

УДК 547.421

© 1991 г.

ГЕМ-ПОЛИОЛЫ — САМОСТОЯТЕЛЬНЫЙ КЛАСС СОЕДИНЕНИЙ*Шапиро Ю. М.*

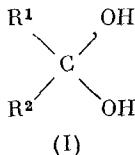
Рассмотрены вопросы образования, превращений, отдельные химические и физико-химические свойства геминальных полиолов.
Библиография — 123 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2020
II. Реальность «гипотетических» соединений	2021
III. Гем-полиолы в ряду гем-полигидроксидов	2043

I. ВВЕДЕНИЕ

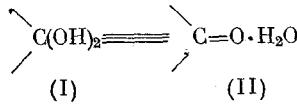
Многоатомные спирты геминальной структуры (I), или гем-полиолы, могут быть названы полулегальным классом органических соединений.



где R^1 и $R^2=OH$ или другие группы атомов и отдельные атомы.

В свое время А. М. Бутлеров был озадачен тем, что «...метил[ен]гликоль не только не известен, но и самое существование его сомнительно: он не образуется в реакциях, где с вероятностью можно было бы ожидать его получения. Теория пока бессильна указать причины таких явлений...» [1]. И хотя на сегодня известно большое число устойчивых соединений структуры (I), в том числе и метиленгликоль, как основная форма состояния формальдегида в водном растворе [2], гем-полиолам чаще отводится роль вспомогательных, случайных групп, одной из форм карбонильных соединений. В «Универсальной Десятичной Классификации» последних лет издания [3] под шифром 547.421.2 указывается, что (I) — «Гипотетические геминальные гликоли». В учебнике [4] говорится об обязательном превращении (I) в альдегиды или кетоны в момент образования.

Непризнание (I) обнаруживается в названиях и формулах, когда даже авторы работ о гем-диолах ведут речь о гидратах карбонильных соединений (II), что далеко не обязательно относится к предмету исследования.



Таким образом, сомнения в реальности (I), появившиеся в начале развития органической химии, остаются и на сегодня, что объясняется, с од-

ной стороны, своеобразием их свойств, во многом не соответствующих свойствам спиртов, с другой — малой их изученностью. Химизм образования и последующих превращений (I) не однозначен и зависит от структуры молекулы, среды и других факторов. Специфика взаимовлияния геминальных гидроксильных групп еще нуждается во всесторонних исследованиях.

Несмотря на то, что в научной литературе систематически появляются новые данные о свойствах (I), обзорных публикаций по этим вопросам мало. Работа по обратимой гидратации алифатических альдегидов [5] (русский перевод [6]) с 1966 г. является основной цитируемой и сегодня. Важному аналитическому реагенту и стабильному гем-диолу нингидрину и его аналогам посвящены монографии [7, 8]. Гем-полиолы фуранового и родственных рядов рассмотрены в обзоре [9].

Значительно лучше освещены в обзорной литературе производные (I), а именно ацетали [10] и орто-эфиры [11, 12]. Эти, вполне доступные в наше время соединения, получают обычно не на основе (I) и поэтому они прямого отношения к теме настоящей работы не имеют.

Представления о химизме (I) важны для интерпретации большого круга реакций, относящихся иногда к неродственным разделам органической и неорганической химии. Перечислим некоторые из них: гидратация карбонилсодержащих соединений и оксидов, взаимопревращения пиро-, мета- и орто-кислот, гидролиз сложных эфиров и различные конденсации карбонилсодержащих соединений, катализ и изотопный обмен, гидридный перенос и другие окислительно-восстановительные превращения полигидроксидов и т. д. Именно поэтому при описании механизма таких реакций почти обязательно используют в качестве промежуточных соединений гем-полиолы и многие их производные [13–20]. Однако обычно это чисто символические структуры, удобные для объяснения реакций, но не обязательные как реальные соединения.

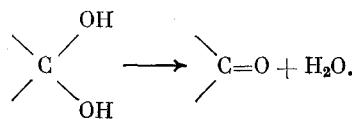
Настоящая работа посвящена собственно гем-полиолам и отдельным их реакциям. Накопившиеся экспериментальные сведения позволяют выделить (I) из общего ряда и обособить от карбонилсодержащих соединений.

Известные гем-полиолы могут быть разделены на три условные группы: 1) устойчивые, чаще всего кристаллические соединения; 2) менее устойчивые, существующие только в растворах; 3) крайне нестабильные промежуточные соединения в реакционных смесях. Первые две группы представлены преимущественно гем-диолами, а в третьей известны все виды гем-полиолов. Соли этих соединений в ряде случаев более стабильны.

Методы структурного анализа (I) и определения состава их форм в растворах охватывают практически весь арсенал современных достижений. Часть из них описана в работах [5, 6]. Это УФ-, ИК-, КР-, ЯМР-спектроскопии, полярография, изотопный обмен, химический анализ. Каждый из этих методов имеет свои допущения, что контролируется встречным анализом. Так, скорость полярографического анализа в ряде случаев ставила под сомнение результаты гидратации альдегидов. Однако использование высокой скорости развертки напряжения и регулирование pH среды обеспечивает точность при применении этого метода [21].

II. РЕАЛЬНОСТЬ «ГИПОТЕТИЧЕСКИХ» СОЕДИНЕНИЙ

Сомнение в реальности геминальных полиолов имеет под собой определенную почву. Для них очень естественным оказывается отщепление молекулы воды с образованием карбонильной группы



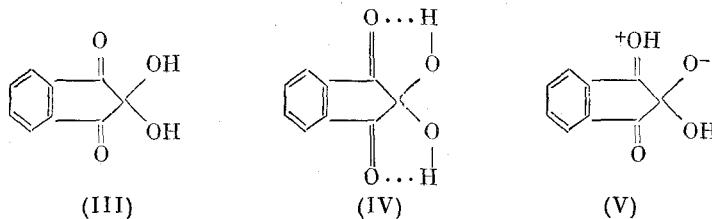
Правда, этот процесс обратим и во многих случаях крайне трудно провести дегидратацию. В научной литературе сведения о стабильных гем-диолах стали накапливаться, видимо, с 1910 г., когда появилось сообщение о синтезе ингидрина [7], у которого одна из кетонных групп гидратирована, и весьмаочно. На сегодня перечень таких веществ значителен и многими авторами делаются попытки вывести закономерности смещения реакции в сторону образования гем-полиола (обычно речь идет о гем-диолах) или карбонила. Установлен элементарный факт: электроноакцепторные группы, находящиеся рядом с гем-диолом, способствуют его сохранению, а электронодонорные — напротив. Однако этот вопрос сложнее, так как необходимо учитывать и многие другие факторы. Все это требует не только привести перечень реальных (I), но и рассмотреть их поведение в определенных средах, результаты доказательства их структуры и др.

1. Кристаллические гем-диолы

Условно данные соединения можно распределить в следующие группы: 1) продукты гидратации α -галогенированных алифатических альдегидов и кетонов, 2) гидратированные альдегиды и кетоны из числа α -альдо- и кето-кислот, поликетонов и α -кетоальдегидов, 3) гидраты карбонилсодержащих соединений ряда пиридинина, 4) гидраты кетонов циклически-напряженных систем, 5) гем-диолы, стабилизированные внутримолекулярными водородными связями. Последний фактор, видимо, присущ всем гем-диолам.

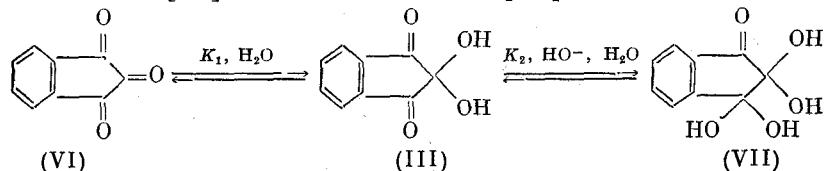
a) Карбонилсодержащие дигидроксиметилены

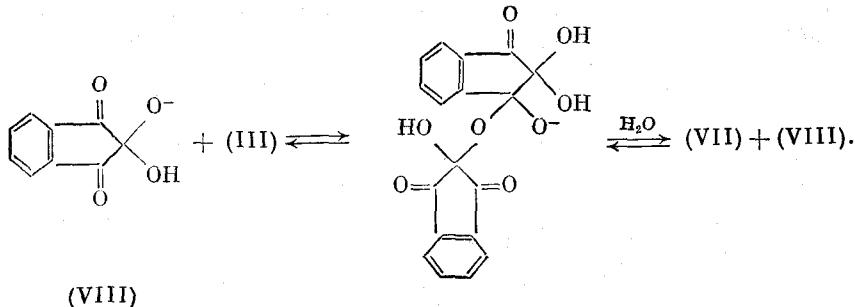
Ингидрин, известный реагент на аминогруппу, особенно в аминокислотах, представляет высокостабильную форму гем-диола (III), как в кристаллическом состоянии, так и в растворах [7, 8]. Для объяснения устойчивости (III) первый его исследователь Рухман [7] предположил возможность стабилизации за счет водородных связей (IV) или как результат формирования стабильного цвиттер-иона (V).



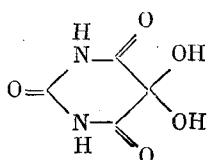
Образование (III) проходит легко уже при растворении 1,2,3-индантриона (VI) в воде. Вторая карбонильная группа гидратируется при щелочном катализе [22]. Предполагается, что в образовании дигидрата (VII) принимает участие анион ингидрина (VIII). Установлены количественно соотношения форм (III), (VI), (VII):

$$K_1 = \frac{[\text{III}]}{[\text{VI}]} = 2,9 \cdot 10^3; \quad K_2 = \frac{[\text{VII}]}{[\text{III}]} = 0,31 \pm 0,04;$$

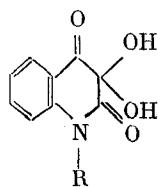




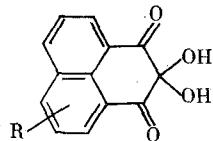
«Феномен нингидрина» получил большое развитие в синтезах циклических поликетонов, способных образовывать гем-диолы при гидратации [8]. Приведем структуры отдельных соединений, нашедших применение, в частности, в аналитической практике



Аллоксан



Хиназатин и его производные
(R = H, CH₃, Ph)

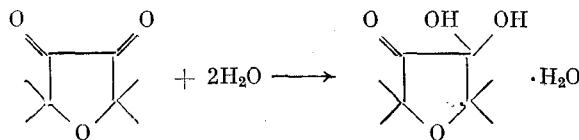


Перинафтиндантрион-гидрат
и его нитрозамещенное (R=H, NO₂)

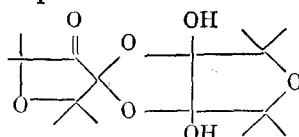
Описаны сложные синтезы гем-диолов рядов оксирена и феналена [23]. Реакции гидратообразующих циклических 1,2,3-трикарбонильных соединений исследованы в работах [24, 25] и обобщены за большой период в монографиях [7, 8].

Дегидратация, как одна из таких реакций, осуществляется в жестких условиях: возгонка в вакууме или нагрев в олеуме, а также в среде метиленхлорида [25]. Для совмещения дегидратации с последующими превращениями, синтезы на основе таких соединений ведут в среде концентрированной серной кислоты.

В работах [26, 27] при исследовании гидратных форм 2,2,5,5-тетраметилфуранидин-3,4-диона установлены структуры двух кристаллических форм, включающих 2 и 0,5 молекулы воды на 1 молекулу дикетона. В первом случае лишь одна молекула воды участвует в образовании гем-диола, а вторая — входит в кристаллогидрат



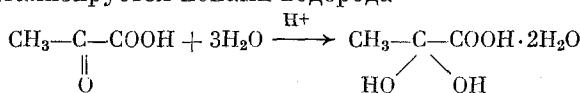
Для второго кристаллического соединения авторами предложена структура гидратированного димера:



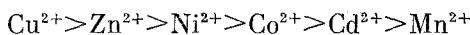
Примечательно, что данный дикетон имеет окраску в негидратированной форме, а в гидратной — бесцветен. Нехарактерное для таких структур окрашивание авторы объясняют напряжением в фурановом цикле и наличием гиперконьюгации кетонных групп. С образованием гем-диола оба эти явления утрачиваются.

Среди нециклических соединений данной группы известно большое число гем-диолов, образованных гидратацией кетонных и альдегидных групп, имеющих в α -положении карбонильную группу другого альдегида, кетона, а также карбоновой кислоты ее эфиров и других производных.

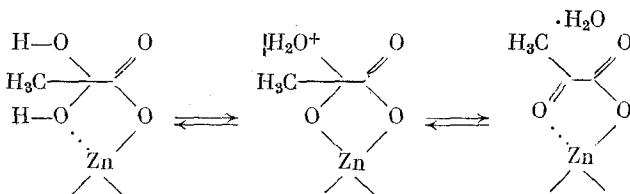
Многие работы посвящены пироноградной кислоте, как важному в биологии соединению. В [28] показано, что в ее кристаллогидрат входит 3 молекулы воды, но лишь одна идет на образование гем-диола. Процесс гидратации катализируется ионами водорода



Установлен ряд активности катализа гидратации пироноградной кислоты металлоферментным комплексом [29], определяющий способность иона металла образовывать хелатные комплексы с пироноградной кислотой:



Приведена схема таких превращений для катализа цинком с карбоангидразой:



В работе [30] приведены результаты исследований гидратации эфиров пироноградной кислоты.

Для галогенипроизводных пироноградной кислоты способность гидратироваться с образованием гем-диола значительно возрастает. Синтезированная гидролизом перфторпропиленоксида трифтормироноградная кислота уже включает гидратированную карбонильную группу (т. пл. 124–126, т. кип. 156–158°C) [31]. Обработка азометаном дает эфир по карбоксильной группе. Гем-диол разлагают нагревом в серной кислоте в присутствии силикагеля. Полученный таким путем метиловый эфир трифтормироноградной кислоты бурно реагирует с водой, вновь превращаясь в гем-диол

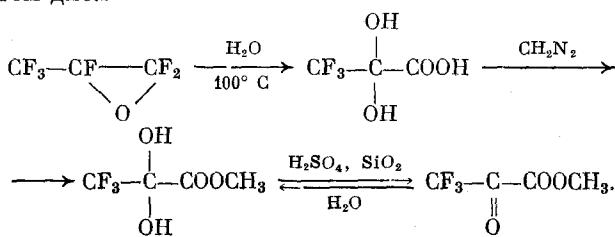


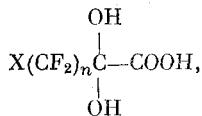
Таблица 1

Содержание альдегидной формы (в %) α -галогенальдегидов
в различных растворителях [37]

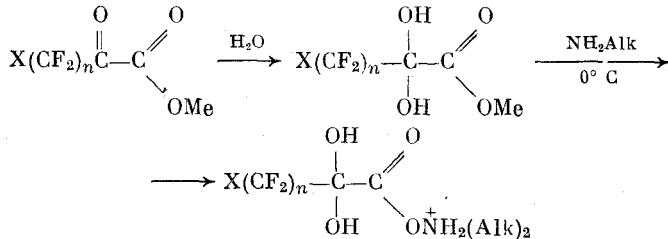
Растворитель	Соединение			B *
	CCl ₃ CH=O	CBr ₃ CH=O	C ₅ H ₇ CCl ₂ CH=O	
CCl ₄	82	100	100	0
CHCl ₃	60	67	88	4
CH ₂ Cl ₂	35	69	100	23
ClCH ₂ -CH ₂ Cl	34	66	79	40
C ₆ H ₆	60	100	100	48
CH ₃ -NO ₂	17	69	53	63
CH ₃ -CN	0	20	41	160
D ₂ O	0	0	0	156
CD ₃ OD	0	0	0	218
(CD ₃) ₂ C=O	0	12	29	224
(CD ₃) ₂ S=O	0	2	7	312

* В — условная величина основности растворителя.

В работах [32, 33] дано развитие этих исследований для получения фторированных α -гем-дигидроксикарбоновых кислот других структур, а также их эфиров и различных алкиламмонийных солей [34].



X = H, F, n = 1—4.



Структурный анализ проведен с помощью ИК- (v_{OH}=3300—3370 см⁻¹) и ЯМР-спектроскопии (¹H и ¹⁹F).

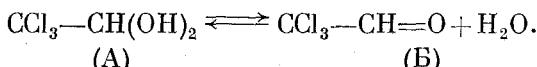
б) Галогенированные дигидроксиметилены

В обзоре собственных работ автор [35] по результатам полярографических и спектральных (УФ) исследований указал на закономерность увеличения стабильности α -галогенированных гидратов альдегидов с увеличением числа галогенов. Причем, хлорированные гидраты более прочны, чем бромированные. Здесь же отмечено, что удлинение алкильной цепи, напротив, снижает стабильность гидратов. Многочисленные исследования, систематизированные ранее [5, 6], и публикации последних лет показывают, что устойчивость гем-диолов как продуктов гидратации альдегидов и кетонов алифатического ряда, увеличивается при введении галогенов F>Cl>Br. Тригалогензамещенные являются кристаллическими веществами, в то время как остальные существуют преимущественно в растворах. Видимо, наиболее известным является хлоральгидрат, нашедший большое практическое применение. Он явился удобным объектом для доказатель-

ства методами ЯМР- и КР-спектроскопии существования структуры гем-диола $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, а не свободного гидрата $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [6].

Интересно здесь привести один из предложенных способов разложения хлоральгидрата до хлорала [36]. Производственный продукт, представляющий смесь 73,5% хлоральгидрата, 6,2% хлорала, ацеталия и полуацетали нагревали 20 мин при 110–120° С и 1,5–2,0 ата в атмосфере азота. Верхний слой органической массы включает 99% хлорала к исходному хлоральгидрату.

Исследования [37, 38] показывают, что равновесие между гем-диольной и карбонильной формами даже для высокогалогенированных соединений в значительной мере определяется средой. Методом ПМР установлено, что в неполярных растворителях дегидратируются самопроизвольно хлоральгидрат и родственные ему соединения (табл. 1). Увеличение полярности, определенное в работе [38] мерой основности (В), ведет к смещению равновесия в пользу гем-диола



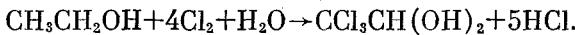
По данным табл. 1 на основе измерений количества карбонильной формы можно получить константы устойчивости (K) гем-диолов в нитрометане

$$K = A/B.$$

Для хлоральгидрата $K=4,9$, для бромальгидрата — 0,45, для гидрата α,α -дихлорбутиральдегида — 0,89.

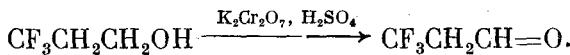
Исследование кинетики гидратации трихлоруксусного альдегида в водно-диоксановой смеси [39] показало, что в растворе возможно формирование циклического переходного комплекса альдегида с 4 молекулами воды. В работе [40] на примере гексахлорацетона и других продуктов галогенирования ацетона, а также на основе хлорала методами ИК- и КР-спектроскопии установлено образование аддуктов их гидратов с диоксаном, с циклогексаноном, цикlopентаноном, диметилсульфоксидом и другими основаниями. Гидрат гексахлорацетона также включает 4 молекулы воды.

Препаративный метод получения хлоральгидрата, описанный в работе [41], предусматривает хлорирование этанола в водном растворе при облучении



Продукт в виде гидрата отгоняют из реакционной смеси (т. кип. 97,5, т. пл. 53° С), а затем дегидратируют перегонкой из смеси с концентрированной серной кислотой.

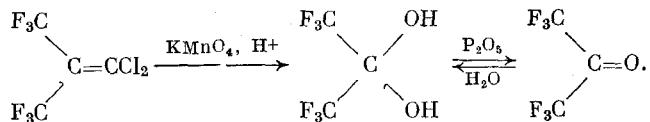
Альдегиды с трифторметильной группой, находящейся не в α -положении к карбонилу, не дают кристаллических гидратов [42]. Их можно получить обычным окислением соответствующих алифатических спиртов:



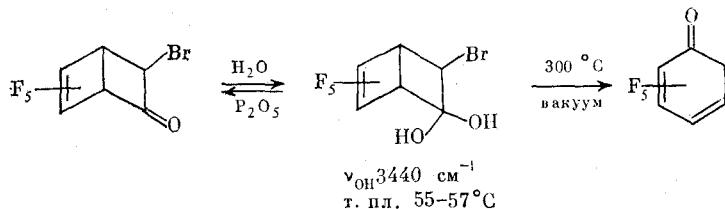
Трифтормуксусный альдегид таким путем получить не удается. Описан сложный метод превращения амида трифтормуксусной кислоты в соответствующий нитрил, который в эфирном растворе обрабатывали гидридом лития и концентрированной соляной кислотой. Кристаллический гидрат флуорала обезвоживали над фосфорным ангидридом.

В 1941 г. впервые описано получение гексафторацетона прямым фотопрорицанием ацетона в парофазе над медной сеткой (т. пл. –129, т. кип. –28° С) [43]. Более удобный способ предложен позже [44] окислением в водном растворе изо-бутиленпроизводного с получением гидрат-

ной формы (т. кип. 57° С при 93 мм рт. ст.), который разлагают осторожным прикашиванием к P₂O₅



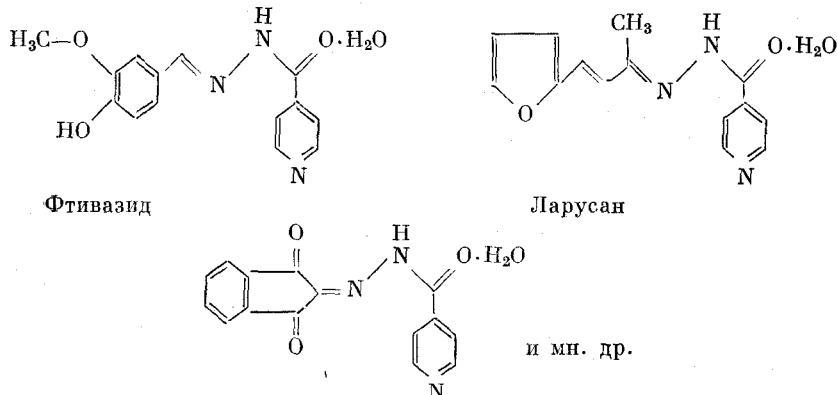
Участие гидратной формы в изменениях структуры сложного фторированного кетона показано в работе [45]:



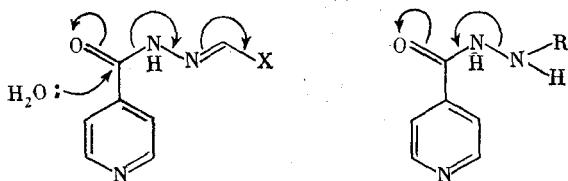
в) Дигидроксиметилены ряда пиридина

Альдегиды ряда пиридина легко гидратируются, превращаясь в кристаллические соединения. Наибольшую склонность к гидратации обнаруживают 2- и 4-производные [46–49]. В работе [46] приводится описание получения гидрата 4-пиридиальдегида смешиванием с 15-кратным избытком воды при 10–15° С. Полученный гидрат представляет собой белый кристаллический порошок, т. пл. 64–68,5° С. Аналогичными свойствами обладают, как видно, и альдегиды хинолинового ряда [49]. В то же время альдегиды рядов бензола и других соединений [50] гидратируются лишь в растворах и то при наличии в молекуле электроноакцепторного заместителя.

По данным справочника [51] и работы [52] способность к образованию кристаллических гидратов обнаруживают туберкулостатические вещества пиридинового ряда – изоникотиноил-гидразоны:

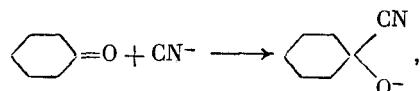


Тип связи в этих гидратах авторами [52] не конкретизируется. Примечательно, что изоникотиноил-гидразиды гидратов не образуют. Это позволяет предположить, что гидратация в первом случае определяется электроноакцепторным влиянием гидразонной цепи на карбонильный углерод, чего нет в случае гидразидов:



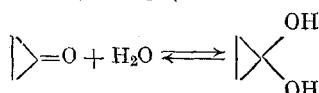
г) Дигидроксиметилены напряженных циклических систем

Для циклических систем взаимный переход между sp^2 -плоской карбонильной и sp^3 -объемной гем-диольной системами связан с изменением структуры всей молекулы. В этих случаях существование обеих форм может мало зависеть от влияния соседней группы. Напряженность в цикле определяет особенность протекания и других реакций, не только гидратации. Так, циклогексаинон активно взаимодействует с нитрил-анионами и с семикарбазидом

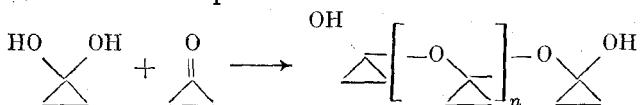


но эта реакция не идет у цикlopентанона и цикlobутанона [53].

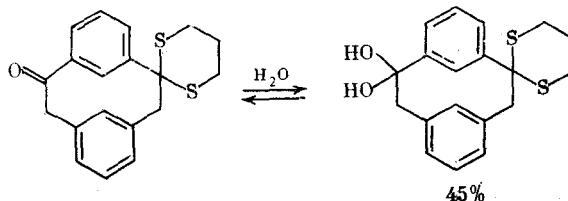
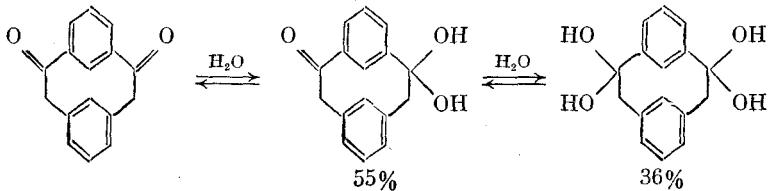
Циклопропанон активно взаимодействует с водой, образуя устойчивый 1,1-дигидроксицикло propane [53–56] (т. пл. 82–84°C).



Напряжение в цикле активизирует и спиртовые группы гем-диола, что ведет к образованию полимеров



Кетоны ряда [2,2]метациклофана также активно гидратируются, образуя кристаллические гем-диолы [57]:

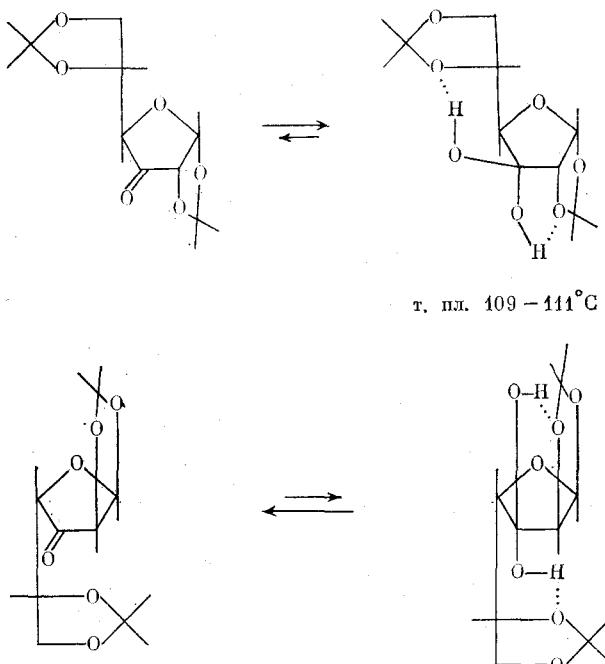


То, что в данном случае причиной хорошей гидратации является напряженность в циклической системе, можно заключить, в частности, со-

поставив факт отсутствия этих свойств у ароматических соединений таких, как бензальдегид, ацетофенон и др. [9].

Сочетание напряженности в цикле с влиянием акцепторных групп, ведущее к образованию гем-диолов, следует отметить и в уже рассмотренных выше случаях. Это и высокостабильный гем-диол — нингидрин [7, 8], и легко гидратирующийся с изменением окраски тетрагидрофуран-3,4-дион [26, 27], и фторированный бицикло[2,2,0]гексенон [45].

Примечательный случай сочетания напряжения в тетрагидрофурановом цикле со стабилизацией гем-диола водородными связями с соседними группами в молекуле описан на примере изомеров 1,2;5,6-ди-O-изопропилден-D-гексофуранозы, содержащей в 3 положении кетонную группу [58–60]:



Исследования авторов показали определяющую роль гем-диола в превращениях одного изомера в другой, а также в различных синтезах на их основе.

Материал данного раздела позволяет удостовериться в неэкзотичности гем-диолов вопреки устоявшемуся мнению. В то же время их перечень не столь велик, чтобы сделать теоретические обобщения. Число менее стабильных гем-полиолов значительно большее, но в отличие от рассмотренных они существуют лишь в растворах.

2. Гем-полиолы в растворах

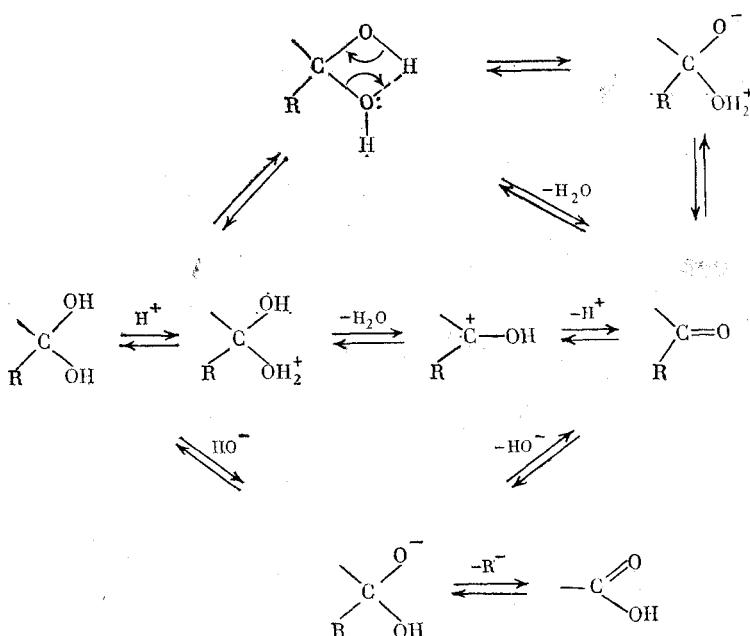
Водные и водосодержащие растворы являются той средой, в которой образуются (I) в результате реакций гидролиза галогеналканов, гидратации карбонильной, карбамидной и других групп, реакций обмена различных групп на гидроксильную и др. Эти же растворы являются причиной превращения (I) в другие функциональные группы. Исследование продуктов различных реакций карбонильных и других соединений часто

показывает [13–20], что они протекают через стадию кратковременного образования (1), которые, однако, не всегда могут быть зафиксированы современными методами.

а) Устойчивость и кислотно-основные свойства гем-полиолов

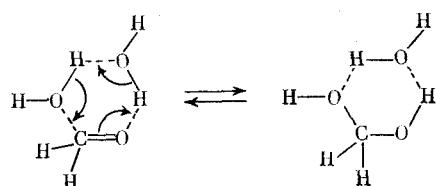
Выявленные ранее закономерности [5, 6] обратимых реакций формирования гем-диолов при гидратации альдегидов и кетонов, получили значительное развитие в последующих исследованиях и широко используются в теоретических работах, касающихся химии карбонильных соединений [13–20, 47]. На схеме 1 показаны три условных направления образования и распада гем-диолов: в нейтральной среде, при основном и кислотном катализах. Условными они являются по той причине, что четкое разделение не всегда можно провести.

Схема 1



$R = H, Alk, Ar, OH, NH_2$ и др.

Если рассматривать процесс со стороны карбонильных соединений, то он практически один: нуклеофильное присоединение кислорода к карбонильному углероду. Кислотный катализ увеличивает дефицит электронной плотности на карбонильном углероде, тем самым усиливая его, как льюисову кислоту. При катализе щелочью в нуклеофильной атаке участвуют непосредственно гидроксил-анионы. Как показано в работах [61, 62], в нейтральной среде молекулы воды в циклическом комплексе поляризуют карбонильную группу подобно кислотному катализу.



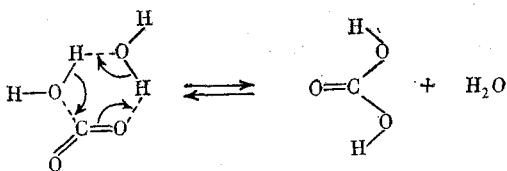
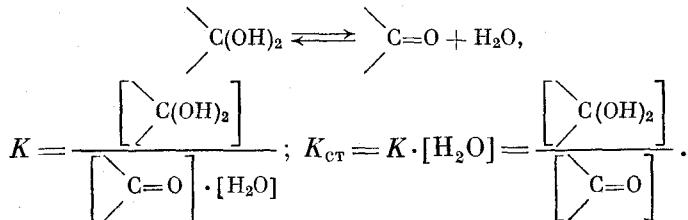


Схема гидратации карбонильной группы однотипна в своей основе, как для альдегидов, кетонов разных рядов, так и для диоксида углерода, всевозможные каталитические пути для которого рассматриваются в обзоре [63].

На схеме 1 процесс превращений рассмотрен со стороны гем-диола. В этом случае каталитические и «некаталитическое» направления лучше различимы. Нестабильность гем-диолов в нейтральном водном растворе объясняется в работе [64] как результат самопротонизации. Кислотный катализ фактически аналогичен, так как тоже ведет к образованию нестабильной группы гидроксония. При щелочном катализе гем-диолы часто повышают стабильность и их превращения могут быть обусловлены вторичными реакциями, например переносом гидрид-иона [18] или гетеролитическим разрывом C—C-связи [19].

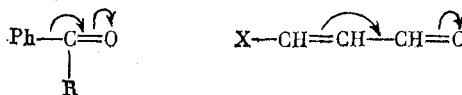
Приведенные выше сведения о гем-диолях позволяют предположить, что проблема стабильности значительно сложнее. В водных растворах часто обнаруживают высокую устойчивость гем-диолов, которые невозможно выделить в свободном виде и, напротив, кристаллические вещества в растворе становятся способными к различным превращениям. Кислотный катализ далеко не всегда разрушает гем-диолы. При исследовании условий гидратации пировиноградной кислоты найдено, что в относительном избытке пропионовой кислоты скорость гидратации увеличивается [65]. Как видно, пропионовая кислота создает условия мягкого кислотного катализа к превращению карбонильной группы в гем-диол.

Для сравнительной характеристики устойчивости гем-диолов в табл. 2 приведены константы K_{ct} ($K_{ct} = 1/K_d$).



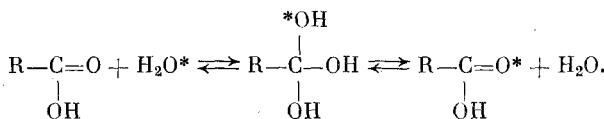
Данные табл. 2 выборочно сведены из указанных источников, в основном пересчитанные из константы K_d (или K_h) или определены по приводимым в работах концентрациям карбонильной и гем-диольной форм. Величина K_{ct} в данном случае является более наглядным показателем стабильности гем-диола, в то время как K_d (K_h) использовалась для характеристики относительного содержания карбонильной (негидратированной) формы.

Для соединений алифатического ряда давно установлено, что альдегиды гидратируются лучше кетонов. Стабильность гем-диолов повышается при введении в молекулу электроноакцепторных групп и понижается под влиянием электронодоноров. В этом случае наглядны примеры гидратации α -кето-карбоновых кислот и их солей. Снижение стабильности и даже возможности образования гем-диолов в водных нейтральных средах установлено для ароматических альдегидов и кетонов и непредельных соединений, так как электронный дефицит карбонильного углерода компенсируется сопряженной π -электронной системой [5, 6].

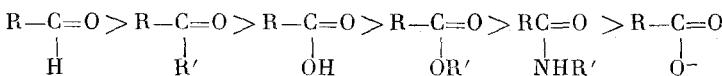


В то же время дигидроксипроизводные ряда [2,2]метациклофана и в водных растворах обнаруживают достаточно высокую устойчивость, хотя и могут быть представлены как аналоги ароматических гидратированных кетонов [57]. Из числа гидратированных кетонов наименее стабильны ацетон и другие алифатические кетоны. Определенное противоречие можно видеть в том, что угольная кислота, представитель крайне редких соединений группы ен-гем-диолов, также имеет малую величину K_{ct} .

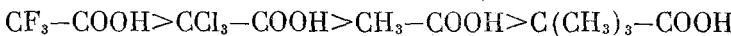
В литературе нет сведений о гидратации карбоксильных групп с образованием гем-триолов и гем-тетраола, иначе называемых орто-карбоновыми кислотами. В работе [11] говорится о свойствах только производных, отмечая нестабильность самих орто-кислот. В то же время косвенно, методом обмена изотопов кислорода различных карбонилсодержащих веществ, в том числе и карбоновых кислот, с растворителем подтверждается непрерывное образование и распад орто-карбоновых кислот [69–73]:



В подтверждение этого механизма установлено отсутствие кислородного обмена у алифатических спиртов, а также у фенолов, не склонных к кетеноильной таутомерии. В молекуле глюкозы обмен осуществляется только в карбонильной группе. В молекуле ацетона обмен осуществляется с очень малой скоростью в сравнении с ацетальдегидом. На оксидах алюминия и кремния кислородный обмен у ацетона значительно ускоряется [74] за счет кислорода катализатора. Карбоновые кислоты медленнее альдегидов обменивают кислород с растворителем. Последовательность изменения скорости обмена располагается в ряд [73]:



Эта скорость в значительной мере определяется влиянием других групп в молекуле. Так, для замещенных уксусной кислоты методом ИК-спектроскопии получен ряд [75]:



Бензальдегид и его замещенные также активно обменивают карбонильный кислород на изотопный [72]. Электроноакцепторы ускоряют, а электронодоноры замедляют этот обмен. Это подтверждает факт образования малостабильных гем-диолов на основе бензойных альдегидов, не выявленный другими методами.

Таким образом, изотопный кислородный обмен, исследованный не только на карбонилсодержащих соединениях, но и на неорганических аналогах оксидного характера [70, 71], показывает возможность образования в растворах гем-полиолов всех теоретически возможных структур. Само их образование представляет непрерывный обратимый процесс, на смещение которого влияют многие внешние и внутренние условия. В этом плане интересно рассмотреть вопросы реальности существования орто-карбоновых кислот.

Таблица 2

Константы стабильности гем-диолов (K_{ct})

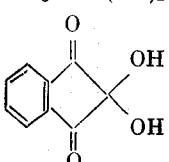
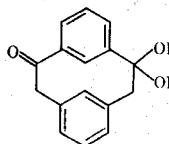
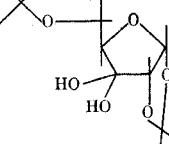
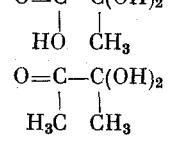
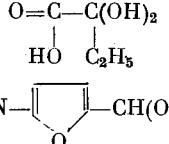
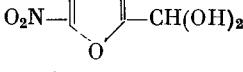
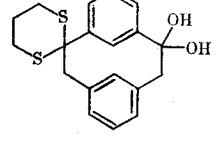
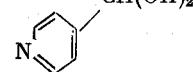
Соединение	Метод анализа	K_{ct}	Ссылки
$\text{CCl}_3-\text{CH}(\text{OH})_2$	а	$2,78 \cdot 10^6$	[5, 6]
	а	$2,9 \cdot 10^5$	[22]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	а, б	$1,9 \cdot 10^5$	[5, 6]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	б	$1,8 \cdot 10^6$	[21]
	в	3,7 · 10 ³	[5, 6]
	а	6,2 · 10 ³	[21]
	в	10	[57]
	а	5,25	[58]
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{HO} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	а	2,4	[5, 6, 66]
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	в	2,1	[67, 68]
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})_2$	а, в	1,43	[5, 6]
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{HO} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	а	1,40	[5, 6]
	в	$\sim 1,26$	[50]
	в	0,82	[57]
	а, б	0,80–0,96	[21]

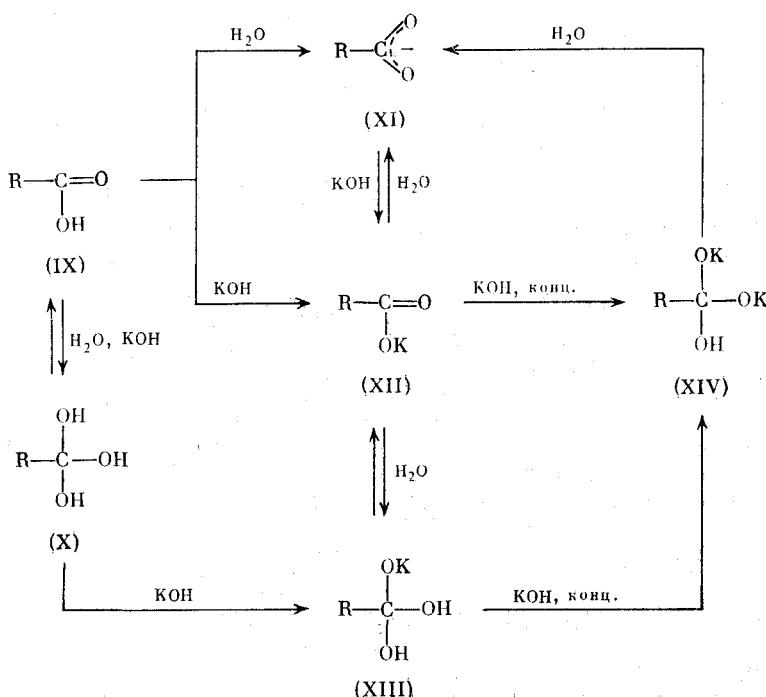
Таблица 2 (продолжение)

Соединение	Метод анализа	$K_{ст}$	Ссылки
	а, б	0,20–0,67	[21]
	а	0,11	[21]
	в	$2 \cdot 10^{-3}$	[66]
	г	$2,6 \cdot 10^{-4}$	[5, 6]

Примечание: а — УФ- и ИК-спектроскопия; б — полярография; в — ЯМР-спектроскопия; г — электропроводность.

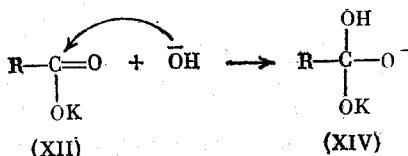
В последние годы были получены неполные соли орто-карбоновых кислот (XIV) (см. схему 2) при обработке концентрированным раствором щелочи ($>5\text{N}$) водных растворов солей бензойной, фурановой кислот и их производных, а также солей сорбиновой, метакриловой и других кислот [9, 76–78].

Схема 2

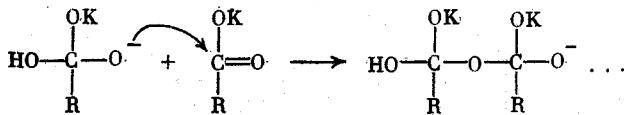


В принципе, образование этих соединений в ходе различных синтезов можно было наблюдать и ранее, но их априори принимали за соли карбоновых кислот (XII), тем более, что обычная обработка минеральной кислотой дает на их основе соответствующую карбоновую кислоту (IX). Соли (XIV) представляют бесцветные вещества, трудно растворимые в среде с концентрацией щелочи более 5N. В воде орто-соли распадаются, превращаясь в соли карбоновых кислот (XI), (XII).

На схеме 2 показаны различные направления реакций, ведущих к образованию орто-карбоновых кислот и их солей. Если в воде диссоциация кислот и их солей ведет к образованию карбокси-аниона (XI), явно не склонного к реакциям со щелочью, то при высокой концентрации щелочи создаются условия для образования недиссоциированной соли (XII), а также орто-кислоты (X) и орто-соли (XIII) в результате катализического усиления гидратации. Образование орто-соли (XIV) может быть результатом как нуклеофильного присоединения гидроксила к карбонильному углероду соли карбоновой кислоты (XII)



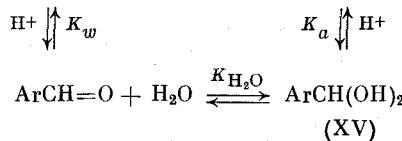
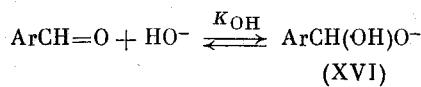
так и кислотно-основного взаимодействия монокалиевой соли (XIII) со щелочью по второй ступени. Получить орто-соль с тремя атомами щелочного металла в этих условиях не удается, видимо, по причине слабой кислотности третьей гидроксильной группы. Структуры выделенных солей (XIV) доказаны методами элементного анализа, ИК-спектроскопией (по отсутствию полосы $\nu_{\text{C=O}}$ и наличию полосы ν_{OH}), потенциометрическим титрованием смеси соли карбоновой кислоты и щелочи, полученных после распада аддукта в водном растворе. В последнем случае определены молекулярная масса и соотношение соли карбоновой кислоты и щелочи в аддукте (XIV). При этом найдено, что для солей непредельных кислот (коричная, акриловые, сорбиновая и др.) аддукты имеют более сложную структуру, где одна молекула щелочи приходится на 2–3 молекулы соли карбоновой кислоты, как результат полимеризации:



Таким образом, орто-карбоновые кислоты, стабильное существование которых не установлено, обнаруживают свои свойства через кислотно-основные превращения солей карбоновых кислот в щелочных средах.

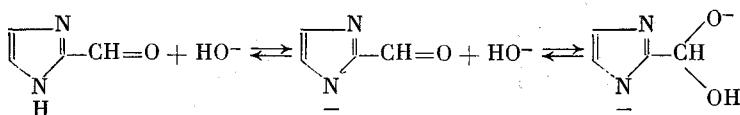
Щелочи как реагенты и как катализаторы значительно ускоряют гидратацию по сравнению с нейтральными растворами. В работе [79] показана зависимость между константами равновесных процессов гидратации ($K_{\text{H}_2\text{O}}$), образования аддуктов на основе бензойных альдегидов и гидроксила (K_{OH}) и диссоциации гем-диола, как кислоты (K_a), (K_w – константа диссоциации воды).

Конечным продуктом реакции при этом является кислая соль мета-карбоновой кислоты (XVI), образование которой возможно в результате взаимодействия со щелочью самой мета-карбоновой кислоты (XV) или ее ангидрида, т. е. альдегида. Исследованию равновесия и механизма этих реакций посвящено много работ, в частности Зумана с соавт. [80–85].

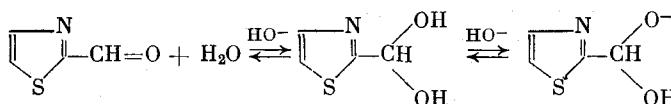


$$K_a = K_{\text{OH}} \frac{K_w}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Различие реакций со щелочью показано на примере ароматических и гетероароматических альдегидов [80, 81]. Бензальдегид и его замещенные, альдегиды фуранового, тиофенового и N-метилпиррольного рядов непосредственно присоединяют гидроксил-анион в одну стадию с образованием (XVI). Альдегиды пиррола и пиразола реагируют со щелочью лишь во вторую стадию, так как сначала проходит реакция с группой N—H цикла

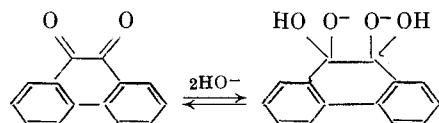


Тиазол-альдегид сначала гидратируется, а затем взаимодействует со щелочью



Видимо, по этой же схеме претерпевает превращения в щелочной среде и пиридинальдегид, так как полярографически установлено [83], что в среде с высокой концентрацией щелочи он находится в трех формах: карбонильной, гем-диольной и анионной (XVI).

Если гидратация α -поликетонов обычно затрагивает лишь одну карбонильную группу, то в присутствии щелочи может пройти присоединение воды или гидроксильной группы и ко второй группе. Это относится к свойствам нингидрина [22] (см. выше). В работе [84] установлено, что 9,10-фенантренхинон образует стабильный дианион



В табл. 3 даны выборочные значения величин pK_a для гем-диолов разных структур, характеризующие их в основном как соединения со слабыми кислотными свойствами. Используя эти свойства, на основе производных бензальдегида в работах [81, 82, 85] разработаны шкалы J_- , $J_{\text{a}-}$ и H_- , $H_{\text{a}-}$, определяющие соответственно способность групп OH и OR присоединяться к C=O и их взаимодействие с протонами растворителя.

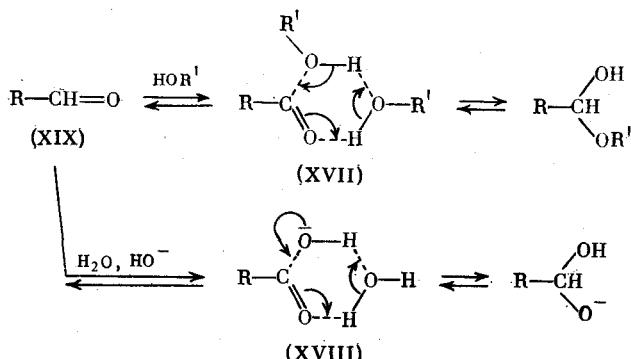
Все рассмотренные случаи характеризуют последнюю стадию образования гем-полиолов и их солей. Но, как отмечено в ряде работ, обобщенных в [61, 62], этой стадии предшествует образование сольватных цикли-

Таблица 3

Величины pK_a первой ступени диссоциации отдельных гем-диолов

Соединение	pK_a	Ссылки	Соединение	pK_a	Ссылки
$R-\text{CH}(\text{OH})_2$			$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OH})_2$		
$R=\text{H}$	12,70	[5, 6, 86]	$R=\text{H}$	14,90	[86]
CH_3	13,57	[5, 6, 86]	CH_3	15,39	[86]
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	13,77	[5, 6, 86]	OCH_3	15,96	[86]
CCl_3	10,44	[5, 6, 86]	NO_2	12,79	[86]
$\text{CH}_3\text{C=O}$	11,00	[86]			
\downarrow					
$N-\text{C}_6\text{H}_4-$	12,05	[86]	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{OH})_2$		
$N-\text{C}_6\text{H}_4-$	13,00	[86]	CF_3		
$R-\text{C}_4\text{H}_3-\text{CH}(\text{OH})_2$					
$R=\text{H}$	14,75	[80, 87]			
CH_3	15,65	[80, 87]			
NO_2	11,82	[80, 87]			
$R-\text{C}_3\text{H}_2-\text{CH}(\text{OH})_2$					
$R=\text{H}$	15,21	[80, 87]	$\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$	8,6	[8]
Br	14,64	[80, 87]			
$R-\text{C}_2\text{H}-\text{CH}(\text{OH})_2$					
$\text{N}-\text{CH}_3$	17,50	[80]			

ческих комплексов, или переходных состояний. Автором данного обзора сделана попытка на основе УФ-спектров ароматических и гетероарomaticких альдегидов в полярных и неполярном растворах установить спектры сольватокомплексов (XVII) и (XVIII) и определить константы их устойчивости [89, 90].

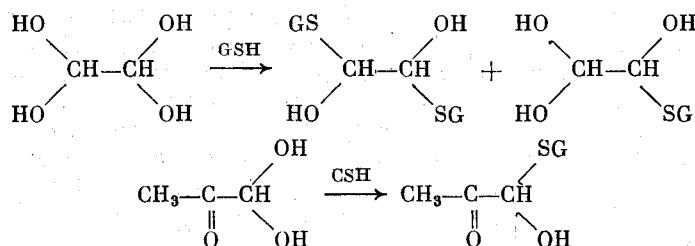


В среде полярного растворителя в результате обратимости процесса сольватации альдегиды, так же, как и многие другие сольватирующиеся соединения, могут находиться по крайней мере в двух формах — в свободной карбонильной — (XIX) и в сольватной — (XVII), (XVIII), — суммарное светопоглощение которых использовано для исследования этой смеси. Установлено в частности, что бензальдегид в водном разбавленном растворе сольватирован на 70%, а в этаноле — на 54%, *n*-нитробензальдегид соответственно на 61 и 45%. Сольватные комплексы имеют свои четкие УФ-спектры, по которым можно вести количественные исследования смесей. Как видно, сольватные комплексы далеко не обязательно превращаются в гем-диолы или их производные, но их образование представляет неотъемлемую стадию в этом процессе.

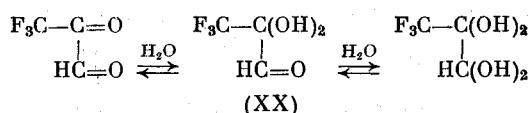
б) Отдельные реакции гем-полиолов

До сих пор не ставилось вопроса о различии в реакциях между гидратированными и негидратированными карбонильными соединениями. Предполагалось, что эти реакции практически одинаковы за исключением тех случаев, когда водные растворы или гидратная вода мешают реакции. Между тем уже рассмотренные сведения указывают на то, что карбонил и гем-диол — это разные функциональные группы и второй фактически подобно ацеталиям может выполнять частично маскирующую роль для первого. Но кроме маскирующей, ускоряющей и замедляющей роли в карбонильной функции гем-полиолы обнаруживают и специфически собственные реакции.

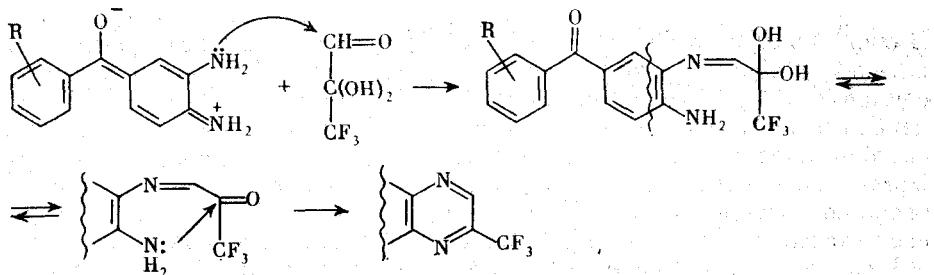
Автор работы [91] считает, что степень гидратации карбонила может быть показателем его высокой реакционной способности, подтверждая это тем, что только на основе гидратирующихся альдегидов и кетонов и глутатиона (GSH) образуются полумеркаптали. Глиоксаль, в водных растворах являющийся дигидратом, дает два типа полумеркапталей, а метилглиоксаль — моногидрат и образует только кетополумеркапталь



В синтезе пиразинов конденсацией *o*-фенилендиаминов с трифторкетоальдегидом также установлена ключевая роль гидратированных карбонильных групп [92]. Расшифровка с помощью рентгеноструктурного и ЯМР методов показала, что из трех возможных форм трифторкетоальдегида в реакции участвует кетогидрат (XX).

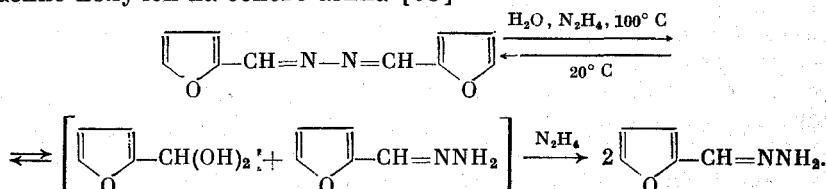


Первой вступает в реакцию негидратированная альдегидная группа, а гидратированная кетонная реагирует медленнее — по мере ее дегидратации в течение 18 ч при 23°C.



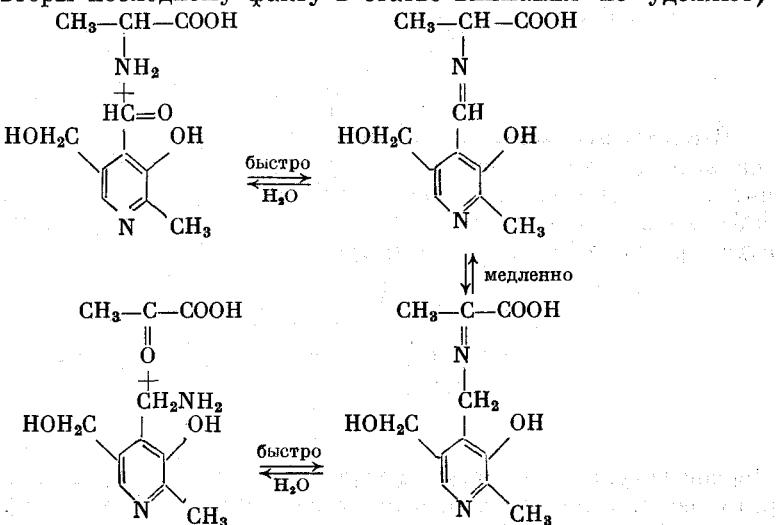
Если в данной работе написано, что гидратная форма тормозит конденсацию, то в других напротив – именно гидраты являются активными реагентами на амино-группу. Это показано в обширных исследованиях с нингидрином и его различными аналогами [7, 8]. Гидрат 4-пиридиальдегида предложен [46], как высокочувствительный аналитический реагент на фенилгидразин и другие несимметричные замещенные гидразина. Характерно, что анализу не мешают такие активные реагенты, как аммиак, гидроксиламин, алифатические амины и альдегиды, ацетон и др. вещества.

Как видно, малая склонность альдегида к гидратации соответственно может обнаруживаться и в возможности гидролитического разрушения азометиновой группы. Так, гидразон фурфурола кипячением в водном гидразине получен на основе азина [93]

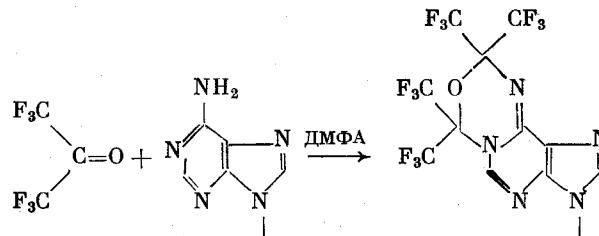


При 20°С эта реакция смещается в пользу азина.

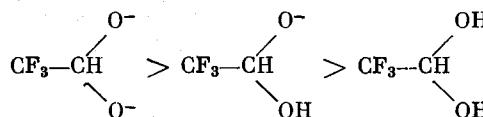
То, что подобные превращения имеют прямое отношение к биологическим процессам становится очевидным из работ [94, 95]. Моделируя реакцию переаминирования под действием трансферазы, авторы [94] наблюдали обратимую изомеризацию шифовых оснований, которые при гидролизе превращаются в пировиноградную кислоту или в замещенный 4-пиридиальдегид – оба хорошо гидратирующиеся карбонильные соединения (сами авторы последнему факту в статье внимания не уделяют)



Гексафторацетон, плохо сохраняющий карбонильную форму [31, 42–44], при взаимодействии с аденином и его производными образует продукт конденсации не только с аминогруппой, но и с азотом в цикле [95].

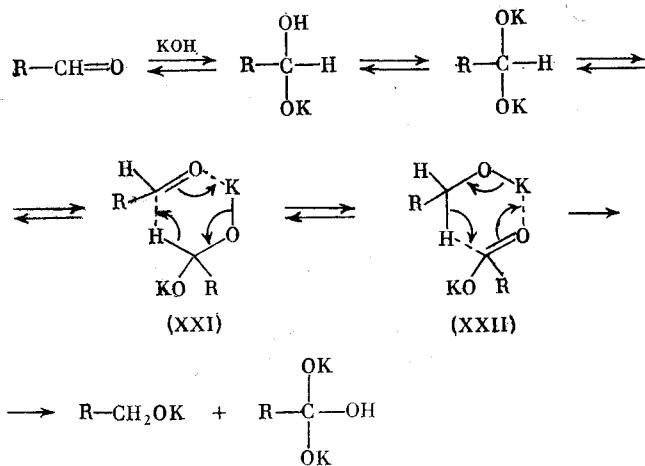


В гетерогенных окислительных реакциях карбонильная и гем-диольная группы выполняют совершенно противоположные функции: первая является окислителем, а вторая – восстановителем, как все спирты. На примере фторальгидрата показано [88], что восстановительная способность последних растет с повышением концентрации щелочи, так как анионная форма окисляется лучше молекулярной.

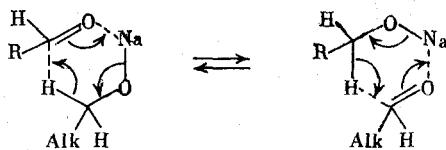


Окисление гем-полиолов выражается или в потере гидрид-иона [18, 96] или в более глубоких превращениях в связи с гетеролитическим разрывом C–C-связей [19].

В исследованиях диспропорционирования фурановых альдегидов на поверхности гранул щелочи в инертной среде (толуол, бензол, диэтиловый эфир неабсолютизированные) подтверждена роль циклического комплекса на основе карбонильной и гем-диалкоголятной групп (XXI), внутри которого происходит перенос гидрид-иона по аналогии с тautомерными перегруппировками с образованием (XXII). Хорошо известно [2, 18, 96], что на основе смеси различных ароматических альдегидов с формальдегидом получают ароматические спирты. Формальдегид при этом окисляетя, так как в комплексе (XXI) он выполняет функцию восстановителя, как устойчивый гем-диол.

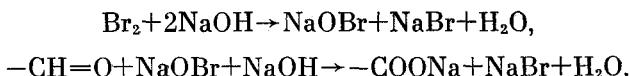


Ту же функцию могут выполнять и одноатомные алифатические спирты. В работе [97] приводятся сведения о подобном же окислительно-восстановительном взаимодействии фурфурола с алкоголятами алифатических спиртов:

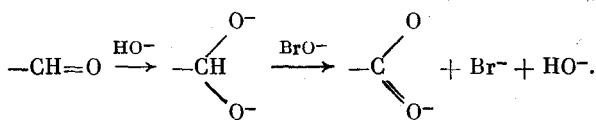


Превращения, известные по реакциям Meerweina, Понндорфа, Верлея, Оппенауэра для алкоголятов алюминия [99], в данном случае хорошо осуществляются на основе алкоголятов натрия. Образующиеся алифатические альдегиды могут вступать в последующую альдольную конденсацию с избыточными ароматическими или гетероароматическими альдегидами [100].

Видимо, многие эффективные способы окисления ароматических и гетероциклических альдегидов до соответствующих карбоновых кислот в щелочной среде (в частности, [101]) имеют в своей основе окисление алкоголятов гем-диолов. Это подтверждено на примере гипогалогенистного сравнительного окисления фурфурола и его гомолога 5-метилфурфурола [102, 103]. Ранее известный метод окисления фурфурола гипобромитом натрия до пирослизевой кислоты [104], оказался безрезультатным для 5-метилфурфурола. Но при значительном увеличении количества щелочи, превышающем стехиометрическое, была получена 5-метилпирослизовая кислота с выходом до 95%.

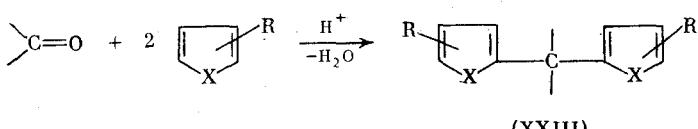


Это указывает на окисление гипобромит-ионом не карбонильной, а гем-диольной-анионной формы:



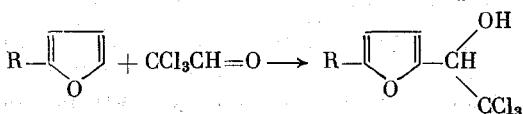
Избыток щелочи способствует ускорению гидратации карбонильной группы, особенно в молекуле 5-метилфурфурола, где наличие метильной группы снижает поляризацию карбонила.

При кислотном катализе все виды карбонильных соединений (как гидратирующиеся, так и негидратирующиеся альдегиды и кетоны) конденсируются с ароматическими системами с образованием полиарил-, полигетарил-алканов [105–107]:



$\text{X} = \text{CH}=\text{CH}$, O , S и др.. $\text{R} = \text{H}$, Alk , OH , OAlk , Hal и др.

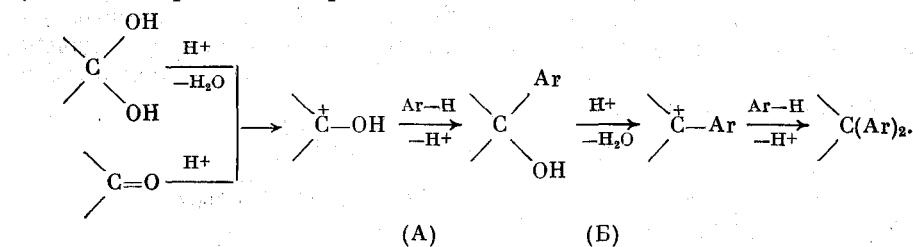
Реакция идет в две стадии с промежуточным образованием вторичных или третичных спиртов, как при реакции алкилирования. Остановить процесс на этой стадии относительно легко удается для гидратирующихся карбонильных реагентов, а в остальных случаях она идет до конца. Так, при конденсации хлорала с различными бензолпроизводными получают известный инсектицид ДДТ и его аналоги [107] как продукты полной конденсации (ХХIII). Но на основе фурановых производных действием безводного хлорала в присутствии AlCl_3 или хлоральгидрата в среде серной кислоты с выходом до 75% можно получить вторичные спирты [108]:



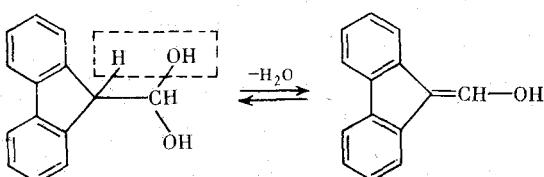
$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{COOAlk}$.

Трифтормировиноградная кислота [109] и гексафторацетон [110] — еще более активные гидратообразователи — участвуют в подобных реакциях с производными фурана, тиофена, N-метилпиррола даже без катализатора.

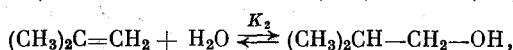
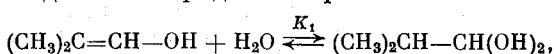
Как видно, электроноакцепторные (полигалогенидные) группы способствуют упрочению не только гем-диолов, но и останавливают конденсацию на стадии (А) образования вторичного или третичного спирта. В отсутствие таких групп процесс продолжается (стадия Б), как в реакциях алкилирования спиртами.



Интересны случаи образования енолов на основе гем-диолов. Наличие подвижного водорода в гидратированном 9-формилфлуорене при дегидратации дает енол [111, 112]. В водном растворе отношение гем-диол : енол составляет 1 : 3.



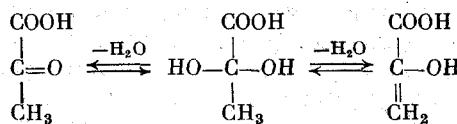
Енольная группа способна при гидратации образовывать гем-диольную. Гидроксил ускоряет этот процесс. По сравнению с этиленовой группой гидратация енола идет на 4 порядка быстрее.



$$\lg(K_1/K_2) = 3.9.$$

Водные растворы пировиноградной кислоты содержат три ее формы — карбонильную, енольную и гем-диольную [87]. Предполагается, что гем-

диол является промежуточной структурой:

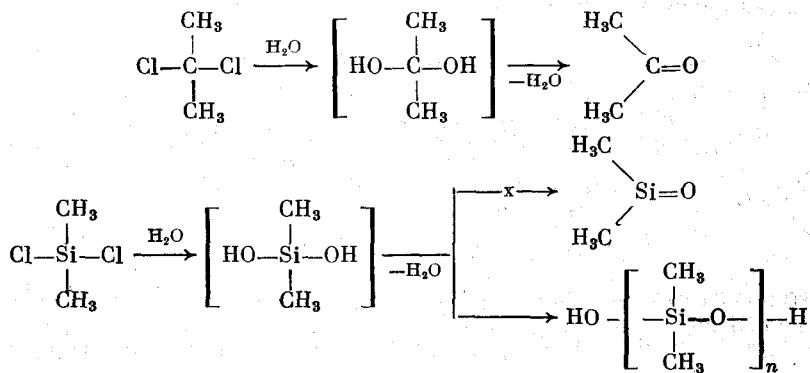


Гем-диолы в своих превращениях, таким образом, представляют один из путей енолизации, рассматриваемых, в частности, в [113].

III. ГЕМ-ПОЛИОЛЫ В РЯДУ ГЕМ-ПОЛИГИДРОКСИДОВ

Обратимая гидратация карбонильной группы во многом тождественна взаимопревращениям оксидов и гидроксидов и фактически является частным случаем последних. Проблемы стабильности и реакционной способности гем-полиолов могут быть рассмотрены в общем ряду родственных структур с учетом особенностей каждой системы, определяемой центральным элементом. Подобных сравнительных исследований, однако, в научной литературе немного. В последние годы появились публикации [114–117] с результатами квантовомеханических расчетов конфигурации молекул, энергии, длины связей и других параметров для полигидроксидов общей структуры $T(\text{OH})_n$, где $T=C, Si, B, Al, Sn$ и др., $n=2-4$.

Из элементов группы углерода только углерод плохо образует полигидроксиды. Так, при гидролизе 2,2-дихлорпропана образуется ацетон, а дихлордиметилсилана — продукты полимеризации силанола [118]



Тетрахлорид олова в водном аммиачном растворе гидролизуется до $\text{Sn}(\text{OH})_4$ — оловянной кислоты [119]. Но четыреххлористый углерод, как и диоксид углерода [63, 120], при гидролизе (гидратации) образует ди-гидрокси-монооксид углерода, или угольную кислоту



В то же время вероятность образования в растворах тетрагидроксиуглерода (тетраола) была установлена методом кислородного изотопного обмена [70, 71]. В этих исследованиях отмечается увеличение скорости обмена кислорода с увеличением порядкового номера центрального атома, что совпадает с ростом прочности полигидроксидов.

Неполная гидратация диоксида углерода и противоречивость в реакциях гидратации карбонильных групп могут быть сопоставлены со свойствами большого числа полиоксидов элементов, которые при взаимодействии с водой также образуют в разной степени гидратированные соединения, именуемые многоосновными неорганическими кислотами. Определенные закономерности в возможности образования таких соединений рассмотрены в [120, 121]. С увеличением атомного номера и но-

мера периода обнаруживается повышенная устойчивость полигидроксидов. Это определяется большей прочностью связей Т—О. Так, при высокой степени окисления галогенов хлор образует моногидроксид $\text{HO}-\text{Cl}(=\text{O})_3$ (хлорная кислота), а иод — $(\text{HO})_3\text{I}(=\text{O})_2$. Для серы известен дигидроксид H_2SO_4 , но для теллура в той же степени окисления — $\text{Te}(\text{OH})_6$. Для азота известен моногидроксид HNO_3 , а в той же группе фосфор образует мета- и орто-кислоты, как в разной степени гидратированный ангидрид $\text{P}_2\text{O}_5-\text{HOP}(=\text{O})_2$ и $(\text{HO})_3\text{P}=\text{O}$ и т. д. Прочность этих полигидроксидов определяется многими факторами в структуре центрального атома, среди которых важная роль принадлежит вакантным орбиталям [122], обусловливающим образование частичной двоесвязанности



за счет смещения пары электронов кислорода. Для соединений углерода, не имеющего вакантных орбиталей, такое упрочнение может осуществляться за счет электроноакцепторных групп в структуре, снижающих электронную плотность на углеродном атоме, а также за счет других явлений, в частности, аномерного [123] и других эффектов. Стабильность многих гем-полиолов только в растворах, а также их образование в качестве промежуточных соединений в различных реакциях указывает еще один фактор стабилизации — в сольватных комплексах. В полном объеме эта проблема может быть изложена лишь в специальном обзоре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутлеров А. М. // Сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1953. Т. 2. С. 157, 270.
2. Огородников С. К. // Формальдегид. Л.: Химия, 1984. С. 84.
3. Универсальная Десятичная Классификация. Естественные науки. М.: Изд-во стандартов, 1983. В. 2. Ч. 1. С. 199.
4. Нечаев А. П. // Органическая химия. М.: Высш. шк., 1988. С. 120.
5. Bell R. P. // Adv. Phys. Org. Chem. 1966. V. 4. P. 1.
6. Bell R. P. // Новые проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1969. С. 236.
7. McCaldin D. J. // Chem. Rev. 1960. V. 60. P. 39.
8. Ошкая В. П. Нингидриновые реакции. Рига: Зинатне, 1974. 174 с.
9. Шапиро Ю. М. // Химия и технология фурановых соединений. Краснодар, Изд-во КПИ, 1988. С. 48.
10. Яновская Л. А., Юфит С. С., Кучеров В. Ф. Химия ацеталей. М.: Наука, 1975. 275 с.
11. De Wolfe R. H. // Carboxylic Ortho Acid Derivatives. N. Y.—L.: Acad. Press, 1970. 557 р.
12. Межерицкий В. В., Олехнович Е. П., Лукьяннов С. М., Дорофеенко Г. Н. Орто-эфиры в органическом синтезе. Ростов-на/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1976. 176 с.
13. Warren S. G. Chemistry of the Carbonyl Group. N. Y.—L.: Wiley and Sons, 1974.
14. Керри Ф., Сандберг Р. // Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981. Кн. 1. С. 291.
15. Бреттель Р. // Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. М.: Химия, 1982. Т. 2. С. 488.
16. Сазерленд И. О. // Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. М.: Химия, 1983. Т. 4. С. 288.
17. Бендер М., Бергерон Р., Комиляма М. // Биоорганическая химия ферментативного катализа. М.: Мир, 1987. С. 56, 154.
18. Парнес З. И., Курсанов Д. Н. Реакции гидридного перемещения в органической химии. М.: Наука, 1969.
19. Артамкина Г. А., Белецкая И. П. // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 1717.
20. Несмеянов А. И., Несмеянов Н. А. // Начала органической химии. М.: Химия, 1974. Т. 1. С. 294, 313.
21. Турьян Я. И. // Химические реакции в полярографии. М.: Химия, 1980. С. 267.
22. Knoche W., Wendt H., Ahrens M.-L., Strehlow H. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1966. V. 31. P. 388.
23. Gleiter R., Dobler W. // Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 4725.
24. Schönberg A., Singer E. // Ibid. 1971. B. 104. S. 160.
25. Schönberg A., Mamluk M. // Ibid. 1972. B. 105. S. 1562.

26. Sandris C., Ourisson G. // Bull. Soc. chim. France. 1958. P. 338.
 27. Sandris C., Ourisson G. // Ibid. 1956. P. 958.
 28. Pätting H., Strehlov H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 534.
 29. Pocker Y., Meany J. E. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1486.
 30. Buschmann H.-J., Knoche W. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 72.
 31. Кунянц И. Л. и др. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 169. С. 954.
 32. Салоутин В. И., Питерских И. А., Пашкевич К. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 10. С. 2403.
 33. Фомин А. Н., Салоутин В. И., Пашкевич К. И. и др. // Там же. 1983. № 11. С. 2626.
 34. Салоутин В. И., Питерских И. А., Пашкевич К. И. // Там же. 1986. № 3. С. 625.
 35. Federlin P. // Bull. Soc. chim. France. 1953. P. 11.
 36. Коробков В. М., Ниухина И. В., Баринов В. Г. А. с. 435226 СССР // Б. И. 1974. № 25. С. 78.
 37. Геллер Б. А., Кулиш Л. Ф., Хаскин И. Г., Руднев Г. К. // Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. С. 100.
 38. Геллер Б. А., Хаскин И. Г., Скруниц Л. К. // Журн. общей химии. 1985. Т. 55. С. 355.
 39. Sörensen P. E. // Acta chem. Scand. 1976. V. A30. № 9. P. 673.
 40. Schulman E. M., Bonner O. D., Schulman D. R., Laskovics F. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 3793.
 41. Вейганд К., Хильгетаг Г. // Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 175.
 42. Хэн А., Шелли Р., Альм Р. // Химия фтора/Пер. под ред. И. Л. Кунянца и др. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. Сб. 3. С. 209.
 43. Фукухара Н., Бигелов Л. // Там же. 1952. Сб. 3. С. 220.
 44. Хэн А., Шепард Д., Юнг М. // Там же. 1952. Сб. 3. С. 229.
 45. Soelsch R. R., McNierney E., Tannenbaum C. A. et al. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. № 23. P. 5502.
 46. Лейтис Л. Я. и др. // Изв. АН ЛатвССР. 1983. № 8. С. 96.
 47. Марч Д. // Органическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 3. С. 325.
 48. Pocker Y., Meany J. E. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 1857.
 49. Laviron E., Tirouflet J. // Compt. Acad. Sci. 1959. V. 248. P. 826.
 50. Busker R. W., Beijersbergen van Henegouwen G. M. J., Erkelen K. // Heterocycles. 1987. V. 26. № 1. P. 5.
 51. Рубцов М. В., Байчиков А. Г. // Синтетические химико-фармацевтические препараты. М.: Медицина, 1971. С. 179.
 52. Федоряк С. Д. и др. // Хим.-фарм. журн. 1982. Т. 16. № 1. С. 48.
 53. Brown H. C., Fletcher R. S., Johannesen R. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 212.
 54. Schaafsmma S. E., Steinberg H., Boer Th. J. de // Recueil trav. chim. 1967. V. 86. № 6. P. 651.
 55. Turro N. J. // Acc. Chem. Res. 1969. V. 2. P. 25.
 56. Wasserman H. H., Clark C. M., Turley P. C. // Topic Curr. Chem. 1974. V. 47. P. 73.
 57. Krois D., Langer E., Lehner H. // Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 1345.
 58. Slessor K. N., Tracey A. S. // Canad. J. Chem. 1969. V. 47. № 21. P. 3989.
 59. Slessor K. N., Tracey A. S. // Ibid. 1976. V. 48. № 18. P. 2900.
 60. Slessor K. N., Tracey A. S. // Carbonyl. Res. 1973. V. 27. P. 407.
 61. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. // Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986. С. 125.
 62. Симкин Б. Я., Шейхет И. И. // Квантохимическая и статистическая теория растворов. М.: Химия, 1989. С. 228.
 63. Kern D. M. // J. Chem. Educ. 1960. № 1. P. 14.
 64. Агрономов А. Е. // Избранные главы органической химии. М.: МГУ, 1975. С. 95.
 65. Степуро И. И. и др. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 929.
 66. Greenzaid P., Luz Z., Samuel D. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 749, 756.
 67. Buchmann H.-J., Füldner H.-H., Knoche W. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 41.
 68. Buschmann H.-J., Dutkiewicz E., Knoche W. // Ibid. 1982. V. 86. P. 129.
 69. Cohn M., Urey H. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 679.
 70. Бродский А. И. // Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 306.
 71. Бродский А. И., Высоцкая Н. А. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 1521.
 72. Александров М. М., Грагеров И. П. // Журн. общей химии. 1961. Т. 31. С. 3167.
 73. Миклухин Г. П. // Изотопы в органической химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. С. 314.
 74. Смирнова Р. М. и др. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 5. С. 1341.
 75. Redington R. L. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. № 3. P. 229.
 76. Шапиро Ю. М. Продукты взаимодействия солей органических кислот со щелочами. Краснодар, 1984. 5 с.-Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы, 25.06.84, № 600хп-Д84; РЖХим, 1984. 20Ж108.
 77. Shapiro Yu. M. // XXXI Intern. Congress on pure and appl. Chem. Abstracts. Bulgaria. Sofia, 1987. V. 2. P. 6. 168.

78. Шапиро Ю. М. // Журн. общей химии. 1988. Т. 58. № 4. С. 947.
79. Greenzaid P. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 3164.
80. Bover W. J., Zuman P. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 368.
81. Scott W. J., Bover W. J., Bratin K., Zuman P. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 1952.
82. Bover W. J., Zuman P. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 2531.
83. Rusling J. F., Zuman P. // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 213. P. 277.
84. Zuman P. // Microchem. 1987. V. 36. P. 54.
85. Jandik B., Zuman P., Meites L. // J. Chem. Soc. Faraday France. 1983. Pt 1. V. 79. P. 2721.
86. Таблицы констант. Скорости и равновесия гетеролитических органических реакций/Под ред. В. А. Пальма. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1975. Т. 1.
87. Kozlowski J., German C., Zuman P. // Anal. Proc. 1986. V. 23. P. 742.
88. Stewart R., Mocek M. M. // Canad. J. Chem. 1963. V. 41. P. 1160.
89. Шапиро Ю. М. // Кислородсодержащие гетероциклы. Тез. докл. Всесоюз. совещания. Краснодар: Изд-во КПИ, 1990. С. 59.
90. Шапиро Ю. М. // Химия и технология фурановых соединений. Краснодар: Изд-во КПИ, 1990. С. 61.
91. Ариковский Л. З., Быстрых Л. В. // Журн. общей химии. 1986. Т. 56. С. 1397.
92. Gushman M., Patel H., McKenzie A. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 5088.
93. Шапиро Ю. М., Кравцова О. П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 12. С. 1443.
94. Бэнкс Б. Е. С., Белл М. П., Лоуренс А. Дж. и др. // Химия и биология пиридоксалевого катализа. М.: Наука, 1968. С. 120.
95. Свиридов В. Д., Чекаников Н. Д., Коломиец А. Ф., Фокин А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 11. С. 2554.
96. Гейман Т. А. // Органические реакции/Под ред. Р. Адамса. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. Сб. 2. С. 106.
97. Шапиро Ю. М., Смоляков В. П., Кульевич В. Г. // Химия гетероцикл. соединений. 1990. № 6. С. 741.
98. Шапиро Ю. М., Кульевич В. Г. А. с. 519412 СССР // Б. И. 1976. № 24. С. 69.
99. Вацуро Р. В., Мищенко Г. Л. // Именные реакции в органической химии. Справочник. М.: Химия, 1976. С. 303, 372.
100. Шапиро Ю. М., Кульевич В. Г., Лавриненко Л. П. А. с. 883036 СССР // Б. И. 1981. № 43. С. 101.
101. Пономарев А. А. // Синтезы и реакции фурановых веществ. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1960. С. 158, 159.
102. Шапиро Ю. М., Пустоварова О. А., Баум Э., Кульевич В. Г. // Химия гетероцикл. соединений. 1982. № 11. С. 1463.
103. Шапиро Ю. М., Пустоварова О. А., Кульевич В. Г. и др. А. с. 592825 СССР // Б. И. 1978. № 6.
104. Салчинкин А. П., Лапкова Л. Б. // Журн. прикл. химии. 1956. Т. 28. С. 141.
105. Шапиро Ю. М., Кульевич В. Г. // Химия и технология фурановых соединений. Тр. Краснодарского политех. ин-та. Краснодар, 1975. Вып. 66. С. 75.
106. Верховская Э. Н. Дифенилпропан. М.: Химия, 1971. 196 с.
107. Metcalf R. L., Karoog J., Hirve A. Пат. 3787505 США // РЖБиол. 1975, 1К23ОП.
108. Uber M., Bartroli R., Lami L., Diaz M. // Chem. of Heterocyclic Compounds/Ed. J. Kovac, New York; Toronto: Elsevier, 1988. P. 562.
109. Голубев А. С., Коломиец А. Ф., Фокин А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 10. С. 2369.
110. Никишин Г. И., Глуховцев В. Г., Ильин Ю. В., Игнатенко А. В. // Там же. 1982. № 2. С. 447.
111. Harcourt M. P., O'Ferrall R. A. M. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1987. № 11. P. 822, 823.
112. Harcourt M. P., O'Ferrall R. A. M. // Bull. Soc. chim. France. 1988. № 2. P. 407.
113. Toullec J. // Adv. Phys. Org. Chem. 1982. V. 18. P. 1.
114. Hess A. C., McMillan P. F., O'Keeffe M. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 1785.
115. Gibbs G. V., D'Arno Ph., Boisen Jr. M. B. // Ibid. 1987. V. 91. P. 5347.
116. Reed A. E., Schade C., Schleyer P. von R. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1988. P. 67.
117. Pinto B. M., Schelegel H. B., Wolfe S. // Canad. J. Chem. 1987. V. 65. P. 1658.
118. Clapp L. B. // The Chemistry of the OH-groups. N.-Y.: Englewood Chiffs, 1967.
119. Ключников Н. Г. // Неорганический синтез. М.: Просвещение, 1988. С. 28. 146.
120. Угай Я. Л. // Неорганическая химия. М.: Вышш. шк., 1989. С. 83. 188.
121. Нениеску К. // Общая химия. М.: Мир, 1968. С. 340.
122. Тикавый В. Ф. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. С. 233.
123. Кёрби Э. Дж. Аномерный эффект кислородсодержащих соединений. М.: Мир, 1985. 171 с.

Краснодарский политехнический институт