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, возбудившее 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 Umkehrerscheinungnen" 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:

H. C. 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 следующмм выводам:

1. До открытия Вальдена предполагалось само собой, как правило, что оптически активное тело и полученное иэ него производное имеют одну и ту же конфигурацию (исключая тот случай, когда при приготовлении производного происходит рецемизация). Однако, „вальденовское обращение" показало, что такая предпосылка à priori не может быть сделана для тех производных, которые получаются 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 анормальные, 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 анормальности 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 очевидному противоречию. Вследствие этого

9. обычное представление конфигурации асимметричной углеродной молекулы при помощи пространственных моделей Кекуле, Фант-Гоффа и т. д. с этими неподвижными валентностямии 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 десятков лет, 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. Fischer [1]), „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. Frankland [2]): „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).