⁴) Mon. f. Chem. 1891. 133—137.

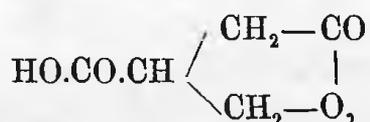
ангидридъ въ аналогичныхъ условіяхъ вызываетъ едва замѣтныя превращенія малеиновой кислоты въ fumarовую; такъ что превращеніе малеиновой кислоты зависитъ главнымъ образомъ отъ энергіи реакціи сѣроводорода на сѣрнистую кислоту ($\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$).

Скраупъ склоненъ объяснять всѣ наблюдаемые имъ случаи превращеній малеиновой кислоты въ fumarовую контактнымъ вліяніемъ тѣхъ или иныхъ веществъ, принимающихъ участіе въ этихъ превращеніяхъ.

Аналогичныя затрудненія встрѣчаются при объясненіи нѣкоторыхъ явленій у производныхъ *пиролимонныхъ* кислотъ:

1) превращеніе хлорангидрида цитраконовой кислоты при перегонкѣ въ хлорангидридъ мезаконовой ²⁸⁵⁾;

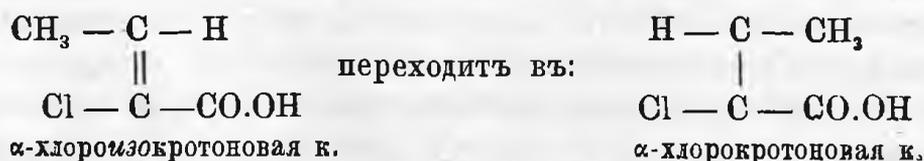
2) зависимость между формулой Вислиценуса для цитраконовой кислоты и формулой, установленной Свартсомъ ²⁸⁶⁾ для параконовой кислоты, какъ лактонокислоты:



которая при перегонкѣ даетъ ангидридъ цитраконовой кислоты.

Въ ряду многочисленныхъ производныхъ *кротоновыхъ* кислотъ есть также превращенія, которыя не вполне гармонируютъ съ возрѣніями Вислиценуса.

Такъ напримѣръ, Фридрихъ ²⁸⁷⁾ наблюдалъ переходъ β -хлорокротоновой кислоты при нагреваніи до 150° — 160° въ β -хлорозокротоновую. Этотъ переходъ напоминаетъ превращеніе при повышенной температурѣ α -хлорозокротоновой кислоты въ α -хлорокротоновую:

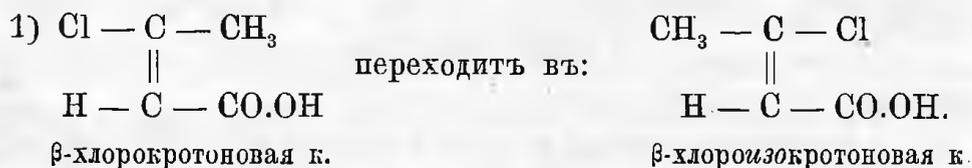


²⁸⁵⁾ Berl. Ber. 15, 1640.

²⁸⁶⁾ Bull. de l'Ac. Belg. 24, 25. Ann. d. Chem. 216, 361.

²⁸⁷⁾ Ann. d. Chem. 219, 363.

Какъ извѣстно, Вислиценусъ объясняетъ такіе переходы допущеніемъ интрамолекулярной перегруппировки атомовъ, вызванной тѣмъ, что конфигурація α -хлорокртоновой кислоты болѣе устойчива, чѣмъ конфигурація α хлороизокртоновой кислоты. Совсѣмъ не то мы видимъ при переходѣ β -хлорокртоновой въ β -хлороизокртоновую кислоту. Съ повышеніемъ температуры слѣдовало-бы ожидать болѣе устойчивыхъ конфигурацій; согласно Вислиценусу отрицательные радикалы должны по возможности удаляться другъ отъ друга, приближаясь въ то же время къ положительнымъ; а потому β -хлороизокртоновая к. должна бы была переходить въ β -хлорокртоновую, а не наоборотъ:



Что касается конфигурацій *ангеликовой* и *тиллиновой* кислотъ, то въ виду появившейся недавно работы Фиттига ²⁸⁸⁾ нельзя опредѣленно высказаться по этому вопросу.

По Фиттигу продуктъ присоединенія брома къ *ангеликовой* кислотѣ есть въ то же время и *дибромюръ тиллиновой* кислоты, а не изомеръ его имѣющій т. пл. 64° , какъ указываетъ Пюнкертъ ²⁸⁹⁾. Кроме того Фиттигъ утверждаетъ, что присланный ему Вислиценусомъ препаратъ такъ называемаго *дибромюра ангеликовой* кислоты плавился въ очень широкихъ предѣлахъ ($50^\circ - 80^\circ$) и не представлялъ однороднаго вещества; по Фиттигу, это былъ *дибромюръ тиглиновой* кислоты съ примѣсью постороннихъ соединений.

Подобное несогласіе въ экспериментальныхъ данныхъ двухъ выдающихся изслѣдователей вызвано, вѣроятно, какимъ нибудь недоразумѣніемъ, разъясненіе котораго, какъ можно надѣяться, скоро послѣдуетъ со стороны Вислиценуса.

Таковы въ сущности наиболѣе серьезные возраженія, кото-

²⁸⁸⁾ Ann. d. Chem. 259, 1.

²⁸⁹⁾ Ann. d. Chem. 260, Heft. 2.

рыя можно сдѣлать возрѣніямъ Вислиценуса, развитымъ изъ теоріи Лебеля-Вант'Гоффа; но этихъ возраженій все же еще недостаточно для того, чтобы поколебать значеніе стереохимической гипотезы въ ея современномъ развитіи. Гипотеза эта значительно расширяетъ наши представленія о природѣ химическихъ соединеній и научное значеніе ея обосновано тѣми многочисленными фактами, которые блестяще ее оправдали.

ГЛАВА IV.

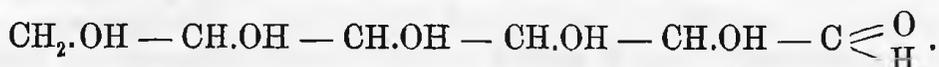
Приложеніе стереохимической гипотезы къ изслѣдованію сахаристыхъ веществъ.

Къ числу такихъ фактовъ относятся и замѣчательныя экспериментальныя изслѣдованія Э. Фишера, разъяснившія химическую природу сахаристыхъ веществъ. Изслѣдованія эти настолько интересны и важны и такъ тѣсно связаны съ развитіемъ теоріи асимметрическаго углерода, что на болѣе главныхъ моментахъ работъ Э. Фишера считаемъ необходимымъ нѣсколько остановиться.

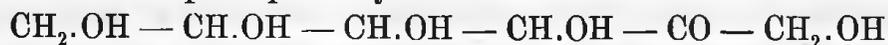
Изъ сахаристыхъ веществъ формулы: $C_6H_{12}O_6$ — *декстроза* (виноградный сахаръ) и *левулёза* (плодовый сахаръ) наиболѣе привлекали вниманіе химиковъ. Давно уже было установлено, что какъ декстроза, такъ и левулёза при возстановленіи даютъ *маннитъ* — шестиатомный алкоголь $C_6H_8(OH)_6$, который при дальнѣйшемъ возстановленіи превращается въ іодюръ нормальнаго гексильнаго алкоголя. Отсюда слѣдовало, что какъ въ маннитѣ, такъ и въ декстрозѣ и левулёзѣ необходимо было принять нормальный и открытый характеръ цѣпи изъ шести углеродныхъ атомовъ. Превращаясь въ одинъ и тотъ же маннитъ присоединеніемъ двухъ атомовъ водорода, декстроза и левулёза не могутъ все же имѣть одного и того-же строенія, такъ какъ неодинаково относятся къ реакціямъ окисленія. Тогда какъ виноградный сахаръ (декстроза) при дѣйствіи умѣренныхъ окислителей (бромная вода) легко очень окисляется до *глюконовой*, а ватѣмъ и до *сахарной* кислоты: $C_6H_{12}O_6 + O = C_6H_{12}O_7$ (глюконовая кислота) и $C_6H_{12}O_7 + O_2 = H_2O + C_6H_{10}O_8$ (сахарная кислота), — левулёза соответственныхъ продуктовъ окисленія не даетъ, а распадается

на вещества съ меньшимъ содержаніемъ углеродныхъ атомовъ. Такое отношеніе этихъ двухъ сахаровъ къ окислителямъ сразу указало на рѣзкую разницу въ ихъ строеніи; если декстроза, непосредственно присоединяя одинъ атомъ кислорода, легко переходитъ въ одноосновную кислоту — *глюконовую*, то это прямо указываетъ на ея *альдегидный* характеръ, на присутствіе въ ея частицѣ группы: $C \begin{smallmatrix} \leq O \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, а въ связи съ тѣмъ, что декстроза, присоединяя два атома водорода, превращается въ шестиатомный спиртъ—маннитъ, было ясно, что реакція возстановленія распространяется только на альдегидную группу $C \begin{smallmatrix} \leq O \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, превра-

щая её въ группу алкогольную: $C \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$. Такимъ образомъ декстроза была характеризована какъ *альдегидо-спиртъ* формулы:



Что касается левулёзы, то вполне опредѣленнаго представленія о ея строеніи не было до появленія весьма важныхъ работъ Киліани (1885—1886 г.). Присоединяя элементы синильной кислоты къ декстрозѣ и левулёзѣ и обмыливая образовавшіеся *ціанидрины*, Киліани получилъ двѣ различныхъ кислоты формулы: $C_7H_{14}O_8$, которыя, по возстановленіи іодистоводородной кислотой, дали двѣ кислоты съ семью атомами угля въ частицѣ: декстроза была такимъ образомъ превращена въ *нормальную гептиловую* кислоту, а левулёза — въ *изогептиловую* (*метилбутилуксусную*). Благодаря этимъ реакціямъ былъ рѣшенъ вопросъ о кетонномъ характерѣ левулёзы:



такъ какъ только при такомъ строеніи ея можетъ образоваться *ціанюръ*, ведущій затѣмъ къ *метилбутилуксусной* кислотѣ. Рѣшеніе вопроса о строеніи левулёзы, какъ пятиатомнаго *кетонно-спирта* и декстрозы, какъ пятиатомнаго *альдегидо-спирта*, имѣло громадное значеніе для новѣйшей разработки химіи углеводовъ. Нѣсколько позже (1877 г.) Киліани также рѣшилъ вопросъ и о строеніи *арабинозы* — четырех-атомный *альдегидо-спиртъ*:

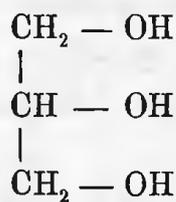


которую долго считали изомерной съ винограднымъ сахаромъ.

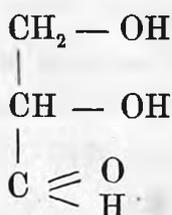
Въ такой степени освѣщенія стоялъ вопросъ о строеніи вышеназванныхъ сахаристыхъ веществъ, когда Э. Фишеръ приступилъ къ своимъ изслѣдованіямъ.

Исходнымъ матеріаломъ въ изслѣдованіяхъ Э. Фишера является *глицероза* ($C_3H_6O_3$), получающаяся окисленіемъ глицерина бромной водой.

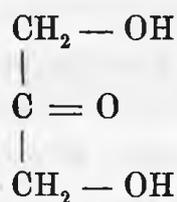
Глицеринъ, представляя первично-вторичный спиртъ, можетъ при умѣренномъ окисленіи дать альдегидъ и кетонъ:



глицеринъ.

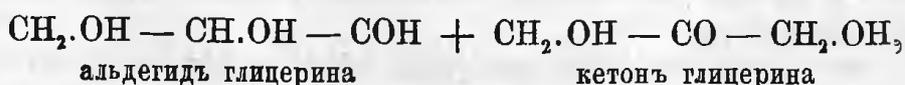


альдегидъ глицерина.

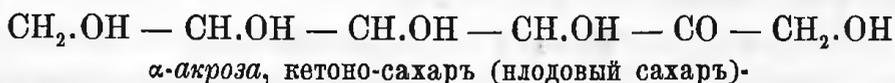
кетонъ глицерина
(ди-окси ацетонъ).

Глицероза въ свободномъ состояніи, какъ химическій индивидуумъ, пока еще неизвѣстна; но изслѣдованіе водныхъ растворовъ ея (способность къ броженію, возстановленіе фелинговой жидкости, образованіе при дѣйствіи фенилгидразина *озазона*) несомнѣнно указываетъ, что общій характеръ сахаристыхъ веществъ свойственъ *глицерозѣ*, которая, имѣя составъ $C_3H_6O_3$, является такимъ образомъ простѣйшимъ представителемъ сахаровъ.

Способность *глицерозы* подѣ влияніемъ слабыхъ щелочей уплотняться и между другими продуктами уплотненія давать искусственный сахаръ—*акрозу*— $C_6H_{12}O_6$, говоритъ за альдегидный характеръ ея; способность же *глицерозы*, присоединяя элементы синильной кислоты, давать ціангидринъ, который по обмыливаніи превращается въ *три-окси-изомасляную* кислоту, указываетъ на кетонный характеръ ея, такъ какъ только изъ ди-окси-ацетона присоединеніемъ синильной кислоты можетъ образоваться производное *изомасляной* кислоты. На основаніи такого отношенія глицерозы Э. Фишеръ пришелъ къ заключенію, что продуктъ окисленія глицерина заключаетъ одновременно и альдегидъ и кетонъ, а потому и рассматриваетъ *глицерозу* какъ смѣсь:

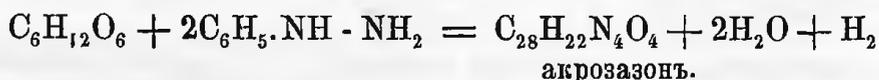


которая подъ вліяніемъ щелочей и конденсируется по реакціи образованія альдолей въ α -акрозу²⁹⁰): (идентичную съ α -акрозой, полученной изъ дибромюра акролеина)

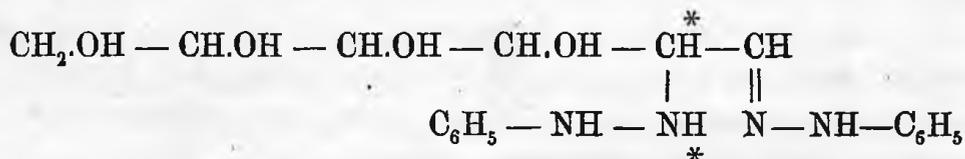


Эта же α -акроза, какъ показалъ Фишеръ, представляетъ одну изъ составныхъ частей *перваго синтетическаго сахара* — метилентана — полученнаго еще въ 1861 г. А. М. Бутлеровымъ²⁹¹) уплотненіемъ окиси метилена.

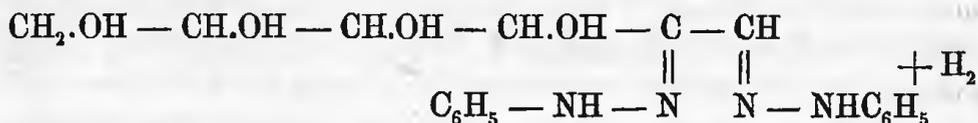
Изъ продукта реакціи щелочи на глицерозу Фишеромъ была выдѣлена α -акроза въ видѣ ея оазона — продукта конденсаціи 2 частицъ фенилгидразина на акрозу:



Первоначальнымъ продуктомъ конденсаціи, напримѣръ, фенилгидразина и декстрозы, является по всему вѣроятію соединеніе:



которое затѣмъ уже, правращаясь въ оазонъ, окисляется, выдѣляя два атома водорода: (эти атомы обозначены звѣздочкой).



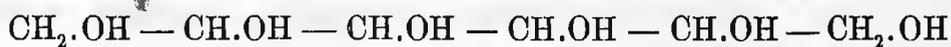
Акрозозонъ *синтетическаго сахара* оптически недѣятеленъ, въ остальныхъ же своихъ свойствахъ вполне сходенъ съ оазонами декстрозы и левулёзы.

Отсюда являлось вѣроятное предположеніе, что α -акроза есть оптически недѣятельная стереоизомерная форма левулёзы

²⁹⁰) На ряду съ α -акрозой образуются и другіе сахара недостаточно еще изученные.

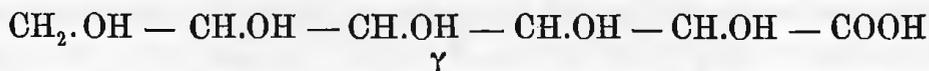
²⁹¹) Ann. d. Chem. 120, 295; Compt. rend. 53, 145.

При восстановлені амальгамой натрія α -акроза превращается въ кристаллическій шестиатомный алкоголь — α -акритъ:

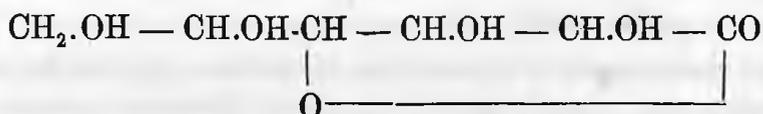


который, будучи оптически *недѣятельнымъ*, во всѣхъ своихъ остальныхъ свойствахъ вполне сходенъ съ *природнымъ маннитомъ*, и это давало право сдѣлать заключеніе, что искусственно полученный α -акритъ представляетъ недѣятельную *стереоизомерную* форму обыкновеннаго природнаго маннита, что и было подтверждено дальнѣйшими изслѣдованіями Э. Фишера надъ *маннитомъ* и *манозой*.

При окисленіи маннозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ — (природный продуктъ) Э. Фишеромъ была получена *манноновая* кислота съ шестью атомами угля, значить, и манноза подобно декстрозѣ есть альдегидный сахаръ, а болѣе подробное изслѣдованіе показало, что и манноза и декстроза — *стереоизомеры*. Строеніе манноновой к. (таково и строеніе глюконовой к.) должно быть:



Манноновая к., какъ это и явствуетъ изъ ея строенія, легко образуетъ лактонъ:



который, присоединяя 2 атома водорода при восстановленіи амальгамой натрія въ *кислой средѣ*, легко переходитъ обратно въ исходную маннозу:

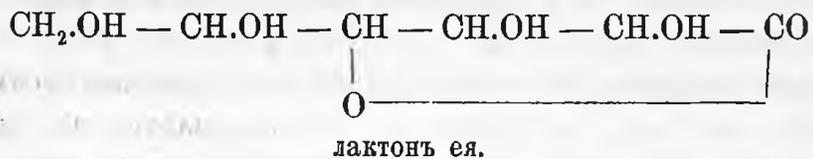
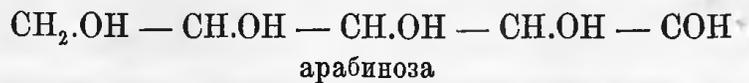


Этой весьма важной реакціей дана возможность обратнаго перехода отъ лактоновъ сахаристыхъ веществъ къ отвѣчающимъ имъ сахарамъ.

Лактонъ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ манноновой кислоты, подобно природной маннозѣ, вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Такого же строенія лактонъ нѣсколько раньше былъ полученъ Киліани ²⁹²⁾

²⁹²⁾ Berl. Ber. XIX, 3034.

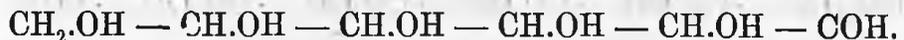
пзъ арбинозы присоединеніемъ синильной кислоты и обмыленіемъ ціанюра:



Лактоны манноновой и арабинозо-карбоновой кислотъ структурно-идентичны и за исключеніемъ оптическихъ свойствъ во всемъ остальномъ сходны между собою. Манноновый лактонъ вращаетъ *вправо* на столько же, насколько лактонъ арабинозо-карбоновой кислоты вращаетъ *влѣво*. Фишеръ²⁹³) показалъ, что оба лактона, взятые въ эквивалентныхъ количествахъ, въ водномъ растворѣ соединяются вмѣстѣ и даютъ третій оптически *недѣятельный* лактонъ.

Ясно такимъ образомъ, что эти лактоны *стереоизомерны* (оптически изомерны) и относятся между собою подобно правой и лѣвой виннымъ кислотамъ.

Примѣняя далѣе ко всемъ тремъ лактонамъ свою реакцію возстановленія, Э. Фишеръ получилъ: *право-вращающую* маннозу (идентичная съ природной), *лѣво-вращающую* маннозу и *недѣятельную* маннозу — всѣ одной и той же структурной формулы:



Эти три сахара при дальнѣйшемъ возстановленіи дали *три* маннита: *правый*, *лѣвый* и *оптически недѣятельный*, также одного и того же строенія:



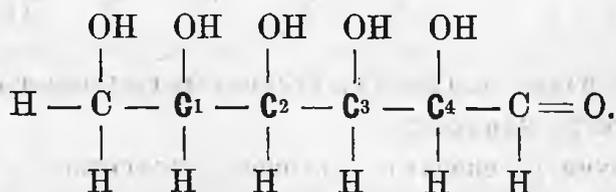
²⁹³) Berl. Ber. XXIII, 370.

Недѣятельный маннитъ оказался вполне тождественнымъ съ *синтетическимъ* α -акритомъ, полученнымъ при восстановленіи α -акрозы.

Оптически недѣятельная α -акроза, имѣющая идентичное строеніе съ природной левулёзой, представляетъ аналогично виноградной кислотѣ, недѣятельному манниту и недѣятельному лактону манноновой кислоты, парное соединеніе двухъ стереоизомерныхъ формъ (*правой* и *левой* акрозы), и это было доказано броженіемъ акрозы, лѣвая модификація которой быстрѣе поѣдается грибомъ, въ растворѣ же остается *правая* акроза (*правая* левулёза или *правая* фруктоза); синтетическая α -акроза есть собственно недѣятельный плодовый сахаръ (недѣятельная левулёза или фруктоза по Фишеру).

Такимъ образомъ была искусственно получена *правая* фруктоза; для того чтобы перейти къ природному продукту — *левой* фруктозѣ (левулёзѣ), представляющей второй оптической изомеръ α -акрозы, Э. Фишеръ употребилъ слѣдующій путь: недѣятельный маннитъ (α -акритъ) былъ превращенъ окисленіемъ въ манноновую кислоту, послѣдняя комбинировалась съ стрихниномъ или морфиномъ и кристаллизаціей раздѣлялась на право- и лѣво-вращающую соль, откуда затѣмъ были получены и соотвѣтствующія дѣятельныя кислоты; *право*-вращающая кислота была превращена чрезъ ея лактонъ извѣстной уже намъ реакціей въ *правую* маннозу, соотвѣтствующую лѣвой фруктозѣ. Далѣе, *правая* манноза, какъ альдегидо-сахаръ, переводится чрезъ озонъ и озонъ вышеуказанной реакціей Фишера въ кетоно-сахаръ — *левулёзу* (*левую* фруктозу).

Правая манноза даетъ также матеріалъ для полученія *правой* *глюкозы* (декстрозы) и *левой* *глюкозы*. Манноза и декстроза стереоизомерны, строеніе ихъ одно и то же:

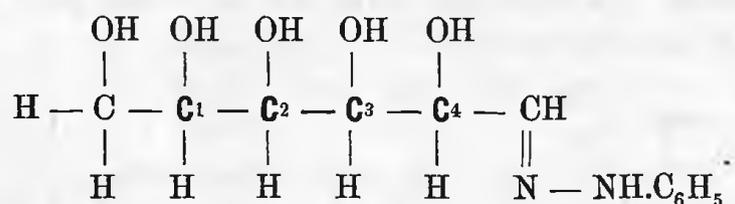


Четыре асимметрическихъ углерода въ веществѣ такого строенія могутъ обуславливать многочисленные случаи стереоизомеріи, и вопросъ о томъ, какая именно конфигурація атомовъ и атом-

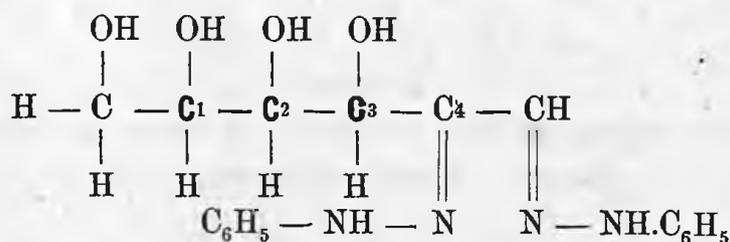
ныхъ группъ принадлежитъ правой маннозѣ и какая — лѣвой, является нерѣшеннымъ, такъ какъ неизвѣстно, который изъ четырехъ асимметрическихъ углей обусловливаетъ стереоизомерныя соотношенія между маннозой и декстрозой; оба сахара вращаютъ вправо, но декстроза гораздо сильнѣе, чѣмъ манноза.

Примѣняя реакцію фенилгидразина, Э. Фишеръ доказываетъ, что стереоизомерія маннозы и декстрозы обусловливается тѣмъ асимметрическимъ углемъ, который непосредственно соединенъ съ альдегидной группой.

Если реагировать одной частицей фенилгидразина на маннозу и декстрозу, то получаютъ соответственные *гидразоны*, которые рѣзко отличаются по своимъ свойствамъ, не смотря на идентичное строеніе ихъ:



Въ этой реакціи остатокъ фенилгидразина присоединился къ углероду альдегидной группы; всѣ четыре асимметрическихъ углерода удержали такимъ образомъ свой асимметрическій характеръ. При дальнѣйшемъ дѣйствіи фенилгидразина на гидразоны образуются, какъ извѣстно, *озазоны*. *Озазоны* маннозы и декстрозы имѣютъ строеніе:



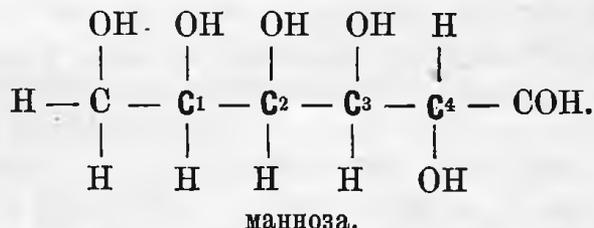
изъ котораго видно, что однимъ углероднымъ атомомъ (4) потерявъ асимметрическій характеръ.

При изученіи свойствъ *озазоновъ* декстрозы и маннозы оказалось, что они вполне идентичны, тогда какъ *гидразоны* ихъ, какъ было упомянуто, рѣзко разнятся между собою. Такимъ образомъ, въ то время какъ *гидразоны* маннозы и декстрозы, будучи структурно-идентичными, могли быть только

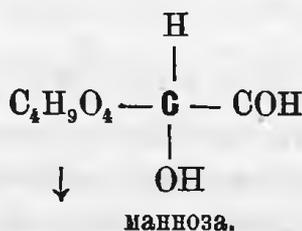
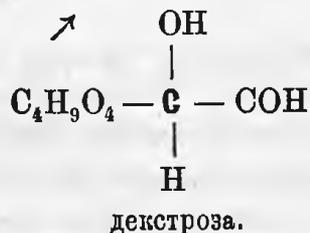
стереоизомерными соединениями, *озазоны* маннозы и декстрозы структурно-идентичны и химически и физически тождественны между собою, т. е. стереоизомерный характер ихъ уже исчезъ. Это послѣднее обстоятельство несомнѣнно убѣждаетъ насъ въ томъ, что стереоизомерія *маннозы* и *декстрозы*, а также и ихъ *идразоновъ* обуславливается исключительно тѣмъ только асимметрическимъ углеродомъ, который непосредственно связанъ съ альдегидной группой, такъ какъ съ исчезновениемъ асимметріи этого углерода исчезаетъ и проявленіе изомеріи въ производныхъ маннозы и декстрозы, стереоизомерный характеръ которыхъ обуславливается такимъ образомъ неодинаковымъ пространственнымъ расположениемъ атомовъ и группъ около углерода (4); относительное же расположение группъ остальныхъ трехъ асимметрическихъ углей должно быть одно и то же. Если *декстроза* имѣетъ стерео-строение:



то стерео-строение *маннозы* можетъ быть выражено такъ:

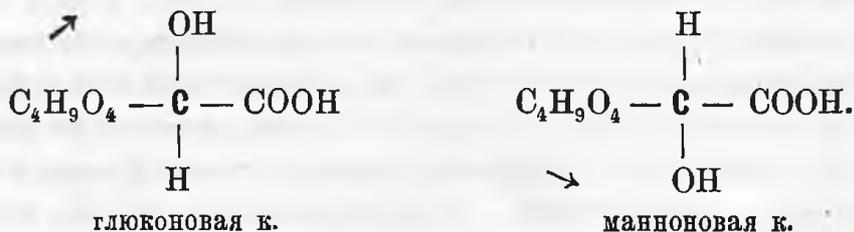


Такое стерео-строение декстрозы и маннозы тѣмъ болѣе вѣроятно, что оба эти сахара правовращающы, съ той только разницей, что манноза менѣе вращаетъ направо, чѣмъ декстроза, а потому первая можетъ быть разсматриваема, какъ *левая* модификація второй:



Сложный остаток $C_4H_9O_4$, какъ въ декстрозѣ, такъ и въ маннозѣ, имѣетъ одинаковое стереохимическое построение.

При окисленіи декстрозы и маннозы соответственно получаютъ глюконовую и манноновую кислоты, стереостроеніе которыхъ будетъ:



Характерной особенностью стереоизомерныхъ оптически дѣятельныхъ соединенийъ является способность ихъ къ взаимному превращенію при нагрѣваніи, обусловливающему, какъ можно думать, измѣненіе въ относительномъ расположеніи группъ около асимметрическаго углерода. Э. Фишеру дѣйствительно удалось показать, что *манноновая* кислота при нагрѣваніи съ хинолиномъ до 140° превращается частью въ *глюконовую*. Такимъ образомъ *правая* манноновая кислота была превращена въ *правую* глюконовую, а изъ послѣдней водородомъ *in statu nascendi* получена Фишеромъ *правая глюкоза* (виноградный сахаръ, декстроза).

Что касается *лѣвой глюкозы*, то она получена изъ *лѣвой глюконовой* кислоты, образующейся, какъ показалъ Фишеръ, на ряду съ арабинозо-карбоновой кислотой, при присоединеніи синильной кислоты къ арабинозѣ; взаимное отношеніе въ стереохимическомъ построеніи *лѣвой* глюконовой к. и арабинозо-карбоновой к. таково же, какъ и *правой* глюконовой и *правой* манноновой кислотъ.

Правая и *лѣвая* глюконовые кислоты, соединяясь вмѣстѣ, даютъ оптически *недѣятельную* глюконовую кислоту, которая возстановленіемъ превращается въ оптически *недѣятельную* глюкозу.

Г Л А В А V.

Понятіе о „произведеніи асимметріи“ — Гипотеза Ф. Гюи.

Филиппъ Гюи, развивая теорію Вант-Гоффа-Лебеля, объясняющую причину оптической дѣятельности асимметрией молекулы, дѣлаетъ шагъ впередъ. Онъ не довольствуется воз-

возможностью только предугадывать съ помощью этой теоріи оптическую дѣятельность въ нѣкоторыхъ соединеніяхъ, но задается цѣлью выяснить причину, обуславливающую различныя *измѣненія* этой оптической дѣятельности какъ въ отношеніи *величины* ея, такъ и въ отношеніи *знака*, и эти измѣненія поставить въ зависимость отъ строенія самой молекулы.

Гипотезу свою и тѣ слѣдствія, которыя изъ нея вытекають, Ф. Гюи основываетъ на новомъ, введенномъ имъ впервые, понятіи о «произведеніи асимметріи». Въ правильномъ тетраэдрѣ, какъ извѣстно, можно провести шесть плоскостей симметріи; это свойство принадлежитъ, слѣдовательно, и молекуламъ, построеннымъ по типу CR^4 , если оставаться на почвѣ стереохимической теоріи. Въ силу извѣстнаго механическаго принципа центра тяжести фигуры, имѣющей плоскость симметріи, долженъ находиться въ этой же плоскости. Очевидно, что, пока тетраэдръ будетъ оставаться симметрическимъ, центръ тяжести молекулы будетъ совпадать, по крайней мѣрѣ, съ одной изъ плоскостей симметріи, и напротивъ того, центръ тяжести тотчасъ перемѣстится и окажется внѣ всякой плоскости симметріи, какъ только углеродный атомъ сдѣлается асимметрическимъ. Обозначая черезъ $d^1, d^2, d^3, d^4, d^5, d^6$ разстоянія центра тяжести тетраэдра соответственно отъ каждой изъ шести плоскостей симметріи, Ф. Гюи называетъ произведение этихъ разстояній $d^1 \times d^2 \times d^3 \times d^4 \times d^5 \times d^6$ — «произведеніемъ асимметріи».

Это произведение, очевидно, равно нулю, если углеродный атомъ не асимметрический, такъ какъ въ этомъ случаѣ, по крайней мѣрѣ, одинъ изъ производителей (d) будетъ равняться нулю; въ случаѣ же углерода асимметрическаго произведение это представится въ видѣ нѣкотораго числа, которое по абсолютной величинѣ больше нуля; если далѣе обозначить разстоянія $d^1, d^2, d^3 \dots$ знаками $+$ или $-$, въ зависимости отъ того, находятся ли они по одну или по другую сторону каждой изъ плоскостей симметріи, то и произведение получится положительное или отрицательное, смотря по тому, будетъ ли число отрицательныхъ множителей четно или нечетно.

Послѣ этихъ предварительныхъ замѣчаній станетъ понятна основная мысль Ф. Гюи, предполагающаго, что произведение асимметріи можетъ служить критеріемъ для сужденія о степени асимметріи углерода, и такъ какъ съ измѣненіемъ величины

асимметрии²⁹⁴) пропорционально должна измениться и сила оптической дѣятельности, то поэтому оптическую дѣятельность можно разсматривать какъ функцію произведенія асимметрии. Для подтвержденія своей гипотезы авторъ выводитъ изъ нея пока три слѣдствія, которыя легко могутъ быть провѣрены на опытѣ.

I. Если по замѣщеніи одного элемента или радикала другимъ, центръ тяжести молекулы всетаки остается на той же сторонѣ относительно каждой изъ плоскостей симметрии, на которой былъ и до замѣщенія, то полученный такимъ образомъ субститутъ долженъ сохранить свой знакъ оптической дѣятельности.

II. Если по замѣщеніи центръ тяжести молекулы удалится или приблизится къ плоскостямъ симметрии, то соответственно съ этимъ должна увеличиться или уменьшиться оптическая дѣятельность субститута сравнительно съ величиной оптической дѣятельности первоначальнаго соединенія.

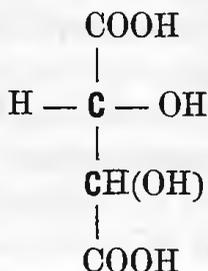
III. Если по замѣщеніи центръ тяжести молекулы перемѣстится относительно одной какой нибудь плоскости симметрии съ одной стороны на другую (напр., справа налево), то и знакъ оптической дѣятельности долженъ измѣниться.

Эти три слѣдствія легко выводятся изъ произведенія асимметрии, которое сохраняетъ свой знакъ въ первомъ случаѣ, увеличивается или уменьшается во второмъ и, наконецъ, мѣняетъ свой знакъ на обратный въ третьемъ.

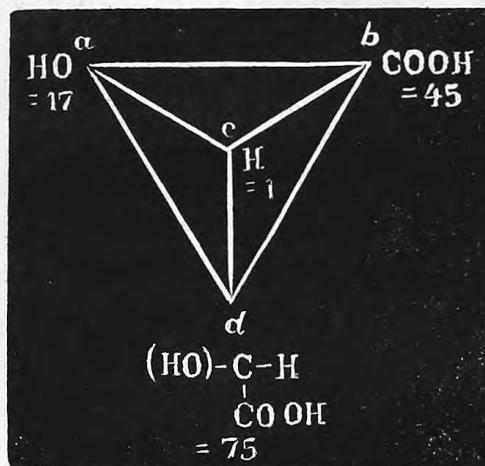
Справедливость этихъ трехъ положеній Гюи удалось доказать на цѣломъ рядѣ оптически дѣятельныхъ веществъ. Разсмотримъ только тѣ данныя, которыя относятся къ производнымъ правой винной кислоты. Въ виду того, что молекула этой кислоты состоитъ изъ двухъ одинаково построенныхъ асимметри-

²⁹⁴) Ясно, что углеродная молекула $C(R^1R^2R^3R^4)$ не будетъ въ такой степени асимметрична, когда массы R^1, R^2, R^3, R^4 соответственно равны, напримѣръ, 100 : 101 : 102 : 103, чѣмъ въ томъ случаѣ, когда массы атомовъ или атомныхъ группъ значительно разнятся другъ отъ друга и выражаются, напримѣръ, числами 1 : 10 : 100 : 1000. Въ асимметрическомъ тетраэдрѣ, какъ извѣстно, нельзя провести плоскостей симметрии, Гюи же ихъ проводитъ, а потому допускаетъ, какъ надо думать, что измѣненія формы тетраэдра отъ введенія 4 различныхъ группъ (массъ) не происходятъ.

ческихъ углей, всё послѣдующія разсужденія, относящіяся къ одному углю, могутъ быть съ одинаковымъ правомъ распространены и на другой:



Предполагая что массы атомовъ и атомныхъ группъ сосредоточены на четырехъ вершинахъ тетраэдра,



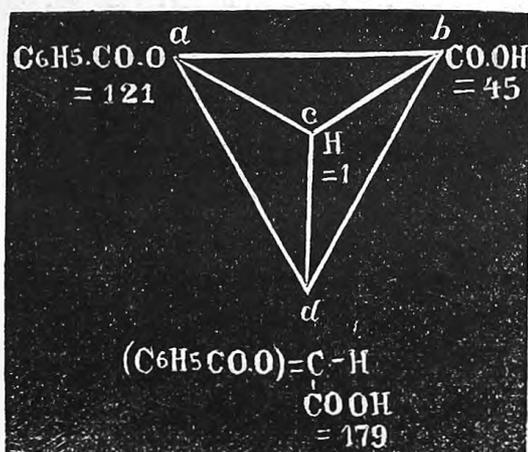
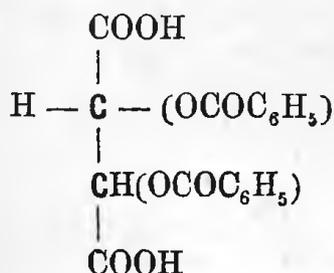
203.

правая винная кислота.

необходимо допустить, что, при замѣщеніи *водорода карбоксильной* группы послѣдовательно на радикалы CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , центр тяжести молекулы будетъ все болѣе и болѣе удаляться отъ плоскостей симметріи; поэтому, на основаніи втораго и третьаго слѣдствій, слѣдовало бы ожидать, что эфиры правой винной кислоты всегда будутъ оставаться правовращающими, и, кромѣ того, что ихъ вращательная способность будетъ тѣмъ большая, чѣмъ тяжелѣе масса углеводороднаго радикала. Факты подтверждаютъ это:

Метилловый эфиръ винной кислоты . . .	$[\alpha] D = + 2,14$
Этиловый эфиръ	+ 7,66
Пропиловый эфиръ	+ 12,44
Изобутиловый эфиръ.	+ 19,87.

Далѣ, Ф. Гюи замѣщаетъ въ правой винной кислотѣ оба *алкогольныхъ водорода* на бензоильные радикалы, и такимъ образомъ вмѣсто гидроксила OH , масса котораго равна 17, онъ вводитъ группу OCOC_6H_5 , масса которой = 121:



204.

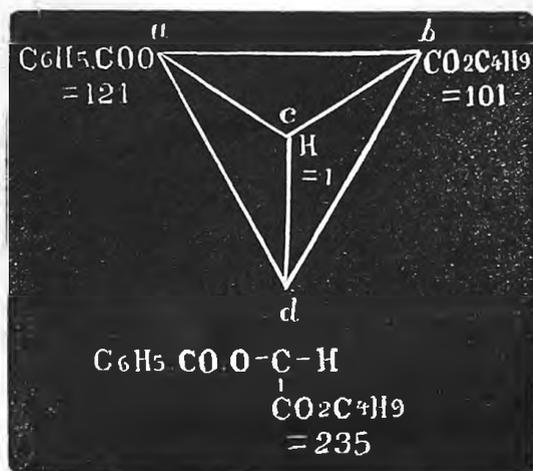
дибензоилвинная кислота.

Въ этомъ случаѣ центръ тяжести молекулы перейдетъ съ одной стороны плоскости симметріи на другую, и это перемѣщеніе совершится относительно той именно плоскости, которая пересѣкаетъ пополамъ ребро, на концахъ котораго находятся группы COOH и OCOC_6H_5 . Поэтому на основаніи третьяго слѣдствія можно было бы ожидать, что кислота дибензоилвинная, не смотря на свое происхожденіе изъ *правой* винной, будетъ вращать плоскость поляризаціи *влево*, что и дѣйствительно наблюдается, такъ какъ для нея

$$[\alpha] D = -117,6.$$

Замѣщая затѣмъ въ этой дибензоилвинной кислотѣ *водородъ карбоксильной* группы послѣдовательно на CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , Ф. Гюи приходитъ къ неменѣ важнымъ результатамъ. Въ

силу такого замѣщенія, по смыслу гипотезы, центръ тяжести



205.

бутиловый эфиръ дибензоилвинной к.

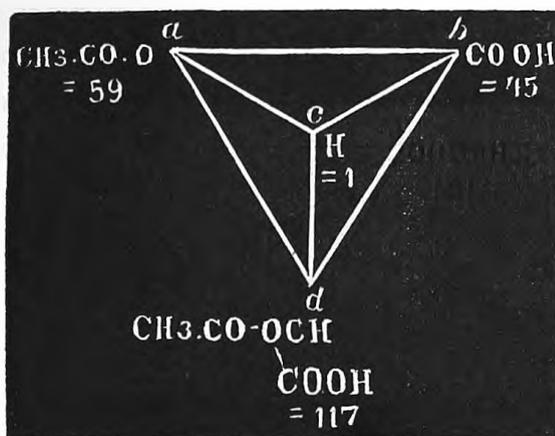
молекулы (черт. 205) долженъ оставаться на той же сторонѣ относительно плоскости симметріи, на которой онъ находился и до замѣщенія, съ той лишь разницей, что по мѣрѣ вступленія въ молекулу группъ CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 центръ тяжести будетъ все болѣе и болѣе приближаться къ указанной плоскости симметріи. Слѣдовательно, на основаніи перваго и втораго слѣдствій эиры дибензоилвинной кислоты должны оставаться лѣвовращающими, какъ и сама кислота, но ихъ лѣвовращающая способность съ повышеніемъ вѣса углеводороднаго радикала должна ослабѣвать, что опять таки вполне соотвѣтствуетъ фактамъ:

Метиловый эфиръ дибензоилвинной к. . . $[\alpha]_D = -88,78$

Этиловый эфиръ » » . . . — 60,02

Изобутиловый эфиръ » » . . . — 41,95

Если далѣе замѣнить въ дибензоилвинной кислотѣ группы $CO_2C_6H_5$ ацетильными остатками $COCH_3$, то полученная такимъ образомъ діацетилвинная кислота:



206.

діацетилвинная кислота.

должна опять таки вращать плоскость поляризації влѣво, но олабѣе нежели кислота дибензоилвинная; еще слабѣе должна выражаться оптическая дѣятельность въ ея метиловомъ эѳирѣ; въ этиловомъ же эѳирѣ діацетилвинной кислоты центръ тяжести уже переходитъ на другую сторону разсматриваемой плоскости симметріи; слѣдовательно, этиловый эѳиръ, а тѣмъ болѣе, и его высшіе гомологи должны быть соединеніями *правовертающими*. И здѣсь снова теоретическія соображенія вполне подтверждаются опытомъ:

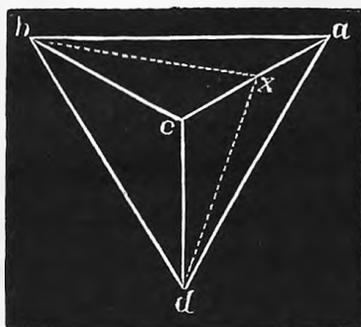
Діацетилвинная кислота	[α] D = -23,14
Метиловый эѳиръ діацетилвинной к. . .	-14,29
Этиловый эѳиръ > > . .	+ 1,02
Пропиловый эѳиръ > > . .	+ 6,52
Изобутиловый эѳиръ > > . .	+ 10,29

Нѣсколько времени спустя послѣ опубликованія своей первой работы ²⁹⁵⁾ Ф. Гюи сообщилъ рядъ данныхъ, относящихся къ многочисленнымъ производнымъ амиловаго алкоголя ²⁹⁶⁾, и на этотъ разъ всѣ полученные имъ результаты относительно величины и знака угла вращенія только подтвердили справедливость высказанной имъ мысли. Въ настоящее время гипотеза Гюи

²⁹⁵⁾ Compt. rend. t. CX. 1890 p. 714.

²⁹⁶⁾ Compt. rend. t. CXI. 745.

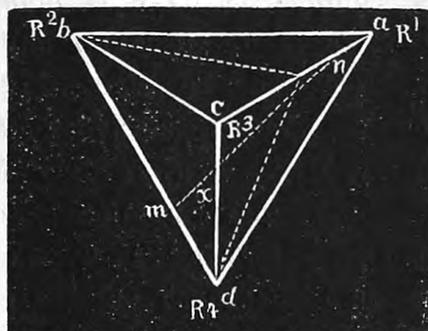
подтверждена свыше 100 производными различныхъ оптически дѣятельныхъ соединений. Съ такой довольно внушительной цифрою нельзя не считаться, тѣмъ болѣе, что изслѣдованія этого рода ведутся только съ начала 1890 года. Что касается теоретической разработки этого вопроса, то и въ этомъ отношеніи гипотеза значительно подвинулась впередъ въ послѣднее время. Такъ, въ недавно изданной брошюрѣ своей ²⁹⁷⁾, Ф. Гюи указываетъ на методъ, которымъ можно пользоваться для опредѣленія центра тяжести тетраэдрической молекулы, что значительно облегчаетъ пониманіе различныхъ измѣненій оптической дѣятельности. — Пусть плоскость bxd (черт. 207) есть плоскость симметріи.



207.

обозначимъ её буквами того ребра, которое она дѣлитъ пополамъ (ac), и условимся, что центръ тяжести находится на сторонѣ a относительно плоскости ac , если онъ будетъ находится между этой плоскостью и вершиной a ; равнымъ образомъ говоря, что центръ перешелъ на сторону c относительно той же плоскости ac , будемъ подразумѣвать, что его новое мѣсто находится гдѣ то между ac , и вершиной c . При отысканіи положенія центра тяжести молекулы $C(R^1R^2R^3R^4)$ относительно какой нибудь плоскости симметріи, напримѣръ ac , можетъ быть два случая, въ зависимости отъ того, будемъ ли мы считать массы $R^1R^2R^3R^4$ сосредоточенными на вершинахъ тетраэдра или нѣтъ. Разсмотримъ только первый случай:

²⁹⁷⁾ Étude sur la dissymétrie moléculaire. Archives der sciences physiques et naturelles t. XXVI, 97. 1891.



208.

Центръ тяжести двухъ массъ R^2 и R^4 находится на прямой bd , положимъ, въ точкѣ m , лежащей въ плоскости ac ; отсюда слѣдуетъ, что эти массы не будутъ имѣть никакого вліянія на знакъ множителя d , гдѣ d есть разстояніе центра тяжести молекулы отъ плоскости ac . Что касается массъ R^1 и R^3 , то ихъ равнодѣйствующая пройдетъ черезъ прямую ac въ точкѣ n , которая опредѣлится изъ пропорціи

$$\frac{na}{nc} = \frac{R^3}{R^1}.$$

Такимъ образомъ, точка n будетъ находится на сторонѣ a или сторонѣ c относительно плоскости ac , смотря потому будетъ ли R^1 больше или меньше R^3 . — Равнодѣйствующая же всѣхъ четырехъ массъ пройдетъ черезъ нѣкоторую точку x прямой mn на основаніи слѣдующей пропорціи:

$$\frac{nx}{mx} = \frac{R^2 + R^4}{R^3 + R^1}.$$

Но прямая mn вся цѣликомъ лежитъ на сторонѣ a относительно ac , за исключеніемъ конечной точки m ; такъ какъ въ m центр тяжести молекулы находится не можетъ, то, слѣдовательно, онъ долженъ быть на той же сторонѣ, гдѣ и n . Обобщая это заключеніе, Гюи утверждаетъ, что центр тяжести молекулы расположенъ относительно каждой изъ плоскостей симметріи на сторонѣ вершины, масса которой — наибольшая; такъ напримѣръ, если R^1 больше R^2 , то и центр тяжести будетъ находится на сторонѣ a относительно плоскости ab и т. д. Къ такому же

обобщенію, но болѣе сложнымъ путемъ, приходитъ Гюи и для того случая, когда массы R^1, R^2, R^3, R^4 не находятся на вершинахъ тетраэдра.

Въ обобщеніяхъ Ф. Гюи пространственныя представленія о строеніи молекулъ приобрѣтаютъ такимъ образомъ еще болѣе глубокое значеніе и составляютъ дальнѣйшій и весьма плодотворный шагъ въ развитіи стереохимической гипотезы.

Въ заключеніе считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить глубокую благодарность моему горячо любимому учителю Николаю Дмитриевичу Зелинскому за многочисленные совѣты и указанія, сдѣланныя при составленіи настоящаго труда.

Химическая лабораторія
Императорскаго Новороссійскаго Университета.
Отдѣленіе органической химіи.

1848 u 1850.

Pasteur L. Recherches sur les propriétés spécifiques des deux acides qui composent l'acide racémique. Annales de Chimie et Physique 24, 28, 38, 28, 56.

1860.

Liebig Justus. Ueber die Bildung von Weinsäure aus Milchsucker und Gummi. Annalen der Chemie und Pharmacie 113, 1.

1861.

Pasteur L.
> Leçons de Chimie en 1860. Paris 1861.
Ueber die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen; übersetzt von Ladenburg: Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften.

1864.

Carius L. Ueber homologe und physikalisch isomere Körper. Annalen der Chemie und Pharmacie. 130, 237.

1866.

Buff H. L. Ueber die Einwirkung vom Brom auf Propionsäure. Annalen der Chemie und Pharmacie 140, 156.

1868.

- Dossios Leander.* Beiträge zur Constitution der Glycole und der ihnen entsprechenden Säuren. Annalen der Chemie und Pharmacie 146, 161.
- Frankland u. Duppa.* Synthetische Untersuchungen über Aether. Annalen der Chemie und Pharmacie. 145, 78.
- Pedler A.* Ueber die isomeren Formen der Valeriansäuren. Annalen der Chemie und Pharmacie 147, 243.

1869.

- Paternò Emmanuele.* Intorno all'azione del percloruro di fosforo sul clorale. Giornale di Scienze naturali ed Economiche. Anno 1869. Vol. V. Fasc. I, II; p. 117.
- Socoloff N.* Ueber die Milchsäuren aus β -Jodpropionsäure. Annalen der Chemie und Pharmacie 150, 167.

1871.

- Limpricht u. Schwanert.* Ueber einige Tolanverbindungen. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IV, 379.
- Erlenmeyer E.* Zur Fleischmilchsäure. Annalen der Chemie und Pharmacie 158, 262.
- Erlenmeyer u. Carl Hell.* Ueber Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs. Annalen der Chemie und Pharmacie 160, 257.

1872.

- Sarnow C.* Ueber eine aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure. Annalen der Chemie und Pharmacie 164, 93.
- Iungfleisch M. E.* Sur la transformation de l'acide tartrique droit en acide racémique. Bulletin de la Société chimique de Paris. XVIII, 201.

1873.

- Iungfleisch M. E.* Transformation réciproque des acides tartrique inactif et racémique. Préparation de l'acide tartrique inactif. Bulletin de la Société chimique de Paris. *XIX*, 99.
- Wislicenus Iohannes.* Ueber die isomeren Milchsäuren. Annalen der Chemie und Pharmacie *166*, 3.
- Wislicenus Iohannes.* Ueber die optisch active Milchsäure der Fleischflüssigkeit, Paramilchsäure. Annalen der Chemie und Pharmacie *167*. 302.
- Wislicenus Iohannes.* Ueber die Aethylenmilchsäure. Annalen der Chemie und Pharmacie *167*, 346.

1874.

- Van't Hoff. Le-Bel.* Chimie dans l'espace. Rotterdam. 1874. Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et la pouvoir rotatoire de leurs dissolutions. Bulletin de la Société chimique de Paris *XXII*, 337.
- Vignon Léo.* Recherches sur la mannite. Annales de Chimie et Physique [5]. 2, 433.
- Hemilian W.* Zur Constitution der Crotonsäuren. Annalen der Chemie und Pharmacie *174*, 322.

1875.

- Berthelot.* Diverses observations sur les formules de structure dans l'espace proposés par M. Van't Hoff. Extrait des procès-verbaux de séance du 19 mardi 1875. Bulletin de la société chimique de Paris *XXIII*, 339.
- Hesse O.* Ueber das Verhalten der Lösungen einiger Substanzen zum polarisirten Licht. Annalen der Chemie *176*, 89.

1876.

- Zincke und Forst.* Ueber die verschiedenen Hydrobenzoine oder

Stilbenalcohole Annalen der Chemie 182, 246.

1877.

- Herrmann F.* Die Lagerung der Atome im Raume von Van't-Hoff. Braunschweig.
- Fittig Rudolph.* Ueber die Constitution der ungesättigten zweibasischen Säuren. Annalen der Chemie 188, 95.
- Dorne Ludwig.* Ueber das Verhalten der Fumarsäure und Maleinsäure gegen rauchende Bromwasserstoffsäure. Annalen der Chemie 188, 87.
(Fittig R.).

1879.

- Le-Bel.* Alcohol amylique dextrogyre. Bulletin de la Societé chimique de Paris. (2) XXXI, 104.
- Pagenstecher A.* Beiträge zur Kenntniss der Angelicasäure und Tiglinsäure. Annalen der Chemie 195, 108.
- Bandrowsky E.* Weitere Beiträge zur Kenntniss der Acetylendicarbonsäure. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XII, 2212.
- Fittig Rudolph.* Weitere Beiträge zur Kenntniss der Fumarsäure und Maleinsäure (v. Camille Petri) Annalen der Chemie 195, 56.

1880.

- Le-Bel.* Sur le méthylpropylcarbinol actif et sur divers champignons effectuant la combustion totale. Bulletin de la Societé chimique (2) XXXIII, 106.
- Прябытекъ С.* О продуктахъ окисленія эритрита. Новый случай образования недѣятельной винной кислоты. Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества 1880. (I) 208.

Bremer G. Ueber die Spaltung der inactiven Aepfelsäure. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft *XIII*, 351.

1882.

Lewkowitsch. Darstellung rechtsdrehender Mandelsäure und inactiver Mandelsäure. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XV*, 1505.

Anschütz u. Bennert. Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure und über die Zersetzungen der monosubstituirten Bernsteinsäureanhydride. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XV*, 640.

1883.

Lewkowitsch. Optisch aktive Glycerinsäure und optisch aktive Milchsäure. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XVI*, 2720.

Lewkowitsch. Unwandlung der aktiven Mandelsäure in inaktive. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XVI*, 2721.

Lewkowitsch. Die Linksmandelsäure und das optische Drehungsvermögen derselben. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XVI*, 1565.

Lewkowitsch. Spaltung der inactiven Mandelsäure in ihre beiden optisch activen Isomeren. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XVI*, 1568.

Friedrich Richard. Untersuchungen über monohalogensubstituirte Crotonsäuren. Annalen der Chemie *219*, 332.

Forrer Carl. Ueber α -monochlorzimmtsäure. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XVI*, 854.

Just Teodor. Ueber den Einfluss des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auf die von activen Amyl-alcohol derivirenden Ethane. Annalen der Chemie *220*, 146.

1884.

- Pasteur L.* La dissymétrie moléculaire. La revue scientifique [3], t. VII. 2.
- Scheibler C.* Untersuchungen über die Glutaminsäure. Berichte der deutsch chem. Gesell. *XVII*, 1725.
- Van't-Hoff.* Etudes de dynamique chimique.

1885.

- Bayer Adolph.* Ueber Polyacetylenverbindungen. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XVIII*, 674, 2269.
- Baumann E.* Ueber die Abkömmlinge der Brenztraubensäure. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XVIII*, 258.

1886.

- Ladenburg.* Synthese der activen Coniine. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XIX*, 2578.
- Michael Arthur.* Zur Isomerie in der Fettreihe. Berichte der deutsch chem. Gesell. *XIX*, 1381.
- Michael und Browne.* Zur Isomerie in der Zimmtsäurereihe. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XIX*, 1378.
- Michael Arthur.* Ueber die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf die Aether organischer Säuren. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XIX*, 845.
- Wunderlich Emil.* Configuration organischer Molekule, Würzburg. 1886.
- Erlenmeyer E.* Zur Isomerie in der Zimmtsäurereihe. Berichte der deutsch. chem. Gesell. *XIX*, 1936.
- Wislicenus Iohannes.* Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekulen und ihre Bestimmung in geometrisch isomeren ungesättig-

ten Verbindungen. Leipzig 1887. (Zweite Auflage 1889).

1887.

- Van't-Hoff.* Dix années dans l'histoire d'une théorie. 1887 Rotterdam.
- Anschütz Richard.* Zur Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und Maleinsäure: Erste Abtheilung. Annalen der Chemie 239, 161.
- Lossen W.* Ueber die Lage der Atome im Raume. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XX, 3306.
- Magnanini G.* Ueber das Piperylen, Gazz: Chim. XVI, 1886. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XX. Ref. 103.
- Wislicenus Iohannes.* Ueber Chlororderivate der Krotonsäuren. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XX, 1008.
- Ciamician Giacomo.* Ueber die Tetrabromide des Pyrrolylens. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XX, 3061.
- Fischer E.* Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XX, 821.
- Fischer und. Tafel.* Synthetische Versuche in der Zuckergruppe Ibid. 2566, 3384.

1888.

- Bayer Adolph.* Ueber die Constitution des Benzols. Annalen der Chemie 245, 103.
- Wislicenus Iohannes.* Untersuchungen zur Bestimmung der räumlichen Atomlagerung. Zur geometrischen Constitution der Krotonsäuren und über Halogensubstitutionsproducte: Annalen der Chemie 248, 281.
- Wislicenus Iohannes.* Beiträge zur Geschichte der Fumarsäure und Maleinsäure. Annalen der Chemie, 246, 53;

- Wislicenus Johannes.* Untersuchungen zur Bestimmung der räumlichen Atomlagerung. Ueber einige Glieder der Stilbengruppe (von A. Blank). *Annalen der Chemie* 248, 1.
- Wislicenus Johannes.* Ueber die Derivate des Pseudobutylens, der Angelicasäure und der Tiglinsäure. (Pückert und. Hölz). *Annalen der Chemie* 250, 234.
- Wislicenus Johannes.* Ueber die Lage der Atome im Raume: Antwort auf Lossen's Frage. *Berichte der deutsch. chem. Gesell.* XXI, 581.
- Anschütz Richard.* Ueber die Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure. *Berichte der deutsch. chem. Gesell.* XXI, 518.
- Aronstein u. Hollemann.* Ueber das Stilben. *Berichte der deutsch. chem. Gesell.* XXI, 2831.
- Langbein Herrmann.* Die räumliche Anordnung der Atome im Molekul der Isocrotonsäure. Inauguraldissertation. Leipzig 1888.
- Meyer Lothar.* Ueber die Constitution des Benzols. *Annalen der Chemie* 247, 351.
- Sachse.* Ueber die Configuration des Benzolmoleküles. *Berichte der deutsch. chem. Gesell.* XXI, 2530.
- Herrmann H.* Ueber die räumliche Configuration des Benzolmoleküles. *Berichte der deutsch. chem. Gesell.* XXI, 1949.
- Auwers V. u Meyer.* Untersuchungen über die zweite van't Hoff'sche Hypothese. *Berichte der deutsch. chem. Gesell.* XXI, 784.
- Fischer E.* Ueber die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. *Berichte der deutsch. chem. Gesell.* XXI, 984, 988, 2631.
- Fischer u. Hirschberger.* Ueber die Mannose. *Ibid.* XXI, 1805.
- Bischoff. C. A.* Ueber die Orthodinitrostilbene. *Berichte der deutsch. chem. Gesell.* XXI, 2071.
- Bischoff u Hyelt Edw.* Ueber Symm. Diaethylbernsteinsäuren. *Berichte der deutsch. chem. Gesell.* XXI, 2089, 2097, 2102.

- Ciamician u Magnanini.* Ueber die Bildung der beiden isomeren Tetrabromide des Pyrrolylens. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXI, 1430.
- Осиповъ И.* Матеріалы по вопросу объ изомеріи кислоты фумаровой и малеиновой. Харьковъ. 1888.

1889.

- Зелинскій Н. Д.* Синтезъ симметричной диметилантарной кислоты. Магистерская диссертация. Записки Новорос. Общ. Естествоиспытателей. XIV. I вып. Ж. Р. Ф. X. O. XX, 659.
- Зелинскій Н. Д.* О двухъ изомерныхъ симметричныхъ диметилглутаровыхъ кислотахъ. Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества XXI, вып. 6., Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXII, 2823.
- Zelinsky u. Krapivin.* Zur Kenntniss der Isomerie der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXII, 646.
- Зелинскій и Бычихинъ.* О симметричныхъ диэтил- и этилметилантарныхъ кислотахъ. Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества XXI, 376.
- Bayer Adolf.* Ueber die Reductionsproducte der Terephtalsäure 251, 257.
- Anschütz Richard.* Zur Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und Maleinsäure. Zweite Abtheilung. Annalen der Chemie 254, 168.
- Autenrieth W.* Ueber die Thioderivate der Crotonsäuren. Annalen der Chemie 254, 222.
- Aronstein u. Holleman.* Ueber die directe Ueberführung von Derivaten des Acetylens in die des Aethylens. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXII, 1181.
- Peratoner Alberto.* Le isomerie nello spazio. Estratto del Giornale della Società di Scienze Econom. e Natur. Vol. XX. Palermo 1889.

- Paternò ed Peratoner.* Sui due bijoduri di acetilene. Estratto della Gazz. chim. Italiana t. XIX.
- Ciamician u Anderlini.* Ueber die Tetrabromide des Diallyls. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XII, 2497.
- Wagner Georg.* Bemerkungen zu der Abhandlung: Ueber die Tetrabromide des Diallyls. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXII, 3056.
- Fischer E.* Ueber die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXII, 87.
- Fischer E.* Reduction von Säuren der Zuckergruppe Ibid. XXII, 2204.
- Fischer u. Hirschberger.* Ueber Mannose. Ibid. XXII, 365, 1155, 3218.
- Fischer u Meyer J.* Oxydation d. Milchzucker und d. Maltose. Ibid. 1941.
- Fischer und Passmore.* Bildung von Akrose aus Formaldehyd und über die Bildung der Phenylhydrazide. Ibid. 2728.
- Fischer und Tafel.* Synthetische Versuche in der Zuckekruppe und Oxydation des Glycerins. Ibid. 97, 106.
- Bischoff und Walden.* Ueber bisubstituirte Bernsteinsäuren. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXII, 389, 1812, 1819, 3179.
- Hyelt Edw.* Ueber allylaethylbernsteinsäuren. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXII, 2906.
- Kirchoff Harry.* Zur Kenntniss der Halagenadditionsproducte der Fumarsäure und Maleinsäure. Inauguraldissertation. Halle.
- Michael und Pendleton.* Zur Alloisomerie in der Zimmtsäurereihe. Journal für practische Chemie. 40, 63.
- Sigfried Max.* Ueber die Aethylenmilchsäure. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXII, 2711.
- Michael A.* Bemerkungen zu der S. Wislizenus: «Zur geometrischen Constitution der Krotonsäuren und ihrer Halogensubstitutionsprodukte. Journal für practische Chemie 40, 29.

Michael und Freer. Ueber die Einwirkung von Iodwassertoffsäure auf die Krotonsäuren. Journal für practische Chemie 40, 95:

1890.

- Bayer Adolf.* Ueber die Reductionsproducte der Terephtalsäure. Annalen d. Chem. 258, 1; 145.
- Lieberman C.* Ueber die Isozimmtsäure, eine in Nebenalcaloiden des Cocains vorkommende Säure. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIII, 141.
- Liebermann und Giesel.* Zur Kenntniss der Isozimmtsäure. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXIII, 512.
- Liebermann C.* Ueber Iso—und Allozimmtsäure. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIII, 2510.
- Meyer Victor.* Chemische Probleme der Gegenwart. Vortrag, gehalten in der erst. allg. Sitz. der 62 Versamml. deutsch. Naturforsch. am 18 September 1889. Heidelberg. 1890.
- Auwers K.* Die Entwicklung der Stereochemie. Heidelberg.
- Meyer Victor.* Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung. Ber. d. deutsch. chem. Gesell. XXIII, 567.
- Auwers K. u. Meyer V.* Ueber die Anhydridbildung beider Säuren der Bernsteinsäurereihe. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXIII, 101.
- Auwers K. u. Meyer V.* Ueber Tetramethylbernsteinsäure und Trimethylglutarsäure. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXIII, 209.
- Auwers und Jackson.* Ueber Structurbestimmung aliphatischer Säuren und die sogenannte «dynamische Isomerie». Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXIII, 1599.
- Auwers K. u. Meyer V.* Zur Stereochemie der Aetherivate. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXIII, 2079.

- Guthzeit und Dressel.* Ueber Dicarboxylglutarsäureester und seine Verwendbarkeit zur Synthese von dialkylsubstituirten Glutarsäuren. Ann. d. Chem. 256, 171.
- Fischer E.* Synthese der Mannose und Lävulose. Synthese des Traubenzuckers. Berichte der deutschen Chem. Gesell. XXIII, 370, 799.
- › Reduction der Säuren der Zuckergruppe. Ibid. 930, 1011.
- Synthesen in der Zuckergruppe Ibid. 2114.
- › Ueber die optischen Isomeren des Traubenzuckers, der Gluconsäure und der Zuckersäure. Ibid. 2611. 2625.
- › Reduction des Fruchtzuckers, Synthese einer neuen Glucobiose. Ibid. 3684, 3687.
- Passmore u Piloty.* Ueber Kohlenstoffreichere Zuckerarten aus der Mannose und Rhamnose. Ibid. 2226, 3102, 3827.
- Le-Bel.* Sur les conditions d'équilibre des composés saturés du carbone. Bulletin de la Société chimique de Paris. Extrait. 1890.
- Bischoff C. A.* Beiträge zur Theorie der Anhydridbildung der substituirten Bernsteinsäuren. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIII, 620.
- Bischoff C. A.* Ueber die Aufhebung der freien Drehbarkeit von einfach verbundenen Kohlenstoffatomen. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIII, 623.
- Bischoff und Mintz.* Ueber die Anhydrisirung und Umlagerung der substituirten Bernsteinsäuren. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIII, 656.
- Bischoff und Voit.* Ueber die beiden Symm. Dimethylbernsteinsäuren. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIII, 639.
- Bischoff C. A.* Ueber Trimethylbernsteinsäure und Dimethylglutarsäure. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIII, 1464.
- Bischoff und Kuhlberg* Weitere Beiträge zur Kenntniss der Benzyl-, methyl- und benzyldimethylbernstein-

- säure. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIII, 1942.
- Claisen L.* Zur Darstellung der Zimmtsäure und ihrer Homologen. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIII, 976.
- Демьяновъ Н.* Замѣтка о бромистомъ гексиленѣ изъ діаллила. Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества XXII, 117.
- Erlenmeyer E.* Ueberführung der Zimmtsäure in Isozimmtsäure. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIII, 3130.
- Fittig Rudolph.* Ueber die Einwirkung von Brom auf die Agelicasäure und Maleinsäure. Annalen der Chemie 259, 1.
- Herrmann F.* Zur Frage über die Configuration des Benzols und Hexamethylenmoleculs. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIII, 2060.
- Tillmann H.* Ueber die Anhydride der Diphenylbernsteinsäuren. Ann. d. chem. 258, 87.
- Anschütz u. Bendix.* Ueber die beiden Diphenylbernsteinsäuren Ann. d. Chem. 259, 61.
- Фаворскій А.* О диметилацетиленѣ и его тетрабромюрѣ. Журналъ Русскаго Физико - Химическаго Общества XXII, 430.
- Танатаръ.* Новые случаи превращенія малеиновой кислоты въ фумаровую. Ж. Р. Ф. Х. О. XXII, 310.
- Фаворскій и Дебу.* О геометрической изомеріи бромпроизводныхъ псевдобутилена. Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества XXII, 441.

1891.

- Schardinger Franz.* Ueber eine neue optisch active Modification der Milchsäure, durch bacterielle Spaltung des Rohrzuckers erhalten. Monatshefte für Chemie XI, 545.
- Танатаръ С.* Къ вопросу о причинахъ изомеріи фумаровой и малеиновой кислотъ. Диссертація.

- т. XVI, вып. I Записокъ Новорос. Общ. Естествоиспытателей.
- Зелинский Н. Д.* Исслѣдованіе явленій стереоизомеріи въ рядахъ предѣльныхъ углеродистыхъ соединений. Диссертація. Одесса 1891. XVI т. Записокъ Новороссійскаго Общества Естествоиспытателей.
- Zelinsky und Buchstab.* Ueber Phenylmethylbernsteinsäuren. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIV, 1880.
- Zelinsky und Besredka.* Ueber das gegenseitige Verhalten der Dimethylglutar- und Trimethylbernsteinsäuren und über die stereoisomeren Trimethylbernsteinsäuren. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIV, 459. Ж. Р. Ф. X. O. XXIII, 126.
- Zelinsky N.* Ueber die stereoisomerie der Dimethyldioxyglutarsäuren Berichte d. deutsch. Chem. Gesell. XXIV, 4006.
- » Ueber die Stereoisomeren Dimethyladipinsäuren und Dimethylpimelinsäuren Ibid. 3997.
- Фокъ А.* Zur Erklärung der optischen Activität. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIV, 101.
- Frankland und Frew.* An optically active Glyceric Acid. Journal of the Chem. Soc. 81. 1891 г.
- Perkin Jun.* Synthesis of Hexamethylene Derivatives (two isomerie hexahydroisophthalic acids). Journ. of the Chem. Soc. 1891, 798, 990.
- Guye Philippe.* Influence de la constitution chimique des dérivés du carbon sur le sens et les variations de leur pouvoir rotatoire. Comptes rendus t. 110, 714 и 111, 745.
- Guye Philippe.* Etude sur la dissymétrie moleculaire. Archives des Sciences physiques et naturelles. Troisième période. XXVI, № 9.
- Evans W.* Ueber die Abspaltungsgeschwindigkeiten von Chlorwasserstoff aus Chlorhydrinen und ihre Beziehung zur stereochemischen Constitution. Zeitschrift. f. physik. chem. VII, 337.

- Fischer und Piloty.* Reduction der Zuckersäure Ber. d. deutsch. chem. Gesell. XXIV, 521.
- Fischer und Stahel.* Zur Kenntniss der Xylose. Ibid. 528.
- Fischer E.* Ueber d. und i. Mannozuckersäure. Ibid. 539.
- › Ueber ein neues Isomeres der Schleimsäure und die sogenannte Paraschleimsäure Ibid. 2136.
- Fischer E. u. Stahel.* Notiz über den l. Sorbit. Ibid. 2144.
- Fischer E.* Ueber die Configuration des Traubenzuckers und seiner Isomeren. Ibid. 1836.
- › Ueber ein neues Isomeres der Galactonsäure und der Schleimsäure. Ibid. 3622.
- Fischer E. u. Piloty.* Ueber eine neue Pentonsäure und die zweite inactive Trioxyglutarsäure Ibid. 4214.

1892.

- Liebermann C.* Zur Kenntniss der stereoisomeren und polymeren Zimmtsäuren. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXV, 90.
- Chalanay u. Knoevenagel.* Ueber raumisomere Diphenylbernsteinsäurenitrile. Ibid. 289.
- Hjelt E.* Allyläthyl- und Allylmethylbernsteinsäuren. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXV, 488.
- Holt A.* Versuche zur Stereochemie der Erucasäure und Brassidinsäure. Berichte der deutsch. chem. Gesell. XXIV, 4120. XXV, 961.
- Займеев А.* Zur Frage über die Stereoisomerie der Oel- und Elaidinsäure. Journal f. prakt. Chem. 45, 300.



20000 z

Складъ изданія въ Химической Лабораторіи Император-
скаго Новороссійскаго Университета у прив. - доцента
Н. Д. Зелинскаго.