

А. КОРОЛЕВ и В. МУР

## НОВЫЕ ПРИМЕРЫ АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 30 IX 1947)

На примере восстановления *l*-борнилового эфира пировиноградной кислоты до эфира молочной кислоты Мак-Кензи (1) решил проблему типичного относительного асимметрического синтеза с участием другого активного агента, теоретически обоснованную незадолго перед этим Фишер (2). После гидролиза эфира получается молочная кислота с преобладанием (—) формы.

В последующие годы относительный асимметрический синтез иллюстрирован новыми примерами. Мак-Кензи (3) получена активная винная кислота при окислении активного эфира фумаровой кислоты; омылением *l*-ментилового эфира фенилтолилуксусной кислоты, полученной из *l*-ментола и фенилтолилкетена, Вейсс (4) получил активную кислоту; Шринер (5) получил активный 2-нитро-4-метилциклогексанон-калий при действии *d*-октил-2-нитрата на метилциклогексанон-4.

В тридцатых годах Кун (6) и Митчелл (7) использовали несколько различную поглотительную способность оптических антиподов по отношению к циркулярно поляризованному свету (эффект Коттон) и экспериментально доказали возможность обогатить рацемическую смесь тем компонентом, который вследствие меньшего коэффициента поглощения медленнее разрушается. Расщепление на оптические изомеры рацемата с участием физического агента асимметрии названными выше авторами показано на примерах эфира  $\alpha$ -бромпропионовой кислоты, диметиламида  $\alpha$ -азидопропионовой кислоты и нитрозита гумулена (сесквитерпен хмеля) при облучении последних поляризованным по кругу светом с длиной волны, отвечающей избирательной абсорбции получаемого вещества. Примером асимметрического синтеза с участием света служит синтез Карагунис (8) — присоединение галоида к бифенилфенилнафтилметилу при облучении реагирующих веществ циркулярно поляризованным светом. При этом наблюдалось появление оптической активности.

После того как Бик (9) показал, что на земле есть избыток циркулярно поляризованного света одного направления, не зависящего от времени и места, Кун и др. показали образование оптических антиподов при действии света, гипотеза Пастера и вант-Гоффа о связи первичной асимметрии химической системы с каким-либо земным физическим агентом асимметрии и, в частности, с циркулярно поляризованным светом представляет исключительный интерес. Представляет интерес обнаружить и новые источники асимметрической индукции в природе, в частности, изучить физическую природу митогенетического излучения нормальной живой клетки. Нет ли в самой клетке физического агента асимметрической индукции?

Ниже мы излагаем новые примеры асимметрической индукции в условиях диенового синтеза (<sup>10</sup>). В одном случае активным веществом является филодиен (*l*-ментиловый эфир fumarовой и малеиновой кислот), в другом — диен (*l*-ментиловый эфир сорбиновой кислоты). Указанные эфиры получены в условиях работ Вассермана (<sup>11</sup>) и Руле (<sup>12</sup>).

На примере транс- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислоты мы наблюдали явление псевдорацемии (<sup>13</sup>). Транс- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевая кислота рацемат (<sup>14</sup>) и кислота с различным преобладанием одной из форм (удельное вращение составляло в отдельных опытах от  $+1,02$  до  $+11,65^\circ$ ) имели одну и ту же температуру плавления.

Установлено, что моно-*l*-ментиловый эфир малеиновой кислоты в наших условиях диенового синтеза изомеризуется в эфир fumarовой кислоты.

### Экспериментальная часть

(+) 4-Хлор- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевая кислота. Конденсация моно-*l*-ментилового эфира fumarовой кислоты (т. кип.  $205^\circ$  при  $p = 10$  мм;  $[\alpha]_D^{10} = -76,4^\circ$  в этиловом спирте) с хлоропреном проводилась в среде ацетона в колбе с обратным холодильником при кипении реакционной смеси. Эфир аддукт выделялся фракционированной перегонкой в вакууме. Фракция  $248-250^\circ$  при  $p = 10$  мм — прозрачное, вязкое вещество,  $[\alpha]_D^8 = -48,19^\circ$  (в этиловом спирте).

5,332 мг вещества: 12,277 мг  $\text{CO}_2$ , 3,735 мг  $\text{H}_2\text{O}$   
 0,1571 г вещества: 4,56 мл 0,1 *N* раствора  $\text{AgNO}_3$   
 Найдено %: С 62,80; Н 7,84; Cl 10,30.  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{Cl}$ . Вычислено %: С 63,06; Н 7,94; Cl 10,34.

Эфир аддукт омылялся спиртовым раствором щелочи при нагревании в течение 2 час. После полного отделения ментола экстракцией эфиром выделена кислота в виде мелких пластинок с т. пл.  $165,4-168^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = +3,1^\circ$  (в метаноле).

0,1914 г вещества: 9,25 мг 0,1 *N* раствора  $\text{AgNO}_3$   
 Найдено %: Cl 17,14.  
 $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}$ . Вычислено %: Cl 17,33.

(+)  $\Delta^4$ -Тетрагидрофталевая кислота. Конденсация моно-*l*-ментилового эфира (I) и ди-*l*-ментилового эфира (II) fumarовой кислоты (т. кип.  $210^\circ$  при  $p = 5$  мм;  $[\alpha]_D^{15} = -97,8^\circ$  в бензоле) и моно-*l*-ментилового эфира малеиновой кислоты (III) (т. пл.  $85^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{12} = -74,05^\circ$  в этиловом спирте) с бутадиеном проводилась методом барботажа (для избежания полимеризации бутадиена) в среде ксилола при кипении реакционной смеси около 30 час. Аддукты эфиров (I), (II) и (III) в виде масла омылялись спиртовой щелочью.

Кристаллический моно-*l*-ментиловый эфир транс- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислоты получен при стоянии в течение 7 месяцев эфира fumarовой кислоты с бутадиеном в бензоле. Белые игольчатые кристаллы, т. пл.  $75-85^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -47,10^\circ$  (в метаноле).

3,227 мг вещества: 8,300 мг  $\text{CO}_2$ , 2,625 мг  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 Найдено %: С 70,15; Н 9,10.  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$ . Вычислено %: С 70,10; Н 9,15.

Т. пл. чистых и смешанных друг с другом кислот аддуктов (I), (II) и (III) —  $170^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{21} = +8,0^\circ$  (I);  $[\alpha]_D^{18} = +1,02^\circ$  (II);  $[\alpha]_D^{18} = +11,65^\circ$  (III). Растворитель во всех случаях метанол.

3,252 мг вещества (I): 6,724 мг CO<sub>2</sub>, 1,742 мг H<sub>2</sub>O.

Найдено %: С 56,39; Н 5,99.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: С 56,47; Н 5,92.

(—) 6-Метил-Δ<sup>4</sup>-циклогексен-1, 2, 3-трикарбоновая кислота. *l*-Ментиловый эфир ангидрида кислоты получен конденсацией эфира сорбиновой кислоты (т. кип. 164° при *p* = 8 мм; [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -82,5° в бензоле) с малеиновым ангидридом при нагревании в течение 20 мин. на кипящей водяной бане. Эфир аддукт — белые иглы из метанола, т. пл. 105—108°; [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = -58,93° (в метаноле).

3,927 мг вещества: 9,958 мг CO<sub>2</sub>, 2,843 мг H<sub>2</sub>O.

Найдено %: С 69,16; Н 8,10.

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: С 68,94; Н 8,10.

В результате омыления спиртовым раствором щелочи получена кислота, Мелкие кристаллы, т. пл. 180° (с разложением); [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> = -2,0° (в метаноле).

3,855 мг вещества: 7,458 мг CO<sub>2</sub>, 1,775 мг H<sub>2</sub>O.

Найдено %: С 52,76; Н 5,15.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено %: С 52,63; Н 5,26.

Институт органических полу-  
продуктов и красителей  
им. К. Е. Ворошилова

Поступило  
30 IX 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> McKenzie, J. Chem. Soc. London, 87, 1373 (1905). <sup>2</sup> E. Fischer u. M. Slimmer, Ber., 36, 2575 (1903). <sup>3</sup> McKenzie and N. Wren, J. Chem. Soc. London, 91, 1215 (1907). <sup>4</sup> R. Weiss, Chem. Zbl., 1, 888 (1920). L. Shriner and E. A. Parker, J. Amer. Chem. Soc., 55, 766 (1933). <sup>5</sup> W. Kuhn, Chem. Abstr., 2886 (1929). <sup>6</sup> S. Mitchell, J. Chem. Soc. London, 1829 (1930). <sup>7</sup> H. Gilman, Organic Chemistry, 1, 1943, p. 314. <sup>8</sup> A. Byk, Ber., 37, 4696 (1904); Chem. Zbl., 1, 318 (1905). <sup>9</sup> O. Diels u. K. Alder, Ann., 460, 98 (1928). <sup>10</sup> A. Wassermann, ibid., 488, 211 (1931). <sup>11</sup> H. Rupp, ibid., 327, 178 (1903). <sup>12</sup> E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, 1040, S. 34. <sup>13</sup> A. Королев и В. Мур, ДАН, 59, № 1 (1948).