

**СПИРТОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЩЕЛОЧНЫХ,
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, МАГНИЯ И ТАЛИЯ (I)**

Н. Я. Турова и А. В. Новоселова

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Классификация спиртовых производных элементов	385
II. Алкоголяты щелочных, щелочноземельных металлов, магния и таллия (I)	387
А. Методы синтеза	387
Б. Физические свойства алкоголятов и некоторые вопросы строения	400
В. Химические свойства алкоголятов и основные пути их применения в органическом и неорганическом синтезе	406
1. Реакции присоединения	406
2. Реакции замещения	413
3. Реакции окисления	416
4. Термическое разложение алкоголятов	417
5. Каталитическое действие алкоголятов	418
III. Феноляты щелочных, щелочноземельных металлов, магния и таллия (I)	419
А. Методы синтеза	419
Б. Свойства	423

I. КЛАССИФИКАЦИЯ СПИРТОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Спиртовые производные типа $\mathcal{E}(\text{OR})_n$ известны сейчас почти для всех элементов Периодической системы. Еще в 1899 г. Тищенко отмечал, что «форма алкоголятов является столь же общей, и притом гораздо более прочной (в отношении термической устойчивости), чем форма гидроокисей»¹. Однако лишь в последние годы были получены и в настоящее время интенсивно изучаются спиртовые производные многих редких металлов, труднодоступные соединения многовалентных элементов IV, V и VI групп, а также алкоголяты платиновых металлов и актинидов.

В отличие от гидроокисей, свойства спиртовых производных определяются не только природой элемента, но зависят еще и от характера спиртового радикала, входящего в состав молекулы $\mathcal{E}(\text{OR})_n$. Поэтому за основу классификации спиртовых производных различных элементов Периодической системы, очевидно, следует принять кислотность спирта (т. е. подвижность атома водорода в спиртовом гидроксиле) и электротриципательность элемента. С этой точки зрения можно указать следующие группы соединений типа $\mathcal{E}(\text{OR})_n$:

1. Соединения, образованные элементами с резко выраженнымими металлическими свойствами и радикалами спиртов, имеющих сильно кислый характер ($K_{\text{дис}} \geq 10^{-10}$). К этому типу относятся производные щелочных, щелочноземельных металлов и таллия (I) с фенолами, нафтолами, антролами и т. д. В дальнейшем мы будем называть их фенолятами. Эти соединения обладают солеобразным характером и, как «соли сильных оснований и средней силы кислот», способны существовать в водном растворе. Они не растворимы в органических растворителях (даже в абсолютном этиловом спирте), имеют, как правило, определенные температуры плавления, обладают высокой термической устойчивостью и, по-видимому, не существуют в газообразном состоянии.

n-4823.

2. Другой крайний случай представляют собой производные неметаллических элементов и спиртов, кислотная функция которых выражена слабо — сложные эфиры неорганических кислот. Для них характерны низкие температуры плавления и кипения, высокое давление пара, растворимость в органических растворителях и неустойчивость даже по отношению к следам воды. Молекулы сложных эфиров очень мало полярны, обычно сильно ассоциированы и склонны к комплексообразованию. Характерными представителями сложных эфиров могут служить, например, алкилбораты, свойства которых подробно рассмотрены в работах^{2, 3}. Однако следует отметить, что перечисленные общие признаки соединений этой группы в значительной степени свойственны и спиртовым производным металлов III—VIII групп Периодической системы.

3. Характерными представителями соединений третьей группы — алкоголятов (в состав которых входит активный металл и алcoxильный радикал спирта, константа кислотной диссоциации которого $\ll 10^{-10}$) являются производные металлов I, II главных подгрупп, таллия (I) и алифатических спиртов. По характеру связей $\text{Me}-\text{OR}$ они занимают промежуточное положение между полярными фенолятами и неполярными сложными эфирами. Это, по-видимому, в основном и определяет своеобразие их свойств. Алкоголяты, как и сложные эфиры неорганических кислот, крайне чувствительны к действию влаги, иногда (как в случае Li) ассоциированы и склонны к комплексообразованию. По аналогии с фенолятами, алкоголяты способны к электролитической диссоциации (в спиртовых растворах они обладают значительной электропроводностью и иногда реагируют в ионной форме), не растворимы в органических растворителях (за исключением спиртов). Однако, в отличие от соединений первых двух классов, алкоголяты не плавятся и не перегоняются, их термическое разложение происходит при 200—300°.

Указанные три класса спиртовых производных элементов представляют собой лишь крайние случаи, так как характерными их представителями служат соединения элементов, обладающих ярко выраженным металлическим или металлоидным характером. В то же время огромное большинство металлов главных подгрупп (начиная с бериллия и III группы) и элементы всех побочных подгрупп образуют спиртовые производные, сочетающие одновременно свойства алкоголятов и сложных эфиров неорганических кислот.

Настоящий обзор посвящен спиртовым производным щелочных, щелочноземельных металлов, магния и таллия (I), являющихся характерными представителями двух из упомянутых выше классов — алкоголятов и фенолятов. Большинство рассматриваемых соединений известно уже более ста лет. Однако наиболее важные исследования, посвященные их синтезу, а также химическим и главным образом физико-химическим свойствам, были выполнены лишь за последние 20—30 лет. Это связано, с одной стороны, с совершенствованием техники эксперимента, позволившей работать с веществами, разлагающимися в присутствии следов влаги, кислорода или углекислого газа, а с другой, — с той важной ролью, которую играют алкоголяты и феноляты в технологии современного органического и неорганического синтезов. В обзоре не рассматривается довольно многочисленная группа внутриструктурных (хелатных) соединений указанных элементов, являющихся лишь формальными аналогами алкоголятов и фенолятов*. Обзоры^{4—9} посвящены в основном

* Имеются в виду металлические производные полифункциональных органических молекул (окси- и дикетонов, кетоенолов, алкилсалацилатов, нитро- и аминофенолов, оксипиридинов, -хинолинов и т. д.), а также большинство «кислых» фенолятов — неполностью замещенных производных полигидроксосоединений.

применению алкоголятов натрия в органическом синтезе. Реакции смешанных галоидалкоголятов магния подробно рассмотрены в монографии Иоффе и Несмиянова, опубликованной в 1963 г.¹⁰. В обзорных статьях Бредли^{11, 12} главное внимание уделено аллоксисоединениям многовалентных металлов *.

II. АЛКОГОЛЯТЫ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, МАГНИЯ И ТАЛЛИЯ (I)

A. Методы синтеза

Метод I. *Взаимодействие металлов со спиртами.* Действие калия и натрия на этиловый спирт впервые наблюдал Либих в 1837 г.; в 1840 г. Кульман (предложивший название «алкоголят») на основании этой реакции рассматривал соединения типа $\text{Me}(\text{OR})_n \cdot x\text{ROH}$ ($x=2,3$), отщепляющие кристаллизационный спирт только при нагревании (иногда до $150-200^\circ$ в токе инертного газа). Для получения несольватированных щелочных алкоголятов при низких температурах (такие препараты оказываются наиболее реакционноспособными) Брюль¹⁴ предложил проводить реакцию спирта, взятого в стехиометрическом количестве, с мелкодисперсным Na или K в среде углеводорода или диэтилового эфира^{15, 16}. Фишер и Мак Ильвейн¹⁷ усовершенствовали эту методику: металл (в нераспыленном состоянии) помещали на фильтр в аппарат Соклета, в колбе которого находилась смесь высококипящего инертного растворителя (ксилола или диоксана) с вычисленным количеством спирта. Пользуясь тем, что несольватированные алкоголяты нерастворимы в углеводородах или эфирах, спирт удавалось количественно перевести в алкоголят. Аналогичным образом Мамедов¹⁸ осуществил синтез труднодоступного двузамещенного гликолята натрия (реакционной средой служил анилин). Во всех случаях синтезы (как и вообще работы с алкоголятами щелочных и щелочноземельных металлов) проводили в атмосфере азота или водорода.

Для активирования описываемой реакции (при синтезе производных высших алифатических спиртов или алкоголятов магния) неоднократно применяли сулему (или непосредственно амальгаму металла)²⁰⁻²⁶, а также иод (использованный впервые И. Д. Зелинским в 1903 г.), бром^{19, 27, 28} или одновременно сулему и иод^{27, 29-31}. Тем не менее реакцию амальгамы Mg с третичными спиртами не удается провести даже при нагревании до 100° .

В 1932 г. в Германии была разработана технологическая схема производства алифатических, ароматических и гидроароматических алкоголятов натрия — важных полупродуктов органического синтеза. В основу ее был положен электролитический процесс разложения водного раствора NaCl , применяемый обычно для получения хлора и щелочи (хлор при этом выделяется у графитового анода, а натрий разряжается на ртутном капельном катоде и в виде амальгамы удаляется из ячейки). Следующей стадией процесса было разложение амальгамы

* После того, как настоящая работа была подготовлена к печати, вышел в свет том Губена (Houben—Weyl, Methoden der organischen Chemie. VI/2, Tl. 2, 1963), содержащий сводку литературы по спиртовым производным металлов.

натрия абсолютным спиртом; оно осуществлялось в реакторах, а затем в колоннах, заполненных кусками графита, причем для полноты протекания реакций использовался принцип противотока. В дальнейшем эта схема была усовершенствована: разложение амальгамы спиртом удалось значительно ускорить, применив неамальгамируемый контактный электрод (из графита или хромированной стали) *. Экономичность процесса была повышена за счет более полного использования натрия: остатки амальгамы, содержащиеся в отработанной ртути, разлагались водой, а затем ртуть и раствор щелочи направлялись обратно в электролизер. Тепло, выделяющееся при образовании NaOH , использовалось для повышения температуры реакции Na/Hg со спиртом. Таким путем в США в 1944 г. фирма Mathieson Alkali Works осуществила в промышленном масштабе производство метилата натрия. Чистота несольватированного NaOCH_3 (полученного после отгонки в вакууме метилового спирта) составляла минимум 95% (основные примеси: 2% NaOH и Na_2CO_3 , <3% CH_3OH)^{5, 8, 9, 33}.

Скорость реакции одного и того же металла с различными спиртами может служить мерой подвижности атома водорода в молекуле ROH . На примере взаимодействия амальгам магния³⁴ и алюминия¹ было установлено, что кислотная функция первичных спиртов > вторичных > третичных, а в каждом из них значение $K_{\text{дис}}$ уменьшается в гомологическом ряду. На рис. 1 величины энталпии образования щелочных алкоголятов ряда спиртов, по данным Форкрана³⁵⁻³⁷, сопоставлены с обратными значениями логарифмов констант кислотной диссоциации спиртов³⁸. Тепловой эффект реакции замещения первого атома водорода в молекулах многоатомных спиртов значительно превосходит ΔH замещения последующих атомов H (так, приведенное

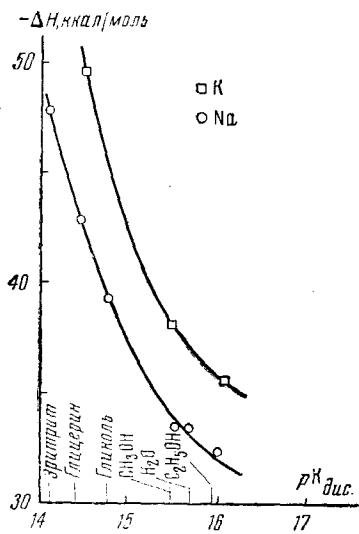
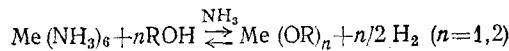


Рис. 1. Связь между кислотной функцией спиртов и теплотами образования щелочных алкоголятов по реакции: $\text{Me}_{\text{тв}} + \text{ROH}_{\text{ж}} = \text{MeOR}_{\text{тв}} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{газ}$. Значение ΔH образования Na -замещенного эритрита вычислено по данным Форкрана о тепловом эффекте реакции твердого эритрита с учетом теплоты плавления $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ (10,2 ккал/моль)³⁹

на рис. 1 значение ΔH реакции Na с глицерином, относящееся кmono- Na -глицерату, в 1,5 раза превышает соответствующую величину для ди- Na -глицерата⁴⁰.

Метод II. *Реакция аммиакатов металлов со спиртами в растворе жидкого NH_3 .* Благодаря растворимости щелочных и щелочноземельных металлов в жидком NH_3 реакция их со спиртами (в отличие от предыдущей) является гомогенной. За счет выделения водорода и выпадения в осадок алкоголятов (как правило нерастворимых в аммиаке⁴¹) равновесие ионной реакции



* За последние годы в патентной литературе³² предложено проводить реакцию амальгамы со спиртом в присутствии графита, содержащего 2—3% железа.

в случае первичных спиртов сдвигается вправо практически мгновенно; со вторичными и третичными спиртами скорость несколько меньше⁴²*.

Этот метод был предложен Шабле в 1905 г. для синтеза алкоголятов натрия⁴², а впоследствии распространен им на другие щелочные⁴³ и щелочноземельные металлы^{44, 45}. В настоящее время область применения этой реакции охватывает высшие, непредельные и многоатомные спирты^{46, 47} (в том числе моно- и полисахариды, целлюлозу^{48–50}, поливиниловый спирт⁵¹ и т. д.).

Метод III. Разложение спиртами гидридов, металлоорганических соединений, карбидов, нитридов, амидов, сульфидов.

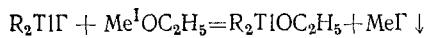
Смысъл этой реакции заключается в алкоголизе соединений, чувствительных к действию «активного водорода», указанное взаимодействие приводит к образованию алкоголятов и газообразных продуктов по схеме $\text{MeX} + \text{HOR} \rightarrow \text{MeOR} + \text{HX} \uparrow$ (где $\text{X} = \text{H}$, R , $\text{C} \equiv \text{C}$, $\equiv \text{N}$, NH_2 , SH).

В настоящее время, судя по патентным данным, взаимодействие разнообразных спиртов с NaH ^{52–53}, Na_2S ⁵⁴, карбидами кальция^{55–56} и магния⁵⁷ является дешевым промышленным методом производства алкоголятов. Алкоголиз щелочных амидов спиртами ароматического ряда (кислотная функция которых очень низка) Уайт^{47, 58} предложил проводить в растворе жидкого NH_3 , где равновесие смещается вправо вследствие выпадения алкоголятов в осадок.

Широкое применение получила описываемая реакция в области металлоорганических соединений (главным образом гриньяровских комплексов). Как показал Гриньяр⁵⁹, алкоголиз алкилмагнийгалогенидов приводит к образованию аллоксигалогенидов магния и выделению газообразных углеводородов. Эта реакция лежит в основе метода количественного определения — «активного водорода», разработанного Церевитиновым⁵⁹. Однако в последнее время при определении активного водорода простые и двойные гидриды начали вытеснять более труднодоступный CH_3MgI ⁶⁰. Среди реакций гидридных производных следует отметить недавно описанный метанолиз этоксигидрида магния, приводящий к образованию несимметричного алкоголята — $\text{CH}_3\text{OMgOC}_2\text{H}_5$ ⁶¹.

Метод IV. Обменные реакции солей с алкоголятами. Для осуществления синтеза алкоголятов по схеме $\text{ЭХ} + n\text{Me}^1\text{OR} \rightarrow \text{Э(OR)}_n + n\text{MeX}$ необходимо, чтобы один из продуктов удалялся из сферы реакции (обычно за счет нерастворимости в соответствующем неводном растворителе). Этот метод, широко используемый в синтезе аллоксильных производных многовалентных элементов, среди металлов I и II главных подгрупп имеет лишь ограниченное применение. Так, в 1923 г. Джонс и Томас⁶² осуществили реакцию $\text{LiCl} + \text{NaOC}_2\text{H}_5 = \text{LiOC}_2\text{H}_5 + \text{NaCl}$, пользуясь меньшей (по сравнению с LiCl) растворимостью NaCl в абсолютном спирте.

Менцис⁶³, а затем Эббот⁶⁴ провели аллоксилирование диалкилгалогенидов трехвалентного таллия при помощи этилатов Na и Tl^1 (в абсолютном спирте):



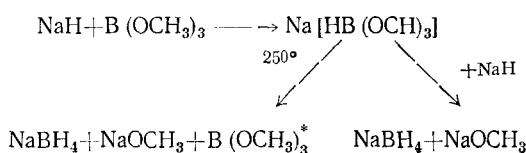
В патентной литературе описаны синтезы KOR , осуществляемые при взаимодействии KOH или K_2CO_3 с алкоголятами натрия или кальция.

* Побочную реакцию — разложение амиакатов с образованием амидов металлов — MeNH_2 — можно не принимать во внимание ввиду медленности ее протекания в данных условиях.

Успех реакции решает подбор растворителя, в котором был бы растворим лишь один из продуктов реакции^{56, 65}. Интересна обменная реакция алкилкарбоната натрия с $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$ (образующимся в кипящем метанольном растворе BaO), которая приводит к образованию NaOCH_3 и выпадению в осадок BaCO_3 ⁶⁶.

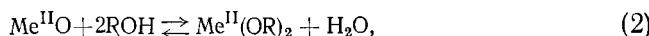
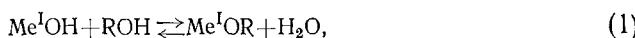
Шабле широко применял обменную реакцию алкоголятов натрия с нитратами щелочноземельных металлов или таллия (I) в растворе жидкого аммиака, пользуясь тем, что алкоголяты обычно выпадали в осадок, а NaNO_3 растворим в жидком NH_3 . Таким путем были получены алкогилпроизводные Ca , Sr , Ba , Tl^{I} и многочисленных одно-, двух- и многоатомных спиртов^{44, 45}.

Яндеру с сотрудниками⁶⁷ удалось осуществить обменную реакцию $\text{K}_2\text{SO}_3 \downarrow + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} = \text{KOC}_2\text{H}_5 \downarrow + 2\text{SO}_2$ в растворе жидкого сернистого газа, так как в этих условиях образующийся этилат калия оказался менее растворимым, чем исходный сульфит. Реакция



применяемая в производстве боргидридов натрия и лития^{60, 68}, интересна в том отношении, что алкогилирующим агентом в данном случае является борнометиловый эфир (а не NaOR , как обычно). Метилаты натрия и лития, остающиеся в больших количествах после экстракции NaBH_4 аминами, в настоящее время, по-видимому, не используются.

Метод V. Реакция окислов или гидроокисей со спиртами. Окислы и гидроокиси щелочных и щелочноземельных элементов являются значительно более дешевым сырьем, чем соответствующие металлы, поэтому применение их для производства алкоголятов в промышленном масштабе представляется особенно перспективным. Однако реакции (1) и (2) являются обратимыми:



и для выделения алкоголятов из реакционной смеси в данном случае требуются специальные условия. Еще в 1840 г. Кульман¹ получил KOC_2H_5 при действии спирта на «пирофор Гей-Люссака» (смесь K_2O , K_2S_n и угля). Очевидно, равновесие сдвигалось в сторону алкоголята за счет взаимодействия воды с полисульфидом калия. Впоследствии подобные синтезы алкоголятов неоднократно описывались в патентной литературе. Для выведения воды из сферы реакции использовались карбид⁷⁰ и окись кальция^{71, 72}, бензол (дающий с водой азеотроп при атмосферном⁷³ или повышенном давлении⁷⁴). Последний из указанных методов применялся в Германии в 30-х гг. в промышленном производстве этилата и метилата натрия⁸. В 1946 г. был взят патент на получение соединений Ba и Sr с высшими жирными спиртами путем алкогализма гидроокисей в среде минерального масла⁷⁵.

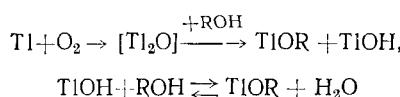
* Реакция термического разложения комплексных алкоголятов бора (образующихся при алкогализме $\text{Me}[\text{BH}_4]$, или при растворении металла в спирте в присутствии соответствующего $\text{B}(\text{OR})_3$ (ср. стр. 408): $\text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4] \rightarrow \text{Me}(\text{OR})_n + \text{B}(\text{OR})_3 \uparrow$) может, в свою очередь, служить удобным методом синтеза несольватированных щелочных и щелочноземельных алкоголятов^{32, 69}.

Другой путь сдвига равновесия вправо заключается в осаждении алкоголятов. В частности, было предложено⁷⁶ проводить реакции щелочей с этиловым спиртом в присутствии безводного ацетона, который, вероятно, «высаливает» этилаты Na и K.

Значительно чаще в лабораторных условиях описываемый метод используется для синтеза алкоголятов многоатомных спиртов (вода удаляется в этом случае за счет высокой температуры реакции и большей летучести ее по сравнению с реагирующими спиртами). В 1926 г. был запатентован синтез моно- и ди-Na-гликолятов (путем взаимодействия NaOH с гликолем в вакууме при температурах $\leq 110^\circ$)⁷⁷. Аналогичным образом Кросс⁷⁸ получил моноглицераты K и Na, а Форкран в 1891 г.—моно- и динатриевые производные эритрита⁷⁹. Ушаков с сотрудниками⁵¹ синтезировал тем же путем поливинилат натрия (алкоголятина природа которого была доказана методом ИК спектроскопии, а также встречным синтезом по методу II). Малая растворимость щелочей в высших спиртах долгое время ограничивала применение реакций алкоголиза для синтеза алкоголятов⁸. Однако в 1957—1958 гг. были взяты патенты на получение алкоголятов при взаимодействии твердых NaOH или KOH⁸⁰ или их водных растворов⁸¹ с высшими спиртами (алифатическими, гидроарomaticскими и ароматическими). В последнем случае реакция осуществлялась в противотоке в перегонной колонне при высоких температурах⁸¹.

Здесь же уместно привести реакцию разложения гликолем щелочных карбонатов, в результате которой образуются соответствующие моно-гликоляты⁵⁴. Эта реакция происходит при температуре кипения гликоля (198°); при этом значительно более слабая кислота — гликоль — вытесняет H_2CO_3 (константа диссоциации последней при 25° на 9 порядков превышает K_{diss} гликоля).

В литературе, посвященной синтезу алкоголятов таллия, рассматриваемый метод играет главную роль. Вследствие низкого значения нормального потенциала, металлический Tl практически не реагирует со спиртами (и с водой). Реакцию удается провести лишь в непрерывном токе сухого кислорода*. Таким образом, сущность метода состоит во взаимодействии со спиртом Tl_2O (образующейся при окислении металла и аналогичной по свойствам щелочным окислам):

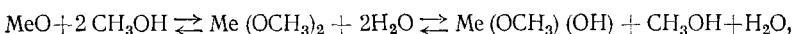


После многократной обработки $TiOH$ небольшими порциями спирта осадок полностью переходит в тяжелую маслянистую жидкость, которой Менцис⁶³, а вслед за ним и другие авторы^{64, 83—85} приписывают формулу $TiOC_2H_5$ (приводя в лучшем случае лишь данные анализов на металл). Между тем еще в 1919 г. Фрейденберг⁸⁶ показал, что содержание углерода в этом маслообразном продукте занижено примерно в 2 раза по сравнению с вычисленным для $TiOC_2H_5$. В руководстве Брауэра⁸⁷ описываемая реакция предложена уже как метод синтеза гидроокиси, а не алкоголята таллия. Таким образом, несмотря на многочисленные данные, относящиеся якобы к $TiOC_2H_5$, речь идет в данном случае не

* По данным Форкрана⁸², гипотетические реакции Tl со спиртами и водой должны быть эндотермическими, причем разность их ΔH и ΔH аналогичных реакций натрия постоянна и составляет 58,52 ккал/моль. В то же время взаимодействие Tl_2O и $TiOH$ с этиловым спиртом имеет слабый экзотермический эффект (ΔH равны соответственно — 2,742 и — 1,132 ккал/моль алкоголята).

об индивидуальном соединении, а о смеси (или может быть, комплексном соединении) гидроокиси и этилата таллия. Необходимо отметить, что структура молекулярных ассоциатов алкоголятов таллия, приведенная в ряде обзоров^{11, 12, 88} и монографий^{89, 90}, предложена Сиджвиком⁸³ на основании криоскопических и эбуллиоскопических исследований того же маслообразного продукта (причем молекулярный вес мономера вычислялся для формулы $TlOC_2H_5$). Ввиду отсутствия результатов полного химического анализа других алкоголятов Tl, полученных тем же методом, вопрос о составе этих соединений в настоящее время, по-видимому, следует считать открытым.

В заключение необходимо отметить особую важность рассматриваемого типа реакций для процессов абсолютизирования спиртов (так как положение равновесия (2) (стр. 390) определяет максимально возможную степень обезвоживания данного спирта). Так, например, значительный сдвиг влево равновесия реакции $NaOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + C_2H_5OH$ ^{91–93} не позволяет использовать натрий для абсолютизирования спиртов*. Ряд авторов до последнего времени рекомендует абсолютизовать спирты при помощи окислов щелочноземельных металлов⁹⁶. Между тем в 1938 г. Бернер⁹⁷, а в последнее время Шольдер и Кройц⁹⁸ убедительно показали, что существование в растворе равновесий



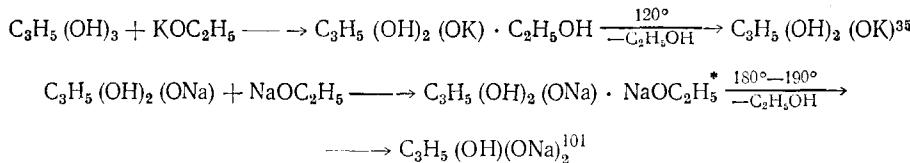
где $Me = Ca, Sr, Ba$, приводит к появлению воды в абсолютном спирте, находящемся в соприкосновении со щелочными землями. Этот вывод подтверждается и исследованием изотопного обмена в системе $CaO-C_2H_5OH-D_2O$ ⁹⁹. Тем не менее в этих условиях удается выделить оба алкоголята в индивидуальном состоянии. Нормальные метилаты Ca, Sr, Ba образуются при проведении реакции с большим избытком спирта — они выпадают в осадок при нагревании растворов. Основные метилаты получаются в виде малорастворимых кристаллических порошков — при обработке окислов небольшим количеством спирта (см. также стр. 414).

В большинстве методов абсолютизирования спиртов используются металлические Mg и Ca (иногда Ba)⁹⁶, однако целесообразность их применения доказана лишь препаративным путем¹⁰⁰ — определением содержания воды после перегонки над соответствующим алкоголятом. Термодинамические данные, касающиеся равновесия этих важных реакций, по существу отсутствуют в литературе.

Метод VI. Обменные реакции алкоголятов со спиртами, приводящие к синтезу новых алкоголятов, среди элементов I и II главных подгрупп имеют довольно ограниченное применение. Равновесие обменной реакции $Me(OR)_n + nR'OH \rightleftharpoons Me(OR')_n + nROH$ сдвигается вправо чаще всего за счет удаления более легко кипящего спирта. Поэтому рассматриваемый метод используется в основном для синтеза алкоголятов многоатомных спиртов, а исходными веществами служат метилаты или этилаты щелочных металлов. В синтезе трехзамещенных глицератов описываемый путь (взаимодействиеmono-Na-глицерата с этилатом натрия) является единственным: действие на глицерин металлического Na или алкоголятов одноатомных спиртов не позволяют получить продуктов столь глубокого замещения¹⁸⁰.

* Константа равновесия реакции $C_2H_5OH + OH^- \rightleftharpoons C_2H_5O^- + H_2O$, по данным Келдина⁹⁴ и Мурто⁹⁵, составляет 0,68 при 25°, т. е. в 0,1 M растворе NaOH в 99%-ном этиловом спирте 96% Na присутствует в виде $NaOC_2H_5$.

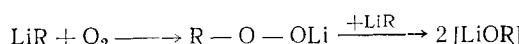
Как показал Форкран, на первой стадии обменной реакции такого типа имеет место образование аддуктов, разлагающихся с выделением спирта лишь при длительном нагревании:



По данным Гайгера и Нобса¹⁰², равновесие реакции щелочных производных целлюлозы с избытком метилового спирта практически нацело сдвинуто в сторону образования CH_3ONa .

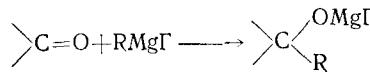
Метод VII. *Некоторые реакции металлоорганических соединений, приводящие к образованию алкоголятов.* В данном разделе рассматриваются реакции, лежащие в основе ряда важнейших синтетических методов органической химии. Алкоголяты являются промежуточными продуктами реакций, почти никогда не выделяемыми в свободном состоянии. Именно этим объясняется отсутствие в литературе каких бы то ни было физико-химических характеристик большинства алкооксипроизводных щелочных металлов и несимметричных алкооксигалогенидов магния, несмотря на огромное количество описанных реакций, приводящих к их образованию.

а. *Окисление алкильных производных металлов кислородом.* На примере Li-алкилов было показано¹⁰³, что в результате первой стадии реакции образуются перекисные соединения, которые при дальнейшем действии LiR дают алкоголяты



(В квадратных скобках обозначены соединения, об образовании которых судили лишь по продуктам гидролиза). В случае комплексов Гриньара описываемая реакция является лишь одним из возможных путей окисления¹⁰. При длительном хранении эфирных растворов этилмагний-иодида в атмосфере сухого воздуха Майзенгеймеру удалось выделить кристаллы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgI} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, а иногда и продукты более глубокого окисления (и, вероятно, частичного гидролиза) состава $3[\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgI} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}] \cdot \text{MgO}^{104}$.

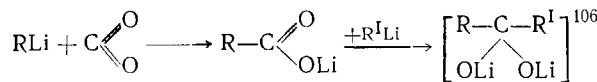
б. *Восстановление карбонилсодержащих соединений.* Сюда относятся, в первую очередь, многочисленные реакции восстановления комплексами Гриньара, сопровождающиеся образованием галоидалкоголятов магния — производных вторичных и третичных спиртов:



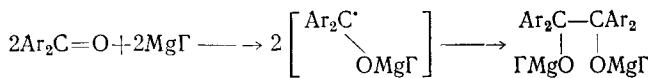
Вопрос об алкоголятной природе продуктов этой реакции был окончательно решен лишь в 1941 г. Несмияновым и Сазоновой. До этого времени многие авторы рассматривали их как аддукты оксосоединений и RMgX ¹⁰.

* По-видимому, правильнее рассматривать такие соединения как кристаллоалкоголяты двузамещенных глицератов $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{ONa})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

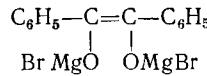
После открытия синтеза Гриньяра была показана возможность использования Na - и Li -алкилов^{105, 106} в качестве восстановителей карбонилсодержащих соединений. Следует отметить реакцию литийорганических соединений с углекислым газом, описанную Гильманом. В результате присоединения RLi по обеим двойным связям образуются производные гидратных форм кетонов:



В 1927 г. Гомберг и Бахман¹⁰⁷ применили необычные восстановители — субиодид и суббромид магния (полученные по реакции $2\text{Mg} + \Gamma_2 \xrightarrow{\text{эфир}} 2\text{Mg}\Gamma$). Взаимодействие их с кетонами, сопровождавшееся интенсивным окрашиванием (вследствие образования свободных радикалов — металлокетилов) приводило к сдвоиванию радикалов и синтезу пинаколятов:



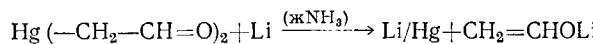
Один из алкоголятов подобного типа — энолят строения



был получен при восстановлении α -дикетона — бензила в виде бесцветного сольвата с двумя молекулами эфира. Растворы этого соединения всегда окрашены (вероятно, за счет равновесия с димером кетила)¹⁰⁸.

Реакции, связанные с образованием металлокетилов, имеют место и при действии металлического натрия или калия на кетоны ароматического и алифатического рядов^{109, 110}. Взаимодействие диалкил- и диарилкарбонатов с натрием протекает количественно и служит для получения окиси углерода высокой чистоты. Алкоголяты являются в этом случае лишь побочными продуктами синтеза¹¹¹.

Большой интерес представляет восстановление меркурбисацетальдегида щелочными металлами (литием и натрием) в растворе жидкого аммиака. Таким путем Несмеянов, Луценко и Хомутов¹¹² осуществили синтез энолятов лития и натрия — производных виниловых спиртов. Например:



Полученные соединения представляли собой бесцветные гигроскопичные кристаллы; существование в их молекулах двойной связи при отсутствии карбонильной группы было убедительно доказано исследованием ИК-спектров¹¹³.

Формально к рассматриваемому классу реакций следует отнести и взаимодействие окиси углерода со щелочными и щелочноземельными металлами. Образующиеся в результате пирофорные «карбонилы» привлекали к себе внимание химиков еще со времен Либиха. До последнего времени считалось, что они представляют собой соли гексаоксибензола [например, $(\text{COK})_6 = \text{C}_6(\text{OK})_6$]¹¹⁴ или производные глиоксала [типа $(\text{O}=\text{C}-\text{Cs})_2$]¹¹⁵. Однако в 1963—1964 гг. Вейсс и Бюхнер^{116, 117},

при рентгенографическом исследовании «карбонилов» калия, рубидия

и цезия установили, что расстояние между атомами углерода в них соответствует тройной связи, а металл связан с углеродом через кислород, как в обычных алкоголятах. Таким образом, по-видимому, можно считать доказанным, что при реакции щелочных металлов с CO (в твердом состоянии или в растворе жидкого NH₃) образуются двузамещенные производные гипотетического ацетилендиола:



в. Расщепление C—O-связи в простых эфирах с помощью MeR (реакция Шорыгина). В 1910 г. Шорыгин¹⁰⁵, пытаясь провести в эфирном растворе обменную реакцию натрия с диалкилртутью, вместо Na-органического соединения неожиданно получил этилат натрия. Так впервые была обнаружена нестойкость простых эфиров по отношению к алкильным производным щелочных металлов.

Виттигу¹¹⁸ удалось провести реакцию Шорыгина с тетрагидрофураном (эфирная связь в котором обычно нереакционноспособна). В реакцию с (C₆H₅)₃CNa вводили тетрагидрофуран в виде комплекса с дифенилберилинием (в молекуле которого связь C—O ослаблена в результате координации). В дальнейшем было показано, что в области литийорганических соединений эта реакция протекает гораздо менее энергично¹¹⁹.

Интересное соединение — оловоорганический алкоголяят Li — образуется при действии оловоорганического комплекса на окись этилена¹²⁰:



Среди магнийорганических соединений, в частности комплексов Гриньяра, реакция Шорыгина до последнего времени была известна лишь для наименее стабильных циклических эфиров — окисей этилена и триметилена^{10, 121}. Бауэр¹²² обнаружил, что этилмагнийгидрид [полученный по реакции $x\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{SiH}_4 = \text{HMgC}_2\text{H}_5 + \text{SiH}_{4-x}(\text{C}_2\text{H}_5)_x$] энергично взаимодействует с диэтиловым эфиrom. Продукт реакции HMgOR нерастворим в эфире и обладает довольно значительной термической устойчивостью. В ряде работ Хастона¹²³ подробно исследован механизм взаимодействия эпоксидов с симметричными и несимметричными Mg-алкилами. Было установлено образование ряда алкоголятов, а также аллоксигалогенидов магния. Соединения аналогичного типа были получены также при реакциях окиси этилена и ее гомологов с MgBr₂·2(C₂H₅)₂O¹²⁴. Однако синтезированные соединения характеризовались в лучшем случае лишь данными химического анализа.

Метод VIII. Электрохимические методы синтеза алкоголятов. Следует отметить немногочисленные случаи образования алкоголятов при электрохимических процессах. Наибольший интерес представляют реакции анодного окисления металлов при электролизе спиртовых растворов. Сцилард¹²⁵ при электролизе спиртовых растворов алкоголятов натрия с различными анодами (при небольших плотностях тока) выделил в индивидуальном состоянии этилат магния (а также метилаты Pb^{II} и Cu^{II}).

Взаимодействие металлов со спиртами (с целью получения алкоголятов) можно значительно ускорить за счет возникновения внутренней э. д. с. (при введении второго — платинового электрода)¹²⁶ или путем присоединения к источнику тока (реагирующий металл — анод)¹²⁷.

Электролиз растворов MgCl₂¹²⁸ (и ряда других хлоридов)¹²⁹, приводящий к образованию на катоде алкоголятов магния, по-видимому, не представляет интереса в синтетическом отношении.

ТАБЛИЦА 1

Алкоголяты щелочных металлов

Римскими цифрами здесь и в дальнейшем обозначены методы синтеза (см. в тексте стр. 387—395)

ROH	Li, Na		K, Cs
CH ₃ OH	LiOR, т. разл. > 360 ¹³⁷ тетрагон., $a = 3,63$ $c = 7, 62\text{\AA}$, $z = 2$, ф. гр. $P4/nmm$, стр. тип. LiOH $133, 134$; I ^{138, 139} ; II ¹³	NaOR · 3ROH NaOR · 2 ROH, разл. 190° NaOR, т. разл. 300°, ¹⁴⁰ орторомб., $a = 4,32$, $b = 7,42$ $c = 8, 73\text{\AA}$, $z = 4$ ¹³³ $d = 1,28$, $c_p 298 = 16,6$, $s^o = 26,43$ $H_T^0 - H_0^0 = 3374$, $\Phi^* = -15,12$ ¹⁴¹ ; I ^{14—16, 142, 143} ; II ^{42, 43} ; III ^{52, 54} ; V ^{73, 8, 81}	KOR · 3 ROH, моноклин. $a = 14,96$, $b = 7,68$, $c = 13,24\text{\AA}$, $\beta = 93,8^\circ$, $z = 8$, ф. гр. $P2_1/n_i$ KOR · ROH, моноклин. $a = 14,75$, $b = 15,04$, $c = 9,33 \text{ \AA}$ $z = 6$, т. разл. 190° ¹³³ KOR, т. разл. 350°, тетрагон. $a = 3,94$, $b = 8,76\text{\AA}$, $z = 2$, ф. гр. $P4/nmm$ ¹³⁵ I ^{14, 37} ; II ⁴³ ; IV ⁶⁵
C ₂ H ₅ OH	LiOR · 2 ROH (?) ¹⁴⁴ LiOR, I ^{138, 139, 144} II ⁴³ ; III ¹⁴⁴ ; IV ⁶²	NaOR · 3 ROH NaOR · 2 ROH, т. разл. 200° NaOR, т. разл. 320° ¹⁴⁰ $(240^\circ$ ¹⁴⁵), I ^{14—16} , II ^{41, 43} III ⁵² ; V ^{8, 71—74, 76}	KOR · ROH KOR, т. разл. 250° I ^{13, 14, 37} ; II ⁴³ ; III ⁴⁷ ; V ^{76, 80, 146}
n-C ₃ H ₇ OH	LiOR, I ³⁹ , III ¹¹⁰	NaOR · 2 ROH, т. разл. 220° NaOR, т. разл. 320°, I ^{17, 142, 147}	KOR, т. пл. 250° с разл., I ^{13, 148}
			CsOR · ROH т. разл. 100° CsOR, т. пл. 250°, I ¹³

<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	LiOR, BO ₃ R. > 100° ⁷ /5 · 10 ⁻² M, $\alpha = 3-5$ I ^{139, 149}	NaOR · 3 ROH NaOR, I ^{9, 150-152}	KOR, I ¹⁵² , V ⁸⁰
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	LiOR, I ^{139, 153} , II ⁴³	NaOR · 2 ROH NaOR, I ^{7, 154} ; II ^{41, 43} V ^{73, 81} ; VI ⁸	KOR, II ⁴³ , V ⁷³
<i>i</i> -C ₄ H ₉ OH	LiOR, BO ₃ R, $\alpha = 3-5$, I ^{139, 149} , II ⁴² , III ⁵⁵	NaOR · 2 ROH NaOR, I ^{7, 151} ; II ⁴³	KOR, I ¹⁴⁸ ; II ⁴³
<i>emop.</i> -C ₄ H ₉ OH	LiOR, I ¹⁴⁹	NaOR · 3 ROH, T. паэл. NaOR, I ^{7, 147, 148, 154} ; V ⁸⁰	KOR, I ¹⁵⁶ ; V ⁸⁰
<i>mperm.</i> -C ₄ H ₉ OH	LiOR, BO ₃ R. $\mu = 0,74$ D $\alpha = 6-9$, I ^{139, 149, 157}	NaOR · 2 ROH I ^{154, 156} ; II ⁵²	KOR, T. паэл. 250° ¹⁵⁸ BO ₃ R. I ¹⁵⁹ ; I ^{139, 156, 160, 161}
<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ OH	LiOR, $\alpha = 3-5$; I ¹³⁹ ; II ¹³	NaOR, T. паэл. 270° I ^{14, 162} ; II ¹³ ; V ¹⁶²	KOR, T. паэл. 250° I ^{14, 148} ; II ⁴³
<i>emop.</i> -C ₅ H ₁₁ OH	LiOR, I ¹⁴⁹	NaOR, VI ⁸	KOR, V ⁸⁰
(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)COH	LiOR, I ¹⁴⁹		
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ OH		NaOR, VI ⁸	
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ OH	LiOR, I ¹⁵⁶	NaOR, I ^{9, 156} ; V ⁸¹	KOR, I ¹⁵⁶

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

ROH	Li, Na		K, Cs
C ₆ H ₅ CH ₂ OH		NaOR, I ^{4, 163}	KOR, I ⁴⁷ ; V ⁸⁰
(C ₆ H ₅) ₂ CHOH		NaOR, I ¹⁶⁴	KOR, III, VII ⁵⁸
(C ₆ H ₅) ₃ COH		NaOR, $\alpha = 1$, $\mu = 1,62D$ (25°), I ¹⁶⁵	
CH ₂ =CHCH ₂ OH		NaOR, II ⁴³	
[CH ₂ =CHOH]	LiOR, VII ¹¹²	NaOR, VII ¹¹²	KOR, CsOR — стекла, образ. при пиролизе этилатов (?) ¹³
[(C ₆ H ₅)(OH)C=] ₂			(KO) ₂ R, VII ¹¹⁰
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	LiOROH, т. диспроп. 170° (LiO) ₂ R, II ⁴³	NaOROH · R(OH) ₂ I ^{166, 167} ; II ^{43, 47, 49} ; V ⁷⁷ ; VI ^{43, 168} (NaO) ₂ R, I ¹⁸ , II ⁴³ , V ^{77, 169} ; VI ¹⁷⁰	KOROH (KO) ₂ R, II ⁴³
[HOC≡COH]	(LiO) ₂ R VII ⁶ 171, 172	(NaO) ₂ R VII ⁶ 172, 173	(KO) ₂ R ^{172, 174} (RbO) ₂ R ^{171, 172} (CsO) ₂ R ^{115, 172, 175} VII ⁶ тетрагон, ф.гр. I4/mmm, z = 2 $a = 3,93 \text{ \AA}$ $= 4,13 \text{ \AA}$ $= 4,37 \text{ \AA}$ $c = 12,75 \text{ \AA}$ $= 13,05 \text{ \AA}$ $= 13,52 \text{ \AA}$ $d = 2,27^{116}$ $= 3,38^{117}$ $= 4,14^{117}$
HOCH ₂ (CH ₃)CHOH			(KO) ₂ R ¹⁷⁰
(CH ₃ CHOH) ₂			(KO) ₂ R ¹⁷⁰

O (CH ₂ CH ₂ OH) ₂		(NaO) ROH · R (OH) ₂ , VI ¹⁷⁶		
HOCH (CH ₂ OH) ₂		(NaO) R (OH) ₂ AlkOH, т. разл. 120° (NaO) R (OH) ₂ , т. разл. 245° I ¹⁷⁷ ; II ⁴⁹ ; V ^{54, 78} ; VI ^{35, 168, 177} (NaO) ₂ ROH, т. пл. 220° с разл. I ⁴⁰ ; VI ^{101, 179} (NaO) ₃ R, VI ¹⁸⁰	KOR (OH) ₂ · AlkOH, разл. 120° V ⁷⁸ ; VI ^{35, 178} (KO) ₂ ROH, VI ¹⁰¹	
(C ₆ H ₁₀ O ₅) _x		NaOR (OH) ₂ , II ^{48, 49} ; VI ⁵⁰ производные крахмала, инулина, лихенина, гликогена (NaO) ₃ R, II ⁵⁰ , произв. целлюлозы	KOR (OH) ₂ , II ^{48, 49}	
CH ₂ OH (CHOH) ₂ CH ₂ OH	(LiO) ₂ R (OH) ₂ II ⁴³	NaOR (OH) ₃ · X (X=H ₂ O, CH ₃ OH) II ⁴³ ; V ^{36, 79, 181} ; VI ¹⁸² (NaO) ₂ R (OH) ₂ · x H ₂ O, разл. 140° (NaO) ₂ R (OH) ₂ , V ⁷⁹	KOR (OH) ₃ · H ₂ O KOR (OH) ₃ II ⁴³ , V, VI ⁷⁹	
Метилглюкозид		NaOR (OH) ₃ ; II ⁴⁸	KOR (OH) ₃ , II ⁴⁸	
Маннит	(LiO) ₂ R (OH) ₄ , II ⁴³	NaOR (OH) ₅ , II ^{43, 48} ; VI ¹⁸²	KOR (OH) ₅ , II ^{43, 48}	
Гексозы		NaOR (OH) ₄ — произв. фруктозы и глюкозы, II ⁴⁹		

Б. Физические свойства алкоголятов, некоторые вопросы их строения

Алкоголяты щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой белые неплавящиеся вещества, очень чувствительные к действию кислорода, влаги и углекислого газа (однако CsOC_2H_5 , CsOC_3H_7 и KOCH_3 к моменту начала разложения полностью ожижаются¹³). Реакции окисления, гидролиза и карбонизации сопровождаются таким значительным выделением тепла, что на воздухе возможно самовозгорание несольватированных щелочных алкоголятов^{5, 130}. Наименьшей устойчивостью в этом отношении отличаются алкоголяты К и Cs (спиртовые производные Rb пока неизвестны): даже в атмосфере, осушенней пятиокисью фосфора, они быстро темнеют и расплываются. Для предотвращения окисления твердых алкоголятов, а также их спиртовых растворов в патентной литературе предложены в качестве антиоксидантов имины, их солянокислые соли и амиды¹³². Алкоголяты таллия — производные первичных нормальных спиртов (за исключением метилата) — тяжелые жидкости, хорошо растворимые в спиртах и углеводородах (табл. 1, 4, 5).

Большинство авторов указывает на аморфный характер спиртовых производных щелочных и щелочноземельных металлов, однако на рентгенограммах порошка всех исследованных в настоящее время алкоголятов [LiOCH_3 ^{133, 134}, NaOCH_3 , $\text{NaOCH}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ¹³³, KOCH_3 ^{133, 135}, $\text{KOCH}_3 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ ($n=1$ или 3)¹³³, NaOC_2H_5 ¹³⁶, $\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$ ⁹⁷] присутствуют достаточно четкие отражения.

В 1960—1963 гг. были выполнены первые структурные исследования алкоголятов — метилатов лития^{133, 134}, калия¹³⁵ и таллия (I)⁸⁸. По данным Уитли¹³³, LiOCH_3 имеет слоистую структуру, аналогичную LiOH , типа ABCBA/AB,..., где A= CH_3 , B=O, C=Li. Каждый атом Li в этой решетке окружен искаженным тетраэдром из атомов кислорода; координационным многогранником кислорода является пирамида, в основании которой лежат 4 атома Li, а в вершине CH_3 -группа. Таким образом, в основе мостиковой структуры метилата лития лежат полимерные цепочки тетраэдров $[\text{LiO}_4]$.

Метилат калия кристаллизуется также в слоистой структуре (пространственная группа у обоих метилатов $P4nmm$), причем линейные молекулы KOCH_3 располагаются перпендикулярно плоскости слоев. Координационное число калия равно 5, а атом кислорода находится в центре искаженного октаэдра, пять вершин которого заняты K^+ , а шестая — метильной группой¹³⁵.

Алкоголяты лития сохраняют полимерный характер в растворах и даже в парах. Степень ассоциации LiOR , растворимых в органических растворителях, колеблется от 3 до 9^{149, 157}. В случае нерастворимых LiOR с радикалами нормального строения ассоциация должна быть еще более значительной¹³⁹. Ввиду того, что положение частоты $\text{Li}-\text{O}$ -валентных колебаний в ИК-спектре паров LiOC_4H_9 -трет. (при 200°) практически не отличается от соответствующей частоты в спектре твердого алкоголята*, Симонов, Шигорин и др.¹⁸³ высказали предположение об ассоциации в газовой фазе.

Объяснение такого глубокого межмолекулярного взаимодействия LiOR (в отношении других щелочных и щелочноземельных алкоголятов

* Ассоциация молекул LiOR приводит к огромному снижению частоты $\text{Li}-\text{O}$ -валентных колебаний на $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с величиной, вычисленной для изолированной молекулы¹³⁹.

вопрос пока остается открытым) состоит в следующем: 1) возможность образования «трехцентровых связей» за счет p -орбит Li одной молекулы и электронов σ -связей Li—O другой молекулы; 2) донорно-акцепторное взаимодействие между свободной p -орбитой атома Li и свободной парой кислорода соседней молекулы¹³⁹.

Проведенные недавно исследования спектров ЯМР показали, что природа связывания тримеров LiOR в *n*- и *трет*-бутилатах вплоть до *a*, равных соответственно 6 и 9, принципиально различна. В то время, как в первом случае преобладает взаимодействие донорно-акцепторного характера, во втором — основная роль принадлежит образованию многоцентровых орбит¹⁵⁷. Элементарные ассоциаты — (LiOR)₃, согласно предположению авторов¹⁵⁷, образуют почти плоский шестичленный цикл из чередующихся атомов лития и кислорода.

Алкоголяты таллия, как видно из данных табл. 5, также ассоциированы с образованием тетramerов. Однако, как уже упоминалось на стр. 391, отсутствие надежных сведений об индивидуальности исследовавшихся продуктов значительно снижает в данном случае ценность определений молекулярного веса^{83,184}. Существование тетрамеров в кристаллической решетке TiOC₃ недавно было установлено рентгенографическим путем. Вслед за Сиджвиком⁸³ авторы предполагают, что такой молекулярный ассоциат представляет собой искаженный куб, в вершинах которого расположены 4 атома Ti и 4 атома кислорода⁸⁸. К сожалению, и в этой работе приводятся лишь результаты анализов на содержание металла.

Наиболее существенной особенностью, накладывающей отпечаток на всю совокупность физико-химических свойств спиртовых производных рассматриваемой группы металлов, является значительная полярность связей Me—O. Однако непосредственное измерение дипольных моментов наиболее полярных алкоголятов не представляется возможным вследствие нерастворимости их в бездипольных жидкостях и нелетучести. Вместе с тем, имеющиеся в литературе данные о незначительной величине дипольных моментов NaOC(C₆H₅)₃($\mu=1,62D$)¹⁶⁵ и LiOC₄H₉-*трет* ($\mu=0,74D$)¹³⁹ — соединений, хорошо растворимых в неполярных растворителях, не могут рассматриваться как свидетельство ковалентного характера связей Me—O в алкоголятах вообще (как это делается, например, в работе¹⁶⁵), ввиду того, что константы кислотной диссоциации (C₆H₅)₃COH и *трет*-C₄H₉OH на три порядка ниже соответствующих значений для первых членов алифатического ряда спиртов.

Летучесть (в глубоком вакууме) из всех соединений рассматривающего класса свойственна лишь вторичным и третичным алкоголятам лития¹⁴⁹, третичным бутилату калия¹⁵⁹ и амилату таллия¹⁸⁴ — наименее полярным из алифатических алкоголятов.

Несольватированные алкоголяты, как правило, нерастворимы в большинстве органических растворителей (за исключением спиртов, где растворению предшествует образование сольватов), в жидким аммиаке, сернистом ангидриде и т. д. С ростом и усложнением радикалов растворимость MeOR в неполярных растворителях обычно возрастает. Как уже упоминалось, LiOR — производные нормальных первичных спиртов нерастворимы даже в «собственных» спиртах, в то же время алкоголяты с радикалами изо-строения растворимы в любых органических растворителях (в том числе парафиновых, гидроароматических и ароматических углеводородах) за исключением спиртов¹⁴⁹. Нормальные алкоголяты натрия хорошо растворимы в спиртах, причем по мере увеличения разветвленности радикалов растворимость NaOR в соответствующих спиртах значительно понижается (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2
Растворимость NaOR в соответствующих спиртах при 20°¹⁶⁰

R	Растворимость (молярная NaOR/л)	R	Растворимость (молярная NaOR/л)
<i>n</i> -C ₃ H ₇	>1	<i>i</i> -C ₄ H ₉	0,63
<i>i</i> -C ₃ H ₇	0,22	втор.-C ₄ H ₉	0,66
<i>n</i> -C ₄ H ₉	>1	трет.-C ₄ H ₉	0,34 (27°)

Растворимость щелочных алкоголятов в жидким NH₃ возрастает с ростом R⁴¹, у этилата калия она оказывается несколько большей, чем у этилата натрия⁴⁷ (практически нерастворимого), однако при переходе от щелочных к щелочноземельным алкоголятам Шабле⁴⁵ отмечал дальнейшее снижение растворимости.

Высшие алкоголяты натрия — первичный изоамилат, трифенилкарбинолят — в отличие от производных спиртов нормального строения, хорошо растворимы в бензоле, диоксане и т. д. (см. табл. 1). По данным Мак Ивена¹⁸⁵, растворимость NaOCH₃ в бензоле при комнатной температуре составляет 3—9 · 10⁻⁴ M/l.

Значительно более инертны по отношению к органическим растворителям алкоголяты щелочноземельных металлов и Mg — даже в спиртах растворимость их очень ограничена и падает при нагревании (вероятно, вследствие уменьшения сольватации спиртами ионов Me²⁺). Растворимость Mg(OCH₃)₂ в метиловом спирте составляет, по данным Бьееррума¹⁸⁶, 0,9 M/l при 18°, а Кюне²⁵ приводит для 20° величину 0,118 M/100 г, т. е. ~0,99 M/l (при плотности Mg(OCH₃)₂ 1,34).

Полярным характером связей Me—O в алкоголятах обусловлена их способность к электролитической диссоциации и, следовательно, значительная электропроводность в полярных растворителях. В табл. 3

ТАБЛИЦА 3
Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении спиртовых растворов алкоголятов при 25°¹⁸⁷

Растворитель	LiOR	NaOR	KOR	Ca(OR) ₂	Al(OR) ₃
CH ₃ OH	94,0	98,4	106,8 ¹⁸⁸	~85	—
C ₂ H ₅ OH	39,6	43,0 ¹⁸⁹	46,6 ¹⁸⁸	—	(83°) 9,8 · 10 ⁻⁶ *
H ₂ O	—	NaOH-210	KOH~210	—	—

* Вычислено нами по данным работы¹⁹⁰.

приводятся значения эквивалентной электропроводности алкоголятов в спиртовых растворах (при бесконечном разбавлении). Для сравнения в той же таблице указаны соответствующие величины для водных щелочей и этилата алюминия (в расплаве).

Таким образом, электропроводность щелочных алкоголятов в спиртах лишь в несколько раз меньше, чем проводимость таких сильных электролитов, как NaOH и KOH, она примерно того же порядка, что λ_∞ водного раствора ацетата натрия, и на ~6 порядков превышает электропроводность Al(OCH₃)₃ — соединения, свойства которого лежат на грани между типичными алкоголятами и сложными эфирами неорганических кислот.

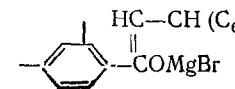
Гренье и Уэстрем¹⁴¹ определили основные термодинамические функции метилата натрия (табл. 1); для других алкоголятов подобные данные отсутствуют. В температурном ходе теплоемкости, измеренной в интервале 5—340° K, при 34° K отмечена аномалия, причем избыточное значение энтропии составляет ~0,43 э. е.

ТАБЛИЦА 4

Алкоголяты магния и щелочноземельных металлов

ROH	Mg	Ca	Sr	Ba, Ra
CH ₃ OH	Mg (OR) ₂ · 4 ROH (-20°) Mg (OR) ₂ · 3 ROH, т. разл. 40° Mg (OR) ₂ , т. разл. 350° I ²¹⁻²⁸ ; III ^{57, 191, 192}	Ca (OR) ₂ , т. разл. $> 150^{\circ}$ I ^{193, 194} ; II ^{44, 45} III ^{55, 58, 192, 195} IV ⁴⁵ ; V ⁹⁷	Sr (OR) ₂ II ⁴⁴ ; IV ⁴⁵ V ⁹⁷	Ba (OR) ₂ т. разл. 250° I ⁹⁸ ; II ^{44, 45} IV ⁴⁵ ; V ^{98, 140}
C ₂ H ₅ OH	Mg (OR) ₂ · x ROH Mg (OR) ₂ , I ^{21, 28-31} III ⁵⁷ ; VIII ¹²⁵ C ₂ H ₅ OMgOCH ₃ , III ⁸¹ C ₂ H ₅ OMgX, X=H, BH ₄ , AlH ₄ VII ^{81, 122} ; X=C ₂ H ₅ , VII ^{a201}	Ca (OR) ₂ · 2 ROH, т. разл. 50° I ^{193, 194, 197, 31} ; II ⁴⁵ III ^{193, 198-199} IV ⁴⁵ Ca (OR) ₂	Sr (OR) ₂ II ^{44, 45} IV ⁴⁵	Ba (OR) ₂ II ^{44, 45} IV ⁴⁵ Ra (OR) ₂ ²⁰⁰
n-C ₃ H ₇ OH	Mg (OR) ₂ , I ^{19, 24}	Ca (OR) ₂ , I ¹⁹³		
i-C ₃ H ₇ OH	Mg (OR) ₂ , I ^{30, 152} ; III ⁵⁷			

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

ROH	Mg	Ca	Sr	Ba
<i>i</i> -C ₄ H ₉ OH	Mg (OR) ₂ , I ¹⁹	Ca (OR) ₂ , I ^{44, 45} ; IV ¹⁵		Ba (OR- <i>n</i>) ₂ , II ²⁰²
<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ OH	Mg (OR) ₂ , I ^{19, 20}	Ca (OR) ₂ , II ^{44, 45} ; IV ⁴⁵ ; V ⁷⁰		
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	Mg (OR) ₂ , VI ²⁰³	Ca (OR) ₂ , I ¹⁹³ ; VI ²⁰³		Ba (OR) ₂ , V ⁷⁵
CH ₂ OH CH ₂ OH	MgO ₂ R, III ⁵⁷	CaO ₂ R, II ^{45, 202} ; IV ⁴⁵ ; Ca [OROH] ₂ , IV ¹⁵	SrO ₂ R II ⁴⁶ , 202 IV ⁴⁶	BaO ₂ R, II, IV ⁴⁶
HOCH (CH ₂ OH) ₂	MgO ₂ ROH, III ⁵⁷	CaO ₂ ROH, V ²⁰⁴		
(HOCH ₂ CHOH) ₂		CaO ₂ R (OH) ₂ , II ⁴⁵		
[HOC≡COH] (?) VII—6		CaO ₂ R ¹⁷¹	SrO ₂ R ²⁰⁵	BaO ₂ R ²⁰⁶
Mg Γ (OC ₂ H ₅) ₂ , Γ=Cl, Br, I I _o , 2 _o , 104, 207	RMg OC ₃ H ₇ - <i>i</i> , RMgOC ₄ H ₉ — <i>mpem</i> , III, IV ¹³¹	[(C ₆ H ₅) (BrMgO) C=] ₂ ·(C ₂ H ₅) ₂ O VII ¹⁰⁷		цис- и транс- VII ²⁰⁸

Алкоголяты и феноляты таллия (I)*

ТАБЛИЦА 5

Формула	Метод синтеза	Внешний вид	Т. пл.°	<i>d</i>	Степень ассоциации α^{ss}
CH_3OTl	$\text{IV}^{45}, \text{V}^{83, 209, 210}$	Орторомб. крист. $a=13,80, b=6,98$ $c=13,66, Z=16,$ ф. гр. $Pca 2_1^{88}$	120°—разл.	4,75	3,86
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OTl}$ (?)	$\text{IV}^{45, 63},$ $\text{V}^{63, 82, 85, 209-211}$	Маслянистая жидк.	— 80° разл.	$d_4^{20} 3,522$ $n_D^{20} 1,678$	4,45
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OTl}$	V^{211}	Кристаллы	—	—	—
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OTl}$	V^{211}	Маслянистая жидк.	—	—	—
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OTl}$	V^{211}	Кристаллы	—	—	—
$i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OTl}$ (?)	$\text{IV}^{45}, \text{VI}^{209}$	Тяжелая жидк.	— —80	2,465	—
<i>tert</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OTl}$	VI^{184}	Жидкость	{ т. разл. 50° перег. в ваку- уме при 20°	—	4,0
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OTl}$	$\text{V}^{82}; \text{VI}^{83, 209}$	Порошок	—	—	3,16
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OTl}$	VI^{83}	Бесцв. таблички	74	—	3,94
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OTl}, \text{VI}^{210}$	$(\text{CH}_2\text{OTl})_2, \text{IV}^{45}$	$(\text{CH}_2\text{OTl})_2 \cdot \text{TlOH} \cdot \text{H}_2\text{O}; \text{V}^{212}$	$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OTl})_2 \text{ VI}^{212}$		
<i>Глицераты</i> $\text{R}(\text{OH})_2(\text{OTl}), \text{VI}^{210}; \text{R}(\text{OTl})_3, \text{V}^{212}$		$\text{C}(\text{CH}_2\text{OTl})_4 \cdot x\text{TlOH}$ VI^{212}		Метилглюказид $\text{R}(\text{OH})(\text{OTl})_3, \text{V}^{213}$	
$\text{R}(\text{OTl})_6$ -сорбит, 213		<i>Стереоизомерные гекситы</i> $\text{R}(\text{OTl})_x(\text{OH})_{6-x}, x=5-6;$ маннит, дульцит, $\text{IV}^{45}; \text{VI}^{213}$		$\text{R}(\text{OTl})_6$ -маннит, V^{214}	
$(>\text{CHOTl})_6$ -инозит V^{212}	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7(\text{OTl})_4$ сахароза, V^{212}	α -метиларабинозид $\text{R}(\text{OTl})_3$, т. разл. 160°V^{213}	CH_2OTl IV, V^{213} $(\text{CHOTl})_4$ COOTl		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OTl}$	$\text{V}^{215, 216}; \text{VI}^{83, 210}$	Бесцв. иглы	235	3,83	
$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OTl}$	V^{217}	Кристаллы	164° с разл.	—	
$3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OTl}$	$\text{V}^{83, 215, 217}$	То же	199	—	
$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OTl}$	V^{217}	»	203	—	
$\alpha\text{-C}_10\text{H}_7\text{OTl}$	V^{215}	Таблички	180	—	
$\beta\text{-C}_10\text{H}_7\text{OTl}$	V^{218}	Кристаллы	—	—	
$5\text{-CH}_3-2(i\text{-C}_6\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_5\text{OTl}$	V^{217}	Кристаллы	164 разл.	—	
$2\text{-CH}_3-5(i\text{-C}_6\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_5\text{OTl}$	V^{217}	»	158 разл.	—	
$2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OTl}$	$\text{V}^{215, 217}; \text{VI}^{83}$	Ромб. таблички	161	—	
$3\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OTl}$	$\text{V}^{215, 217}; \text{VI}^{83}$	Призмы	147	—	
$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OTl}$	V^{217}	»	196	—	
$4\text{-CHO-2}(\text{CH}_3\text{O})\text{C}_6\text{H}_5\text{OTl}$	$\text{V}^{215}; \text{VI}^{83}$	Желтые крист.	142	1,99	
$2\text{-CH}_3\text{O-4}(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\text{C}_6\text{H}_5\text{OTl}$	V^{217}	То же	148 разл.	—	
$2\text{-CHOC}_6\text{H}_4\text{OTl}$	$\text{V}^{217, 219}; \text{VI}^{83}$	»	197	—	
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OTl})_2-1,3$	V^{216}	»	разл. без пл.	—	
$5\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OTl})-1,3$	V^{216}	»	»	—	
$(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^{\text{III}}\text{OCH}_3$	IV^{63}	Тв. в-во, темн. на воз- духе	181	—	
$(\text{CH}_3)_2\text{Tl}^{\text{III}}\text{OC}_2\text{H}_5$	IV^{63}	Бесцв. под- виж жидкость	т. кип. $110^\circ/15 \text{ мм}$	—	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Tl}^{\text{III}}\text{OC}_2\text{H}_5$	IV^{64}	Кристаллы	45; т. кип. $101^\circ/0,1 \text{ мм}$	—	

* См. стр. 391—392.

В. Химические свойства алкоголятов и основные пути их применения в органическом и неорганическом синтезе

1. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

а. Комплексообразование. Кристаллоалкоголяты «Аллоксосоли» Меервейна. Аллоксогалогениды магния. Склонность щелочных и щелочноземельных алкоголятов к разнообразным реакциям комплексообразования обусловлена акцепторной и донорной способностью их молекул. Ярким проявлением такой «двойственной» функции является полимеризация молекул алкоголятов (см. стр. 400).

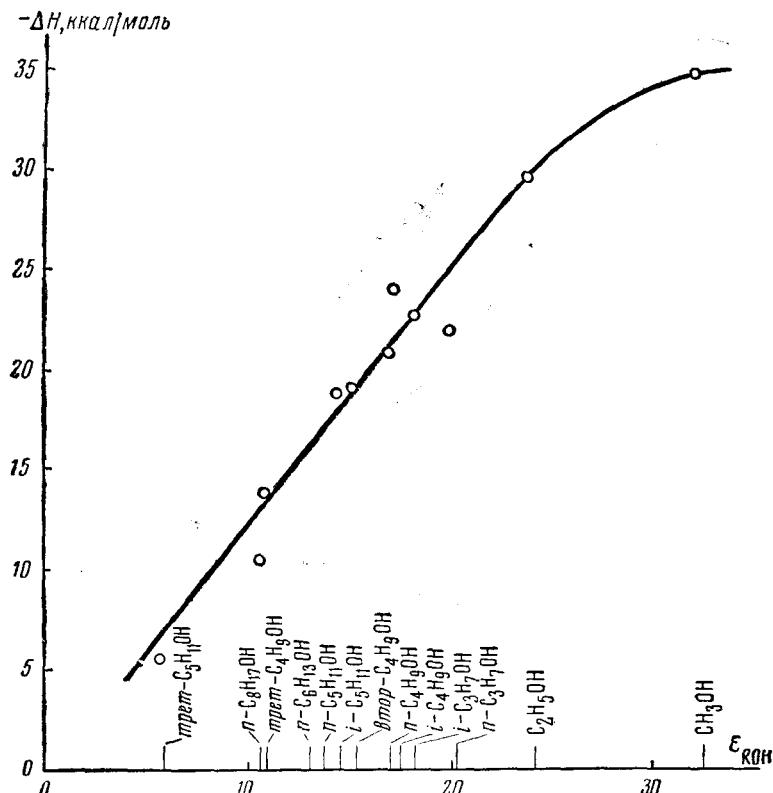


Рис. 2. Связь между теплотами образования кристаллоалкоголятов по реакции $IMgOC_2H_5 + 3ROH = IMgOC_2H_5 \cdot 3ROH$ и диэлектрической проницаемостью аддендов

Наиболее изученным классом оксониевых соединений алкоголятов являются их комплексы со спиртами. Несмотря на то, что образование подобных соединений обусловлено в основном валентными силами, значительная роль (как будет показано ниже) принадлежит в этом случае и межмолекулярному взаимодействию. Результаты термохимических исследований Форкрана, сопоставленные в табл. 6, приводят к заключению о том, что для одного и того же алкоголята тепловые эффекты образования его оксониевых комплексов уменьшаются в гомологическом ряду спиртов.

Еще более определенный вывод можно сделать на основании данных Челинцева²⁰⁷ по теплотам образования соединений типа $IMgOC_2H_5 \cdot$

ТАБЛИЦА 6

 ΔH образования кристаллоалкоголятов (по данным Форкрана)^{166, 178, 197, 220, 221}

Алкоголят	Адденд	Состав комплекса	— ΔH (ккал/моль комплекса)		
			Na	K	Ca
MeOCH ₃	CH ₃ OH	1:1	8,84	—	—
MeOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OH	1:2	8,06	—	—
MeOC ₃ H ₅	C ₃ H ₅ OH	1:3	8,64	—	—
MeOCH ₂ — CH ₂ OH	(—CH ₂ OH) ₂	1:1	7,02	—	—
CH ₂ — OMe	CH ₃ OH	1:1	5,04	3,65	—
↓	C ₂ H ₅ OH	1:1	4,58	2,69	—
CH — OH	{ n-C ₃ H ₇ OH	1:1	4,67	3,76	—
↓	i-C ₄ H ₉ OH	1:1	2,71	—	—
CH ₂ — OH	i-C ₅ H ₁₁ OH	1:1	2,80	1,78	—

.3ROH. При построении графика зависимости суммарных тепловых эффектов присоединения от диэлектрических постоянных спиртов (рис. 2) мы обнаружили связь, очень близкую к прямолинейной (отклонение имеет место лишь у первого члена ряда — CH₃OH). Сравнение тепловых эффектов присоединения первых молекул аддента, проведенное Челинцевым, не представляется правильным, из-за отсутствия каких-либо указаний о существовании продуктов промежуточного состава, кроме 1:3 (см. например¹⁰⁴). Так как в ряду спиртов изменение химической природы молекул и донорных свойств атома кислорода практически не имеет места, наблюдаемый эффект, очевидно, следует приписывать не взаимодействию отдельных атомов (донора и акцептора), а целых молекул. Основная роль в рассматриваемом взаимодействии принадлежит, по-видимому, дисперсионному эффекту. (Ввиду постоянства дипольных моментов в гомологическом ряду, ориентационное взаимодействие не имеет большого значения. Незначительным должен быть и индукционный эффект, так как в рассматриваемом случае μ и поляризуемость молекул донора и акцептора мало отличаются друг от друга).

Вышесказанному, на первый взгляд, противоречат данные Фрелиха¹⁴² и Тома¹³ о термической устойчивости кристаллоалкоголятов натрия и цезия, представленные в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Температуры десольватации кристаллоалкоголятов

	R		
	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
NaOR · 2ROH ¹⁴²	170°	200°	220°
CsOR · ROH ¹³ (разложение в вакууме)	20—30°	50°	100°

В приведенных примерах температуры десольватации возрастают в гомологическом ряду спиртов; однако необходимо иметь в виду, что здесь речь идет о различных молекулах-акцепторах.

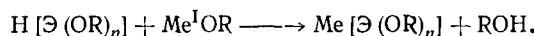
Для производных одного спирта энталпия образования (табл. 6) и термическая устойчивость (табл. 1) кристаллоалкоголятов уменьшаются от натрия к калию; однако, по мнению Тома¹³, CsOR обладает уже несколько большей, по сравнению с KOR, склонностью к сольватации спиртами.

Координационные соединения алкоголятов со спиртами существуют не только в твердом состоянии, но, очевидно, и в растворах. В 1963 г. Кенцкий и Витановский²²² показали, что в растворах метилатов Li и Na в CH_3OH отсутствует расщепление сигнала ЯМР групп OH. Авторы связывают это явление с быстрым переносом протонов по цепи макромолекул сольвата и рассматривают такие растворы как системы, в которых в результате сильного межмолекулярного взаимодействия возникает дефицит протонов.

Помимо спиртов, алкоголяты способны к образованию «ониевых» соединений с рядом других органических молекул. В частности, в литературе имеются указания о существовании в растворе комплексов NaOCH_3 с HCOOCH_3 состава 1 : 1 и 1 : 2 (по данным электропроводности)²²³, KOR — с диметоксизетаном, этилендиамином. В последних двух случаях комплексообразование с растворителем обуславливает каталитическую активность алкоголятов щелочных металлов в реакциях анионной полимеризации²²⁴.

Особое место среди реакций комплексообразования спиртовых производных щелочных и щелочноземельных металлов занимает взаимодействие их с формальными аналогами — сложными эфирами неорганических кислот. Еще в прошлом веке благодаря работам Копо, а вследствие Камби²²⁵ стало известно об образовании устойчивых солеобразных соединений типа $\text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]$ при кристаллизации из спиртовых растворов, содержащих борные эфиры и алкоголяты Li, Na, K или Ca.

Меервейн и Берзин обнаружили²²⁶, что алкоксопроизводные большинства элементов III—VI групп претерпевают в спиртовых растворах алкоголиз с образованием «алкоксокислот» типа $\text{H}[\mathcal{E}(\text{OR})_n]$. При взаимодействии их с «сильными основаниями» — $\text{Me}^{\text{I}}\text{OR}$ — имеет место реакция, аналогичная нейтрализации



В результате образуются комплексы, получившие название «алкоксосолей Меервейна». Во многих случаях авторам²²⁶ удалось провести титрование спиртовыми растворами $\text{Me}^{\text{I}}\text{OR}$. В последующие годы работы по синтезу алкоксосолей успешно развивались, и в настоящее время соединения типа $\text{Me}[\mathcal{E}(\text{OR})_n]$, а также смешанные соли $\text{Me}[\mathcal{E}(\text{OR})_{n-m}\text{X}_m]$, (где X = H, Г, NH₂, OH, OR', R') — известны почти для всех элементов Периодической системы. Краткие сведения о них приводятся в табл. 8.

Рассматриваемые комплексные алкоголяты представляют собой хорошо кристаллизующиеся вещества, значительно менее реакционноспособные, чем их компоненты. Наиболее прочные из них обладают некоторой устойчивостью даже по отношению к воде, не взаимодействуют с иодистым метилом; в их спиртовых растворах не наблюдается инверсия ментона, т. е. отсутствуют наиболее характерные реакции щелочных алкоголятов^{226, 230}. Меервейн отмечает, что константа нестабильности комплексного аниона зависит от природы алкоксигруппы даже в большей степени, чем от центрального атома. Как и следовало ожидать, при прочих равных условиях она уменьшается с увеличением «кислотности» спирта, поэтому максимальной устойчивостью отличаются соединения многоатомных спиртов и фенолов, представляющие собой обычно внутримолекулярные соединения, не разлагающиеся даже в водных растворах.

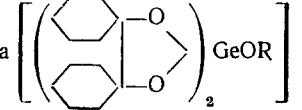
Так же, как алкоголяты в некоторых отношениях ведут себя подобно гидридам соответствующих металлов (склонность к сольватации, полимеризации, крайняя чувствительность к влаге, кислороду, CO₂ и т. д.), их «алкоксосоли» по ряду свойств оказываются близкими двойным гид-

ТАБЛИЦА 8

Комплексные алкоголяты $\text{Me}[\mathcal{E}(\text{OR})_n]$

Формула	Me	R	Ссылка на литературу
K [Li (<i>i</i> -OC ₃ H ₇) ₂]	—	—	226
K ₂ [Be (OC ₂ H ₅) ₄] *	—	—	226
Na ₂ [Mg (OR) ₄]	—	C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇	31, 226
K ₂ [Ca (OCH ₂ C ₆ H ₅) ₄]	—	—	226
MeH [Zn (OR) ₄]	Na, K	CH ₃ , C ₂ H ₅	226
Me ^I [B (OR) ₄]	Li, Na, K, Rb, Cs, Tl ^I	CH ₃ , C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>n</i> , <i>i</i> -, <i>mpem.</i> -C ₄ H ₉ , C ₆ H ₅ CH ₂ —	225, 227—229
Me ^{II} [B (OR) ₄] ₂	Mg, Ca, Sr, Ba, Zn	CH ₃ , C ₂ H ₅	69, 225, 229, 230
Na [B(OR) _n H _{4-n}]	—	CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ (<i>i</i> -, <i>mpem.</i> -)	231—232
Me [B (OCH ₃) F ₃] _n	Na, K, Hg	—	233, 234
Me [B (OR) ₃ R']	Li, Na	CH ₃ , C ₂ H ₅ ; (R' = C ₂ H ₅ , C ₄ H ₉)	230, 235
K [B (OCH ₃) ₃ NH ₂]	—	—	236
Me [Al (OR) ₄]	Li, Na, K, Tl	CH ₃ , C ₂ H ₅ , <i>n</i> , <i>i</i> -C ₃ H ₇ , <i>n</i> -, <i>mpem.</i> -C ₄ H ₉ <i>i</i> -C ₅ H ₁₁ , C ₆ H ₁₁ , C ₆ H ₅ CH ₂	226, 237
Me [Al (OR) ₄] ₂	Mg, Ca, Cu ^{II} , Ni, Co	C ₂ H ₅ , <i>n</i> -C ₃ H ₇ , <i>n</i> -C ₄ H ₉	226, 238
Mg ₃ [Al (OC ₂ H ₅) ₆] ₂	—	—	239
MeAl (OR) _n H _{4-n}	Li, Na, [(C ₆ H ₅) ₃ Sn] [(C ₆ H ₁₁) ₃ Sn]	C ₂ H ₅ , <i>mpem.</i> -C ₄ H ₉	237, 240—242
Na [Al (OC ₂ H ₅) ₃ (OH)]	—	—	226

ТАБЛИЦА 8 (продолжение)

Формула	Me	R	Ссылка на литературу
K [Al (OC ₂ H ₅) ₃ NH ₂]	—	—	236
Me [Al (OR) _x R' _{4-x}] _n	Na, K, Ca, Sr, Ba	C ₂ H ₅ , C ₄ H ₉ (<i>n</i> -, <i>etm.</i> -) (R'=CH ₃ , C ₂ H ₅ и др.)	235, 243, 244
Me [Al (OR) H ₂ (C ₂ H ₅)] _n	Na, Ca	C ₂ H ₅ , C ₄ H ₉ , C ₆ H ₅ . . .	245
K [Si (OCH ₃) ₅]	—	—	246
Na  GeOR	—	CH ₃ , C ₂ H ₅	247
Na ₂ [Sn ^{II} (OCH ₃) ₄]	—	—	248
Na [Sn ₂ (OC ₂ H ₅) ₉] (?)	—	—	226, 249, 250
Me ₂ [Sn (OC ₂ H ₅) ₆] (?)	(NaH), K, Sn ^{II}	—	226, 250, 251
KH ₃ [Ti (OC ₄ H ₉) ₆] ₂	—	—	226
K ₂ [Ti (OCH ₃) ₄ (NH ₂) ₂]	—	—	236
Me [Zr ₂ (OR) ₉]	Li, Na, K, Tl, (C ₂ H ₅) ₄ N—	C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ (<i>n</i> , <i>i</i> -), C ₄ H ₉ (<i>n</i> , <i>etm.</i>)	252
Na [Sb ^{III} (OR) ₄]	—	CH ₃ , C ₂ H ₅	226
Na [Sb ^V (OC ₂ H ₅) ₆]	—	—	226
Na [Sb ^V (OC ₂ H ₅) ₅ Cl]	—	—	226
K _n [Cr ₂ (OC ₆ H ₁₁) (NH ₂) ₄ NH] _n	—	—	253
NaH[Se ^{IV} (OC ₂ H ₅) ₆]	—	—	226
Me [Se ^{IV} (OCH ₃) O ₃]	K, NH ₄	—	254
NaH [Te ^{IV} (OR) ₆]	—	CH ₃ , C ₂ H ₅	226

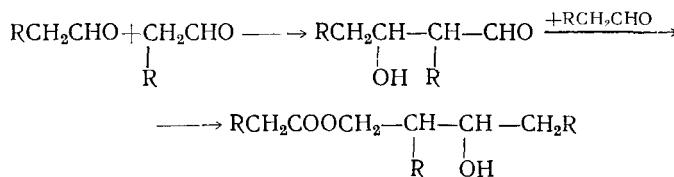
$\text{Ca} [\text{U}^{\text{IV}} (\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$	—	266
$\text{Mg} [\text{Fe}^{\text{III}} (\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$	—	226
$\text{La}_m [\text{Fe}^{\text{III}} (\text{OCH}_3)_n]$	—	98
$\text{BaH} [\text{Fe} (\text{OCH}_3)_4]_3$	—	98
$\text{La} [\text{Fe} (\text{OR}) (\text{CO})_5]^{**}$	—	256
$\text{K}_2 [\text{Os}^{\text{VI}} \text{O}_2 (\text{OCH}_3)_4]$	—	257
$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	—	

По нашим наблюдениям²⁵, синтез этого соединения не удается провести ни в условиях, описанных Мирейном²⁶, ни при взаимодействии двух алкоголов.

ридам (алкоголизом которых они легко могут быть получены). Рассмотрение физико-химических свойств комплексных алкоголятов позволяет грубо разделить их (по аналогии с двойными гидридами) на ковалентные и солеобразные. Интересно, что характер связей металлов — комплексный анион в молекулах $\text{Me}[\text{ЭХ}_n]$, содержащих атомы одних и тех же элементов, по-видимому, существенно не изменяется при переходе от гидридов к алкоголятам. Значительная разница в полярности связи Э—О и Me—O в компонентах приводит к образованию солеобразных комплексных алкоголятов, характерными представителями которых являются метоксобораты щелочных и щелочноземельных металлов. Эти соединения (так же как и соответствующие им борогидриды⁶⁸) нерастворимы в неполярных органических растворителях, в спиртовых растворах обладают значительной электропроводностью; их термическое разложение происходит при высоких температурах и сопровождается отщеплением $\text{B}(\text{OR})_3$. Между тем $\text{Me}[\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_2$, (где Me — щелочноземельный металл) помимо спиртов, растворимы в тетрагидрофуране, бензоле, циклогексане и эфире, причем растворимость их снижается в порядке перечисления растворителей⁶⁹. В то же время $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_2$ или недавно описанные $\text{Li}[\text{Al}(\text{O-трет.-C}_4\text{H}_9)_3\text{H}]$ и $\text{Ca}[\text{U}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]^{2-}$ хорошо растворимы в простых эфирах и углеводородах и перегоняются без разложения (т. кип. $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_2$ 235—237°/1 мм²³⁸, т. возг. $\text{Li}[\text{Al}(\text{O-трет.-C}_4\text{H}_9)_3\text{H}]$ 280°/1 мм^{237, 242}, $\text{Ca}[\text{U}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]^{2-}$ 200°/0,01 мм²⁵⁵). Таким образом, их молекулы по аналогии, например, с $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ обладают в целом совершенно ковалентным характером и можно предполагать, что существует общность между молекулярными структурами «алкоксосолей» и соответствующих двойных гидридов. В связи с вышесказанным, интересным представляется вопрос о характере взаимодействия метилатов Ba и Ti. По патентным данным²⁵⁹, при кипячении спиртового раствора этих алкоголятов выпадает Ba_2TiO_4 , что можно объяснить лишь нестойкостью двойного метилата, вероятно, образующегося на первой стадии.

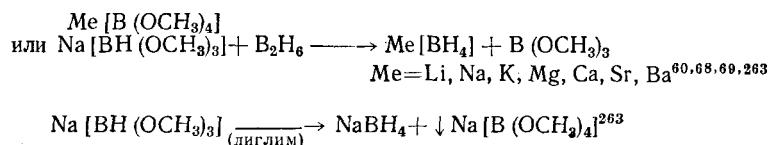
За последние 15—20 лет интерес к комплексным алкоголям значительно возрос в связи с возможностями их практического использования в качестве эффективных

катализаторов. Так, «амфотерный» характер $Mg[Al(OR)_4]_2$ обусловливает своеобразие каталитического действия этой аллоксосоли²⁶⁰. Содержащееся в молекуле «сильное основание» $Mg(OR)_2$ вызывает альдольную конденсацию, а «кислота» $Al(OR)_3$ приводит к реакции Тищенко между образующимся на I стадии оксиальдегидом и молекулой исходного альдегида (до сложного эфира гликоля)²⁶¹:



Комплексные алcoxогидриды (например, $\text{LiAl}(\text{тетр.-OC}_4\text{H}_9)_3\text{H}$) оказались ценными восстановителями. Они отличаются от LiAlH_4 более мягким и селективным восстановительным действием для некоторых классов органических соединений, а также галогенидов металлов^{242, 262}.

Вторая, значительно более обширная область применения аллоксоксборатов, связана с синтезом борогидридов, например:



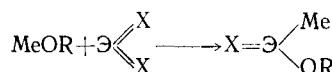
Гораздо менее изученный класс комплексных алкоголятов представляют продукты присоединения неорганических галогенидов. В настоящее время такие соединения (им приписывается формула $\text{Г}-\text{Ме}-\text{OR}$) среди рассматриваемой группы элементов известны только для магния (ср. стр. 393). При совместной кристаллизации спиртовых растворов MgCl_2 и $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Meerwein и Шмидт²⁹ выделили продукт присоединения состава 1 : 1, который с частичным разложением удается перекристаллизовать из кипящего спирта. При проведении в аналогичных условиях реакции с метилатом магния Кюне²⁶⁴ получила кристаллический комплекс $3\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{CH}_3\text{OH}$, легко теряющий кристаллизационный спирт.

Толстопятов с сотрудниками¹⁰⁴, подробно исследовавший алкогоглиз алкилмагнийгалогенидов, предложил удобный метод выделения кристаллических ROMgI — осаждением их в виде комплексов с бензофеноном или бензальдегидом. Одновременно было показано, что высшие спирты (начиная с *n*-пропилового) не образуют устойчивых аллоксогалогенидов магния. Равновесие симметризации $\text{ROMg}\Gamma \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OR})_2 + \text{Mg}\Gamma_2$, существующее, по мнению авторов^{104, 265}, в эфирных растворах, легко смещается вправо при осаждении $\text{MgI}_2 \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ (нерасторимого в эфире). На основании немногочисленных данных^{266, 267} можно заключить, что кристаллические аллоксомагнийбромиды (полученные при алкогоглизе RMgBr) значительно менее растворимы в эфире, чем иодиды, и менее реакционноспособны.

В дальнейших исследованиях этого теоретически интересного класса соединений предстоит, по-видимому, в первую очередь, решить вопрос об идентичности алcoxсогалогенидов, полученных различными путями: 1) присоединением $MgR_2 + Mg(OR)_2$; 2) алкоголизом реактива Гринь-

яра (как стало известно в последние годы, ближайшие аналоги $\text{ROMg}\Gamma$ — алкилмагнийгалогениды — оказались отличными от молекулярных соединений типа $\text{Mg}\Gamma_2 \cdot \text{MgR}_2 \cdot x(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, синтезированных при взаимодействии эфирных растворов $\text{Mg}\Gamma_2$ и MgR_2 ²⁶⁸).

б) *Взаимодействие с ангидридами неорганических кислот.* Реакции алкоголятов с SO_2 , CO_2 , CS_2 и другими ангидридами неорганических кислот сопровождаются присоединением металла и алcoxила по двойной связи ангидрида с образованием солей алкилсернистой^{7, 10, 191, 269}, алкилугольной^{8, 191, 270–272} и алкилмонотиугольной⁵ кислот, по схеме:



где $\text{X} = \text{S}, \text{C}; \text{X} = \text{O}, \text{S}; \text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ba}$.

Взаимодействие щелочных алкоголятов с окисью углерода протекает сложно и состав продуктов его очень сильно зависит от температуры и давления⁷. В настоящее время реакция CO со спиртами в присутствии твердых NaOR используется для получения эфиров муравьиной кислоты^{160, 273}, или (в иных условиях) для синтеза солей высших карбоновых кислот путем удлинения углеводородной цепи⁵. В неорганическом синтезе алкоголят натрия иногда применяется в качестве мягко действующего агента, связывающего молекулы CO . Так, при взаимодействии пентакарбонила железа с NaOR в спиртовом растворе был получен тетракарбонил $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$ ²⁷⁴. О продуктах реакции щелочных алкоголятов с S_2O_3 в литературе имеются противоречивые данные²⁷⁵.

2. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

а) *Взаимодействие с кислотами — реакция, аналогичная нейтрализации*



Использование этой реакции (осуществляемой обычно в спиртовых растворах) в препаративных целях обладает рядом преимуществ по сравнению с нейтрализацией соответствующего основания в водном растворе. Во-первых, большая летучесть спиртов, а также меньшая растворимость образующихся солей обусловливают сдвиг вправо равновесия (1). Во-вторых, в описываемых условиях образуются безводные соли (в случае жирных карбоновых кислот — мыла)⁵.

Среди неорганических кислот наиболее изучена реакция алкоголятов с сероводородом, приводящая к образованию сульфидов или гидросульфидов Li^{62} , Na^{276} , K^{114} , Ti^{185} , Ca^{194} :



Указанная реакция является наиболее удобным методом синтеза щелочных гидросульфидов (высаливание их из спиртовых растворов осуществляется с помощью эфира или бензола¹¹⁴).

Интересно отметить, что растворы H_2S в ароматических углеводородах, CHCl_3 (в отличие от водных) титруются алкоголятами, несмотря на практическое отсутствие электропроводности. Этот факт послужил в свое время одним из первых доказательств несостоятельности «водной» теории кислот и оснований Аррениуса²⁶⁰.

Здесь же уместно упомянуть о взаимодействии двузамещенного гли-

церата кальция с кремнекислотой (в виде аморфного кремнезема или продуктов гидролиза $\text{Si}(\text{OR})_4$). По данным Торопова²⁰⁴ и Крешкова²⁷⁷, эта реакция позволяет получить с количественным выходом растворимые в глицерине силикаты кальция.

б) *Взаимодействие с водой. Продукты частичного гидролиза алкоголятов металлов II группы.* В то время, как алкоголяты щелочных металлов даже при действии следов воды претерпевают гидролиз в соответствии с уравнением $\text{MeOR} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MeOH} + \text{ROH}$, алкоксипроизводные двухвалентных металлов (щелочноземельных элементов и Mg) образуют в этом случае промежуточные продукты — гидроксоалкоголяты типа $\text{Me}(\text{OH})(\text{OR})$ (см. также стр. 392). В большинстве старых работ, посвященных щелочноземельным алкоголятам, описаны соединения (очевидно, индивидуального состава), кристаллизующиеся из спиртовых растворов в тех случаях, когда алкоголяты подвергались частичному

гидролизу или действию соответствующих MeO или $\text{Me}(\text{OH})_2$. Еще Дюма и Бертоле, а затем Форкран²⁷⁸ рассматривали их как кристаллоалкоголяты окислов $\text{MeO} \cdot n\text{ROH}$. Впервые Сарвази¹⁹¹ удалось разделить нормальный и основной метилаты магния, пользуясь понижением растворимости $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ с повышением температуры (при кипячении спиртового раствора выпадал чистый метилат магния). Для продукта частичного гидролиза Сарвази предложил формулу $\text{Mg}(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ на том основании, что при нагревании этого соединения, обладающего значительной термической устойчивостью, не происходит потери спирта (как это имело бы место для кристаллизационного ROH). Бернер⁹⁷, как уже упоминалось, выделил аналогичные

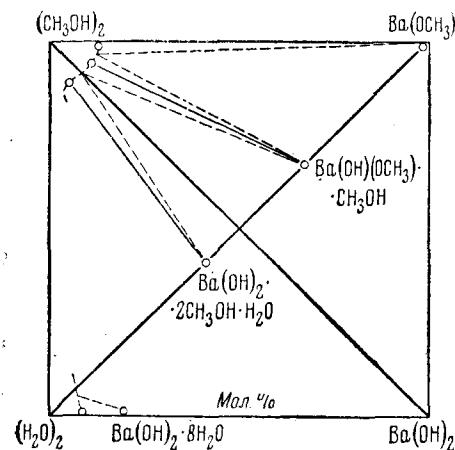


Рис. 3. Примерная диаграмма растворимости в системе $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (20°) по данным⁹⁸

соединения Ca и Sr (существующие в спиртовом растворе и равновесии с нормальными метилатами и окислами) и доказал их индивидуальность при помощи рентгенофазового анализа. Шольдер и Кройтц⁹⁸ предприняли систематическое исследование донных фаз, существующих в равновесии с растворами BaO в метиловом спирте. Были подтверждены данные Форкрана²⁷⁹ о валовом составе образующихся соединений, однако, по данным о разложении исследуемых соединений в глубоком вакууме при 20° , авторы предложили иные структурные формулы (табл. 9). По данным работы⁹⁸ о растворимости различных продуктов гидролиза $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$ в метиловом спирте, мы попытались построить примерную диаграмму состояния взаимной системы $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{Ba}(\text{OH})_2$ (по методу Енеке). Как видно из рис. 3, в данной системе при 20° существуют 4 донных фазы; один из продуктов гидролиза является гидроксоалкоголятом бария, а второй — представляет собой сольват $\text{Ba}(\text{OH})_2$ со спиртом.

Известные из литературы соединения рассматриваемого типа перечислены в табл. 9; для гидроксоалкоголятов, аналогичных по составу и методам выделения соответствующим соединениям бария⁹⁸, мы предполагаем то же строение.

в) *Взаимодействие со спиртами* подробно рассмотрено выше (стр. 392). Определенный препаративный интерес представляет обменная реакция алкоголятов с β -дикарбонильными или β -оксикарбонильными соединениями (реагирующими, по-видимому, в энольной форме).

ТАБЛИЦА 9

Гидроксоалкоголяты щелочноземельных металлов и магния

ROH	Mg	Ca	Sr	Ba
CH ₃ OH	Mg (OR) (OH) ¹⁸¹	Ca (OR) (OH) ⁹⁷	Sr (OR) (OH) ⁹⁷	Ba (OR) (OH) · ROH Ba (OR) (OH) · 0,33ROH Ba (OH) ₂ · 2ROH · · H ₂ O ^{98, 197, 279}
C ₂ H ₅ OH		Ca (OR) (OH) · · 0,33ROH ^{197, 198, 280} Ca (OR) (OH) ²⁷²		Ba (OR) (OH) · · 0,33ROH ^{197, 279}

Продукты ее — β -дикетонаты щелочных, щелочноземельных металлов Mg и Ti^I относятся к внутрикомплексным соединениям и потому в настоящем обзоре не рассматриваются. Однако необходимо отметить, что между производными перечисленных элементов имеются существенные различия. В то время, как все производные ацетоуксусного эфира (за исключением Li) хорошо растворимы в бензоле, устойчивы к действию воды, обладают низкими т. пл. и легко возгоняются, т. е. являются типичными хелатами, аналогичное соединение Li или алкилмалонаты Na нерастворимы в углеводородах, разлагаются без плавления, не перегоняются²⁸¹. Таким образом, несмотря на формальную аналогию с типичными хелатами, последние в значительной степени приближаются к алкоголятам, что связано, вероятно, с более полярным характером их молекул и меньшей прочностью образующихся циклов.

г) *Реакции с неорганическими и органическими галогенидами* играют большую роль в органическом синтезе, где алкоголяты используются в качестве алcoxилирующих агентов. Взаимодействие щелочных алкоголятов с неорганическими галогенидами в среде органических растворителей (или вернее, с ансольвокислотами типа H [ЭГ_n(OR)_m]) является, как известно, наиболее общим методом синтеза алcoxипроизводных всех элементов Периодической системы: $n\text{MeOR} + \text{ЭГ}_n \rightarrow \text{Э(OR)}_n + n\text{MeG}$. Эта реакция является ионной и, как указывалось выше²²⁶, во многих случаях возможно титрование в спиртовом растворе (например, HgCl₂ этилатом натрия по фенолфталеину)²⁶⁰. В то же время взаимодействие алкоголятов с галоидными алкилами, применявшиеся для синтеза простых эфиров (реакция Вильямсона) $\text{MeOR} + \text{R}'\Gamma \rightarrow \text{R}'\text{OR} + \text{MeG}$, протекает совершенно по иному механизму (нуклеофильное замещение у атома углерода). А наиболее ионные феноляты Na и K вообще не реагируют с R'Γ, поэтому для введения в молекулу феноксигрупп используются феноляты серебра²⁸².

Кроме алкоголятов Na, K и Li, обычно используемых в качестве алcoxилирующих агентов в реакциях Вильямсона и Шоттен — Баумана²⁸³, ряд авторов^{24, 284} рекомендует применение алкоголятов магния, дающих иногда более высокие выходы основного продукта реакции. Необычное применение реакция Шоттен — Баумана получила недавно в работе Лебля; взаимодействие метилата калия с хлористым ацетилом предложено автором как метод получения KCl высокой чистоты²⁸⁵.

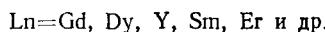
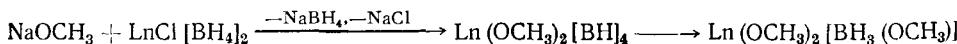
д) *Реакции с гидридами.* Виберг и Хартвиммер⁶⁹ осуществили синтез боранатов щелочноземельных элементов непосредственно из алкоголятов:



Ранее боргидриды металлов I и II групп получали по методу Шлезингера, исходя из соответствующих аллоксоборатов⁶⁹



Аналогичную реакцию со смешанными боранатами-хлоридами редкоземельных элементов провели Россманит и Макалка²⁸⁶. В растворе тетрагидрофурана, помимо замещения хлора в молекуле комплексного гидрида, имел место обмен одного $[\text{BH}_4]$ на метоксигруппу, а затем и частичный алкоголиз $[\text{BH}_4]$:



3. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

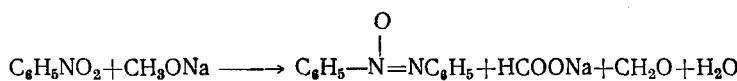
Алкоголяты щелочных и щелочноземельных металлов легко окисляются кислородом на холода в твердом состоянии, в растворе или в виде суспензий в органических растворителях. Продуктами окисления производных первичных спиртов являются главным образом соли карбоновых кислот, а вторичных — кетоны и перекисные соединения металлов^{5, 287}. В присутствии бензидрола кислород окисляет третичные бутилаты Na и K до гидроперекисей типа MeOOH , перекисей или надперекисей, в зависимости от условий реакции (соотношения компонентов и природы растворителя)²⁸⁷. В спиртовом растворе в присутствии катализаторов (Pt-черни, Fe_2O_3 или Co_2O_3) алкоголяты натрия гладко окисляются до солей соответствующих кислот⁵.

При действии хлора или брома на NaOR образуется смесь различных продуктов окисления и галоидирования, в случае $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ — основным продуктом является ацетальдегид²¹. Реакция алкоголятов натрия с иодом²⁸⁸ сопровождается лишь замещением водорода с разрывом углеводородной цепи, например,

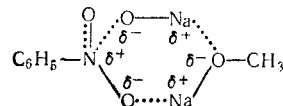


Подробная сводка работ, посвященных окислению алкоголятов (выполненных в основном в конце прошлого века), приводится в обзоре Дермера⁷.

Ароматические нитросоединения восстанавливаются щелочными алкоголятами с количественными выходами до азоксисоединений^{5, 289}:



Согласно данным Огата²⁸⁹, реакция протекает через переходное состояние типа:



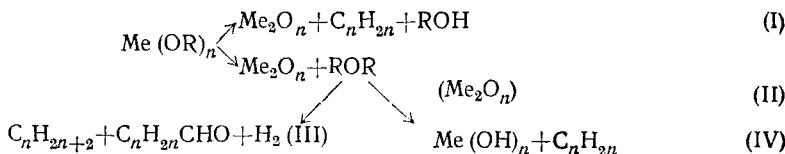
(а не через хиноидную структуру, как это предполагалось ранее)²⁹⁰.

Из всех рассматриваемых здесь соединений окислительной функцией обладают лишь алкоголяты одновалентного таллия. По Мак-Хаттону²¹⁷, ароматические ацилоины восстанавливают TlOR до металлического таллия, количественно окисляясь при этом до α-дикетонов:



4. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЛКОГОЛЯТОВ

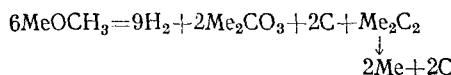
Несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию термического разложения алкоголятов, до сих пор не существует единого мнения относительно схемы этого процесса. Тищенко¹, на основании анализа литературных данных по щелочноземельным алкоголятам²⁷², а также принимая во внимание результаты собственных исследований термической диссоциации Al(OR)₃, предложил следующую общую схему пиролиза алкоголятов:



Относительные количества каждого из продуктов реакции зависят от температуры разложения, прочности алcoxильной группы, а главное — от катализических свойств образующегося окисла. Вследствие этого, реакция (IV) количественно протекает лишь при разложении щелочных и щелочноземельных алкоголятов (окислы которых способны дегидратировать простые эфиры). Таким образом, первичными продуктами разложения, по Тищенко, должны быть простые эфиры или исходные спирты. Действительно, Тропиш и Филиппович²⁹¹ при нагревании метилата натрия до 240° в атмосфере азота установили образование диметилового эфира. Термическое разложение Mg(OCH₃)₂²⁵ или третичных фторированных бутилатов калия²⁹² сопровождается образованием соответствующих спиртов.

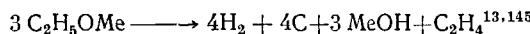
Пиролиз алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов начинается при 300—350°. На основании немногочисленных данных (приведенных в табл. 1 и 4) можно предполагать, что в общем термическая устойчивость алкоголятов уменьшается в гомологическом ряду спиртов¹⁴⁵ и с увеличением разветвленности углеводородного радикала²⁹³. Относительно влияния природы металла трудно сделать какие-либо определенные выводы. Цук с сотрудниками²⁹³ приводит следующий ряд уменьшения термической устойчивости: Li>Na>K. Аналогичный ряд (с участием Cs) можно привести и для этилатов (табл. 1).

Механизм термического разложения MeOR и Me(OR)₂ подробно исследовал Дюран¹⁴⁰, а в последнее время Тома¹³, авторы показали, что совершенно особым путем происходит пиролиз щелочных метилатов:

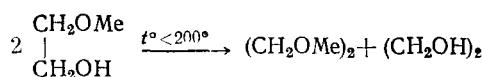


Вторая стадия, связанная с образованием свободных металлов, имеет место только в случае K и Cs (ацетилид натрия обладает уже зна-

чительной термической устойчивостью). Образование металлического таллия наблюдал Кальбаум²¹¹ при разложении «этилата таллия». На первой стадии термической диссоциации этилатов и пропилатов Na, K и Cs происходит дегидрогенизация с образованием стеклообразных продуктов состава $C_nH_{2n-1}OMe$, которым Тома¹³ приписывает структуру винилатов: $RCH_2CH_2OMe \rightarrow RCH=CHOMe + H_2$. Дальнейший ход разложения, связанный с распадом винилатов (и, вероятно, поливинилатов), протекает достаточно сложно и зависит от природы радикала и металла. Для этилатов, например, суммарное уравнение таково:



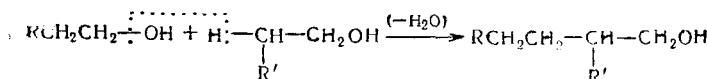
В случае третичных алкоголятов газообразный продукт реакции представляет собой почти чистый непредельный углеводород¹³⁰ (таким образом, разложение количественно протекает по уравнению (IV) (стр. 417)). Следует отметить процесс термического разложения «кислых» алкоголятов двухатомных спиртов^{43, 101}, первой стадией которого является симметризация по схеме:



5. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ АЛКОГОЛЯТОВ

В заключение обзора химических свойств алкоголятов следует очень кратко остановиться на путях их применения в качестве катализаторов. Эта область использования алкоголятов представляется особенно важной, так как она связана с синтезом многих красителей и их полупродуктов, фармацевтических препаратов (таких, как барбитуровая кислота и ее производные, витамины В₁ и др.), душистых веществ и парфюмерных материалов, а также ряда кетонов, альдегидов, сложных эфиров, аминов, находящих широкое применение в промышленном органическом синтезе^{5, 7}.

Среди реакций, в которых алкоголяты используются в качестве конденсирующих агентов, следует, в первую очередь, указать реакцию Гербе. В 1909 г. Гербе обнаружил, что спирты (начиная с пропилового) при нагревании в ампулах с алкоголятами натрия удваивают, а иногда и утраивают свой молекулярный вес. В дальнейшем Тома с успехом применил в этой реакции алкоголяты калия, а в присутствии CsOR удалось провести даже конденсацию этилового спирта¹³. По данным Терентьева¹⁹, катализаторами этой реакции могут служить также алкоголяты магния или кальция. Вейцман¹³ предложил следующую схему этой реакции:



В реакциях конденсации карбонилсодержащих соединений — альдольной, кротоновой, с малоновым, ацетоуксусным эфиром и др. формально роль щелочных алкоголятов сводится к дегидратирующему действию^{4, 5, 294}. Применение разнообразных щелочных алкоголятов в клайзеновской конденсации общезвестно (см. например,^{10, 294}); в последнее время для циклизации сложных эфиров двухосновных кислот Лаукканен²⁹⁵ успешно использовал этилат магния. Здесь же уместно упомянуть о синтезе барбитуровой кислоты конденсацией малонового эфира с мочевиной под действием Mg(OCH₃)₂²⁹⁶.

В реакции Meerweina — Шмидта — Верлея алкоголяты используются в качестве восстановительных агентов. Для восстановления альдегидов в первичные спирты Meerwein и Шмидт²⁹ применили впервые $Mg(O\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{ClMgOC}_2\text{H}_5$. Одновременно Верлей²⁹⁷ предложил использовать в этой реакции алкоголяты натрия, а Гомберг и Бахман¹⁰⁸ с упехом применили этоксиоди- и бромид магния. Более основной характер перечисленных катализаторов обуславливает некоторую специфичность их действия по сравнению с обычно используемыми в этой реакции $Al(OR)_3$ ^{290, 297}.

В реакции Кижнера — Вольфа щелочные алкоголяты используются лишь на второй стадии — при катализитическом разложении гидразонов^{294, 298}.

В литературе имеются указания об изомеризующем действии щелочных алкоголятов по отношению к различным классам непредельных соединений. Это, во-первых, изомеризация ацетиленовых углеводородов в аллены²⁹⁴, во-вторых, перемещение тройной связи²⁹⁴ и, наконец, перемещение двойной связи^{156, 299}.

За последние 5 лет появились сообщения об использовании алкоголятов металлов I—III групп в процессах полимеризации эпоксидов^{152, 153, 202, 300} и некоторых типов непредельных соединений^{161, 301—304}.

Помимо перечисленных реакций, алкоголяты щелочных металлов используются еще в качестве добавок к катализаторам. Так, для полимеризации диенов нашли применение так называемые «альфинкатализаторы», представляющие собой смесь изопропилата натрия с Na-сочленениями олефинов³⁰⁵. Гидрирование фурфуральдиэтилацетала на никеле значительно ускоряется в присутствии $NaOC_2\text{H}_5$ ³⁰⁶.

Из других областей применения алкоголятов можно отметить использование $NaOR$ — в качестве добавок к маслам, способствующим их высыханию⁵, алкоголятов Sr и Ba — в качестве присадок к смазочным маслам⁷⁵. Метилат кальция является стабилизатором виниловых резин³⁰⁷, высшие алкоголяты Ca и Mg — добавками к антидетонаторам, устраняющим осаждение из них свинца³⁰⁸. При термической обработке алкоголятов Ba или Sr, нанесенных на поверхность (путем пропитки спиртовыми растворами $Me(OR)_2$), образуются стеклообразные пленки, обладающие ценными диэлектрическими свойствами. Образование таких пленок на поверхности фторсодержащих полимеров повышает их адгезионные свойства³⁰⁹. «Этилат» таллия в качестве тяжелой жидкости ($d=3,55$) предложено использовать для определения удельного веса твердых веществ²¹¹. Производные таллия и многоатомных спиртов (как и другие соединения Tl^{1+}) используются для очистки кож от волосяного покрова³¹⁰.

III. ФЕНОЛЯТЫ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, МАГНИЯ И ТАЛЛИЯ (1)

A. Методы синтеза

Для синтеза фенолятов могут быть использованы в принципе те же методы, что и для получения алкоголятов. Поэтому в табл. 10 для удобства приняты те же обозначения синтетических методов (римскими цифрами), что и в табл. 1, 4 и 5. Из данных табл. 10, следует, что феноляты чаще всего получаются при взаимодействии гидроокисей металлов с фенолами в спиртовом, бензольном, водном растворах или в расплаве (метод V). Применение указанного метода в данном случае (в отличие от алкоголятов) практически не ограничено вследствие уже упоми-

ТАБЛИЦА 10

Феноляты щелочных металлов

ArOH		Li, Na	K, Cs
C ₆ H ₅ OH	LiOAr·2H ₂ O т. разл. 450° I ¹⁵ , V ^{312,314} LiOAr, V ³¹⁵ Cr (o-C ₆ H ₄ OLi) ₂ ·2C ₄ H ₈ O ³¹⁸	NaOAr·6ArOH (?) NaOAr·2ArOH·nH ₂ O (<i>n</i> =0; 3,5; 7; 8), т. пл. соотв.: > 100; 34,7; 19 с разл.; 21°. NaOAr·3H ₂ O, т. пл. 52° NaOAr·NaOH·2,5H ₂ O, т. пл. > 100° NaOAr·0,5C ₄ H ₈ O ₂ NaOAr, т. пл. 60°, т. разл. 450° I ^{17,317} ; II ⁴⁷ ; V ³¹⁸⁻³²⁰ ; VI ³²¹ ; IX ³²²	KOAr·3ArOH, т. пл. 114° KOAr·2H ₂ O KOAr, т. пл. 104° I ¹⁷ , V ^{314,318,319,323,324} VI ³²¹ , IX ³²² CsOAr, V ³¹⁵
2-CH ₃ C ₆ H ₄ OH		NaOAr·3ArOH NaOAr· <i>n</i> ArOH·6H ₂ O (<i>n</i> =1,2) NaOAr·H ₂ O NaOAr·3NaOH·6H ₂ O NaOAr, т. пл. < 0° V ^{319,325} ; VI ²⁶	KOAr·3ArOH KOAr V ^{318,319}
3-CH ₃ C ₆ H ₄ OH		NaOAr, т. пл. 94°, т. разл. 450° I ³¹² ; II ⁴⁷ , V ^{312,319} ; VI ³²⁶	KOAr·3ArOH, т. пл. 88° KOAr, т. пл. 36° V ^{318,319}
4-CH ₃ C ₆ H ₄ OH		NaOAr, т. пл. 125°, т. разл. 450° I ³¹² ; V ^{312,319} ; VI ³²⁶	KOAr·ArOH, т. пл. 148° KOAr, т. пл. 92°, разл. 420°, V ^{312,318,319,323}

3,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH		NaOAr; VI ³²⁶	
2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH		NaOAr; т. пл. 43°; V ¹⁹ ; VI ²⁶	KOAr, жидкость; V ¹⁹
2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH		NaOAr, т. пл. 83°; V ³¹⁹ ; VI ²⁶	KOAr, т. пл. 35°; V ¹⁹
5-CH ₃ -2(<i>i</i> -C ₃ H ₇)C ₆ H ₃ OH		NaOAr; VI ²⁷	
2-CH ₃ -5(<i>i</i> -C ₃ H ₇)C ₆ H ₃ OH		NaOAr; VI ²⁷	
α-C ₁₀ H ₇ OH		NaOAr, т. пл. 45° II ⁴⁷ ; V ^{319,328} ; VI ³²⁶	KOAr·4ArOH·5H ₂ O KOAr, жидкость; V ^{319,323}
β-C ₁₀ H ₇ OH	LiOAr; I ²¹⁸	NaOAr, т. пл. 120°; I ³²⁹ V ^{319,328} VI ²⁶	KOAr·2ArOH·5H ₂ O KOAr, т. пл. 40° I ²¹⁸ ; V ^{319,323}
2-CH ₃ OC ₆ H ₄ OH		2NaOAr·5ArOH·2H ₂ O, т. пл. 139° NaOAr·5ArOH, пл. 172° NaOAr, т. пл. 120°; V ^{319,323} ; VI ³²⁷	KOAr·3ArOH KOAr·ArOH·1,5H ₂ O, т. пл. 188° KOAr, т. пл. 168° V ^{319,323,330}
2-CH ₃ O-4-(CH ₂ CH=CH ₂)C ₆ H ₃ OH		NaOAr, т. пл. 115°; V ³¹⁹	KOAr, т. пл. 128°; V ³¹⁹
2-ClC ₆ H ₄ OH		NaOAr; I ³³¹	
3-ClC ₆ H ₄ OH		NaOAr; I ³³¹	
2-Cl-6-CH ₃ OC ₆ H ₃ OH			KOAr·ArOH, т. пл. 146° KOAr, т. пл. 160°; V ²⁸
4-ClC ₆ H ₄ OH		NaOAr; I ³³¹	KOAr·2ArOH; V ³²²

Таблица 10 (продолжение)

ArOH	Li, Na	K, Cs
3-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ OH	2NaOAr·ArOH NaOAr; V ³²	KOAr·2ArOH KOAr·ArOH; V ³²
4-BrC ₆ H ₄ OH		KOAr·2ArOH; V ³²
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ OH		KOAr, т. разл. 70—80°, V ³³
2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂ OH	NaOAr·H ₂ O NaOAr, т. разл. 220°; V ²⁸²	
2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂ OH		KOAr·2ArOH KOAr, V ^{282,332}
2,4,6-I ₃ C ₆ H ₂ OH		KOAr·2C ₂ H ₅ OH KOAr, т. разл. 90° $\alpha \sim 5$ (в CHBr ₃); V ²⁸²
2,3,4,6-Cl ₄ C ₆ HOH	NaOAr, т. пл. 370°; V ³⁴	
4-CH ₃ O—2,3,5,6-Br ₄ C ₆ OH	NaOAr; V ²⁸²	KOAr·H ₂ O; V ²⁸²
Cl ₆ C ₆ OH	LiOAr·H ₂ O; V ³³⁵ NaOAr·H ₂ O; V ^{334,335} NaOAr, т. пл. 373°	KOAr·H ₂ O CsOAr·ArOH V ³³⁵ V ³³⁰
Br ₅ C ₆ OH	NaOAr; V ³⁶	
C ₆ H ₄ (OH) ₂ -1,2	2NaOAr(OH)·Ar(OH) ₂ ·6H ₂ O NaOAr(OH)·Ar(OH) ₂] (NaO) ₂ Ar; V ^{323,337} ; VI ³³⁸	KOAr(OH)·Ar(OH) ₂ ·2H ₂ O KOAr(OH)·Ar(OH) ₂ ·0,5H ₂ O V ^{323,337,339}
C ₆ H ₄ (OH) ₂ -1,3	NaOAr(OH) (NaO) ₂ Ar; V ³³⁸ , VI ³³⁸ ; IX ³²²	KOAr(OH)·2H ₂ O IX ³²² KOAr(OH) (KO) ₂ Ar·4H ₂ O; V ³¹⁴ ; VI ³³⁹

$C_6H_4(OH)_2 \cdot 1,4$

$NaOAr(OH) \cdot 4ArOH$
 $NaOAr(OH)$
 $(NaO)_2Ar; V^{32}; VI^{38}$

$KOAr(OH) \cdot 7Ar(OH)_2$
 V^{323}

$C_6H_3(OH)_3 \cdot 4,2,3$

$NaOAr(OH)_2$
 $(NaO)_2Ar(OH)$
 $(NaO)_3Ar; VI^{40}$

$2NaOAr(OH)_2 - C_6H_3(OH)_2$
 V^{330}

навшшейся значительной устойчивости фенолятов к действию воды. Особый метод, который может быть использован только в синтезе фенолятов (метод IX), заключается в сплавлении со щелочами ароматических сульфокислот. Как известно, в промышленности эта важная реакция используется обычно непосредственно для синтеза фенолов. Аналогичные превращения (как правило, с образованием двузамещенных резорцинатов) претерпевают в указанных условиях и изомерные хлорфенолы или бензодисульфокислоты.

Б. Свойства фенолятов

Феноляты (за исключением $LiOC_6H_5$), в силу своей солеобразной природы, не растворимы в органических растворителях и даже в абсолютном этиловом спирте (они переходят в раствор лишь при добавлении воды). Однако они хорошо растворимы в воде, причем растворы их обнаруживают сильно щелочную реакцию. K_{dis} C_6H_5OH (10^{-10}) на шесть порядков превышает K_{dis} воды, поэтому равновесие гидролиза щелочных фенолятов полностью сдвигается вправо лишь при продолжительном нагревании. Однако фенолят кальция, по данным Селиванова³¹¹, гидролизуется уже значительно легче: например, при действии бензола или эфира на его гидрат — $Ca(OCC_6H_5)_2 \cdot 2H_2O$ — образуется $Ca(OH)_2$. По-видимому, в данном случае равновесие гидролиза сдвигается вправо за счет экстракции фенола в органическую фазу. Нафтоляты (K_{dis} нафтолов $10^{-4}—10^{-5}$) вообще не претерпевают гидролитического разложения.

В отличие от алкоголятов, несольватированные феноляты растворимы в жидком NH_3 ⁴⁷, они хорошо кристаллизуются и имеют определенные температуры плавления, судя по которым их кристаллическая решетка обладает молекулярным характером. Феноляты натрия (за исключением первого члена ряда) плавятся значительно выше калиевых аналогов (см. табл. 10). В аммиачных растворах феноляты обладают значительной электропроводностью¹⁶⁴.

По данным Фишера³¹², пиролиз производных C_6H_5OH , независимо от природы металла, происходит при $450—500^\circ$. В этих условиях ароматическое ядро дает очень мелкие осколки — CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , образование которых не позволяет установить механизм термического разложения и характер промежуточных продуктов.

В 1958 г. Крюгер³¹³ обнаружил, что щелочным фенолятам свойственна ассоциация.

Например, в расплаве глауберовой соли (при 1 M концентрации) NaOC_6H_5 существует в виде димеров.

Из водных растворов феноляты кристаллизуются в виде гидратов, а в присутствии фенола — в виде $\text{MeOAr} \cdot x\text{AgOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Смешанные молекулярные соединения такого типа были обнаружены и при изучении растворимости во взаимных системах $\text{Me(OAr)}_n - \text{AgOH} - \text{H}_2\text{O}$. Подобное исследование было выполнено впервые Ван-Мёром³¹⁴ и касалось фенолятов и резорцинатов щелочных и щелочноземельных металлов. Лихтенштейн с сотрудниками^{320, 325} исследовал полтермы растворимости в системах, содержащих фенолят или *o*-крезолят натрия, имею-

щих важное технологическое значение (в процессе выделения фенолов при переработке бурых углей). Диаграмма состояния системы $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°, по данным³²⁰, представлена на рис. 4. В табл. 11 сопоставлены твердые фазы, обнаруженные в указанных выше системах.

Как видно из данных табл. 11, образование молекулярных соединений с фенолами характерно лишь для фенолятов натрия и калия. Феноляты Li и щелочноземельных земель образуют только гидраты, растворимость которых в воде падает в следующих рядах: $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}; \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ca}$ ³¹⁴.

Рис. 4. Диаграмма состояния системы $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (25°)³²⁰

«Кристаллофеноляты» — $\text{MeOAr} \cdot n\text{AgOH}$ — хорошо растворимы в воде, спирте, ацетоне, их можно перекристаллизовать из горячего бензола. Все они хорошо кристаллизуются и плавятся без разложения.

Интересным представляется вопрос о строении гидратов фенолятов. Долгое время их, как и продукты частичного гидролиза алкоголятов, считали молекулярными соединениями гидроокисей с фенолами³¹¹. Однако еще Форкран³⁴¹ показал, что при осторожном обезвоживании этих соединений удается получить безводные феноляты (а не гидроокиси, образующиеся в тех случаях, когда гидролиз доходит до конца).

Исследованию реакций фенолятов посвящено значительно меньшее (по сравнению с алкоголятами) число работ. Отметим лишь наиболее важные из них. При действии CO_2 при комнатной температуре на сухой фенолят натрия на первой стадии (по аналогии с алкоголятами) образуется Na-соль фенилугольной кислоты, которая при последующем нагревании изомеризуется в салицилат натрия³⁴². Эта реакция лежит в основе промышленных методов синтеза ароматических оксикислот (Кольбе и Шмидта). В спиртовом растворе, по-видимому, в результате частичного замещения образуется смесь двух кислот: фенил- и этилугольной³⁴². В водном растворе, по данным Мейера³²³, разложение фенолятов угольной кислотой никогда не доходит до конца (хотя $K_{\text{дис}}$ фенола на 6 порядков ниже первой $K_{\text{дис}}$ H_2CO_3), вследствие образования устойчивых «кислых фенолятов» ($\text{MeOAr} \cdot \text{AgOH}$) между непрореагировавшим фенолятом и освобождающимся при реакции фенолом. Константа равновесия реакции $\text{NaOC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaHCO}_3$ составляет 1,05 при 20°³⁴³. Бессели³¹⁵ установил, что в реакции Кольбе феноляты Li и Na приводят главным образом к синтезу салициловой кислоты, а феноляты K и Cs — к образованию *p*-оксикислот.

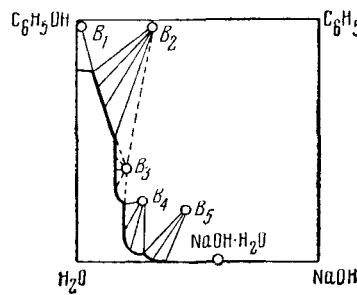


ТАБЛИЦА II

Твердые фазы, существующие в системах $\text{Me(OAr)}_n - \text{ArOH} - \text{H}_2\text{O}$

Фенол	Li	Na	K	C ₁	Sr, Ba
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	ArOH LiOAr · 2H ₂ O $25^\circ 314$ LiOH · H ₂ O $0 - 50^\circ 320$	ArOH (B ₁) NaOAr · 2ArOH (B ₂) NaOAr · ArOH · 3,5H ₂ O (B ₃) NaOAr · 3H ₂ O (B ₄) NaOAr · NaOH · 2,5H ₂ O (B ₅) NaOAr · ArOH · 8H ₂ O NaOAr · ArOH · 7H ₂ O	ArOH KOAr · 3ArOH KOAr · 2H ₂ O KOH · 2H ₂ O $25^\circ 314$	ArOH Ca (OAr) ₂ · 3 · H ₂ O Ca (OH) ₂ $25^\circ 314$	ArOH Me (OAr) ₂ · 4H ₂ O Me (OH) ₂ · 8H ₂ O $25^\circ 314$
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OH		ArOH NaOAr · 3ArOH NaOAr · H ₂ O NaOAr · 3NaOH · 6H ₂ O NaOAr · ArOH · 6H ₂ O NaOAr · 2ArOH · 6H ₂ O NaOH · H ₂ O NaOH · 4H ₂ O $0 - 50^\circ 325$			
<i>p</i> -C ₆ H ₄ (OH) ₂			Ar (OH) ₂ KOArOH · 2H ₂ O KOArOH · 4H ₂ O $30^\circ 314$		Ar (OH) ₂ Ba (ArO) ₂ · 2H ₂ O * Ba (OH) ₂ · 8H ₂ O $30^\circ 314$

* Этому соединению, по-видимому, следует приписать состав Ba (OArOH)₂ · Ba (OH)₂.

Феноляты щелочноземельных металлов и магния

ArOH	Mg, Ca	Sr, Ba
C ₆ H ₅ OH	Ca(OAr) ₂ ·nArOH·2·H ₂ O (<i>n</i> = 2, 4 и т. д.) Ca(OAr) ₂ ·5,5H ₂ O (< 0°) Ca(OAr) ₂ ·3H ₂ O Ca(OAr) ₂ ·2H ₂ O (?), т. разл. 105° Ca(OAr) ₂ ; V ^{311, 312, 314}	Sr(OAr) ₂ ·4H ₂ O V ³¹⁴ Ba(OAr) ₂ ·4H ₂ O Ba(OAr) ₂ , т. разл. 450°, V ³¹⁴
α-C ₁₀ H ₇ OH	Ca(OAr) ₂ , ³⁴⁶	
β-C ₁₀ H ₇ OH	BrMgOAr·(C ₂ H ₅) ₂ O, III ²¹⁸ ; Ca(OAr) ₂ , ³⁴⁶	
C ₆ H ₄ (OH) ₂ -1,2	Ca[OAr/OH] ₂ , V ³⁴⁷	Ba[OAr(OH)] ₂ , V ³⁴⁸ BaO ₂ Ar·3,5H ₂ O, т. разл. 240° BaO ₂ Ar, V ³⁴⁹
C ₆ H ₄ (OH) ₂ -1,3		BaO ₂ Ar·2H ₂ O, V ^{314, 319}
C ₆ H ₄ (OH) ₂ -1,4		BaO ₂ Ar·xH ₂ O, V ³⁴⁹
3-CHO—C ₆ H ₃ (OH) ₂ -1,2		BaO ₂ Ar·4H ₂ O, т. разл. 105° BaO ₂ Ar·2H ₂ O, т. разл. 170°, V ³⁴⁸
4-CHO—C ₆ H ₃ (OH) ₂ -1,2		Ba[OAr/OH] ₂ ·3H ₂ O, BaO ₂ Ar·4H ₂ O, т. разл. 120° BaO ₂ Ar·2H ₂ O, т. разл. 160°, V ³⁴⁸
2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂ OH	Ca(OAr) ₂ , ⁵⁰	
Cl ₅ C ₆ OH	Mg(OAr) ₂ ·10H ₂ O IV ³³⁵	Sr(OAr) ₂ ·2H ₂ O IV ³³⁶ Ba(OAr) ₂ ·2H ₂ O IV ³³⁵

Сернистый газ образует с фенолятами (в отличие от алкогольятов) соли фенилсульфиновой (а не фенилсернистой) кислоты $\text{MeSO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ³⁴⁴.

Взаимодействие фенолятов с галоидозамещенными углеводородами, по аналогии с другими синтезами Вильямсона, приводит к образованию простых эфиров. Однако, вследствие сопряжения в системе $\text{Mo}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$, фенолятам свойственна в данном случае двойственная реакционная способность, обусловливающая образование не только « $\text{O}-$ », но и « C -присоединенных». Так реакция β -нафтолятов с бромистым бензилом, по данным Загоревского²¹⁸, в зависимости от природы метал-



ла, приводит к различному соотношению продуктов реакции алcoxилирования и алкилирования. Максимальные выходы эфиров достигаются при использовании фенолятов серебра или тетраметиламмония.

Реакция металлизации фенолятов натрия и калия (*n*-амилнатрием) приводит к замещению одного или двух атомов водорода в ядре, причем в случае NaOC_6H_5 образуются в основном O -замещенные, в то время как группа —OK оказалась более сильным мета-ориентантом³⁴⁵.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Тищенко, ЖРФХО, **31**, 694, 784 (1899).
2. К. А. Коцешков, А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений III группы, т. 4, 1945.
3. W. Geggard, M. Lappert, Chem. Revs., **58**, 1081 (1958).
4. R. Toussaint, Rev. chim. industr., **39**, 162, 226, 290, 322 (1930).
5. G. D. Byrkit, E. C. Soule, Chem. a. Eng. News, **22**, 1903 (1944).
6. A. G. Arend, Perfumery Record, **38**, 372 (1947).
7. O. C. Dermer, Chem. Revs., **14**, 385 (1934).
8. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, **3**, 280 (1953).
9. М. Ситтиг, Натрий, Госатомиздат, 1961, стр. 253.
10. С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии, 1963, Изд. АН ССР.
11. Inorganic Polymers, Acad. Press, N. Y., London, 1962, стр. 413.
12. Progress in Inorganic Chemistry, N. Y., London, 1960, **2**, стр. 303.
13. G. Thomas, Ann. chim. [12], **6**, 367 (1951), Цезий, ИЛ, 1956.
14. I. W. Brühl, Ber., **37**, 2066 (1904).
15. F. Adickes, W. Simpson, P. P. Peckelhoff, Ber., **67**, 1436 (1934).
16. A. Meuwissen, Ber., **68**, 124 (1935).
17. N. Fisher, S. M. Mac Elvain, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1768 (1934).
18. С. Мамедов, Труды Азерб. филиала АН ССР, **55**, 187 (1938); С. А., **1941**, 1381.
19. А. П. Терентьев, Bull. Soc. chim. France [4], **35**, 1150 (1924); Применение магния в органической химии, М., 1925; Мемуары хим. отделения об-ва любителей естествознания, антропологии и этнографии.
20. Ам. пат. 2336045 (1943); С. А., **1944**, 3097; 2437272 (1944); С. А., **1948**, 4194.
21. L. Menier, С. р., **134**, 472 (1902).
22. T. Evans, H. S. Fry, J. Am. Chem. Soc., **26**, 1168 (1904).
23. L. Tissier, V. Grignard, С. р., **132**, 836 (1901).
24. V. Cerchez, Bull. Soc. chim. France [4], **43**, 767 (1928).
25. M. Quinet, Там же [5], **2**, 1201 (1935).
26. Ам. пат. 2570058 (1951); С. А., **1952**, 1670.
27. H. S. Fry, J. Am. Chem. Soc., **28**, 796 (1906).

28. L. I. Smyth, P. E. Wiley, Там же, **68**, 889 (1946).
29. H. Meegwein, R. Schmidt, Ann., **444**, 221 (1925).
30. Ам. пат. 2287088 (1939); С. А., **1943**, 141.
31. F. J. Villani, F. F. Nord, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2605 (1947).
32. Пат. ФРГ 973323 (1960); С., **1960**, 13521.
33. J. D. McMahon, L. E. Russell, Chem. Ind., **57**, 462 (1945).
34. В. Д. Богатский, Труды Одесского ун-та, «Хемия», 1936, стр. 25.
35. R. Forcgrand, С. г., **104**, 116 (1887); С., **1887**, 211.
36. R. Forcgrand, С. г., **110**, 859 (1890); С., **1890**, I, 956.
37. R. Forcgrand, С. г., **103**, 1263 (1886); С., **1887**, I, 81; С. г., **104**, 169 (1887) С., **1887**, 267.
38. F. A. Long, P. Billinger Electrolytes, N.-Y. Pergamon-Press, 1962, стр. 152; РЖХим., **1963**, 1Б668.
39. M. E. Spaight, S. B. Thomas, E. S. Parks, J. phys. chem., **36**, 884 (1932).
40. R. Forcgrand, С. г., **106**, 746 (1888).
41. C. A. Kraus, G. F. White, J. Am. Chem. Soc., **45**, 768 (1923).
42. E. Chablay, С. г., **140**, 1343 (1905); С., **1905**, II, 113.
43. E. Chablay, Ann. chim. [9], **8**, 145 (1917).
44. E. Chablay, С. г., **153**, 819, 953 (1911); С., **1912**, I, 16.
45. E. Chablay, Ann. chim. [9], **8**, 167, 179, 185 (1917).
46. E. Chablay, С. г., **154**, 1507 (1912); С., **1912**, II, 233.
47. G. F. White, A. B. Morrison, E. G. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **46**, 961 (1924).
48. L. Schmid, B. Becker, Ber., **58**, 1966 (1925).
49. L. Schmid, A. Waschkau, E. Ludwig, Monatsh., **49**, 107 (1928).
50. П. П. Шорыгин, Н. Н. Макарова-Землянская, ЖОХ, **7**, 283 (1937).
51. С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, ЖПХ, **26**, 960 (1953).
52. Ам. пат. 2267733 (1941); С. А., **1942**, 2567.
53. Англ. пат. 552739 (1943); С. А., **1944**, 4269.
54. Ам. пат. 2278550 (1942); С. А., **1942**, 4830.
55. A. Contardi, B. Ciocca, Rend. Ist. lomb. Sci. Letter [2], **68**, 127 (1935); С., **1935**, II, 3085.
56. Канад. пат. 473611 (1951); С., **1952**, 3082.
57. Ам. пат. 2510550 (1950); С. А., **1950**, 9977.
58. F. W. Bergstrom, W. C. Fernelius, Chem. Revs., **12**, 99 (1933).
59. Ф. В. Церевитинов, Изв. Моск. Коммерч. ин-та, **4**, (1917).
60. Н. Гейлорд, Восстановление комплексными гидридами металлов, ИЛ, 1959.
61. R. Bauer, Naturfors., **17B**, 626 (1962).
62. J. H. Jones, J. S. Thomas, J. Chem. Soc., **123**, 3289 (1923).
63. R. C. Menzies, Там же, **1930**, 1571; **1934**, 1131.
64. R. K. Abbott, Iowa State Coll. J. Sci., **18**, 3 (1943); С. А., **1944**, 61.
65. Ам. пат. 2451945 (1945); С. А., **1949**, 2218.
66. Ам. пат. 3053906 (1962); С. А., **58**, 2174 (1963).
67. G. Jander, K. Wickert, Ztschr. phys. Chem., **178A**, 66 (1936/37).
68. В. И. Михеева, Усп. химии, **23**, 837 (1954).
69. E. Wiberg, R. Hartwimme, Naturfors., **10b**, 290, 291 (1955); пат. ФРГ 961706 (1957); С., **1958**, 7864.
70. Герм. пат. 164297 (1905); С., **1905**, II, 1747.
71. Пат. СССР 40344 (1934); С., **1936**, I, 642.
72. Пат. СССР 148392 (1962), Бюлл. изобрет., **1962**, № 13, 14.
73. Ам. пат. 1910331 (1931); С., **1932**, II, 2723; Герм. пат. 628023 (1934), Frdl., **22**, 53; франц. пат. 680794 (1929); Цит. по⁴.
74. Герм. пат. 505474 (1928); С., **1930**, II, 3080.
75. Ам. пат. 2405712 (1946); С., **1947**, 1151.
76. Ам. пат. 1978647 (1931); С., **1935**, I, 2085.
77. Герм. пат. 513677 (1926); Frdl., **17**, 178; Англ. пат. 255880; С., **1928**, I, 2207.
78. C. F. Cross, J. M. Jacobs, J. Soc. Chem. Ind., **45**, 320 (1926); С., **1926**, II, 2155.
79. R. Forcgrand, С. г., **112**, 484, 1006 (1891); С., **1891**, I, 654, 1053.
80. Ам. пат. 2796443 (1957); С., **1959**, 7959.
81. Пат. ФРГ 968903 (1958); С., **1958**, 12530.
82. R. Forcgrand, С. г., **182**, 609, 1191 (1926); С., **1926**, I, 3038; II, 1382.
83. N. V. Sidgwick, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1930**, 1461.
84. S. Sugden, Там же, **1929**, 326.
85. B. Reuter, A. Goegel, Ztschr. anorg. Chem., **268**, 101 (1952).
86. K. Freudenberg, G. Uthemann, Ber., **52**, 1509 (1919).
87. Руководство по препаративной и неорганической химии, под ред. Г. Брауера. ИЛ, 1956, стр. 413.

88. L. F. Dahl, G. L. Davis, D. L. Wampler, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 357 (1962).
89. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ИЛ, 1948, стр. 594.
90. Химия координационных соединений, под ред. Д. Бейлара, ИЛ, 1960.
91. R. Wegscheider, Monatsh., **39**, 201 (1918).
92. F. Adickes, Ber., **63**, 2753 (1930).
93. D. Williams, R. W. Bost, J. Chem. Phys., **4**, 251 (1936).
94. E. F. Caldin, G. Long, J. Chem. Soc., **1954**, 3737.
95. J. Murto, Suomen Kem., **35**, № 9, В 157, (1962); РЖХим., **1963**, 11Б, 493.
96. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Ридик, Э. Тупс, Органические растворители, ИЛ, 1958.
97. Е. Вегнер, Ber., **71**, 2015 (1938); Arch. Math. Natur., **45**, 123 (1942); C., **1943**, I, 1361.
98. R. Scholder, M. Kreutz, Ann., **653**, 1, (1962).
99. J. C. Jungers, K. Wirtz, Bull. Soc. chim. Belg., **45**, 679 (1936).
100. H. Lund, J. Bjerrum, Ber., **64**, 210 (1931).
101. R. Forcrand, C. r., **106**, 665 (1888); C., **1888**, 515.
102. E. Geiger, H. Nobs, Helv. chim. Acta, **41**, 1295 (1958).
103. E. Müller, T. Töpel, Ber., **72**, 273 (1939).
104. В. М. Толстопятов, ЖХХ, **2**, 105 (1932); **5**, 73, 83 (1935); **9**, 1148 (1939); **15**, 565 (1945).
105. П. П. Шорыгин, Успехи органической химии, Госиздат, 1928.
106. H. Guilmant, Rec. trav. chim. Pays-Bas., **50**, 1052 (1931); J. Am. Chem. Soc., **55**, 1265 (1933).
107. M. Gomberg, W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., **49**, 236, 2584 (1927).
108. M. Gomberg, W. E. Bachmann, Там же, **52**, 4967 (1930).
109. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, изд. МГУ, 1956, стр. 228.
110. H. Staudinger, A. Binkert, Helv. chim. acta, **5**, 703 (1922).
111. S. T. Bowden, T. John, J. Chem. Soc., **1940**, 213.
112. А. Н. Несмиянов, И. Ф. Луценко, Р. М. Хомутов, ДАН, **120**, 1049 (1958).
113. А. Н. Несмиянов, Л. А. Казицына, И. Ф. Луценко, Г. А. Руденко, ДАН, **127**, 115 (1959).
114. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1948.
115. L. Hackspill, L. A. van Alnæa, C. r., **206**, 1818 (1938).
116. E. Weiss, W. Büchner, Helv. chim. acta, **46**, 1121 (1963).
117. E. Weiss, W. Büchner, Ztschr. anorg. Chem., **330**, 251 (1964).
118. G. Wittig, F. Meyer, G. Lange, Ann., **571**, 167 (1951).
119. H. Gilman, A. H. Haubein, H. Herzfeld, J. Org. Chem., **19**, 1034 (1954).
120. H. Gilman, S. D. Rosenberg, Там же, **18**, 1554 (1953).
121. Ю. Рохов, Д. Херд, Р. Льюис, Химия металлоорганических соединений, ИЛ, 1963.
122. R. Bauer, Naturfors., **17b**, 201 (1962).
123. R. C. Huston, J. Org. Chem., **6**, 125 (1941); **12**, 90 (1947); **13**, 331 (1948).
124. I. Ribas, E. Tapia, An. Soc. españ., **28**, 636 (1932); **30**, 778 (1932); C., **1932**, II, 3862; **1933**, I, 2078.
125. B. Sizlard, Ztschr. Electrochem., **12**, 393 (1906).
126. P. Grun, C. r., **203**, 315 (1936); C., **1937**, I, 59.
127. Ам. пат. 2438963 (1948); C. A., **1948**, 5045.
128. M. Quinet, Bull. Soc. Chim. France [5], **5**, 1569 (1938).
129. C. Charmetant, R. Paris, C. r., **220**, 314 (1945); C. A., **1946**, 3686.
130. J. U. Nef, Ann., **318**, 177 (1901).
131. D. Bryce-Smith, B. J. Wakefield, Proc. Chem. Soc., **1963**, 376.
132. Англ. пат. 526662 (1939); C. A., **1941**, 6979; Ам. пат. 2185247 (1938); C. A., **1940**, 2865.
133. P. J. Wheatley, J. Chern. Soc., **1960**, 4270.
134. H. Dunken, J. Krause, Ztschr. Chem., **1**, 27 (1961).
135. E. Weiss, Helv. chim. Acta, **46**, 2051 (1963).
136. J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 477 (1938).
137. D. C. Bradley, M. M. Faktor, Nature, **184**, 55 (1959).
138. R. Forcrand, C. r., **101**, 161 (1885); C., **1885**, 660.
139. А. П. Симонов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН, **136**, 634; **141**, 665 (1961). Оптика и спектр., **17**, 848 (1964).
140. J. F. Durand, C. r., **172**, 504, 1505 (1921); C., **1921**, III, 872.
141. G. Grenier, F. F. Westrem, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1802 (1957).
142. O. Fröhlich, Ann., **202**, 290 (1880).
143. R. Forcrand, C. r., **100**, 1500 (1885); C., **1885**, 551.

144. F. Fichter, P. Girard, H. Erlenmeyer, *Helv. chim. acta*, **13**, 1232 (1930).
145. H. C. Brown, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 205 (1953).
146. M. Engel, *C. r.*, **103**, 156 (1886).
147. F. H. Seibold, *J. Org. Chem.*, **21**, 156 (1956).
148. R. Forcgrand, *C. r.*, **104**, 68 (1887); *C.*, **1887**, I, 136.
149. Т. В. Талалаева, Г. В. Царева, А. П. Симонов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1964**, 638.
150. R. Forcgrand, *C. r.*, **114**, 301 (1892).
151. C. A. Bischoff, *Ber.*, **32**, 1763 (1899).
152. Y. Ishii, S. Sekiguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, **62**, 1051 (1959); **64**, 1497 (1961).
153. Англ. пат. 8751612; С. А., **56**, 13096 (1962); Ам. пат. 3021311—4; С. А., **57**, 12719 (1962).
154. E. Rebois, *C. r.*, **108**, 39 (1889); *C.*, **1889**, I, 186.
155. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, ДАН, **98**, 791 (1954).
156. F. Asinger, B. Fell, G. Collin, *Ber.*, **96**, 716 (1963).
157. И. Б. Голованов, А. П. Симонов, А. К. Пискунов, Т. В. Талалаева, Г. В. Царева, К. А. Кочешков, ДАН, **149**, 835 (1963).
158. H. Pines, L. Schaap, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2956 (1957).
159. B. B. Graves, B. F. Vincent, *Chem. Ind.*, **1962**, 2137.
160. J. C. Gjaldbaek, *Acta chem. scand.*, **2**, 687 (1948).
161. Ам. пат. 2938017 (1960); С., **1961**, 18148; бельг. пат. 612398 (1962); С. А., **58**, 1558 (1963).
162. Л. Я. Брюсова, Е. А. Огородникова, Синтезы душистых веществ (Сб. статей), 1939, стр. 85.
163. C. A. Bischoff, *Ber.*, **36**, 159 (1903).
164. C. A. Kraus, P. B. Bien, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3609 (1933).
165. Л. М. Назарова, ЖФХ, **28**, 36 (1954).
166. R. Forcgrand, *C. r.*, **107**, 1160 (1889); *C.*, **1889**, I, 148.
167. R. Forcgrand, *C. r.*, **108**, 240 (1889); *C.*, **1889**, I, 314.
168. R. Forcgrand, *C. r.*, **107**, 343 (1888); *C.*, **1888**, 1232.
169. R. Forcgrand, *C. r.*, **96**, 1728 (1883); *C.*, **1883**, 530.
170. В. Е. Тищенко, А. Ф. Коцтернаяя, ЖХХ, **7**, 1369 (1937).
171. T. G. Pearson, *Nature*, **131**, 166 (1933).
172. W. Büchner, *Helv. chim. acta*, **46**, 2111 (1963).
173. A. Joannis, *C. r.*, **116**, 1518 (1893); **158**, 874 (1914).
174. W. F. Sager, A. Fatiadi, P. C. Parks, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 187 (1963).
175. R. Setton, *C. r.*, **238**, 2323 (1954).
176. H. Hibbert, *Canad. J. Res.*, **14**, 77 (1936); *C.*, **1936**, II, 3674; *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1908 (1939).
177. E. A. Letts, *Ber.*, **5**, 159 (1872).
178. R. Forcgrand, *C. r.*, **104**, 361 (1887); *C.*, **1887**, 297.
179. W. F. Löbisch, A. Loos, *Monatsh.*, **2**, 842 (1881).
180. R. Forcgrand, *C. r.*, **107**, 346 (1888); *C.*, **1888**, 1154.
181. R. Forcgrand, *C. r.*, **110**, 904 (1890); *C.*, **1890**, I, 988.
182. R. Forcgrand, *C. r.*, **114**, 226 (1892).
183. А. П. Симонов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1126.
184. D. C. Bradley, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4780.
185. W. K. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1129 (1936).
186. N. Bjerrum, L. Zechmeister, *Ber.*, **56**, 894 (1923).
187. G. E. M. Jones, O. L. Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1202.
188. A. G. Ogston, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1683 (1936).
189. M. Barak, H. Hartley, *Ztschr. phys. Chem.*, **A165**, 283 (1933).
190. E. Masduriy, F. Gallais, *C. r.*, **225**, 128 (1947).
191. E. Szarwasy, *Ber.*, **30**, 305, 808, 1836 (1897).
192. R. J. Williams, R. W. Truesdail, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 1348 (1923).
193. F. M. Perkin, L. Pratt, *J. Chem. Soc.*, **95**, 159 (1909).
194. R. L. Robinson, W. E. Scott, *Там же*, **1931**, 704.
195. Ам. пат. 3009964 (1961), РЖХим., **1962**, 20Л49.
196. G. Dobu, *Ztschr. anorg. Chem.*, **35**, 93 (1903).
197. R. Forcgrand, *C. r.*, **153**, 1441 (1911); *Ann. chim. [8]*, **26**, 216 (1912); *C.*, **1912**, I, 557; II, 321.
198. H. Moissan, *C. r.*, **127**, 499 (1898); *Bull. Soc. chim. France [3]*, **21**, 883 (1899).
199. P. Breteau, *Bull. Soc. chim. France [4]*, **9**, 585 (1911).
200. N. Richl, G. Wirths, *Ztschr. phys. Chem.*, **194**, 108 (1944).
201. W. H. Birnbraut, *Inorgan. Chem.*, **2**, 1074 (1963).
202. Ам. пат. 3031439 (1962); С. А., **57**, 2434 (1962).
203. H. Meerwein, *J. prakt. Chem.* [2], **147**, 215 (1936).
204. Н. А. Торопов, А. И. Борисенко, П. В. Широкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 65.

205. G. Roederer, Bull. Soc. chim. France, [3], **35**, 715 (1906).
206. A. Gunz, Mentre, Там же, [3], **29**, 585 (1903).
207. B. B. Челинцев, Органические катализаторы, Изд. АН СССР, 1939.
208. A. H. Несмеянов, В. А. Сазанова, Е. В. Ландор, ДАН, **63**, 395 (1948).
209. Lamy, C. r., **55**, 836 (1862); **59**, 780 (1868).
210. R. Forcgrand, C. r., **176**, 20 (1923); C., **1923**, III, 125.
211. W. A. Kahlbaum, K. Roth, P. Stedler, Ztschr. anorg. Chem., **29**, 223 (1902).
212. R. C. Menzies J. Chem. Soc., **1947**, 1382.
213. R. C. Menzies, M. E. Kieser, Там же, **1928**, 186.
214. C. C. Наметкин, Н. И. Мельников, ЖОХ, **5**, 371 (1935).
215. G. H. Christie, R. C. Menzies, J. Chem. Soc., **127**, 2369 (1925).
216. L. Rosenthaler, Pharm. Acta Helv., **17**, 195 (1942); C. A., **1943**, 2722.
217. L. P. McHatton, M. I. Soulal, J. Chem. Soc., **1952**, 2771; **1953**, 4095.
218. B. A. Загоревский, ЖОХ, **27**, 3055 (1957).
219. R. C. Menzies, E. M. Wilkins, J. Chem. Soc., **125**, 1148 (1924).
220. R. Forcgrand, C. r., **103**, 596 (1886); C., **1886**, 833; C. r., **104**, 291 (1887); C., **1887**, 267.
221. R. Forcgrand, C. r., **97**, 108 (1883); C., **1883**, 581.
222. Z. Kęcki, J. Witkowski, Roczn. chem., **37**, 881 (1963).
223. G. Giacometto, Gazz. Chim. Ital., **66**, 350 (1936); C., **1936**, II, 2330.
224. А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, ЖОХ, **28**, 1713 (1958); ДАН, **136**, 882 (1961).
225. L. Cambi, Atti R. Acad. Lincei [5], **23**, 1, 244 (1914); C., **1914**, I, 1412.
226. H. Meerwein, T. Bersin, Ann., **476**, 113 (1929).
227. H. C. Brown, E. J. Mead, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3614 (1956).
228. H. A. Lehmann, D. Tiess, Ztschr. anorg. Chem., **304**, 89 (1960).
229. Ам. пат. 2999653 (1961), 2785098 (1957); РЖХим., **1962**, 20Л45; **1959**, 12485.
230. G. Hesse, M. Maurer, Ann., **658**, 21 (1962).
231. R. E. Davis, J. A. Gottbrath, J. Am. Chem. Soc., **84**, 895 (1962).
232. H. C. Brown, E. J. Mead, C. J. Shoaaf, Там же, **78**, 3616 (1956).
233. H. Meerwein, W. Pannwitz, J. prakt. Chem. [2], **141**, 143 (1934).
234. L. A. O'Leary, H. H. Wenzke, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2117 (1933).
235. K. Ziegler, H. Hoberg, Angew. Chem., **73**, 577 (1961); пат. ФРГ 1127900 (1962); C. A., **57**, 11235 (1962).
236. O. Schmitz-Dumont, Angew. Chem., **63**, 489 (1951).
237. H. C. Brown, R. F. McFarlin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5372, 5377 (1958).
238. M. S. Kulpinsky, F. F. Nord, J. Org. Chem., **8**, 236 (1943).
239. H. Meerwein, Герм. пат. 482870 (1925); Frdl., **16**, 138 (1931).
240. O. Schmitz-Dumont, V. Habernickel, Naturwiss., **39**, 20 (1952).
241. O. Schmitz-Dumont, G. Bungard, Ber., **92**, 2399 (1959).
242. H. C. Brown, K. F. McFarlin, J. Am. Chem. Soc., **78**, 252 (1956).
243. F. W. Frey, P. Kobetz, G. C. Robinson, F. O. Sistrunk, J. Org. Chem., **26**, 2950 (1961).
244. H. Lehmkuhl, W. Eisenbach, Angew. Chem., **74**, 779 (1962).
245. Ам. пат. 3060216 (1962); C. A., **58**, 3125 (1963).
246. O. Schmitz-Dumont, D. Merten, D. Eiding, Ztschr. anorg. Chem., **319**, 362 (1963).
247. R. Müller, L. Heinrich, Ber., **95**, 2276 (1962).
248. E. Amberger, M. R. Kula, Ber., **96**, 2562 (1963).
249. D. C. Bradley, E. V. Caldwell, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., **1957**, 4775.
250. J. C. Maire, Ann. chim., **6**, 969 (1961); Thèses. Paris (1961). Masson et Gie.
251. H. Meerwin, E. Geschke, J. prakt. chem. [2], **147**, 207 (1936).
252. W. G. Bartley, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., **1958**, 422.
253. O. Schmitz-Dumont, Неорганические полимеры, ИЛ, 1961, стр. 81.
254. K. Dostál, L. Zbořilova, Ztschr. anorg. Chem., **316**, 335 (1962).
255. R. G. Jones, E. Bindschadler, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6027 (1956).
256. F. Feigl, P. Krumholz, Monatsh., **59**, 314 (1932).
257. R. Criegee, B. Marchand, H. Wannowius, Ann., **550**, 99 (1942).
258. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, К. Н. Семененко, Ж. неорг. химии, **4**, 997 (1959).
259. Ам. пат. 3065049 (1962) C. A., **58**, 3126 (1963).
260. В. Людер, С. Цуффанти, Электронная теория кислот и оснований, ИЛ, 1960.
261. M. S. Kulpinsky, F. F. Nord, Nature, **151**, 363 (1943).
262. S. Sujishi, J. N. Keith, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4138 (1958).
263. H. C. Brown, E. J. Mead, P. A. Tierney, Там же, **79**, 5400 (1957).
264. M. Quinet, Bull. [5], 3, 1824 (1936).
265. A. C. Cope, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1344 (1934).
266. D. L. Yabroff, C. W. Porter, Там же, **54**, 2454 (1932).

267. W. A. Fessler, R. L. Shriner, Там же, **58**, 1385 (1936).
 268. R. E. Dassy, Там же, **80**, 5824 (1958).
 269. A. Rosenheim, O. Libknecht, Ber., **30**, 1838 (1897).
 270. F. Beilstein, Ann., **112**, 124 (1859).
 271. J. Dumas, E. Peligot, Ann., **35**, 284 (1840).
 272. A. Destrem, Ann. chim. [5], **27**, 20 (1882); C., **1880**, 392.
 273. J. A. Christiansen, J. C. Gialdbaeck, Kgl. Danske Videnskab., **20**, N 3, 22 (1942); C., **1943**, I, 599.
 274. H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 1960, II, 243.
 275. L. Wöhler, Ztschr. anorg. Chem., **213**, 129 (1933).
 276. A. Rule, J. Chem. Soc., **99**, 560 (1911); **103**, 873 (1913).
 277. А. П. Кречков, А. Н. Чивикова, ЖПХ, **27**, 1128 (1954).
 278. R. Forcstrand, C. r., **102**, 1397 (1886); C., **1886**, 692.
 279. R. Forcstrand, C. r., **120**, 737 (1895); C., **1895**, 998.
 280. R. Forcstrand, C. r., **119**, 1266 (1895); C., **1895**, 423.
 281. N. V. Sidgwick, F. M. Brewster, J. Chem. Soc., **127**, 2379 (1925).
 282. W. H. Hunter, J. Am. Chem. Soc., **43**, 145, 154 (1921); ЖХХ, **7**, 2202, 2206 (1937).
 283. M. S. Newman, F. J. Evans, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4187 (1954).
 284. E. M. Trautner, J. B. Polya, Austral. Chem. Inst. J., **15**, 52 (1948); C. A., **1948**, 5848.
 285. M. Lebl, Ztschr. anorg. Chem., **314**, 156 (1962).
 286. K. Rossmanith, H. Macalka, Monatsh., **94**, 295 (1963).
 287. A. Le Berger, Bull. Soc. Chim. France, **1961**, 1198, 1543; **1962**, 1682.
 288. А. М. Бутлеров, Ann., **107**, 110 (1858).
 289. Y. Ogata, J. Miba e, J. Org. Chem., **27**, 2048 (1962).
 290. А. И. Шатеншнейер, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд. АН СССР, 1960, стр. 318.
 291. Н. Тропсч, A. Philippovich, Abhdlg. Kenntnis Kohle, **7**, 78 (1925); C., **1926**, II, 1482.
 292. И. Л. Куняинц, Ю. А. Чебурков, Ю. В. Макаров, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1471.
 293. H. D. Zook, J. March, D. F. Smith, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1617 (1959).
 294. С. Беркман, Д. Моррел, Г. Эглофф, Катализ в органической и неорганической химии, Гостехиздат, 1949.
 295. L. P. Laukkapen, Suomen kem. B **30**, 139; **31**, 134 (1958); **34**, 175 (1961); РЖХим, **1958**, 17831, 53786; C. A., **58**, 11227 (1963).
 296. H. Aspeling, L. Lindh, C. A., **1943**, 5028.
 297. «Органические реакции», ИЛ, Сб. 2, 196 (1950).
 298. M. F. Grundon, H. B. Henbest, J. Chem. Soc., **1963**, 1855.
 299. G. A. Kop, Там же, **1931**, 251.
 300. G. Gee, W. C. E. Higginson, Там же, **1959**, 1338, 1345; **1961**, 4298.
 301. Y. Yamashita, T. Ito, J. Chem. Soc. Japan, **63**, 1746 (1960).
 302. R. Schulz, W. Passmann, Makromol. Chem., **60**, 139 (1963).
 303. J. Ugelstad, O. A. Rokstad, Acta Chem. Scand., **17**, 208 (1963).
 304. A. Ben Feit, A. Zilkha, J. Appl. Polym. Sci., **7**, 287 (1963).
 305. A. A. Morton, J. Am. Chem. Soc., **69**, 950, 1675 (1947); **71**, 481 (1949).
 306. L. W. Covert, R. Connor, H. Adkins, Там же, **54**, 1656 (1932).
 307. Ам. пат. 2256625 (1942); C. A., **1942**, 193.
 308. Ам. пат. 2834662—3 (1958); C., **1960**, 11875, 4719.
 309. Ам. пат. 3066048, 3067078 (1962), C. A., **58**, 4283, 4706 (1963). Англ. пат. 814201; C., **1960**, 9438.
 310. Н. А. Ильин, П. Гофман, Н. Н. Мельников, А. М. Аветисян, Arch. int. Pharm., **58**, 378 (1938); C., **1939**, II, 156.
 311. Ф. Ф. Селиванов, ЖРФХО, **45**, 1535 (1913).
 312. F. Fischer, U. Ehrhardt, Abh. kenntnis kohle, **4**, 259 (1921); C., **1921**, I, 762.
 313. G. Krüger, Ztschr. phys. Chem. (DDR), **208**, 249 (1958).
 314. G. J. van Meurs, Ztschr. phys. Chem., **91**, 328 (1916).
 315. F. Wessely, K. Benedikt, H. Benger, Monatsh., **81**, 1071 (1950).
 316. F. Hein, R. Weiss, B. Hein, Monatsber., **1**, 541 (1959).
 317. R. Forcstrand, C. r., **116**, 586 (1893).
 318. Герм. пат. 156761, 157616 (1903); C., **1905**, I, 313.
 319. A. N. Meldrum, M. M. Patel, J. Ind. Chem. Soc., **5**, 91 (1928); C., **1928**, I, 2388.
 320. H. J. Lichtenstein, E. Leibnitz, W. Lewna, J. Mothes, J. prakt. Chem., **7**, 241 (1959).
 321. R. Forcstrand, C. r., **114**, 1010 (1892); C., **1892**, II, 28.
 322. Н. Карре, Курс органической химии, Госхимиздат, 1960, стр. 537.

- 323. H. Meyer, Ztschr. anal. Chem., **64**, 77 (1924).
- 324. H. Erlenmeyer, Helv. chem. Acta, **9**, 648 (1926).
- 325. E. Leibnitz, W. Lewna, H. J. Lichtenstein, J. Mothes, J. prakt. Chem., **10**, 6, (1960).
- 326. C. A. Bischoff, Ber., **33**, 1249, 1261, 1386 (1903).
- 327. C. A. Bischoff, Ber., **33**, 1269, 1392 (1900).
- 328. L. Schäffer, Ann., **152**, 286 (1869).
- 329. S. Tijmstra, N. G. Eggink, Ber., **39**, 14 (1906).
- 330. D. Hadži, A. Novak, I. E. Gordon, J. Phys. Chem., **67**, 1118 (1963).
- 331. L. Varnholt, J. prakt. Chem. [2], **36**, 18 (1887).
- 332. Герм. пат. 247410 (1911); C., **1912**, II, 165.
- 333. F. Fischer, Ann. Spl., **7**, 180 (1870).
- 334. H. Biltz, W. Griese, Ber., **37**, 4013 (1904).
- 335. L. Jambon, Bull. Soc. Chem. France [3], **23**, 825 (1900).
- 336. H. J. Lucas, A. R. Kemp, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1663 (1921).
- 337. Герм. пат. 164666 (1905); C., **1905**, II, 1702.
- 338. R. Forcrand, C. r., **114**, 1370, 1434 (1892); C., **1892**, II, 148, 200; Ann. Chim. [6], **30**, 66 (1893).
- 339. W. S. Hindegardner, T. B. Jonson, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1507 (1929).
- 340. R. Forcrand, C. r., **115**, 46 (1892); C., **1892**, II, 348.
- 341. R. Forcrand, C. r., **116**, 192, 437 (1893). C., **1893**, I, 562, 643.
- 342. R. Schmidt, J. prakt. Chem., **31**, 405 (1885).
- 343. Х. Кимура, Т. Такуэти, Chem. Engng. Japan, **27**, 2 (1963); РЖХнм., **1963**, 20Б, 388.
- 344. C. Schall, J. prakt. Chem., **48**, 241 (1893).
- 345. A. A. Morton, R. L. Letsinger, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1537 (1945).
- 346. H. Niederhäusern, Ber., **15**, 1119 (1882).
- 347. C. Böttlinger, Chem. Ztg., **19**, 23 (1895).
- 348. H. Pauly, K. Schübel, K. Lockemann, Ann., **383**, 288 (1911).
- 349. B. Elsner, Monatsh., **40**, 361 (1919).
- 350. A. Purgotti, Gazz. chim. ital., **16**, 527 (1886); C., **1887**, I, 335.

Московский университет
им. М. В. Ломоносова