

УДК 541.62

**КОЛЬЧАТО-ЦЕПНЫЕ ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
АЛЬДЕГИДОКАРБОНОВЫХ И КЕТОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

P. Э. Валтер

Рассмотрены кольчено-цепные изомерные (в том числе и таутомерные) превращения альдегидо- и кетокарбоновых кислот, их хлорангидридов, амидов, гидразидов, сложных эфиров и смешанных ангидридов. Обсуждены возможности физических методов (УФ, ИК, ПМР-спектроскопии) идентификации и количественного определения изомеров. Проанализировано влияние структурных факторов на относительную устойчивость изомеров. Выявлены условия, при которых осуществляются взаимные изомерные превращения или наблюдается равновесие.

Библиография — 202 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1060
II. Альдегидо- и кетокарбоновые кислоты	1061
III. Хлорангидриды	1069
IV. Амиды и гидразиды	1071
V. Сложные эфиры	1076
VI. Смешанные ангидриды	1079

I. ВВЕДЕНИЕ

Кольчено-цепные изомерные превращения наблюдаются в молекулах органических соединений, которые содержат кратную связь и функциональную группу, способную внутримолекулярно присоединяться по этой связи. Структура молекулы должна позволять обеим группам принимать выгодное для осуществления внутримолекулярной обратимой реакции присоединения взаимное расположение.

Кольчено-цепные изомерные превращения часто называют кольчено-цепной таутомерией¹. Однако в зависимости от полярности связей взаимодействующих функциональных групп, электронных и стерических эффектов заместителей и ряда других факторов можно наблюдать три вида изомерных превращений.

1. Кольчено-цепная таутомерия, когда между открытой (A) и кольчено-цепной (B) формами в растворах при комнатной температуре существует быстро устанавливающееся равновесие.

2. Кольчено-цепная обратимая изомерия², когда обе формы получаются в индивидуальном виде и в нейтральных растворителях при комнатной температуре устойчивы. Изомеризации A→B и B→A осуществляются при действии кислотных или основных катализаторов, специфических реагентов или при нагревании.

3. Кольчено-цепная необратимая изомерия, когда обе формы устойчивы, но их взаимные превращения осуществимы только в одном направлении (A→B или B→A).

Необходимо четко различать случаи изомерных и таутомерных превращений. Разумеется, надежно судить об отсутствии таутомерного равновесия можно только тогда, когда оба изомера выделены индивидуаль-

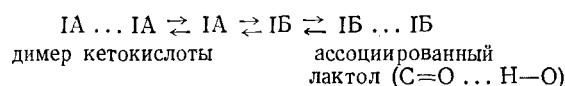
но и установлено, что оба они в растворах устойчивы. Если в индивидуальном виде выделен только один изомер, например А, и доказана его устойчивость в растворе, все же не исключена возможность существования равновесия $A \rightleftharpoons B$, настолько смещенного в сторону А, что концентрация изомера Б находится ниже предела чувствительности использованного метода идентификации.

В обзоре¹, тоже посвященном рассматриваемому вопросу, нет разграничения между тautомерными и изомерными превращениями. Недостатком его является и отсутствие критического подхода к результатам ранних исследований, в которых структура изомеров доказана только химическими методами. Использование химических методов для установления строения соединений, способных к изомерным превращениям, малона-дежно и часто является причиной ошибок. Хэммонд³ уже в 1956 г. писал, что поскольку развитие спектроскопических методов приходится на более позднее время, чем периоды наиболее энергичных изучений кольчата-цепных тautомерных превращений, имеются основания ожидать, что в ближайшем будущем откроется новый этап широких исследований этих проблем. И действительно, за последнее десятилетие появилось довольно много работ, в которых для исследования структуры открытых и кольчата-циклических изомеров и их превращений использовали УФ-, ИК- и ПМР-спектро-скопию.

В настоящем обзоре обобщены результаты только тех исследований, опубликованных в основном за последнее десятилетие, в которых строение изомеров установлено достоверно, с применением спектроскопических методов. Основное внимание удалено: 1) спектроскопическим характеристикам, позволяющим идентифицировать и определять в смесях кольчата-циклических и открытых форм, 2) относительной устойчивости изомеров, т. е. характеру равновесия, 3) условиям, при которых осуществляются взаимные изомерные превращения, 4) влиянию электронных и стерических эффек-тотов заместителей у взаимодействующих функциональных групп и структуры соединяющего их звена на относительную устойчивость изомеров. С целью более подробного анализа этих вопросов ограничимся рассмотрением альдегидо-, кетокарбоновых кислот и их производных по карбоксильной группе. Ниже приведены общие структуры рассматриваемых открытых (А) и кольчата-циклических (Б) форм (I—V) и структуры звеньев (а—з), соединяющих обе функциональные группы. Структуры (а—з) позволяют ожидать образование кольчата-циклических форм, но, безусловно, не исчерпывают все возможные случаи (см. схему 1).

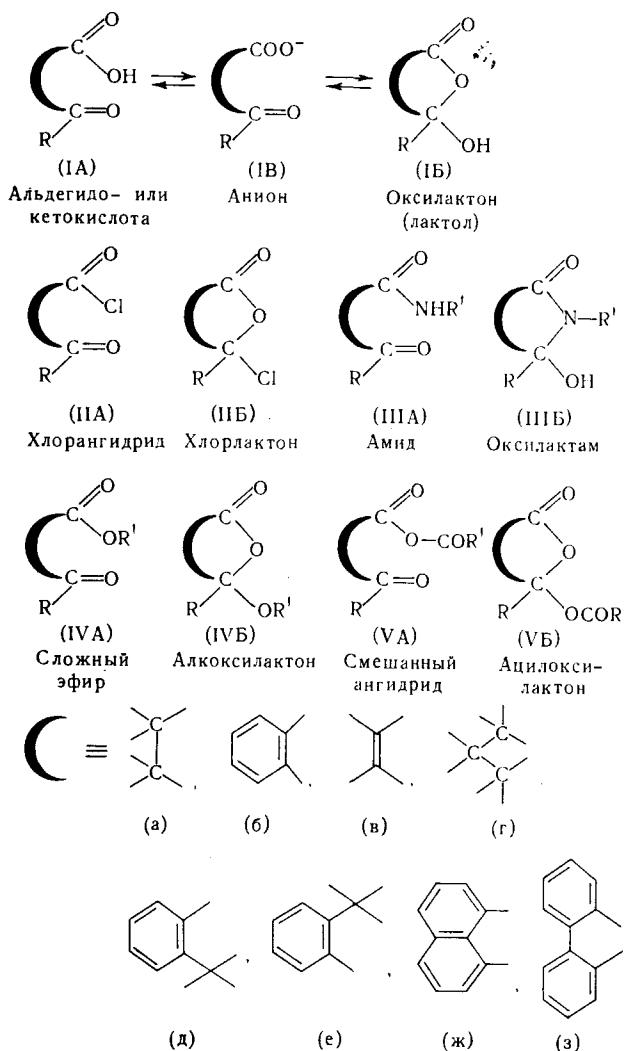
II. АЛЬДЕГИДО- И КЕТОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

γ -Альдегидо- и кетокарбоновые кислоты, (Ia—e). Внутримолекулярное нуклеофильное присоединение COOH-группы к C=O-группе является быстрым обратимым процессом⁴ и в растворах γ -альдегидо- и кетокарбоновых кислот наблюдается тautомерное равновесие $I\text{A} \rightleftharpoons I\text{B} \rightleftharpoons II\text{B}$. Карбоксилат-анион независимо от строения молекулы и заместителя R, всегда имеет открытую структуру (IB)⁴⁻¹⁵. Паскаль¹⁶ установил, что в растворах метилзамещенных левулиновых кислот в малополярных растворителях имеет место равновесие:



Предложено¹⁶ определять константу тautомерного равновесия ($K_t = a_B/a_A$) альдегидо- или кетокарбоновых кислот в растворах по уравне-

Схема 1



нию (1), где K_a — кислотная константа ионизации

$$\lg(K_T + 1) = pK_a - pK'_a \quad (1)$$

карбоновой кислоты, определяемая потенциометрически, и K'_a — истинная (теоретическая) кислотная константа ионизации карбоновой кислоты А при отсутствии таутомерного равновесия $\text{IA} \rightleftharpoons \text{IB}$. Использование метода^{4, 16–18} ограничено тем, что, исходя из констант кислотности модельных кислот близкого строения, не способных к циклизации, весьма трудно точно оценить константу K'_a . Наиболее корректно это сделано для *цис*-3-ацилакриловых кислот на основании экспериментально определенных констант кислотности соответствующих *транс*-кислот¹⁹. Белл⁴ определил константу K'_a 2-формилбензойной кислоты путем кинетического исследования ее катализитического действия в реакциях разложения нитрамида и мутаротации глюкозы и вычислил константу таутомерного равновесия

($K_t = 14,8$) в водном растворе. Этот метод претендует на большую точность.

Бауден^{20, 21} при подстановке в уравнение (1) значений K_t определенных методом ПМР, и констант K_a , определенных потенциометрически, решил обратную задачу — вычислил истинные константы кислотной ионизации (K_a') ряда 2-ацилбензойных и *цис*-3-ароилакриловых кислот в 80%-ном водном растворе 2-метоксиэтанола.

При таутомерном превращении IA → IB γ -кетокислот в ИК-спектре исчезает C=O полоса кетона. Из-за углового напряжения связей $C=C=O$ в пятичленном кольце (IB), C=O полоса лактона смещается в сторону более высоких частот (1800—1770 cm^{-1}) по сравнению с $\nu_{\text{C=O}}$ карбоксильной группы в открытой форме IA (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Частоты C=O полос в ИК-спектрах γ -кетокислот в растворах (см^{-1})

В формуле (I)	R	Растворитель	Форма А		Форма Б лактон	Ссылки на литературу
			кетон, альдегид	карбоксил		
	H	CCl ₄	1749	1711	1795	22
	CH ₃	CCl ₄	1726	1758 (своб.), 1714 (связ.)	—	16
	C ₆ H ₅	CHCl ₃	1690	1710	—	23
	CCl ₃	CHCl ₃	1767	1724	1808	24
	H	Диоксан	1699	1723	1778	20
	CH ₃	Диоксан	1706	1724	1776	20
	C ₆ H ₅	Диоксан	1681	1726	1781	20
	CCl ₃	CHCl ₃	1574 пл.**	1721	1789	24
	H	в таблетках	—	—	1795, 1761	25
	CH ₃	КBr	—	—	1763	19
	C ₆ H ₅	Диоксан	1676	1713	1769	21
	CCl ₃	CHCl ₃	1786 пл.	1715	1812	24

* 2-Метил-3-бензоилпропионовая кислота

** пл. — плечо.

Определение констант таутомерного равновесия 2-ароил^{26, 27} и 2-ацилбензойных²⁰ и *цис*-3-ароилакриловых²¹ кислот методом ИКС основано на допущении, что интегральные интенсивности C=O полос в спектрах сложных эфиров кольчатого (IVB, $\nu_{\text{C=O}} 1780 \text{ см}^{-1}$) и открытого (IVA, $\nu_{\text{C=O}} 1730—1720$ и $\nu_{\text{C=O}} 1700—1675 \text{ см}^{-1}$) строения и соответствующих таутомерных форм (IA и IB) кетокарбоновых кислот равны. Воспроизведимость определения содержания таутомерных форм $\pm 2—3\%$ ^{20, 27}. Обнаружена удовлетворительная корреляция между константами таутомерного равновесия 2-(3'-X- или 4'-X-бензоил) бензойных кислот и σ_m и σ_p заместителей X соответственно^{26, 27}.

При использовании метода ПМР для анализа кольчата-цепных таутомерных систем необходимо учитывать, что в зависимости от скорости таутомерных превращений наблюдаются два случая²⁸: 1) при медленных таутомерных превращениях (в шкале времени ПМР) сигналы протонов обеих форм наблюдаются отдельно и по их относительным интенсивностям определяется таутомерный состав; 2) при быстрых таутомерных

превращениях сигналы протонов обеих форм сливаются в один, который характеризуется усредненным химическим сдвигом. Замена менее полярного растворителя более полярным или добавки катализитических количеств кислот или оснований могут повлиять на скорость таутомерных превращений, тем самым существенно изменения картину ПМР-спектра^{12, 20, 29}. Для идентификации и определения форм (IA) и (IB) наиболее часто используются сигналы протонов в группах CH_3CO (IA) и $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{O}$ (IB, R=CH₃) [или вообще AlkCO и AlkC(OH)O] для кетокарбоновых кислот^{13, 16, 17, 20, 29-32} и в группах HCO (IA) и HC(OH)O (IB, R=H для альдегидокислот^{9, 11, 12, 14, 15, 18, 22}. Реже использовались сигналы протонов других групп^{21, 33}. Финкелштейн²⁹ наблюдал в ПМР-спектре 2-ацетилбензойной кислоты в растворе $\text{DMSO}-d_6$ сигналы протонов при 2,45 м. д.* (CH_3CO) и 1,78 м. д. [$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{O}$]. По интенсивностям сигналов определялась константа $K_t=2$. После добавления к раствору катализитических количеств соляной кислоты оба сигнала сливались в один с химическим сдвигом 2,02 м. д. Однако наиболее часто в ПМР-спектрах кетокарбоновых кислот наблюдается один общий сигнал, свидетельствующий о быстрых таутомерных превращениях^{16, 17, 20, 31, 32}. При определении константы K_t принимают, что содержание форм (IA) и (IB) в таутомерной смеси обратно пропорционально расстояниям общего для них сигнала от соответствующих сигналов в спектрах фиксированных моделей — сложных эфиров (IVA) и (IVB)^{20, 31}. Константа K_t для 3-формилпропионовой кислоты²² определялась из соотношения интенсивностей сигналов альдегидного (9,54—9,66 м. д.) и метинового (5,66—5,83 м. д.) протонов.

Исчезновение в молекуле хромофорной группы (C=O) при превращении IA \rightleftharpoons IB вызывает соответствующие изменения в УФ-спектре. Однако поглощение в УФ-области, обусловленное электронными переходами в сопряженных системах, нельзя интерпретировать столь же ясно, как в ИК-области, когда удается однозначно судить о присутствии той или иной кратной связи. Использование УФС для определения констант K_t в таутомерных системах альдегид- или кетокарбоновых кислот основано на допущении, что поглощение фиксированных моделей — сложных эфиров (IVA) и (IVB) и поглощение соответствующих таутомерных форм кислот (IA) и (IB) заметно не отличается друг от друга^{22, 31, 34}.

Влияние характера растворителя на таутомерное равновесие исследовано мало. В более полярных растворителях равновесие смещается в сторону кольчатой формы^{26, 27, 35}. Однако имеются также противоположные данные³⁶. Механизм действия растворителя на таутомерную систему IA \rightleftharpoons IB сложен. Важную роль при стабилизации той или другой формы могут играть межмолекулярные водородные связи, причем кольчатая форма более склонна к образованию таких связей с участием как C=O-, так и OH-групп. Разбавление растворов^{6, 7, 22}, а также использование в качестве растворителей пиридина, триэтиламина или добавки их к готовым растворам смещает равновесие в сторону открытой формы^{15, 22}. В кислых средах равновесие сдвинуто в сторону менее кислой кольчатой формы⁷. Не удалось найти связей между строением 2-ацилбензойных кислот и зависимостью кольчато-цепного таутомерного равновесия от температуры^{36, 37}.

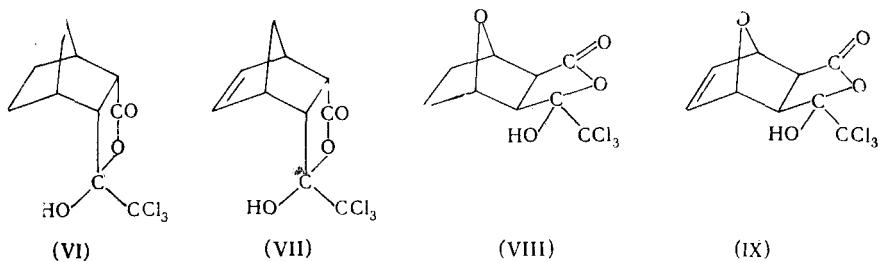
Структурные факторы, способствующие внутримолекулярному нуклеофильному присоединению группы COOH к C=O-группе, можно разделить на три типа: 1) факторы, повышающие электрофильность углеродного атома альдегид- или кетогруппы (наличие электроноакцепторных заместителей R, отсутствие сопряжения C=O-группы с ароматическим

* Химические сдвиги везде указаны по δ-шкале относительно ТМС.

кольцом и др.); 2) факторы, повышающие нуклеофильность кислородных атомов карбоксильной группы; 3) факторы, обеспечивающие пространственное сближение C=O- и COOH-групп, наиболее выгодное для внутримолекулярной атаки.

Электрофильность углеродного атома C=O-группы понижается в ряду заместителей R=H, алкил, арил. В растворах 3-формилпропионовой кислоты²² и ее замещенных в цепи^{16, 18, 38} наблюдается равновесие IА ⇌ IIБ. В растворах левулиновой кислоты кольчатая форма не обнаружена¹⁶. Накопление в цепи двух или трех метильных групп стерически сближает COOH- и C=O-группы (гем-диметильный эффект^{3, 39}) и для 2,2,3- trimetillevulinовой кислоты¹⁶ в 80%-ном водном растворе метилцеллозы K_t составляет 7,7. Имеются ИК-спектроскопические доказательства того, что 3-ароилпропионовые кислоты^{23, 40, 41} и некоторые их аналоги с более сложной структурой⁴² в кристаллическом состоянии и в растворах имеют открытое строение.

В ряду β -трихлорацетилкарбоновых кислот обнаружена^{10, 24} повышенная склонность к образованию кольчачатой формы. Очевидно, здесь сказывается —I-эффект трихлорметильной группы. Относительно высокая устойчивость кольчачатых форм бициклических кетокарбоновых кислот (VI—IX) обусловлена тем, что *цис*-заместители (COOH и CCl₃CO) у второго и третьего углеродного атомов 1,4-эндометилен- и 1,4-эндоексикло-



гексанов и -гексенов имеют полностью заслоненные конформации, при которых создаются наиболее выгодные условия для внутримолекулярной нуклеофильной атаки.

2-Ацилбензойные (IБ), а особенно *цис*-3-ацилакриловые кислоты (Iв), из-за стерического сближения COOH- и C=O-групп более склонны к образованию кольчачатых форм, чем 3-ацилпропионовые кислоты (Iа). Рассмотрение пространственных моделей показало, что открытые формы этих кислот (IБ — А, Iв — А) могут существовать только в энергетически не- выгодной некопланарной форме, исключающей сопряжение π -связей⁴³.

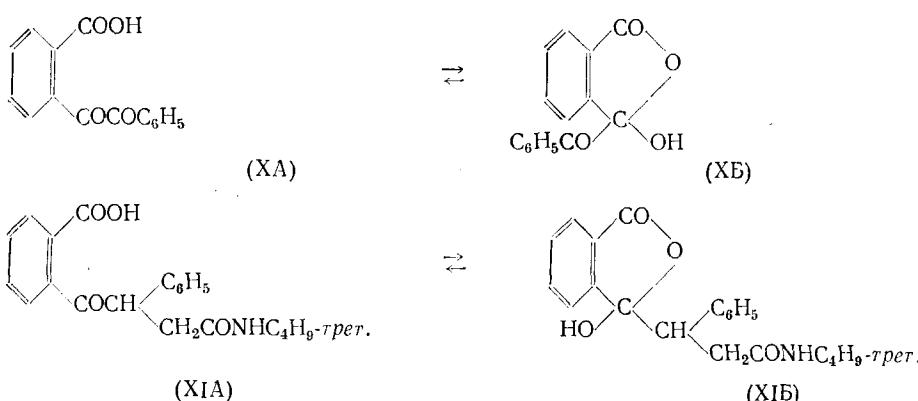
Таутомерное равновесие в растворах 2-формил- (IБ, R=H)^{4, 8, 11, 12, 15, 44, 45}, 2-ацилбензойных (IБ, R=Alk)^{5, 20, 29, 31, 32, 35, 45–50} и, особенно, *цис*-3-ацилакриловых кислот (Iв, R=H, Alk)^{17, 19, 25} смешено в сторону кольчачатой формы. В молекулах 2-ароилбензойных кислот (IБ, R=Ar) электрофильность углеродного атома кетогруппы понижена вследствие ее сопряжения с двумя ароматическими кольцами. При отсутствии специфических структурных факторов, стабилизирующих кольчачатую форму, 2-ароилбензойные кислоты в кристаллическом состоянии и в растворах преимущественно имеют открытую структуру^{20, 27, 31, 34, 45, 51–56}. Константы таутомерного равновесия 2-(3'-X- или 4'-X-бензоил)бензойных кислот^{26, 27} в диоксане имеют значения 0,03—0,10, а *цис*-3-(4'-X-бензоил)-2-(или 3-)метилакриловых кислот²¹ — значения 1—26, причем более высокие значения K_t наблюдаются для кислот, имеющих электроноакцепторные заместители X.

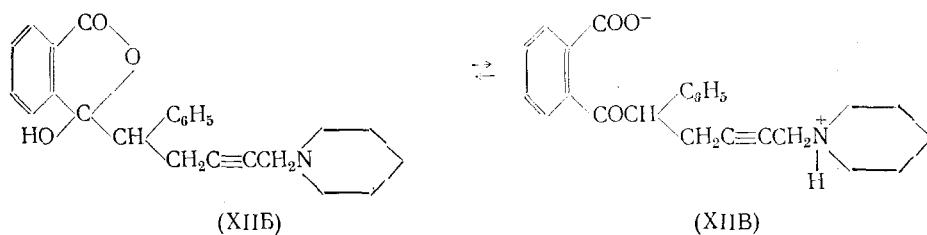
Метильные группы в 3- или 6-положениях 2-ароилбензойных кислот создают стерическое давление на C=O- и COOH-группы, и в результате равновесие смещается в сторону кольчатой формы, причем метильная группа в 6-положении влияет сильнее. Метильные группы в 2'- и 6'-положениях ароильного заместителя стерически экранируют карбонильную группу и затрудняют циклизацию^{34, 52, 57}. Преобладание кольчатой формы отмечалось для 2-бензозил-3,4,5,6-тетрахлорбензойной кислоты^{27, 31}.

В ряду 2-ацетил-6-X-бензойных кислот наблюдается²⁹ повышение устойчивости кольчатой формы при увеличении электронодонорных свойств заместителя X, т. е. при повышении нуклеофильности кислородных атомов COOH-группы. Нитрогруппы, не зависимо от их положения во фталоильном кольце, стабилизируют открытую форму^{27, 29, 31, 56}. Причина этого явления не вполне ясна.

Структура 2-ацилбензойных кислот в кристаллическом состоянии исследовалась методом ИКС^{31, 45, 58}. Выделение в кристаллическом виде одной таутомерной формы альдегидо- или кетокарбоновой кислоты не является доказательством преобладания этой же формы в растворе^{3, 31, 35, 49}. Интерпретация ИК-спектров осложняется наличием в кристаллической решетке прочных межмолекулярных водородных связей O—H... O=C (лактол), которые вызывают расщепление C=O-полосы лактала и ее сдвиг в сторону низких частот по сравнению со спектрами растворов^{31, 42, 45}. В спектрах концентрированных растворов кетокарбоновых кислот в малополярных растворителях, кроме свободной C=O-полосы лактала (1780—1770 cm^{-1}), наблюдалась^{16, 32, 35} также полоса связанной C=O-группы при 1750 cm^{-1} . Ее интенсивность падает с разбавлением растворов, что позволяет отличить эту полосу от поглощения мономерной COOH-группы, наблюдавшегося¹⁶ в этом же районе. Основным доказательством кольчатой структуры (IB) в спектрах кристаллических соединений является^{6, 31, 58} наличие интенсивной широкой полосы связанной OH-группы (OH... O=C) при 3350—3150 cm^{-1} . В спектрах кристаллических кетокарбоновых кислот (IA) OH-поглощение димерных COOH-групп проявляется в виде расплывчатой полосы при более низких частотах (3000—2600 cm^{-1}).

2-Формил-^{44, 45, 58} и 2-ацетилбензойные^{29, 31, 32, 45, 58} кислоты в кристаллическом состоянии имеют кольчатую структуру. Одни 2-ацилбензойные кислоты (IB, R=Alk или заместитель более сложный) получены в кристаллическом виде в кольчатой^{5, 10, 24, 59}, другие — в открытой форме³⁵ или как смесь с преобладанием одной из форм^{35, 47—50, 60}. В кристаллическом виде получены оба изомера бензил-*o*-карбоновой кислоты (XA и XB)^{58, 61}. Осуществлена термическая изомеризация XB→XA:





Охарактеризованы⁵⁰ три кристаллические модификации N-(тетр.-бутил)амида 3-(2'-карбоксибензоил)-3-фенилпропионовой кислоты (XI), отличающиеся по содержанию таутомерных форм (XIA и XIIБ) и участию разных C=O-групп в образовании межмолекулярных водородных связей.

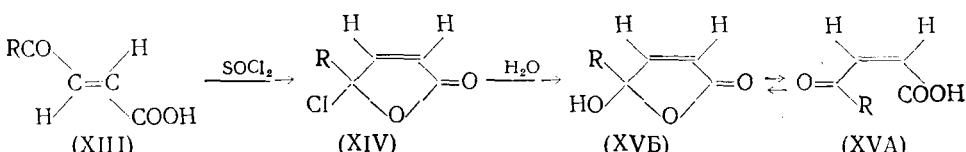
Интересно, что кислота (XII) в зависимости от условий может быть выделена в форме лактала (XIIБ) или бетанина (XIIIB)⁶².

Влияние условий выделения на изомерный состав кристаллических альдегидо- и кетокарбоновых кислот до сих пор мало изучено. Представляет интерес выяснить влияние температурного режима кристаллизации, характера растворителя, температуры щелочного раствора, из которого кислота выделяется подкислением, pH среды после подкисления и т. п. Эти условия, по-видимому играют важную роль, пренебрежение которой делает бессмысленными поиски закономерностей между структурой кетокарбоновых кислот и их изомерным составом в кристаллическом состоянии.

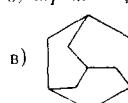
цик-3-Формилакриловая кислота^{25, 63, 64}, ее 2,3-замещенные производные^{9, 15, 65-68} и *цик-3-ацетилакриловые кислоты*^{13, 17, 69-71} в кристаллическом виде имеют кольчатую структуру, которая преобладает и в растворах. *цик-3-Ароилакриловые кислоты* выделены в кристаллическом виде либо в кольчатой, либо в открытой форме^{6, 7, 72-75}.

Геометрическая изомерия 3-ацилакриловых кислот осложняет изучение кольчата-цепной таутомерии этих кислот. Необходимо различать не только открытые и кольчатые формы, но и *цик-* и *транс*-изомеры формы (IA). Эта задача решается методом ПМР: для *цик-2,3-незамещенных 3-ацилакриловых кислот* константа спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов составляет 5,5—7 гц , для *транс*-изомеров —16 гц ^{13, 17, 70, 71}. Идентификацию *транс*-конфигурации проводили^{36, 37} также методом ИКС по полосе внеплоскостных деформационных колебаний связи C—H при 980 см^{-1} .

Шеффолд¹⁷ при действии хлористого тионила на *транс-3-ацетилакриловую кислоту* (XIIIa) получил кольчатаый хлорангидрид —5-хлор-5-метил-2,5-дигидрофуранон-2 (XIVa):



R = a) CH_3 ;
b) *трем -* C_4H_9 ;



При осторожном гидролизе последнего образуется *цис*-3-ацетилакриловая кислота в кольчатой форме (XVa — Б). Обратное превращение соединения (XVa — Б) в термодинамически более устойчивый *транс*-изомер (XIIIa) происходит при сублимации. Получить кристаллическую *цис*-3-ацетилакриловую кислоту в открытой форме (XVa — А) не удалось.

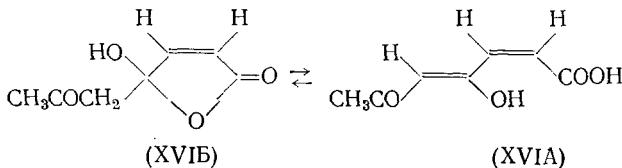
Сугияма⁷¹ при облучении ртутной лампой *транс*-3-ацетилакриловой кислоты осуществил изомеризацию XIIIa → XVa — Б. Попытка получить открытый *цис*-изомер при изомеризации *транс*-3-пиваоилакриловой кислоты (XIIIb) также не привела к успеху. Эти опыты подтверждают исключительно высокую стабильность кольчатах форм *цис*-3-ацилакриловых кислот.

Кухарь⁷⁶ при подкислении щелочного раствора 3-(адамантил-1'-карбонил)акриловой кислоты получил смесь трех изомеров: (XIIIb), (XVb — А) и (XVb — Б), однако наличие открытой *цис*-формы (XVb — А) доказано не вполне строго. Равновесия между кольчатаими и открытыми формами наблюдались в кислых и щелочных растворах 3-(адамантил-1'-карбонил)-2(или 3)-галогенакриловых кислот^{33, 37}, но, к сожалению, конфигурации открытых изомеров не установлены.

Бауден¹⁹ получил неожиданно высокие значения констант таутомерного равновесия для *цис*-3-пиваоил- ($K_t = 94 \pm 11$) и *цис*-3-(адамантил-1'-карбонил)акриловых кислот ($K_t = 70 \pm 8$) в 80%-ном водном растворе 2-метоксиэтанола.

Введение метильных групп^{6, 7, 17, 19, 21}, а также атомов галогена^{33, 77} в качестве заместителей у олефиновых углеродных атомов *цис*-3-ацилакриловых кислот стабилизирует кольчатую форму, причем заместитель в положении 3 влияет больше, чем заместитель в положении 2.

Одновременное проявление кольчата-целной и кето-енольной таутомерии наблюдалось⁷⁸ в случае малеилацетона (XVI):



δ-Альдегидо- и кетокарбоновые кислоты (1г — ж). Пентин^{40, 79—81} методами ИКС и УФС исследовал ряд насыщенных δ-кетокарбоновых кислот (XVII) и установил, что они в кристаллическом состоянии имеют открытую структуру, а в растворах в хлороформе и четыреххлористом углероде кольчатая форма не обнаруживается. По-видимому, цепь из трех sp^3 -углеродных атомов не создает стерически выгодных условий для образования кольчатой формы. К сожалению, не изучались δ-кетокарбоновые кислоты, имеющие *гем*-диалкильные заместители у углеродных атомов цепи, для которых можно ожидать, по аналогии с γ-кетокарбоновыми кислотами¹⁶, образования кольчатах форм.

Структуру кристаллических 2-ацетонил- и 2-фенацилбензойных (XVIIIa — в, табл. 2) и *o*-ацилфенилуксусных кислот (XIXa — г) исследовали^{82—85} методом ИКС. Анализ состояния равновесия IA ⇌ IB проводили^{82, 83} только по результатам химических реакций. Кислоты (XVIIIb, в) и (XIXb), содержащие *гем*-диметильный фрагмент, в кристаллическом состоянии, имеют кольчатую структуру. Кислота (XIXg), в которой кетогруппа сопряжена с двумя ароматическими кольцами, несмотря на наличие *гем*-диметильного фрагмента, имеет открытую структуру. Среди кислот (XVIII a—в) и (XIX a—г), только 2-(*a*, *a*-диметилацетонил)бензойная кислота (XVIIIb) в реакции с диазометаном образует сложный эфир

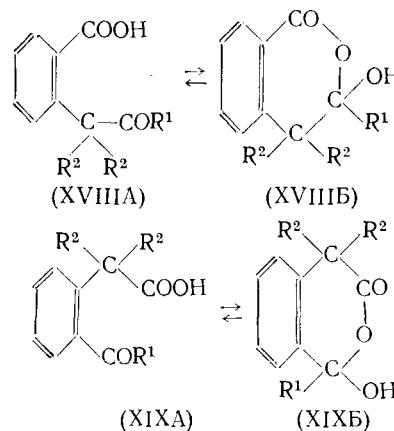
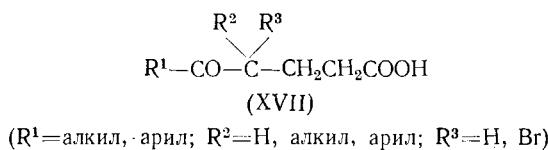


ТАБЛИЦА 2

Соединение	R ¹	R ²	Структура вещества в кристаллическом состоянии	Соединение	R ¹	R ²	Структура вещества в кристаллическом состоянии
XVIII a б в	C ₆ H ₅ CH ₃ C ₆ H ₅	H CH ₃ CH ₃	A Б Б	XIX а б в г	CH ₃ C ₆ H ₅ CH ₃ C ₆ H ₅	H H CH ₃ CH ₃	A А Б А

в кольчатой форме — 3-метокси-3,4,4- trimетилизохроманон-1. Как считают⁸³, равновесие в растворах кислоты (XVIIIБ), из-за отсутствия сопряжения кетогруппы с ароматическим кольцом, полностью смещено в сторону кольчатой формы.

Имеются спектроскопические³⁰ и косвенные химические доказательства^{57, 86, 87} того, что в ряду 8-ацилнафтильных кислот (Iж) наблюдается таутомерное равновесие, а в ряду 2'-ацилдифенил-2-карбоновых кислот, имеющих открытую строение (Iз — А), оно отсутствует. Данные о возможности образования кольчатых форм с замыканием семичленного цикла являются противоречивыми^{88, 89}.

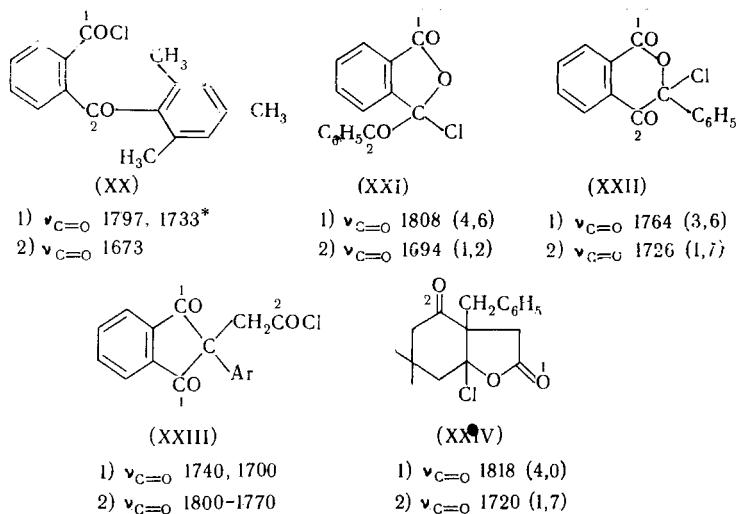
III. ХЛОРАНГИДРИДЫ

Хлорангидриды γ -альдегидо- и кетокарбоновых кислот (IIа — в). Образованию кольчатой формы хлорангидридов кетокарбоновых кислот благоприятствуют факторы, повышающие электрофильность углеродного атома COCl-группы и нуклеофильность кислородного атома кетогруппы. Из-за высокой электрофильности углеродного атома COCl-группы, обусловленной действием —I-эффекта атома хлора, хлорангидриды 3-формил- и 3-ацилпропионовых^{22, 90—94}, 2-формил- и 2-ацилбензойных^{45, 51, 55, 56, 95—101} и *цис*-3-ацилакриловых кислот^{6, 7, 17, 25, 75, 76} имеют в кристаллическом состоянии и в растворах исключительно кольчатую структуру хлорлактонов (IIБ).

ИК-спектры γ -хлорлактонов (II а — в—Б) характеризуются интенсивной $C=O$ -полосой лактона при $1820—1805\text{ см}^{-1}$ (II а — Б), $1810—1790\text{ см}^{-1}$ (II б — Б) и $1800—1760\text{ см}^{-1}$ (II в — Б, полоса иногда расщеплена¹⁷) и отсутствием поглощения $C=O$ -группы кетона или альдегида в интервале $1725—1660\text{ см}^{-1}$. Агрегатное состояние вещества незначительно влияет на частоту $C=O$ -полосы γ -хлорлактонов.

В реакциях с нуклеофильными реагентами γ -хлорлактоны образуются^{6, 98, 102} два ряда производных. Так как спектроскопически доказано отсутствие таутомерного равновесия IIА \rightleftharpoons IIБ в растворах, то образование двух рядов производных можно объяснить наличием в молекуле хлорлактона двух электрофильных центров — углеродных атомов C=O- и C—Cl-групп. Более сильные нуклеофилы поляризуют карбонильную группу и атакуют преимущественно ее углеродный атом, более слабые нуклеофилы атакуют углеродный атом C—Cl-группы. Так, например, в реакциях с первичными аминами в первом случае образуются N-монозамещенные амиды (IIА или IIБ), а во втором — аминолактоны, для которых в растворах наблюдается таутомерное равновесие аминолактон \rightleftharpoons иминокислота^{6, 102}.

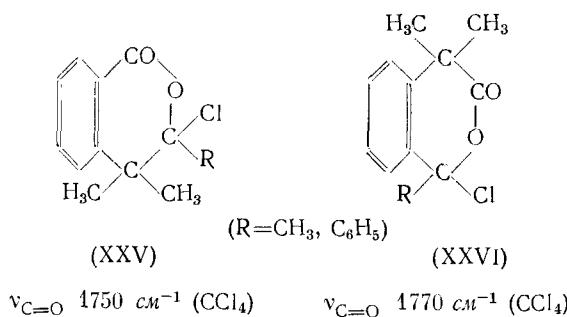
Хлорангидрид 2-мезитилоилбензойной кислоты из-за стерического экранирования кетогруппы имеет^{55, 57, 96} открытую структуру (XX) и является почти единственным исключением (см.⁵⁷) в ряду хлорангидридов 2-ацилбензойных кислот. Недавно установлено¹⁰¹, что вопреки результатам ранних исследований⁶¹, оба хлорангидрида бензил-*o*-карбоновой кислоты имеют кольчватые структуры 3-хлор-3-бензоилфталида (XXI) и 3-хлор-3-фенил-4-оксо-2,3-дигидроизокумарина (XXII).



Хлорангидриды (2-арилинданцион-1,3-ил-2)уксусных кислот⁴² (XXIII) имеют открытую, а хлорангидрид (2-бензилдимедонил-2)уксусной кислоты¹⁰³, в котором отсутствует сопряжение кетогрупп с ароматическим ядром,— кольчатую структуру (XXIV).

Хлорангидриды 8-альдегидо-, кетокарбоновых кислот (IIг—ж) мало изучены¹⁰⁴. Ньюмен¹⁰⁵ при действии хлористого тионила на 4-бензоил-4, 4-диметилмасляную кислоту получил смесь хлорангидридов открытого и кольчатого строения. Хлорангидриды кислот (XVIII б, в) и (XIX в, г) имеют кольчатую структуру (XXV) и (XXVI)^{82, 83}.

* ИК-полосы растворов в диоксане, см⁻¹. На схеме в скобках указаны интегральные интенсивности в практических единицах измерения 10⁴ л·моль⁻¹·см⁻² (ln)



Хлорангидриды 8-ацилнафтойной кислоты^{57, 87} имеют кольчатую структуру (IIж—Б), а хлорангидриды 2'-ацилдифенил-2-карбоновых кислот⁵⁷ — открытую структуру (IIз—А).

IV. АМИДЫ И ГИДРАЗИДЫ

Амиды и гидразиды γ -альдегидо- и кетокарбоновых кислот (IIIа—в). В отличие от альдегидо- и кетокарбоновых кислот таутомеризующихся в растворах по схеме IIIA \rightleftharpoons IIIB, незамещенные и монозамещенные по азоту амиды этих кислот являются более стабильными. Имеется несколько сообщений^{37, 106–108} о наличии таутомерного равновесия IIIA \rightleftharpoons IIIB в растворах, однако в большинстве случаев обе изомерные формы (IIIA) и (IIIB) в нейтральных растворителях при комнатной температуре устойчивы. Альдегидо- и кетоамиды чаще всего получают только в одной форме, (IIIA) или (IIIB). Лишь изредка удается выделять оба изомера^{99, 106, 109–113}

Истинную структуру амидов 3-ацилпропионовых и 2-бензоилбензойной кислот химическими методами установить не удалось. К ошибочным выводам привели также полярографические исследования¹¹⁴, использование которых для установления структуры соединений, способных к изомерным или таутомерным превращениям, требует осторожности¹¹⁵. Структуры этих давно синтезированных соединений были уточнены позднее спектроскопическими методами^{102, 106, 116–118}.

Для надежного установления структур (IIIА) и (IIIБ) наиболее часто пользуются методом ИКС (обобщенные данные по частотам см. ^{99, 106}). Основным доказательством открытой структуры (IIIА) у N-монозамещенных кетоамидов является ^{55, 99, 106, 110, 117, 119, 120} наличие в спектре полосы амид-II ($\nu_{C-N} + \delta_{N-H}$) при $1570 - 1520\text{ см}^{-1}$. Кроме того, в спектрах кристаллических соединений ^{99, 120} легко выявить сравнительно узкие N—H-полосы при $3500 - 3150\text{ см}^{-1}$ (IIIА) и отличить их от широких O—H-полос (IIIБ) в той же области. В спектрах растворов (IIIа—в—Б) С=O-полоса лактама из-за углового напряжения связей $\text{C}=\text{O}$ в пятичленном кольце смещена в сторону более высоких частот по сравнению с полосой амид-I в спектрах открытых изомеров (IIIа—в—А). Измерены ^{91, 100, 101, 103, 109, 110, 121} интегральные интенсивности этих полос.

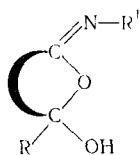
Использование С=О-полос для установления структуры кристаллических кетоамидов осложняется наличием в кристаллической решетке кольчадных изомеров (ППБ) прочных межмолекулярных водородных связей О—Н...О=С (лактама)^{17, 55, 99–103, 110, 121}. Это вызывает смещение С=О-полосы в сторону низких частот (по сравнению со спектрами рас-

тволов) или даже расщепление на две полосы, характеризующие поглощение связанных и свободных групп $C=O$. Полоса связанной группы $C=O$ в спектрах кристаллических 2-бензоилбензамидов, на самом деле имеющих кольчатое строение^{99, 102, 106, 118}, была неверно принята⁹⁸ за суммарную полосу ($\nu_{C=O}$ кетона + $\nu_{C=O}$ амида) в форме (IIIб—А). Это привело к ошибочному заключению^{27, 98} об открытой структуре названных амидов в кристаллическом состоянии. По этой же причине были истолкованы неправильно ИК-спектры кристаллических *cis*-3-ароилакриламидов¹²².

Частоты и интенсивности $C=O$ -полос оксиляктамов (IIIБ) следует измерять в диоксане. В результате образования межмолекулярных водородных связей с растворителем $(O-H \dots O)$, в спектре наблюдается поглощение только свободных $C=O$ -групп. Смещение в сторону низких частот, повышение интенсивностей и расщепление $C=O$ -полос в спектрах оксиляктамов (IIIБ), обусловленные межмолекулярными водородными связями, наблюдали^{110, 118} также в малополярных растворителях. Их неверно объясняли¹¹⁹ наличием равновесия IIIА \rightleftharpoons IIIБ.

В ИК-спектрах кристаллических амидов открытого строения (IIIА) отмечали^{35, 55, 99, 110} понижение частот и расщепление полосы амид-I и повышение частот полосы амид-II. Это свидетельствует о наличии межмолекулярных водородных связей $N-H \dots O=C$ (в амиде). Иногда возникают осложнения при интерпретации ИК-спектров открытых изомеров (IIIА) в растворах из-за слияния обеих $C=O$ -полос (кетона и амида)^{55, 56, 99, 117, 119}. В таких случаях рекомендуется измерять интегральную интенсивность суммарной полосы⁹⁹. Так удалось объяснить ИК-спектры N-(*трет*.-бутил)амидов 2-бензоилнитробензойных кислот⁵⁶. В этих спектрах наблюдаются слитно обе $C=O$ -полосы, и кроме того полоса амид-II перекрывается с полосой антисимметричных колебаний нитрогруппы.

Наряду с методом ИКС для установления структур кетоамидов использовались УФ-^{6, 51, 107, 117, 119, 123-125}, ПМР-спектры^{37, 106, 108, 111-113, 119, 123, 124} и данные масс-спектрометрии¹¹³.



(IIIb)

Недавно сообщено¹⁰⁸ о подтверждении методом ПМР присутствия третьей таутомерной формы (IIIВ) в растворах амидов 3,3-диметиллевулиновой кислоты (см. также¹²⁵). Однако образование этой формы маловероятно, и, следовательно, для ее подтверждения необходимы более строгие доказательства, с использованием разных спектроскопических методов.

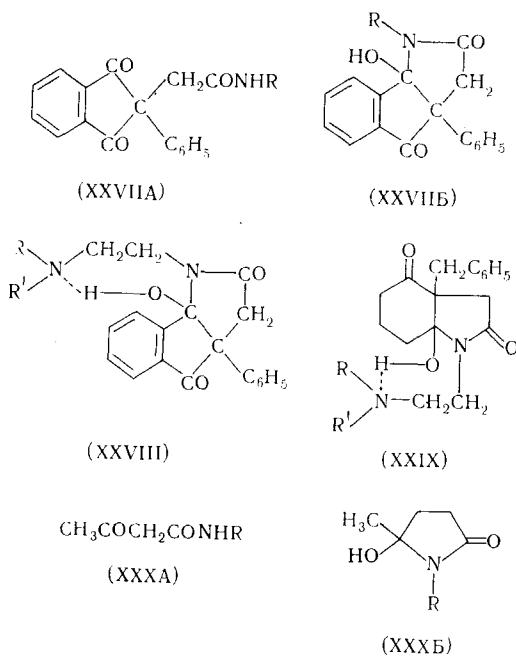
Образованию кольчатой формы кетоамидов (IIIБ) благоприятствуют факторы, вызывающие повышение электрофильности углеродного атома кетогруппы, повышение нуклеофильности атома азота и пространственное сближение обеих групп.

N-Незамещенные амиды 3-формил-3-R-масляных кислот имеют кольчатую структуру^{126, 127}. Амиды 3-ацилпропионовых кислот, в зависимости от строения заместителей у кетогруппы (R) и атома азота (R'), а также

от наличия или отсутствия алкильных заместителей у углеродных атомов цепи имеют кольчатую или открытую структуру^{48, 50, 93, 106, 111–113, 116, 117, 119–121, 124, 128–138}.

Широ¹¹⁹ установил, что среди широкого набора амидов 3-ароилпропионовых кислот только N-метиламиды* имеют кольчатую структуру, и объяснил это сверхсопряжением. Предложено¹³⁹ и другое объяснение: устойчивость кольчадой формы повышает с ростом +I-эффекта заместителя R' у атома азота ($\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{изо-C}_3\text{H}_7$). С другой стороны, увеличение эффективного стерического объема заместителя R' дестабилизирует кольчатую форму^{48, 99, 110, 140}. Суммирование этих эффектов — электронного и стерического — может привести к повышенной стабильности кольчадых форм N-метиламидов. Введение метильных групп у второго и третьего углеродных атомов 3-ацилпропионамидов, как и следовало ожидать, повышает устойчивость кольчадых форм^{120, 124}.

Впервые оба изомера, устойчивые в растворах, получены^{110, 141} в ряду N-алкиламидов (2-фенилиндандионов-1,3-ил-2) уксусной кислоты (XXVIIА) и (XXVIIБ). Изомеризация XXVIIБ → XXVIIА осуществляется при нагревании (ср.^{37, 106}), изомеризация XXVIIА → XXVIIБ — при катализитическом действии оснований.



где R = H — а, C₆H₅CH₂ — б, C₆H₅ — в.

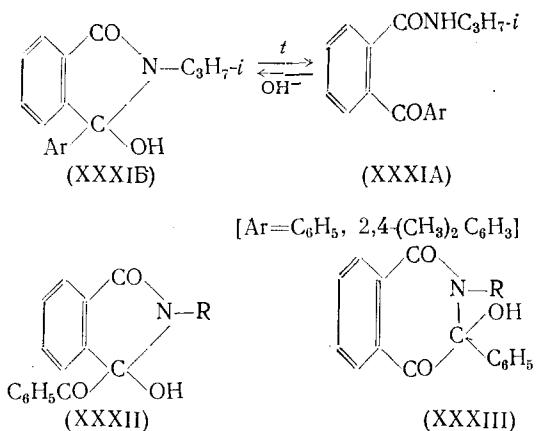
Из-за термической изомеризации некоторые оксилактамы (XXVIIБ) имеют двойные температуры плавления, т. е. после расплавления вещество кристаллизуется снова и затем плавится при температуре плавления соответствующего открытого изомера (XXVIIА). Иногда вовсе не удается определить истинные температуры плавления. Наличие объемистых *втор.-* или *трет.-*алкильных групп у атома азота препятствует изомеризации XXVIIА → XXVIIБ⁴⁸. Кольчатые формы N-(β-диалкиламиноэтил)амидов (XXVIII) и (XXIX) стабилизированы внутримолекулярной водородной связью^{109, 121, 142}.

* Имеются в виду N-метиламиды только тех кислот, в которых арильное ядро с заместителем не обладает сильным +C-эффектом.

Оба изомера выделены для амидов левулиновой кислоты (XXXa)¹⁰⁶, (XXXb)^{111, 112}, (XXXb)¹¹³. Флитч¹⁰⁶ методом ПМР обнаружил равновесие A \rightleftharpoons B в растворе ампда (XXXb—A) в DMSO-*d*₆. Позднее Прелог¹¹³, получив в индивидуальном виде оба изомера (XXXb—A) и (XXXb—B), установил, что они устойчивы при комнатной температуре в кристаллическом состоянии и в нейтральных растворителях. Равновесие между обеими формами наблюдалось в присутствии кислотных (CF₃COOH) или основных (пиридин) катализаторов, а также на поверхности силикагеля. Изомеризация открытой формы в кольчатую (XXXb—A \rightarrow XXXb—B) осуществлялась путем пропускания раствора в хлороформе через колонку, наполненную кислой ионообменной смолой (Дауекс-50W).

N-Незамещенные и N-монозамещенные 2-формил-, 97, 106, 111, 143, 144 и 2-ацилбензамиды 50, 51, 55, 56, 99–102, 106, 111, 118, 145–152 существуют как в кристаллическом состоянии, так и в растворах в кольччатой форме 2-R'-3-R-3-оксизонидолинонов. Исключение составляют N-(трит.-алкил) амиды 2-ацилбензойных кислот 55, 56, 99, 100, амид 2-мезитилоилбензойной кислоты и его N-замещенные⁵⁵, которые из-за стерического экранирования атома азота или атома углерода кетогруппы имеют открытую структуру и не способны к переходу IIIА→IIIБ в условиях основного катализа.

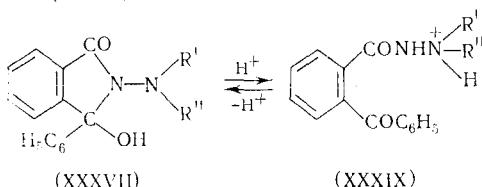
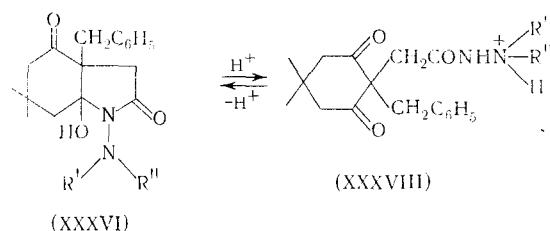
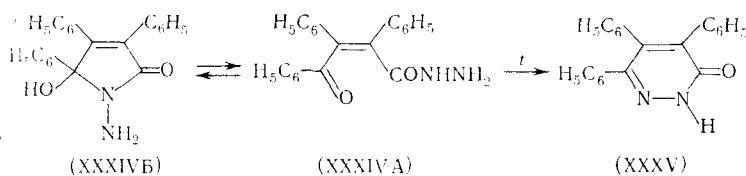
Показано^{55, 99}, что 2-(изопропил)-3-окси-3-арилизондолиноны (XXXI β) термически изомеризуются в N-изопропиламиды (XXXI α). В обратном направлении изомеризация осуществляется при действии оснований. Увеличение объема заместителя у атома азота облегчает изомеризацию B → A, ибо в случае 2-(*n*-алкил)-3-окси-3-фенилизондолипионов осуществить термическую изомеризацию не удается⁹⁹:



Амиды бензил-*o*-карбоновой кислоты¹⁰¹ получены в кольчатах формах (XXXII) и (XXXIII). Шестичленные кольчатае формы легко изомеризуются в более устойчивые пятичленные изомеры (XXXIII—>XXXII).

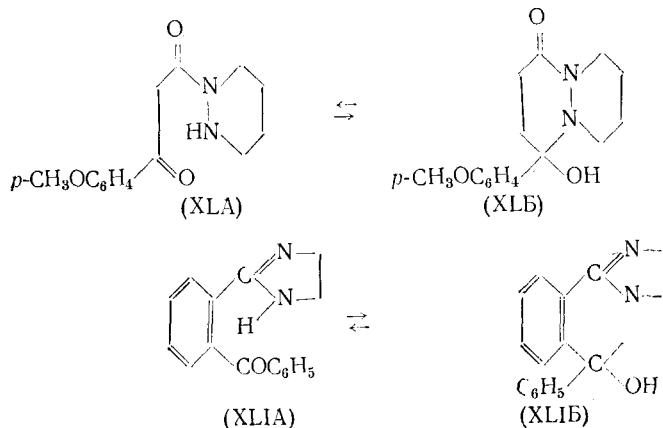
Все до сих пор известные амиды *cis*-3-ацилакриловых кислот как имеющие N-заместители, так и без них^{6, 17, 75, 123, 125, 153–159}, имеют кольчатую структуру 1-R'-5-R-5-оксипирролин-Δ^{3,4}-онов-2 и в кристаллическом состоянии, и в растворах. Выводы об открытой форме амидов, приведенных в работах^{122, 156, 160–162}, требуют пересмотра.

Гидразид *цикло*-2,3-дифенил-3-бензоилакриловой кислоты⁷⁵, имеющий кольчатую структуру (XXXIVБ), термически превращается в пиридазон (XXXV):



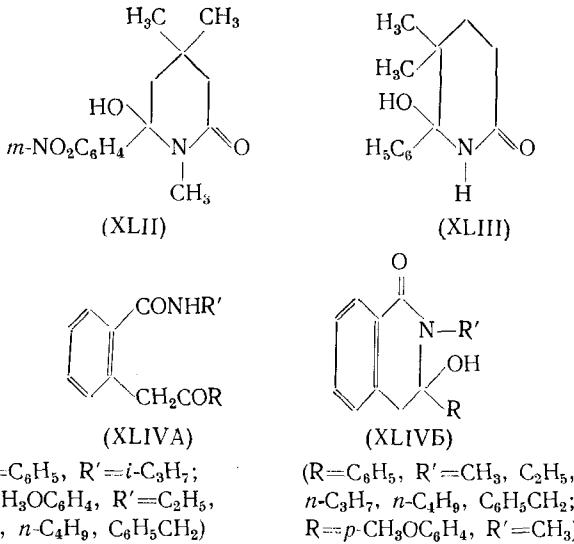
N,N-Диалкилгидразиды (2-фенилинданцион-1,3-ил-2) уксусной кислоты (XXVII, R=NR'R'') получены в обеих изомерных формах А и Б¹⁰⁷. Осуществлены их взаимные превращения. Любопытно, что изомеризация открытой формы в кольчатую осуществляется уже кипячением растворов в этаноле при автокаталитическом действии основной группы NR'R''. В растворах наблюдалось медленно устанавливающееся равновесие А ⇌ Б. N,N-Диалкилгидразиды (2-бензилдимедонил-2) уксусной и 2-бензоилбензойной кислот¹⁰⁴ имеют кольчватые структуры (XXXVI) и (XXXVII). При протонировании диалкиламиногруппы под влиянием сильного *I*-эффекта заместителя у атома азота осуществляется раскрытие кольца с образованием протонированных гидразидов (XXXVIII) и (XXXIX). Депротонирование сопровождается обратным процессом. Структура N,N'-диалкилгидразидов γ -кетокарбоновых кислот, где может возникать шестичленная кольчатая форма, мало изучена. Известно¹⁶³, что в случае гексагидроприазида 3-(*p*-метоксибензоил)пропионовой кислоты преобладает открытая форма (XLA).

в растворах амидина 2-бензоилбензойной кислоты¹⁶⁴ обнаружена тautомерия XLIA \rightleftharpoons XLIB.



Амиды δ -кетокарбоновых кислот (III г—ж). Спектроскопические исследования широкого набора амидов 4-ацилмасляных кислот, а также их N-монозамещенных^{120, 165} и δ -кетокарбоновых кислот более сложного строения³⁵ показали, что все они имеют открытую структуру (IIIА).

В кольчатой форме известны только два δ -кетоамида, в молекулах которых между CONH и C=O-группами имеется цепь из трех sp^3 -углеродных атомов, (XLII)¹²⁰ и (XLIII)¹⁶⁶. Оба соединения имеют *гем*-диметильные группы:



N-Монозамещенные 2-фенацилбензамиды^{139, 167, 168}, за исключением N-изопропиламида, имеют кольчатую структуру (XLIVB). В ряду 2-(*p*-метоксифенацил)бензамидов, где под влиянием +C-эффекта метокси-группы электрофильтность углеродного атома C=O-группы понижена, кольчатую структуру (XLIVB) имеет только N-метиламид. Изомеры (XLIVA) и (XLIVB) в растворах устойчивы. Из N-монозамещенных амидов 2-ацилфенилуксусных кислот (IIIе) синтезирован анилид α -(2'-бензоилфенил)- α -фенилуксусной кислоты¹⁶⁹, существующий в открытой форме.

Структура амидов (IIIж, з) не изучена, но можно предположить, что амиды (IIIж) будут иметь кольчатую, а (IIIз)— открытую структуру.

V. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Сложные эфиры 3-ацилпропионовых^{18, 22, 94, 170}, 2-ацилбензойных^{27, 31, 34, 51, 52, 57, 61, 98, 171–175}, цис-3-ацилакриловых^{6, 7, 13, 19, 21, 69, 74, 75, 176–178} и δ -кетокарбоновых кислот^{30, 82, 83, 179, 180} получают как в открытой (IVA), так и в кольчатой (IVБ) формах. Оба изомера устойчивы в нейтральных растворителях при комнатной температуре. Равновесие IVА \rightleftharpoons IVБ наблюдается в кислых, щелочных средах^{52, 74, 94, 171} или при нагревании¹⁷⁷. Идентификация изомеров осуществляется методами УФС^{7, 22, 31, 34, 69, 125, 177}, ИКС^{7, 13, 21, 22, 27, 30, 34, 51, 58, 69, 70, 75, 82, 83, 98, 171, 177} и ПМР^{21, 22, 30, 31, 52, 69, 70, 92, 171, 177, 181}, количественное определение — методами газо-жидкостной хроматографии¹⁷¹, ИКС³⁴ и ПМР^{31, 52, 171}.

Известны¹ методы этерификации кетокарбоновых кислот, позволяющие преимущественно получить определенный изомер. Открытые изомеры образуются при действии алкилгалогенидов на серебряные соли кетокарбоновых кислот^{7, 25, 69} или при этерификации кетокарбоновых кислот диазометаном^{7, 22, 30, 34, 69, 75, 82, 177}. Для последней реакции отмечались исключения⁸³.

Бешка¹⁷⁷ установил, что при этерификации 2,3-дигалоген-3-формилакриловых кислот диазометаном при 0° преимущественно образуются открытые изомеры, а при более высоких температурах в реакционной смеси увеличивается доля кольчачных изомеров. Для открытых эфиров этих кислот осуществлялась термическая изомеризация IVA—IVB. Сложные эфиры открытого строения получают путем этерификации 2-формил- и 2-ацетилбензойных кислот иодистым метилом в присутствии карбоната калия^{174, 182}.

Кольчачные сложные эфиры преимущественно образуются при алкоголизе хлорлактонов (IIБ), который обычно проводят в присутствии пиридина^{6, 7, 27, 51, 57, 75, 82, 83, 98, 170, 180}. Предложено¹⁸³ при алкоголизе хлорлактонов в качестве основания использовать мочевину. Кольчачные эфиры левулиновой кислоты получают при алкоголизе α -ангеликалактона¹⁷⁰.

Этерификация кетокарбоновых кислот спиртами в присутствии хлористого водорода (метод Фишера — Шпейера) или других кислотных катализаторов обычно приводит к смесям обоих изомеров. Их содержание в смеси зависит от продолжительности реакции (кинетический или термодинамический контроль) и определяется следующими равновесиями^{31, 52, 171, 184} (промежуточные стадии не указаны):

Схема 2

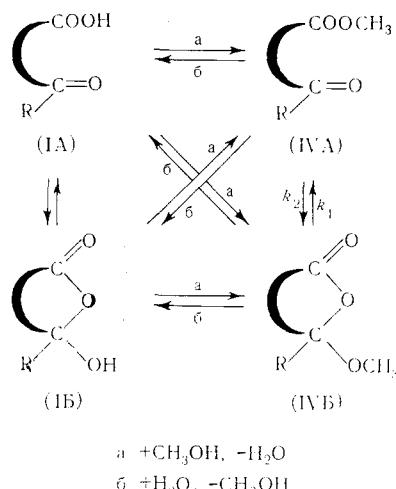
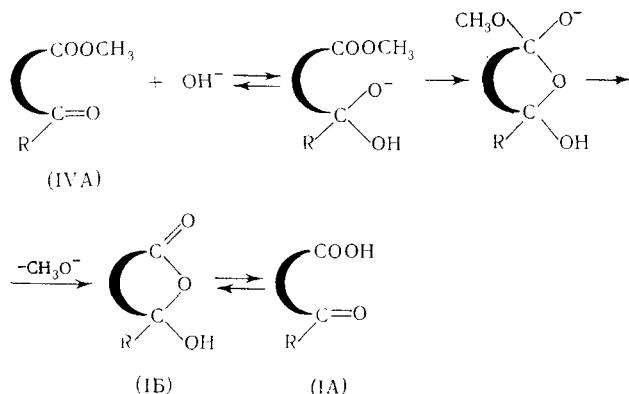


Схема 2 отражает возможность нуклеофильной атаки по обоим электрофильным углеродным атомам в молекулах (IA) и (IB). Опубликован ряд кинетических исследований^{173, 174, 178, 185—191}, доказывающих ускоряющее влияние соседней $\text{C}=\text{O}$ -группы в реакциях гидролиза сложных эфиров (IVA). Это влияние обусловлено тем, что первичная атака нуклеофильного реагента осуществляется по углеродному атому кетонной

$C=O$ -группы и механизм реакции щелочного гидролиза представляется следующим образом (см. схему 3).

Схема 3



В термодинамически контролируемых реакциях этерификации по Фишеру-Шлейеру при наличии большого избытка метанола решающую роль в определении изомерного состава продуктов реакций играет равновесие $IVA \rightleftharpoons IVB$.

Бауден¹⁷¹ изучал обратимую изомеризацию $IVA \rightleftharpoons IVB$ метиловых эфиров 2-ацилбензойных кислот (IVB , $R=CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, \text{трет.-}C_4H_9, C_6H_5CH_2$ и C_6H_5) в условиях кислотного и щелочного катализа. Константы равновесия ($K=[IVB]/[IVA]=1,7-8,1$ при $R=\text{алкил}$ и 0,02 при $R=\text{фенил}$) для кислотного и щелочного катализа практически равны между собой. Значения K увеличиваются с ростом объема заместителя R ($CH_3 < C_2H_5 < i-C_3H_7 < \text{трет.-}C_4H_9$). Это объясняется тем, что объемистый заместитель дестабилизирует открытую форму в связи с выворачиванием группы COR из плоскости ароматического кольца (ср.⁴³). Константы равновесия коррелируют со стерическими константами заместителей Тафта E_s ($\delta=-0,35\pm 0,05$). В условиях кислотного катализа измерены константы скорости изомеризации — k_1 (скорость образования IVA) и k_2 (скорость образования IVB). Установлено, что k_1 и k_2 падают с ростом объема заместителя R , причем $k_2 > k_1$. Увеличение объема заместителя R больше влияет на k_1 ($\delta=0,9$), чем на k_2 ($\delta=0,5$).

К сожалению, для сложных эфиров других кетокарбоновых кислот столь подробные исследования отсутствуют. Однако константа равновесия обратимой изомеризации сложных эфиров кетокарбоновых кислот и константа таутомерного равновесия (K_t) свободных кетокарбоновых кислот определяются в общем одинаковыми структурными факторами. Так, имеется соответствие между преобладающей таутомерной формой кетокарбоновых кислот и преобладающим изомером в продуктах термодинамически контролируемых реакций этерификации по Фишеру-Шлейеру³¹. Этим объясняется преимущественное образование открытых изомеров (IVA) в реакциях этерификации левулиновой^{94, 170}, 2-ароилбензойных^{27, 31, 34, 52, 57, 173}, *цис*-3-ароилакриловых^{21, 178} и 4-бензоилмасляных кислот¹⁸⁰, 2-Ацилбензойные (IB , $R=H, Alk$)^{20, 31, 171}, *цис*-3-ацилакриловые (Ib , $R=H, Alk$)^{69, 176, 177} и 8-ацетилнафтойная³⁰ кислоты, для которых таутомерное равновесие $IA \rightleftharpoons IB$ смешено в сторону кольчатой формы, при этерификации преимущественно образуют кольчатые изомеры (IVB). Изомеризации $IVA \rightarrow IVB$ (эфиры *цис*-3-формилакриловых кислот¹⁷⁷) и $IVB \rightarrow IVA$ (эфиры левулиновой^{94, 170}, 2-ароилбензойных⁵¹ и

цис-3-аронлакриловых^{7, 74} кислот), проходящие под действием кислотных или щелочных катализаторов, объясняются смещением равновесия $\text{IVA} \rightleftharpoons \text{IVB}$ в сторону термодинамически более устойчивого изомера.

VI. СМЕШАННЫЕ АНГИДРИДЫ

Идентификация смешанных ангидридов кетокарбоновых кислот (VA) и более часто встречающихся их кольчатах изомеров — ацилоксилактонов (VB) легко осуществляется методом ИКС. ИК-спектры смешанных ангидридов (VA) характеризуются $\text{C}=\text{O}$ -полосами ангидрида при ~ 1820 и 1750 см^{-1} и $\text{C}=\text{O}$ поглощением альдегидо- или кетогруппы при $1725—1660\text{ см}^{-1}$. Отсутствие поглощения в интервале $1725—1660\text{ см}^{-1}$ является основным доказательством кольчатой структуры (VB). В ИК-спектрах (Va—в—Б) наблюдается^{7, 22, 25, 35, 69, 75, 192} $\text{C}=\text{O}$ полоса лактона при $1810—1775\text{ см}^{-1}$ и $\text{C}=\text{O}$ полоса ацилоксигруппы при $1770—1745\text{ см}^{-1}$. Иногда обе полосы перекрываются³⁵.

При ацилировании 3-формилпропионовой²², 2-ацилбензойных^{35, 57, 59, 192, 193}, *цис*-3-ацилакриловых^{7, 25, 69, 75, 176} и 2-(2'-бензоилфенил)-2-метилпропионовой⁸⁴ кислот уксусным ангидридом^{22, 59, 69, 176, 193}, смесью уксусного ангидрида с пиридином^{35, 57, 75, 84, 192} или с ацетатом натрия¹⁹², уксусной кислотой в присутствии серной кислоты⁷, ацетил- или бензоилхлоридами²⁵ образуются ацилоксилактоны (VB). Специфическим методом их синтеза является реакция кольчатах хлорангидридов (IIБ) с ацетатом серебра^{7, 193}.

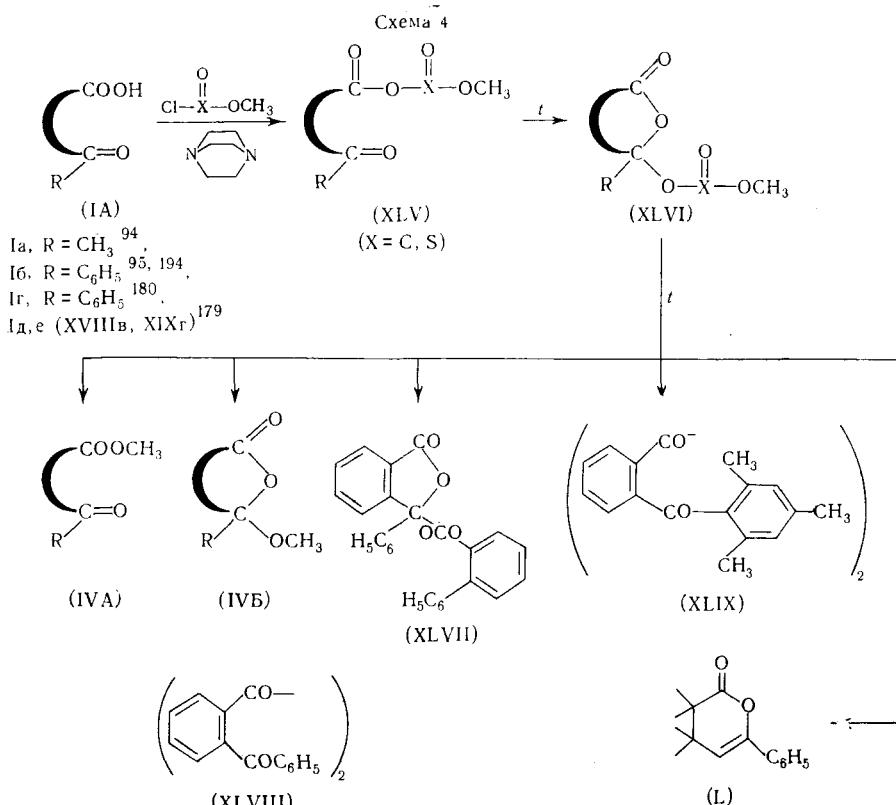
Смешанные ангидриды открытого строения (VA) получают при действии кетена⁷ а 3-формилпропионовую кислоту²², при ацетилировании 2,3-дифенил-3-бензоилпропионовой кислоты уксусным ангидридом⁷⁵ и при действии ацетилхлорида на серебряную соль бензил-*o*-карбоновой кислоты¹⁹³.

Ньюмен^{94—96, 175, 180, 194} получил смешанные ангидриды γ - и δ -кетокарбоновых кислот (XLV) при действии метилхлоркарбоната или метилхлорсульфита на кислоты в присутствии основания — 1,4-диазабицикло[2,2,2]октана — или непосредственно на натриевые соли этих кислот.

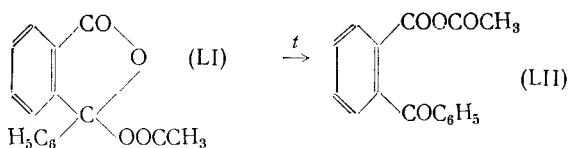
Смешанные ангидриды (XLV) при нагревании превращаются в кольчатые изомеры (XLVI) (изолированы не во всех случаях). Последние при более высоких температурах претерпевают пиролиз с образованием смеси сложных эфиров (IVA) и (IVB). При пиролизе смешанного ангидрида (XLV, X=C), полученного из 2-бензоилбензойной кислоты, кроме IVA и IVB, образуется ангидрид 2-бензоилбензойной кислоты (XLVII), в котором один кислотный остаток имеет кольчатое, а другой — открытое строение.

Ангидрид (XLVII) получают также при действии этоксиацетилена на 2-бензоилбензойную кислоту, реакцией 3-хлор-3-фенилфталида (IIБ, R=C₆H₅) с 2-бензоилбензойной кислотой в присутствии пиридина⁹⁵ и при действии нитрита натрия на 3-хлор-3-фенилфталид⁹⁸. Ранее ангидриду (XLVII) на основании УФ-спектроскопических¹⁹³ и полярографических данных¹⁹⁵ была неверно приписана структура (XLVIII) (см. схему 4). При пиролизе смешанного ангидрида 2-мезитилоилбензойной кислоты (XLV, X=C) в качестве единственного продукта образуется ангидрид (XLIX), а из смешанных ангидридов 4-бензоилмасляных кислот и их *гем*-диметильных производных, кроме соответствующих эфиров (IVг—Б), получают ненасыщенные лактоны (L).

Шмид¹⁹³ показал, что 3-ацетокси-3-фенилфталид (LI) термически изомеризуется в смешанный ангидрид (LII), т. е. в этом случае наблюдается обратное направление термической изомеризации по сравнению



со смешанными ангидридами метилугольной кислоты, изученными Ньюменом.



Имеющиеся литературные данные не позволяют выявить влияние строения ацильного остатка [заместителя R' в формуле (V)] на устойчивость смешанных ангидридов (VA) и (VB) и условия их взаимных изомерных превращений.

Дополнение

За время подготовки статьи к печати был опубликован ряд работ, относящихся к теме обзора. Ниже приводится их краткая сводка.

Рассмотрено¹⁹⁶ влияние электронных и стерических эффектов заместителей у кетогруппы и в кольце на положение кольчачто-циенного таутомерного равновесия в ряду ароматических *o*-кетокарбоновых кислот. Изучена¹⁹⁷ сравнительная реакционная способность кольчачтых и ценных изомеров *a*-гем-дизамещенных 3-формилпропионовых кислот и их эфиров.

Установлено¹⁹⁸ наличие внутримолекулярной водородной связи в ариламидах 3-ароилпропионовых кислот. Изучались химические свойства некоторых 3-ацилбензамидов, существующих в кольчатой форме^{199, 200}. Выделены оба изомера (IIIА и IIIБ) гомовератриламида циклогентан-1-ол-3-карбоновой кислоты²⁰¹.

В обзоре²⁰² приведен перечень работ по использованию ЯМР-спектроскопии при изучении явлений кольчато-цепной таутомерии.

Изучена структура и кольчато-цепная изомерия амидов 3-формилипропионовой^{203, 204} и 3,3-диметиллескулпиновой²⁰⁵ кислот. Синтезированы оба изомера фенилового эфира 2-бензоилбензойной кислоты²⁰⁶. Выявлена чрезвычайно высокая склонность к са-моассоциации кольчатых изомеров *cis*-3-формилакриловых кислот²⁰⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Р. Джонс, Усп. химии, **35**, 1589 (1966).
2. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, «Химия», Л., 1968, стр. 465.
3. Дж. Хэммонд, в сб. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 465.
4. R. P. Bell, B. G. Cox, B. A. Timini, J. Chem. Soc., B, **1971**, 2247.
5. М. М. Шемякин, Д. Н. Шигорин, Л. А. Щукина, Е. П. Семкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 695.
6. R. E. Lutz, C. T. Clark, J. P. Feifer, J. Org. Chem., **25**, 346 (1960).
7. R. E. Lutz, H. Moncure, Там же, **26**, 746 (1961).
8. E. Bergnatek, Acta chem. Scand., **14**, 785 (1960).
9. Dong Han Kim, D. N. Nagar, Chem. a. Ind., **1965**, 183.
10. A. Winston, J. C. Sharpe, K. E. Atkins, D. E. Battin, J. Org. Chem., **32**, 2166 (1967).
11. J. Kagan, Там же, **32**, 4060 (1967).
12. B. Paul, W. Kogutnyk, Chem. a. Ind., **1967**, 230.
13. S. Seltzer, K. D. Stevens, J. Org. Chem., **33**, 2708 (1968).
14. N. P. Vuu-Hoi, M. Dufour, P. Jacquignon, Bull. soc. chim. France, **1970**, 137.
15. N. P. Vuu-Hoi, M. Dufour, P. Jacquignon, Там же, **1971**, 2999.
16. C. Pascual, D. Wegmann, U. Graf, R. Scheffold, P. F. Sommer, V. Simon, Helv. chim. acta, **47**, 213 (1964).
17. R. Scheffold, P. Dubois, Там же, **50**, 798 (1967).
18. H. des Abbayes, Bull. soc. chim. France, **1970**, 3671.
19. K. Bowden, M. P. Непту, J. Chem. Soc., Perkin II, **1972**, 206.
20. K. Bowden, G. R. Taylor, J. Chem. Soc., B, **1971**, 1390.
21. K. Bowden, M. P. Непту, J. Chem. Soc. Perkin II, **1972**, 201.
22. Н. М. Цыбиня, Т. В. Протопопова, С. Г. Розенберг, А. И. Талыгина, А. П. Сколдинов, ЖОрХ, **7**, 253 (1971).
23. G. Leclerc, C. G. Vermuth, I. Schreiber, Bull. soc. chim. France, **1967**, 1302.
24. A. Winston, J. P. M. Bederka, W. G. Isner, P. C. Juliano, J. C. Sharpe, J. Org. Chem., **30**, 2784 (1965).
25. H. Schroeter, R. Appel, R. Grammer, G. O. Schenck, Lieb. Ann., **697**, 42 (1966).
26. M. V. Bhatt, K. M. Kamath, Tetrahedron Letters, **1966**, 3885.
27. M. V. Bhatt, K. M. Kamath, J. Chem. Soc., B, **1968**, 1036.
28. Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, ЯМР-спектроскопия в органической химии, «Химия», Л., 1967, стр. 30.
29. J. Finkelstein, T. Williams, V. Toome, S. Traiman, J. Org. Chem., **32**, 3229 (1967).
30. P. T. Lansbury, J. F. Bieron, Там же, **28**, 3564 (1963).
31. P. R. Jones, P. J. Desio, Там же, **30**, 4293 (1965).
32. D. S. Erley, W. J. Potts, P. R. Jones, P. J. Desio, Chem. a. Ind., **1964**, 1915.
33. M. Kuchař, B. Kakáč, Coll. Czech. Chem. Communis **36**, 2298 (1971).
34. M. S. Newman, Ch. W. Muth, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4627 (1951).
35. Р. Э. Валтер, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1969**, 91.
36. H. Sterk, Monatsh. Chem., **99**, 1764 (1968).
37. H. Sterk, Там же, **99**, 1770 (1968).
38. H. des Abbayes, Fr. Salmon-Legagneur, C. Neveu, C. r., C, **273**, 302 (1971).
39. Э. Илиел, Стереохимия соединений углерода, «Мир», М., 1965, стр. 192, 195.
40. Ю. А. Пентин, И. С. Трубников, Р. Б. Теплинская, Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, ЖОХ, **32**, 1927 (1962).
41. F. C. Baddar, A. Habashi, J. Chem. Soc., **1959**, 4119.
42. Р. Э. Валтер, А. Э. Кипиня, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1969**, 470.
43. И. С. Трубников, ЖОрХ, **1**, 1526 (1965).
44. D. D. Wheeler, D. C. Young, D. S. Erley, J. Org. Chem., **22**, 547 (1957).
45. M. Renson, Bull. soc. chim. Belges, **70**, 77 (1961).
46. O. H. Wheeler, Canad. J. Chem., **39**, 2603 (1961).
47. A. Abebi, E. Gyurech-Vago, E. Hofstetter, P. Waser, Pharm. acta Helv., **38**, 407 (1963).
48. Р. Э. Валтер, С. П. Валтер, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1969**, 699.
49. Р. Э. Валтер, А. Э. Кипиня, С. П. Валтер, Там же, **1970**, 206.
50. Р. Э. Валтер, А. Э. Кипиня, Там же, **1971**, 200.
51. W. Graf, E. Girod, E. Schmid, W. G. Stoll, Helv. chim. acta, **42**, 1085 (1959).
52. M. S. Newman, C. Courduvelis, J. Org. Chem., **30**, 1795 (1965).
53. Ch. Gourmelon, Y. Graff, Bull. soc. chim. France, **1969**, 2365.

54. Ch. Gourmelon, Y. Graff, Там же, **1969**, 2370.
 55. Р. Э. Валтер, А. Э. Баце, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1971**, 335.
 56. Р. Э. Валтер, А. Э. Баце, Там же, **1972**, 61.
 57. L. Christiaens, M. Renon, Bull. soc. chim. Belges, **78**, 359 (1969).
 58. J. F. Grove, H. A. Willis, J. Chem. Soc., **1951**, 877.
 59. Н. Р. Бруве, Э. Ю. Гудриницце, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1970**, 198.
 60. Н. Р. Бруве, Э. Ю. Гудриницце, Там же, **1970**, 368.
 61. A. Hanitzsch, A. Schwiete, Ber., **49**, 213 (1916).
 62. A. Х. Зицманис, А. К. Арен, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1970**, 489.
 63. N. Hellström, Nature, **187**, 146 (1960).
 64. Г. Ф. Музыченко, Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, А. И. Супрунова, ЖОХ, **7**, 1594 (1971).
 65. Е. И. Виноградова, М. М. Шемякин, ЖОХ, **16**, 709 (1946).
 66. J. H. Ford, A. R. Johnson, J. W. Hinman, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4529 (1950).
 67. H. H. Wasserman, F. M. Recorpio, Там же, **74**, 326 (1952).
 68. E. Kun, R. L. Shepard, Там же, **75**, 4597 (1953).
 69. N. L. Wendler, H. L. Slates, J. Org. Chem., **32**, 849 (1967).
 70. N. Sugiyama, T. Gasha, H. Kataoka, Ch. Kashima, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 971 (1968).
 71. N. Sugiyama, H. Kataoka, Ch. Kashima, K. Yamada, Там же, **42**, 1098 (1969).
 72. C. L. Browne, R. E. Lutz, J. Org. Chem., **18**, 1638 (1953).
 73. R. E. Lutz, P. S. Bailey, C. K. Dien, J. W. Rinker, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5039 (1953).
 74. M. Semonsky, E. Rockova, V. Zikan, B. Kakac, V. Jelinek, Coll. Czech. Chem. Commun., **28**, 377 (1963).
 75. C. L. Burgrave, R. E. Lutz, J. Org. Chem., **11**, 1638 (1953).
 76. M. Kuchař, Coll. Czech. Chem. Commun., **33**, 880 (1968).
 77. M. Kuchař, B. Kakac, Там же, **34**, 3343 (1969).
 78. J. Fowler, S. Seltzer, J. Org. Chem., **35**, 3529 (1970).
 79. Ю. А. Пентин, И. С. Трубников, Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, ЖОХ, **31**, 2092 (1961).
 80. Ю. А. Пентин, И. С. Трубников, Р. Б. Теплинская, Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, ДАН СССР, **139**, 1121 (1961).
 81. И. С. Трубников, Р. Б. Теплинская, Ю. А. Пентин, Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, ЖОХ, **33**, 1210 (1963).
 82. M. Renon, L. Christiaens, Bull. soc. chim. Belges, **71**, 379 (1962).
 83. M. Renon, L. Christiaens, Там же, **71**, 394 (1962).
 84. R. G. Hiskey, M. A. Harpold, J. Org. Chem., **32**, 1986 (1967).
 85. M. Avram, D. Constantinescu, I. G. Dinulescu, O. Constantinescu, G. D. Mateescu, C. D. Neptilcescu, Rev. Roum. Chim., **15**, 1097 (1970).
 86. B. M. Родионов, А. М. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 247.
 87. D. V. Nightingale, W. S. Wagner, R. H. Wise, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4701 (1953).
 88. F. Lingens, B. Sprössler, Lieb. Ann., **702**, 169 (1967).
 89. P. F. Wegfahrt, H. Rapoport, J. Org. Chem., **34**, 3035 (1969).
 90. J. Cason, E. J. Reist, Там же, **23**, 1492 (1958).
 91. J. Cason, E. J. Reist, Там же, **23**, 1668 (1958).
 92. H. G. Kuivila, Там же, **25**, 284 (1960).
 93. Б. М. Шейман, Л. Я. Денисова, С. Ф. Дымова, А. А. Шерешевский, И. М. Кустанович, В. М. Березовский, ХГС, **1971**, 1190.
 94. M. S. Newman, N. Gill, B. Darre, J. Org. Chem., **31**, 2713 (1966).
 95. M. S. Newman, C. Courduvelis, J. Am. Chem. Soc., **88**, 781 (1966).
 96. M. S. Newman, C. Courduvelis, Там же, **86**, 2942 (1964).
 97. Y. Kubota, T. Tasuno, Chem. pharm. Bull. Tokio, **19**, 1226 (1971).
 98. M. V. Bhatt, K. M. Kamath, B. Ravindranathan, J. Chem. Soc., C, **1971**, 1772.
 99. Р. Э. Валтер, С. П. Валтер, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1969**, 704.
 100. Р. Э. Валтер, С. П. Валтер, Там же, **1971**, 208.
 101. Р. Э. Валтер, С. П. Валтер, Там же, **1971**, 213.
 102. Р. Э. Валтер, В. П. Цекуре, ХГС, **1972**, 502.
 103. Р. Э. Валтер, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1970**, 339.
 104. J. Cason, J. Reist, J. Org. Chem., **23**, 1675 (1958).
 105. M. S. Newman, Zia ud Din, Там же, **36**, 2740 (1971).
 106. W. Flitsch, Ber., **103**, 3205 (1970).
 107. Р. Э. Валтер, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1970**, 223.
 108. Б. М. Шейман, Я. Я. Денисова, С. Ф. Дымова, Т. М. Филиппова, И. М. Кустанович, В. М. Березовский, Материалы III Всес. конф. по ис-

- следованию строения органических соединений физическими методами, Казань, 1971, стр. 323.
109. P. Э. Валтер, С. П. Валтер, А. Э. Кипиня, ЖОрХ, **4**, 445 (1968).
 110. P. Э. Валтер, С. П. Валтер, А. Э. Кипиня, ЖОрХ, Сб. Биологически активные соединения, «Наука», Л., 1968, стр. 213.
 111. M. Winn, H. E. Zaugg, J. Org. Chem., **33**, 3779 (1968).
 112. J. B. Jones, J. M. Young, Canad. J. Chem., **44**, 1059 (1966).
 113. O. Keller, V. Prelog, Helv. chim. acta, **54**, 2572 (1971).
 114. S. Wawzonek, H. A. Laitinen, S. J. Kwiatkowski, J. Am. Chem. Soc., **66**, 830 (1944).
 115. Я. Стадань, Полярография органических нитросоединений, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1961, стр. 28.
 116. R. Lukeš, Z. Linhartova, Coll. Czech. Chem. Commun., **25**, 502 (1960).
 117. N. H. Cromwell, K. E. Cook, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4573 (1958).
 118. P. Э. Валтер, С. П. Валтер, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1971**, 753.
 119. R. Chiron, Y. Graff, Bull. soc. chim. France, **1970**, 575.
 120. R. Chiron, Y. Graff, Там же, **1971**, 2145.
 121. P. Э. Валтер, С. П. Валтер, ЖОрХ, Сб. Биологически активные соединения, «Наука», Л., 1968, стр. 218.
 122. M. Semonsky, A. Černy, B. Kakáč, A. Šubrt, Coll. Czech. Chem. Commun., **28**, 3278 (1963).
 123. A. Queen, A. Reipas, J. Chem. Soc., C, **1967**, 245.
 124. Y. Gouriou, C. Fayat, A. Foucaud, Bull. soc. chim. France, **1970**, 2293.
 125. B. Kakáč, K. Mýoušek, P. Zumánek, M. Semonsky, V. Zikan, A. Černy, Coll. Czech. Chem. Commun., **33**, 1256 (1968).
 126. H. des Abbayes, C. r., C, **267**, 983 (1968).
 127. H. des Abbayes, Bull. soc. chim. France, **1970**, 3661.
 128. R. Chiron, Y. Graff, Там же, **1967**, 3715.
 129. C. Laurence, R. Chiron, C. r., C, **268**, 279 (1969).
 130. W. Flitsch, Lieb. Ann., **684**, 141 (1965).
 131. W. Flitsch, V. von Weissenborn, Ber., **99**, 3444 (1966).
 132. F. Micheel, W. Flitsch, Там же, **89**, 129 (1956).
 133. K. E. Schulte, J. Reisch, Arch. Pharmaz., **292**, 125 (1959).
 134. J. B. Jones, J. M. Young, J. Med. Chem., **11**, 1176 (1968).
 135. O. R. Rodig, N. J. Johnston, J. Org. Chem., **34**, 1942 (1969).
 136. W. L. Meyer, N. G. Schnautz, Там же, **27**, 2011 (1962).
 137. R. Lukeš, Z. Koblicová, K. Blaha, Coll. Czech. Chem. Commun., **28**, 2182 (1963).
 138. M. Langlois, J. Maillard, J. Lannoy, Nguyen Hieu Nghia, Bull. soc. chim. France, **1971**, 2976.
 139. P. Э. Валтер, В. Р. Зиньковская, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1973**, № 3.
 140. Б. В. Унковский, Л. А. Игнатова, М. Г. Зайцева, ХГС, **1969**, 889.
 141. P. Э. Валтер, С. П. Валтер, А. Э. Кипиня, Тез. докл. Всес. конф. Связь строения и свойств в ряду азотсодержащих гетероциклических соединений, Свердловск, 1967, стр. 100.
 142. P. Э. Валтер, С. П. Валтер, Тез. докл. III Всес. конф. Химия дикарбонильных соединений, Рига, 1971, стр. 32.
 143. Z. I. Horii, Ch. Iwata, Y. Tamura, J. Org. Chem., **26**, 2273 (1961).
 144. A. J. McAlees, R. McCrindle, J. Chem. Soc., C, **1969**, 2425.
 145. K. Heidenblut, H. Tönjes, R. Scheffler, J. prakt. Chem., **30**, 204 (1965).
 146. W. Metlesics, T. Anton, L. H. Sternbach, J. Org. Chem., **32**, 2185 (1967).
 147. C. Broquet, J. P. Genet, C. r., **265**, 117 (1967).
 148. H. R. Müller, M. Seefelder, Lieb. Ann., **728**, 88 (1969).
 149. R. Ian Fryer, J. V. Earley, L. H. Sternbach, J. Org. Chem., **34**, 649 (1969).
 150. P. Aeberli, V. J. Houlihan, Там же, **34**, 165 (1969).
 151. M. Sekiya, Y. Terao, Chem. pharm. Bull. Tokio, **18**, 947 (1970).
 152. W. S. Ang, B. Halton, Austral. J. Chem., **24**, 851 (1971).
 153. P. C. Jocelyn, A. Queen, J. Chem. Soc., **1957**, 4437.
 154. E. G. Howard, R. V. Lindsey, мл., C. W. Theobald, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 4355 (1959).
 155. P. de Mayo, S. T. Reid, Chem. a. Ind., **1962**, 1576.
 156. M. Semonsky, V. Zikan, H. Škvorová, B. Kakáč, Coll. Czech. Chem. Commun., **33**, 2690 (1968).
 157. M. Semonsky, A. Černy, R. Kotva, V. Zikan, B. Kakáč, Там же, **33**, 2698 (1968).
 158. И. К. Калинин, Э. Ю. Гудринеце, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1972**, 110.
 159. G. B. Quistad, D. A. Lightner, Tetrahedron Letters, **1971**, 4417.
 160. R. E. Lutz, F. B. Hill, J. Org. Chem., **6**, 175 (1941).
 161. W. I. Awad, F. G. Baddar, M. A. Omara, S. M. A. R. Omran, J. Chem. Soc., **1965**, 2040.

162. V. Zikan, A. Černy, M. Semonsky, Coll. Czech. Chem. Commun., **34**, 1343 (1969).
163. P. Aeberli, W. J. Houlihan, J. Org. Chem., **34**, 2720 (1969).
164. W. Metlesics, T. Anton, M. Chaukovsky, V. Toome, L. H. Sternbach, Там же, **33**, 2874 (1968).
165. R. Lukeš, A. Fabryova, S. Doležal, L. Novotny, Coll. Czech. Chem. Commun., **25**, 1063 (1960).
166. Т. А. Фаворская, Н. Ю. Барон, С. И. Якимович, ЖОРХ, **5**, 1187 (1969).
167. Р. Э. Валтер, В. Р. Балиня, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., **1971**, 741.
168. L. Kronberg, B. Danielson, Acta pharm. Suecica, **8**, 373 (1971).
169. J. M. Holland, D. W. Jones, J. Chem. Soc., C, **1970**, 530.
170. D. P. Langlois, H. Wolf, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2624 (1948).
171. K. Bowden, G. R. Taylor, J. Chem. Soc., B, **1971**, 1395.
172. M. S. Newman, S. S. Gupte, S. K. Sankarappa, J. Org. Chem., **35**, 2757 (1970).
173. K. Bowden, G. R. Taylor, J. Chem. Soc., B, **1971**, 145.
174. K. Bowden, G. R. Taylor, Там же, **1971**, 149.
175. R. Criegee, P. de Bruyn, G. Lohaus, Lieb. Ann., **583**, 19 (1953).
176. D. T. Mowry, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2535 (1950).
177. E. Beška, P. Papoš, P. Winteritz, J. Chem. Soc., C, **1969**, 728.
178. K. Bowden, M. P. Henly, Там же, B, **1971**, 156.
179. M. S. Newman, S. Mladenovic, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4523 (1966).
180. M. S. Newman, S. S. Gupte, J. Org. Chem., **35**, 4176 (1970).
181. G. H. Schmidt, L. S. J. Weiler, Canad. J. Chem., **43**, 1242 (1965).
182. M. S. Newman, K. Naiki, J. Org. Chem., **27**, 863 (1962).
183. M. S. Newman, L. K. Lala, Tetrahedron Letters, **1967**, 3267.
184. M. S. Newman, C. Courduvelis, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1893 (1964).
185. M. S. Newman, S. Hishida, Там же, **84**, 3582 (1962).
186. M. S. Newman, A. L. Leegwater, Там же, **90**, 4410 (1968).
187. M. L. Bender, J. A. Reinstein, M. S. Silver, R. Mikulak, Там же, **87**, 4545 (1965).
188. K. Bowden, G. R. Taylor, Chem. Commun., **1967**, 1112.
189. K. Bowden, A. M. Last, Там же, **1970**, 1315.
190. H. D. Burrows, R. M. Topping, Там же, **1969**, 904.
191. K. C. Kemp, M. L. Mieth, Там же, **1969**, 1260.
192. P. R. Jones, S. L. Congdon, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4291 (1959).
193. H. Schmid, M. Hochweber, H. v. Halban, Helv. chim. acta, **31**, 354 (1948).
194. M. S. Newman, K. L. Lala, J. Org. Chem., **32**, 3225 (1967).
195. S. Wawzonek, J. H. Fossum, J. Electrochem. Soc., **96**, 234 (1949).
196. L. Cristiaens, M. Renson, Bull. Soc. roy. sci. Liege, **41**, 139 (1972).
197. H. des Abbayes, Fr. Salmon-Legagney, C. Neveu, C. r., **C**, **274**, 1950 (1972).
198. R. Chiron, Y. Graff, R. Ramachandran, Bull. soc. chim. France, **1972**, 3396.
199. W. L. F. Armarego, S. C. Sharma, J. Chem. Soc., C, **1970**, 1600.
200. H.-J. W. Vollmann, K. Bredebeck, H. Bredebeck, Ber., **105**, 2933 (1972).
201. A. Mondon, G. Aymappi, E. Oelrich, Там же, **105**, 2025 (1972).
202. А. И. Кольцов, Г. М. Хейфец, Усп. химии, **41**, 877 (1972).
203. J. C. Hubert, W. N. Spreckamp, H. O. Huisman, Tetrahedron Letters, **1972**, 4493.
204. Н. М. Цыбина, Б. И. Брянцев, Н. А. Лошакова, Т. В. Протопопова, С. Г. Розенберг, А. П. Сколдинов, ЖОРХ, **9**, 496 (1973).
205. Б. М. Шейман, Л. Я. Денисова, С. Ф. Дымова, В. М. Березовский, ХГС, **1973**, 22.
206. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салаэкин, А. А. Кульков, ЖОРХ, **9**, 640 (1973).
207. S. Kovacs, E. Solcaniova, E. Beska, P. Rapos, J. Chem. Soc., Perkin II, **1973**, 105.