

ХИМИЯ

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ, Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ и В. В. ПАТРИКЕЕВ

**АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРИ ПОМОЩИ КАТАЛИЗАТОРОВ,  
НАНЕСЕННЫХ НА ПРАВЫЙ И ЛЕВЫЙ КВАРЦ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 8 VIII 1950)

Получение оптически деятельных соединений без участия веществ с асимметрическими молекулами представляет большой интерес. Такого рода процессы, как известно, были осуществлены при помощи циркулярно-поляризованного света. Особняком стоят и мало обратили на себя внимание опыты Шваба с сотр. в 1932—1934 гг. <sup>(2)</sup>. Учитывая возможность применения для оптически-селективного катализа диссимметрической решетки кристаллов, на что впервые указал в 1908 г. И. И. Остромысленский <sup>(1)</sup>, Шваб <sup>(2)</sup> использовал для этой цели кристаллы правого и левого кварца.

Были приготовлены катализаторы нанесением меди, никеля и платины на порошок кварца определенного знака. При помощи этих катализаторов производилась дегидратация и дегидрогенизация рацемического бутанола-2. Оказалось, что скорость реакции для *d*- и *l*-бутанолов-2 на этих катализаторах (при 500°) различна. После частичной реакции оставшийся неразложившимся бутанол приобретал заметную оптическую деятельность. Максимальная величина ее была 0,13° при длине слоя 20 см.

В 1938 г. эти опыты примерно в тех же условиях были повторены Станкевичем <sup>(3)</sup>. Он подтвердил наблюдения Шваба. Максимальная величина оптической деятельности для 3-метилгептанола-3 была — 0,26° для 20-сантиметрового слоя. Положительные результаты были им также получены для рацемических ментола и 3-метилгептанола-3.

В литературе нет больше указаний на работы такого рода, если не считать неудачной попытки Тсухида с сотр. в 1936 г. <sup>(4)</sup>, пытавшихся воспроизвести опыты Шваба.

Получение асимметрических веществ имеет большое методологическое значение. Однако приходится отметить, что в опытах Шваба и, далее, Станкевича нет собственно настоящего „синтеза“, так как в вышеуказанных реакциях не создаются асимметрические молекулы, а лишь идет более быстрое расщепление одного из двух антиподов, существующих в исходном рацемате.

Мы поставили себе целью использовать катализ на правом и левом кварце не только для расщепления рацематов, но и для проведения чисто синтетических реакций.

В этом сообщении мы описываем полученные нами результаты для следующих типов реакций, происходящих под влиянием металлов: 1) деструкция антиподов в рацемате, 2) деструкция рацемата с одновременным возникновением нового центра асимметрии, 3) „абсолютный синтетический асимметрический синтез“ <sup>(4)</sup> гидрированием.

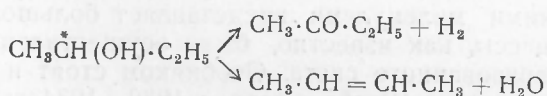
Катализаторы готовились из тщательно отобранных кристаллов кварца одного оптического знака. На измельченный и отсеянный порошок кварца металлы (Cu, Ag, Ni, Pt, Pd) наносились как из растворов солей (с последующим восстановлением в токе водорода), так и катодным распылением в вакууме. Значительно варьировали и условия реакций: в проточной и циркуляционной системе, в парах и в жидкой фазе.

Оптические измерения производились при помощи поляриметра Шмидта—Генча для линии D. Точность отсчетов по нониусу равна  $0,01^\circ$ . Полутеневого угол  $0,8^\circ$ , что позволяло производить измерения с точностью до  $\pm 0,005^\circ$ . Мы пользовались поляризационными трубками длиной 10 и 20 см. В целях единообразия в таблице все результаты приведены к одной длине 20 см.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

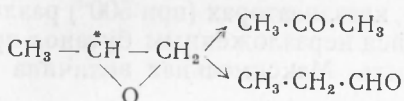
### I. Разделение рацематов

#### 1. Дегидрогенизация и дегидратация бутанола-2



Пропускание паров спирта производилось в токе сухого азота, освобожденного от следов кислорода. Предварительными опытами в циркуляционной системе были найдены лучшие условия температуры. В табл. 1 даются основные характеристики нескольких типичных опытов в проточной системе. Катализат перед определением оптического вращения подвергался перегонке.

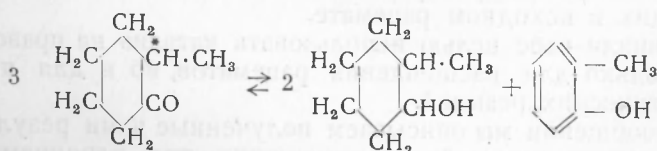
#### 2. Изомеризация окиси пропилена



Реакция проводилась в циркуляционной системе в токе азота. Изомеризация сопровождалась побочными реакциями с образованием водорода, олефинов и кислот. Катализат подвергался разгонке; для определения бралась фракция, отвечающая по температуре кипения исходной окиси пропилена.

### II. Деструкция рацемата с образованием нового центра асимметрии

3. Дисмутация 1-метилциклогексанола-2. Этот тип реакции был изучен в работе одного из нас (6)



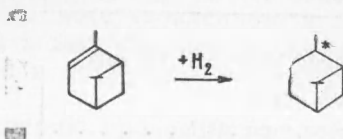
Катализ проводился на Pt и Pd в проточной системе в токе азота. Оптическому исследованию подвергалась фракция катализата с т. кип.  $158-170^\circ$ .

Таблица 1

№№	Катализатор	Т-ра опыта в °С	Вращение для слоя 20 см в °
Бутанол-2 (т. кип. 99,3° при 752 мм)			
Левый кварц			
1	Cu из нитрата, восстановл. при 300° . . . . .	360	-0,112
2	Ag катодное распыление . . . . .	350	-0,080
3	Ni из нитрата, восстановл. при 300° . . . . .	365	-0,120
4	Pd катодное распыление (опыт проведен в токе N <sub>2</sub> , содерж. O <sub>2</sub> ) . . . . .	280	+0,080
Правый кварц			
5	Cu из нитрата . . . . .	360	+0,160
6	Cu катодное распыление . . . . .	460	+0,180
7	Ag " " . . . . .	470	+0,100
8	Pd из хлористого палладия . . . . .	360	+0,060
9	Ni из нитрата, восстановл. при 300° . . . . .	388	+0,110
Окись пропилена (т. кип. 36,5° при 752 мм)			
Левый кварц			
10	Cu катодное распыление . . . . .	180	-0,055
11	Ag " " . . . . .	150	-0,052
12	Pd " " . . . . .	186	-0,031
Правый кварц			
13	Cu катодное распыление . . . . .	230	+0,031
1-метилциклогексанон-2 (т. кип. 166° при 748 мм)			
Левый кварц			
14	Pt катодное распыление . . . . .	244	-0,042
15	Pd " " . . . . .	320	-0,025
Правый кварц			
16	Pt из H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> . . . . .	320	+0,028
17	Pd катодное распыление . . . . .	305	+0,039
α-пинен (т. кип. 156 — 156,5° при 755 мм)			
Левый кварц			
18	Ni из нитрата, восстановл. при 350° . . . . .	135	+0,046
19	Ni " " " " 350° . . . . .	135	+0,030
Правый кварц			
20	Ni из нитрата, восстановл. при 350° . . . . .	135	-0,028
Этиловый эфир α-фенилкоричной кислоты (т. кип. 192 — 194° при 13 мм)			
Левый кварц			
21	Ni из нитрата, восстановл. при 350° . . . . .	135	+0,041
Правый кварц			
22	Ni из нитрата, восстановл. при 350° . . . . .	135	-0,084
23	Ni " " " " 350° . . . . .	135	-0,037

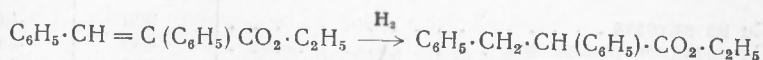
### III. „Абсолютный синтетический асимметрический синтез“

#### 4. Гидрирование пинена



Исходный рацемический  $\alpha$ -пинен был выделен и очищен через нитрозохлорид. Гидрирование проводилось в растворе декалина встряхиванием в „утке“. Реакция проводилась до полного гидрирования.

#### 5. Гидрирование этилового эфира $\alpha$ -фенилкоричной кислоты



Гидрирование проводилось в тех же условиях, как было уже описано для гидрирования пинена. Количество нанесенного металла варьировало в отдельных опытах.

В наших опытах, таким образом, впервые показано, что асимметрический чисто неорганический катализатор может приводить к настоящему синтезу оптически деятельных веществ. Мы продолжаем эти исследования. Нами найдено, что асимметризирующее действие кварца может быть распространено на случаи применения и других катализаторов и осуществляться даже при комнатной температуре. Полагаем, что кварц не является единственным подобным кристаллическим веществом для проведения асимметрического катализа.

Научно-исследовательский институт химии  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
7 VIII 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Остромысленский, Ber., 41, 3035 (1908). <sup>2</sup> G. M. Schwab u. L. Rudolph, Naturwiss., 20, 363 (1932); Koll. Zs., 68, 167 (1934). <sup>3</sup> A. Stank-jewicz, Diss., Königsberg, 1938. <sup>4</sup> R. Tshida, Journ. Chem. Soc. Jap., 11, 38 (1936). <sup>5</sup> Н. А. Семенов, Усп. хим., 2, № 2, 225 (1933). <sup>6</sup> А. П. Терентьев и А. Н. Гусева, ДАН, 52, № 2 (1946).