

Prof. Dr. P. Walden. Optische Umkehrerscheinungen (Waldensche Umkehrung). „Die Wissenschaft“. Einzeldarstellungen aus der Naturwissenschaft u. der Technik. Herausgegeben von Prof. Dr. Eilhard, Wiedemann, Friedr Vieweg, u. Sohn. Braunschweig. 1919. 214 стр.

Если в оптически активном, асимметричном углеродном атоме один из четырех радикалов заменить новым радикалом, т.-е. произвести замещение, то стереохимия учит нас, что замещающий радикал или занимает место прежнего, при чем сохраняется оптическая активность соединения, или же происходит рацемизация (т.-е. новая молекула не обладает больше вращательной способностью).

В 1896 г. П. Вальдену при помощи простых химических реакций замещения при действии неорганических реактивов при обыкновенной

температуре удалось совершить переход от одного активного тела к его непосредственному оптическому антиподу без рацемизирования и последующего расщепления.

История этого открытия, представляющая интерес с точки зрения генезиса научного творчества, по словам автора, такова:

В 1891—92 г.г. П. Вальден, работая над изданным совместно с С. А. Bischoff'ом „Handbuch der Stereochemie“ и собирая данные, касающиеся оптического вращения, нашел указание Perkin'a [Journ. Chem. Soc. 53, 695, 701, 708, (1888)], получившего (при действии пятихлористого фосфора на винную кислоту) хлорфумаровую и хлормалеиновую кислоты и приготовившего из них вращающий вправо этиловый эфир. Так как теория Фант-Гоффа об асимметрическом углероде не предусматривала оптической активности ненасыщенных соединений, а Лебель допускал возможность активности таких производных, то проверка данных Perkin'a представляла теоретический интерес.

Опыты Вальдена дали при температурах выше 100°, так и при 50—60°, инактивные продукты, т.-е. хлорфумаровую кислоту на-ряду с дихлорянтарной кислотой.

Вальден заинтересовался вопросом, почему дихлорянтарная кислота, образующаяся из активной винной кислоты простым замещением и содержащая два асимметричных углеродных атома, образуется только в инактивной форме. Невозможно ли вообще, или возможно только в исключительных случаях образование активного галоидного соединения при замещении гидроксила асимметричного углерода галоидом.

Или здесь играет роль принципиальный вопрос, затронутый Фант-Гоффом (в 1874 г.) и Hantzsch'ем (1898 г.): достаточна ли разнородность четырех связанных с углеродом групп для оптической активности, или же на возникновение последней влияют и другие факторы, например, природа радикала.

Исходя из левой яблочной кислоты, Вальден при действии пятихлористого фосфора получил сильно вращающую вправо хлорянтарную кислоту; замещая в этой правой кислоте хлор гидроксилом, он получил правую яблочную кислоту, представляющую оптический антипод исходного продукта; действуя на последнюю пятихлористым фосфором, он получил левую хлорянтарную кислоту—оптический антипод вышеупомянутой кислоты, которая при замене галогена гидроксилом дает левую яблочную кислоту, т.-е. первоначальный исходный продукт.

Автор вспоминает о своих многократных беседах с Фант-Гоффом об этой „аномалии“, при чем последний признавал недостаточность своей теории и многократно советовал: „Предложите сами что-нибудь новое“.

Эмиль Фишер оценил следующим образом этот оптический круговой процесс: „Это открытие после фундаментальных исследований Пастера было самым удивительным наблюдением в области деятельных веществ“. Оно сразу обнаружило два фактора: 1) установление совершенно новых феноменов, практическое значение которых состоит в том, что, на-ряду с классическим методом расщепления Пастера, они дают новый, независимый метод для непосредственного получения оптических антиподов, и 2) что наше господствующее представление о строении молекул (о действии и расположении валентностей) и о явлениях замещения в молекуле нуждается в изменении и дополнении, так как эти новые феномены находятся в принципиальном противоречии с господствующей теорией. Явление это, возбуждавшее сразу интерес, не нашло себе объяснения. Оно вновь начинает привлекать к себе

внимание химиков с 1907 г., когда Э. Фишер в связи со своим классическим синтезом полипептидов, воспользовался этим явлением для получения галоидных жирных кислот, которые ему были необходимы для синтеза полипептидов. С тех пор был произведен целый ряд исследований выдающимися учеными, и академик П. И. Вальден взял на себя труд сопоставления всех тех случаев, которые были исследованы с точки зрения „вальденовского обращения“, — труд составивший содержание многографии „Optische Umkehrerscheinungen“ выпущенной издательством Vieweg'a.

Работа акад. П. И. Вальдена не только прочитается с большим интересом всеми интересующимися поступательным ходом развития научной мысли, но она останется незаменимой справочной книгой для всех работающих в этой области.

В отдельной главе сопоставлены все теории объяснения этого явления. Всего до сих пор предложено 17 теорий для объяснения этого явления, а именно следующими учеными:

Н. С. Armstrong (1896); Chr. Winther (1896); П. Вальден (1898); R. Wegscheider (1907); Emil Fischer (1911); Le Bel (1911); A. Werner (1911); P. Pfeiffer (1911); E. Bulmann (1912); A. Noyes (1912); B. Holmberg (1913); J. Tadamer (1913); A. F. Holleman (1913); P. Pascal (1913); A. Weinberg (1914); J. Stark (1914) ¹⁾.

Автор приходит к следующим выводам:

1. До открытия Вальдена предполагалось само собой, как правило, что оптически активное тело и полученное из него производное имеют одну и ту же конфигурацию (исключая тот случай, когда при приготовлении производного происходит рецемизация). Однако, „вальденовское обращение“ показало, что такая предпосылка *a priori* не может быть сделана для тех производных, которые получают замещением какой-нибудь группы, находящейся у асимметрического углеродного атома.

2. На основании „вальденовского обращения“ следует, что замещение группы, соединенной с углеродным атомом, может происходить как с изменением конфигурации, так и без изменения таковой, и что часто можно почти количественными простыми реакциями замещения приготовить оптический антипод исходного тела.

3. Новейшие исследования над активным углеродом можно обобщить следующим положением: при каждом замещении атома новая молекула не должна с необходимостью занять место замещаемой близ углеродного атома, но также может занять другое положение.

4. Благодаря этому становится возможным изменение конфигурации по аналогии с „вальденовским обращением“ и в случае инактивных тел, и многочисленные, до сих пор рассматривавшиеся, как аномальные, реакции замещения получают новое освещение.

5. Таким образом „вальденовское обращение“ создало новые проблемы в области экспериментального исследования явлений замещения вообще и таковых у асимметричного углеродного атома — в частности. Вопрос о механизме реакции при замещении даже в случае простейших типов требует дальнейших исследований.

6. Известные до сих пор факты как будто оправдывают воззрение, что явление замещения не есть просто процесс замещения, а

¹⁾ Отметим также заметку А. Е. Успенского в вып. I „Сообщений о научно-технических работах в Республике“ (стр. 16). „К вопросу о вальденовском обращении и о возможности иметь критерий для суждения о нормальности и аномальности реакций замещения“.

состоит из ряда процессов, которые протекают во многих фазах с образованием и распадением аддитивных продуктов; изучение аддитивных и промежуточных продуктов поэтому получает особое значение.

7. Вопрос об изменении величины и знака удельного вращения при происходящем замещении у активного асимметричного углеродного атома получает, благодаря одновременной возможности изменения конфигурации, новое освещение. Вновь обнаруживается недостаточность наших современных познаний в области оптически-вращательной способности, так как мы не можем предсказать *à priori*, сохранится ли знак вращения при замещении или нет и вызовет ли изменение направления вращения также изменение конфигурации.

Одновременно „вальденовское обращение“ является также чрезвычайно богатым источником для спекулятивной мысли.

8. Представление четырех углеродных валентностей, как четырех неподвижно направленных в пространство сил, приводит к очевидно-му противоречию. Вследствие этого

9. обычное представление конфигурации асимметричной углеродной молекулы при помощи пространственных моделей Кекуле, Фант-Гоффа и т. д. с этими неподвижными валентностями допустимо лишь условно,—оно представляет предельный случай, который существует примерно около абсолютного нуля, и отсюда.

10. благодаря „вальденовскому обращению“, в науку введен ряд новых представлений о механизме замещения вообще и, в частности, о „вальденовском обращении“.

Работа академика П. И. Вальдена обнимающая 214 страниц, показывает нам, что несмотря на совершенную громадную работу, мы и сейчас, по прошествии двух десятилетий, не обладаем еще полным объяснением этого феномена. Мы имеем много теорий, пытающихся объяснить эти феномены, но теории, которые могли бы предсказать результат реакций, мы еще не имеем, и потому „вальденовское обращение“ и до сих пор остается открытым вопросом, побуждающим к новой работе и к новым исследованиям, так как, заметил уже E. Fischer¹⁾, „лишь при еще большем увеличении материала наблюдения, можно надеяться постепенно дойти до определенных правил; поскольку вращательная способность будет служить путеводителем, пока еще нельзя сказать“.

И точно так же еще недавно высказался P. F. Frankland²⁾: „Ясно, что должен быть еще произведен большой ряд опытных исследований, пока многочисленные сложные и чрезвычайно важные результаты, которые ведут свое начало от феномена вальденовского обращения, будут всецело разъяснены“.

Работа акад. П. И. Вальдена была начата до войны, в виду чего автором в приложении собраны все те работы, исследования, теории, попытки объяснения этого феномена, которые были даны в период 1914—1919 г.г.

М. А. Блох.

¹⁾ Ann. d. Chemie, 381, 184 (1911).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 103, 742 (1913).