

УДК 547.598

УСПЕХИ СИНТЕЗА ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ
ПИНЕНОВ*

И. Р. Нав

Скипидар был известен в глубокой древности. Его получали, как известно, перегонкой с паром живицы различных видов сосны. Одновременно получали канифоль и смолы.

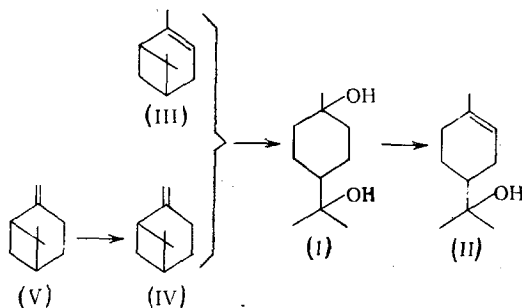
Все эти продукты применяли при строительстве кораблей. Производство скипидара было впервые осуществлено в XVI веке в Северной Америке, где имелись огромные площади соснового леса в Северной и Южной Каролине, Джорджии, Алабаме и Вирджинии и где был спрос на эти продукты, и получило широкое распространение в XVII веке. Применение скипидара для получения лаков, красок и др. началось с 1830—1840 гг.

Библиография — 119 наименований.

1. Скипидар и химия душистых веществ

Скипидар стали употреблять в качестве сырья для промышленности душистых веществ в конце XIX века. В 1827 г. Фогель получил терпин (I), который Тилден в 1878 и Валлах в 1885 гг. дегидратировали в терпинеол (II), Флавицкий в 1879 г. получил терпинеол непосредственно из скипидара. Во Франции промышленное получение терпинеолов явилось следствием работ, проведенных Бушарда и Вуари (1866) и Лафонтон (1889).

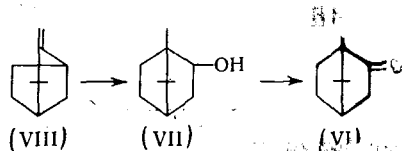
Структура α -пинена (III), основной составной части скипидара, была предложена Вагнером в 1894 г. и твердо установлена Байером 2 года спустя. Строение β -пинена (IV) было установлено Валлахом в 1907 г. в результате синтеза этого терпена из нопина (V). Первый точный анализ смеси α - и β -пиненов был осуществлен Дармуа в 1911 г. на основе измерения дисперсии оптического вращения.



Камфора (VI) была известна на Дальнем Востоке с незапамятных времен. Она была ввезена в Европу арабами. Релуз получил ее окисле-

* Доклад во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетических и натуральных душистых веществ, Москва, 1967.

нием борнеола (VII) в 1841 г. В конце прошлого века камфора стала важным сырьем для производства целлулоида и бездымных порохов. Структуру камфоры установил Бредт в 1893 г., но ее синтез, осуществленный из пиненов через промежуточное получение камфена (VIII), борнеола и изоборнеола, получил промышленное применение только к 1920 г.



До 1940 г. пинены использовались для производства терпинеолов, борнеола, *изо*-борнеола и их эфиров и камфоры. С этого времени положение резко изменилось. Этот прогресс был определен усилиями производителей скипидара для увеличения его потребления и благодаря стремлению промышленности синтетических душистых веществ освободиться от применения натуральных эфирных масел, трудности приобретения, непостоянство качества и высокая стоимость которых препятствовали дальнейшему развитию этой отрасли промышленности.

Я не буду останавливаться на работах, касающихся развития химии камфена, борнеола, изоборнеола и камфоры, а также терпенофенолов, так как большая часть терпенофенолов была впервые получена в СССР во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетических и натуральных душистых веществ, где в этой области и сейчас ведутся очень интересные работы.

В этом обзоре будут изложены успехи, достигнутые в осуществлении реакции размыкания бициклической системы пиненов и их производных в соединения моноциклического и алифатического рядов.

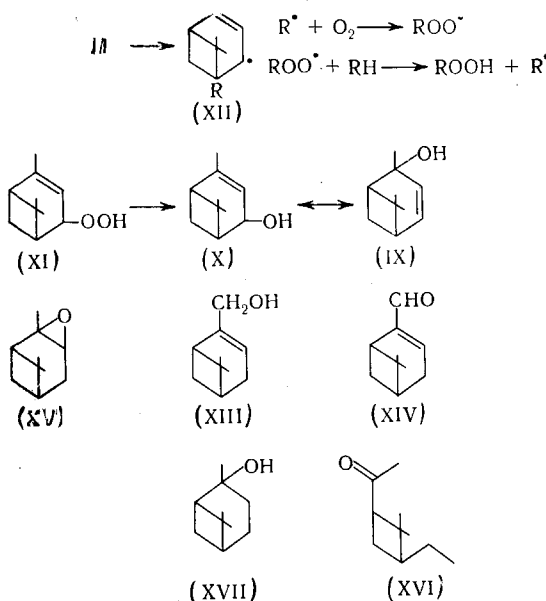
Дециклизацию, катализируемую кислотами, осуществляют уже давно, так как производство терпинеолов было реализовано промышленностью уже три четверти века назад. Применение этой реакции к бициклическим производным пиненов привело к новым методам получения ментонов, ментолов, карвеолов и карвона. Однако наибольшие успехи были достигнуты при дециклизации, осуществленной пиролизом пиненов, пинанов, вербенолов и пинанолов. Эти реакции открыли путь к получению алифатических терпенов и их производных, таких, как линалоол, гераниол, нерол, α - и β -цитронеллолы, α - и β -эльженолы, α - и β -цитралы, цитронеллалы, α - и β -эльженоны, гидрооксцитронеллалы и псевдоиононы. Синтезы этих веществ открывают также новые пути получения ментолов.

Многие из этих синтезов не могли бы быть выполнены без разработки новых методов производства вербенолов, пинанолов и других близких им соединений, основанных на получении окисей и гидроперекисей.

2. Получение окисей и гидроперекисей

Окислением α -пинена с применением или без применения фотосенсибилизаторов с последующим восстановлением образующихся гидроперекисей получают пинен-3-олы-2 (IX) и их аллильные изомеры—вербенолы (X), пинанолы-2 (XVII), а также вербанолы.

Согласно Дюпону¹, первичными продуктами окисления α -пинена (III) являются гидроперекиси вербенила (XI), которые являются катализаторами образования свободных радикалов (XII), инициирующих цепные реакции. Механизм этих реакций был также изучен Шенком с сотр.²



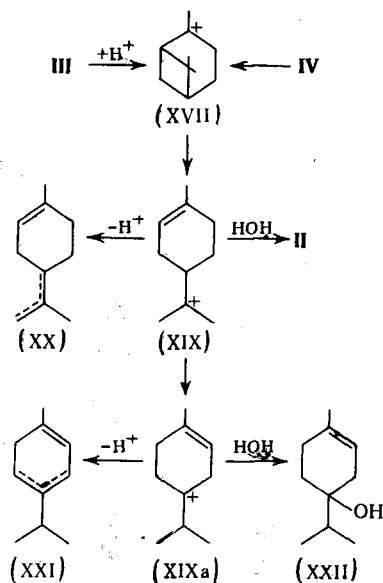
Получение гидроперекисей сопровождается образованием окисей пинена по реакции Прилежаева. В результате всех реакций при окислении α -пинена (III) после восстановления гидроперекисей получают смесь, содержащую пинен-3-ол-2 (IX) (преимущественно *цис*-изомер), вербенолы (X), вербенон, миртенол (XIII), миртеналь (XIV) и окиси α -пинена (XV)^{3, 4}. При этом (—) α -пинену соответствуют (+) пиненолы, (—) *транс*-вербенон, (+) *цис*-вербенон, (—) вербенон и (—) окись α -пинена. Пиненолы можно изомеризовать в вербенолы (X) действием горячей воды или разбавленных спиртов. Гидрогалогенирование вербенола приводит к галогенидам вербенила, ацелирование уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия дает преимущественно *транс*-вербенилацетат. Окисление хромовой кислотой приводит к вербенону^{5, 6}. Гидрирование вербенолов над хромитом меди приводит при 200° к образованию смеси изовербенола и *нео*-изовербенола⁷.

Образование гидроперекиси пинанов было изучено Фишером и сотр.⁸ При глубине окисления 40—45% с выходом 85—86%, считая на использованный пинан, получают продукт, содержащий 85—90% гидроперекиси. Разложение гидроперекиси в присутствии метилата натрия приводит наряду с 2,2-диметил-3-этил-1-ацетциклобутаном (XVI) к пинанолу-2 (XVII) с выходом 50%.

3. Дециклизация, катализируемая кислотами

Хотя размыкание 4-членного кольца пиненов кислотами известно давно^{9, 10}, его механизм был четко установлен только в 1947 г. Мозером^{11, 12}. В присутствии протона α -пинен (III) или β -пинен (IV) образуют карбониевый ион (XVIII). Разрыв 4-членного кольца сопровождается переносом заряда на углерод-8 *p*-ментановой системы и возникновением двойной связи в положении 1 (XIX). Этот карбониевый ион может изомеризоваться в (XXa). Удаление протона приводит либо к образованию дипентена и терпинолена (XX) или α - и β -терпиненов (XXI). Перемещение двойной связи к углероду 2 приводит к изотерпинолену и *p*-ментадиену-2,4.

В присутствии ионов OH^- образуется α -терпинеол (II) и терпинен-1-ол-4 (XXII)*:



Образование терпина (I) происходит с промежуточным возникновением двухзарядного иона (XXIII). Его реакция с водой и последующая дегидратация приводят к α -, β - и γ -терпинеолам (II, XXIV и XXV).

Образование терпенов, сопровождающее образование терпина (I), или терпинеолов, долго считалось нежелательным. Теперь его используют для получения ментолов через ментен-3.

Хороший выход моноциклических терпенов с небольшой примесью камфена получают при обработке пиненов ионообменной смолой или алюмосиликатом (цеолитом)¹¹⁹. Проводя реакцию при определенной температуре, можно получить до 75% лимонена или дипентена (XXVI). Лимонен (XXVI) обладает углом вращения, противоположным углу вращения α -пинена (III), и таким же как у β -пинена (IV). Оптическая чистота хорошо сохраняется.

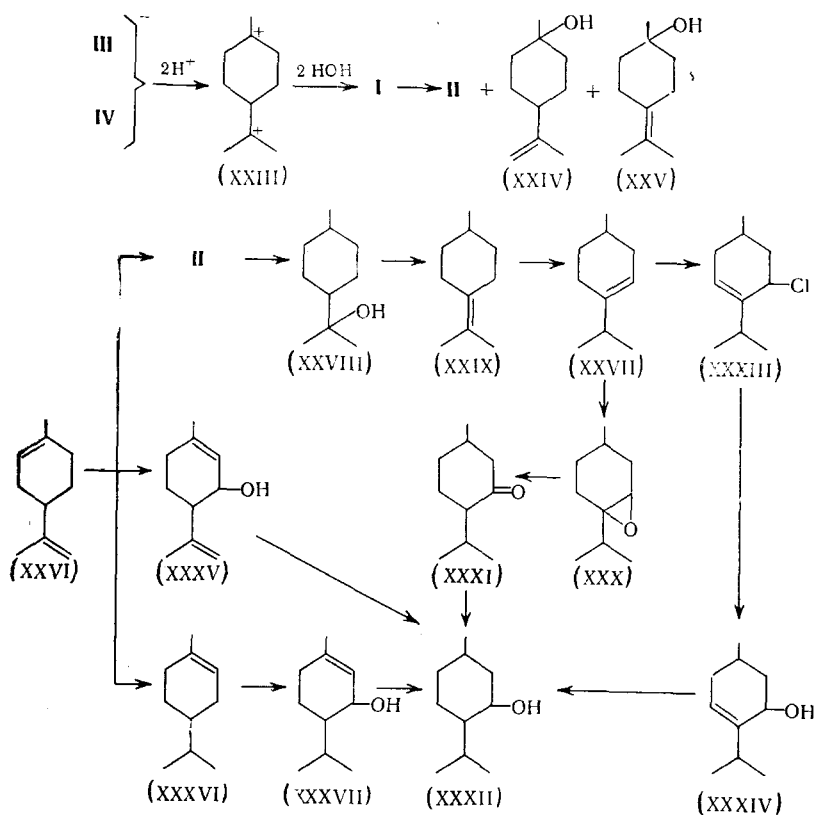
Смесь моноциклических терпенов с примесью *p*-цимола и камфена подвергают диспропорционированию и гидрированию. Байн и Гарри¹³ осуществили частичное диспропорционирование в присутствии формиата никеля, получив с хорошим выходом ментен-3. Камфен и α -пинен остались неизменными.

Частичное гидрирование над никелем при низкой температуре приводит к образованию смеси¹⁴ ментена-2 и ментена-4; последний легко изомеризуется в ментен-3 (XXVII) при нагревании или при действии кислот¹⁵. В результате получают смесь ментенов и *p*-цимола¹⁶⁻¹⁸.

Такой метод синтеза ментена-3 значительно экономичнее синтеза, основанного на дегидратации дигидро- α -терпинеола (XXVIII) с последующей изомеризацией в (XXIX)^{14, 19}.

Превращение лимонена (дипентена) и ментена-3 в ментолы было осуществлено различными путями. Ментен-3 (XXVII) превращают в окись (XXX), изомеризация которой приводит к ментонам (XXXI), последующее гидрирование дает смесь ментолов (XXXII)¹⁹.

* В схеме вместо (XVII) следует читать (XVIII).



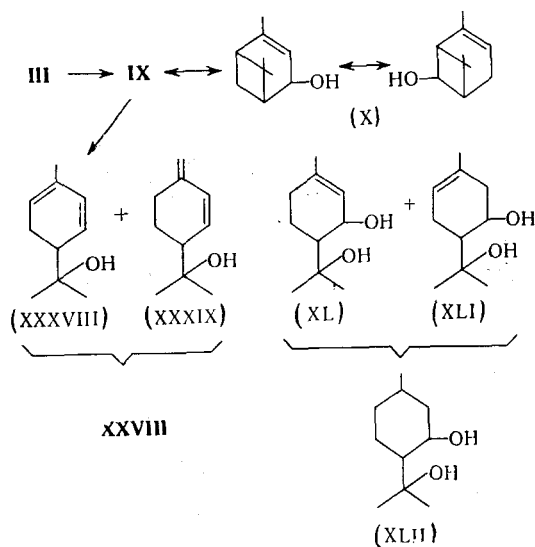
Байн и Вебб превратили ментен-3 (XXVII) в 5-хлорментен-3 (XXXIII), гидролизом которого был получен *транс*-ментен-3-ол-5 (XXXIV). Последний легко прогидрировать в изоментол, который можно изомеризовать в ментол при достаточной температуре и продолжительности реакции²⁰.

Окисление лимонена (дипентена) (XXVI) приводит после восстановления гидроперекиси к *p*-ментадиен-1,4(8)-олу-3 (XXXV). Окисление карвоментена (XXXVI), получаемого селективным гидрированием дипентена, после восстановления приводит к пиперитолам (XXXVII), которые затем гидрируют до ментолов (XXXII).

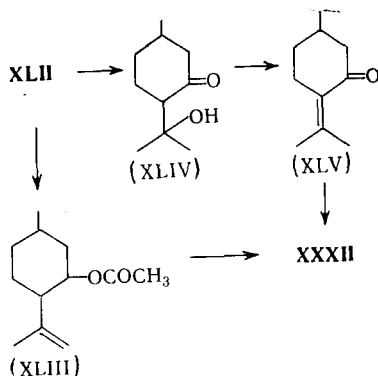
Восстановление гидроперекиси может быть осуществлено раствором сульфита натрия, действием трифенилфосфина или алюмогидридами щелочных металлов. Селективное гидрирование *p*-ментадиен-1,8-ола-4, получаемого из гидроперекисей, образующихся при фотосенсиблизируемом окислении лимонена (дипентена), приводит к терпинен-1-олу-4 (XXII)²¹.

Дециклизация пинен-3-олов-2 (IX) и вербенолов (X) протекает так же, как и дециклизация α -пинена (III), но, кроме того, образуется значительное количество *o*-ментадиен-4,6-ола-8. Получают преимущественно α - и β -8-оксифелландрены (XXXVIII и XXXIX), *p*-ментен-1-диолы-3,8 и -5,8 (XL и XLI) и 8-окси-*p*-цимол. Дециклизацию осуществляют действием кипящей воды в присутствии водных растворов хлористого цинка, гидросульфита натрия и фосфорной кислоты.

8-Оксифелландрены (XXXVIII и XXXIX) могут быть превращены в дигидро- α -терпинеол (XXVIII), а диолы — в *p*-ментандиол-3,8 (ментогликоли (XLII)).



Последние могут быть превращены в циклические ацетали, представляющие интерес для парфюмерии. Реакцией с уксусным ангидридом из этих диолов получают ацетаты изопулеголов (XLIII), от которых можно перейти к ментолам (XXXII). Можно также окислить эти диолы в 8-оксиментон (XLIV), который дегидрируют в пулегон (XLV) и гидрируют в ментолы (XXXII).



Пинен-3-олы-2 (IX) можно превратить в пинанолы-2 (XVII), а из них кипячением с водой получить α -терпинеол (II) ²².

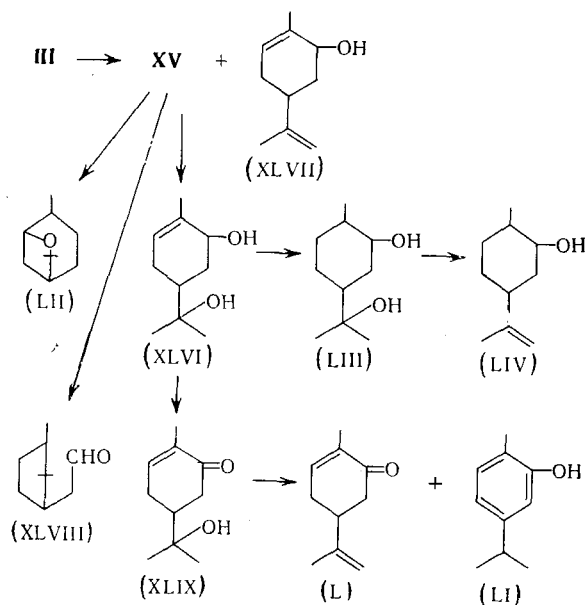
Пинен-3-олы-2 (IX) и вербенолы (X) превращают в вербенилхлориды и затем в вербениламины. Гидролизом последних по методу Поллара и Байна ²³ получают соответствующие спирты, гидрирование которых приводит к ментолу.

Превращение окиси α -пинена (XV) в соберол или пинолгидрат (XLVI) было известно давно. Клейн ²⁴, действуя на окись α -пинена (XV) водой или слабыми щелочными растворами в присутствии антиоксиданта, получил преимущественно *транс*-соберол (XLVI) с примесью *p*-цимола и других углеводородов, а также карвеолов (XLVII), камфоленового альдегида (XLVIII) и *p*-ментadiен-1,4(8)-ола-6.

Этот метод был усовершенствован Дурбатаки и Линдером ²⁵, которые получили соберол с количественным выходом, действуя на окись α -пинена (XV) водой, насыщенной углекислым газом, при 30–35°.

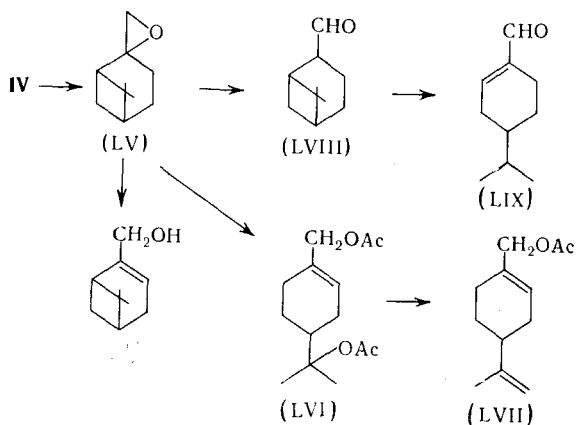
Собреролы (XLVI) можно окислить в 8-оксикарвон (XLIX), дегидратация которого приводит к смеси карвона (L) и карвакрола (LI).

При обычной дегидратации собрерола получается пинол (LII) и *p*-цимол, пиролизом же диэфиров пинола получают эфиры карвеола (XLVII), с хорошим выходом²⁶. Так, при пиролизе диацетатов при 162—205° получают 60% смеси ацетатов *цис*- и *транс*-карвеола, наряду с *p*-цимолем, *p*-ментадиеном-1,5(8), пинолом и другими продуктами²⁷.

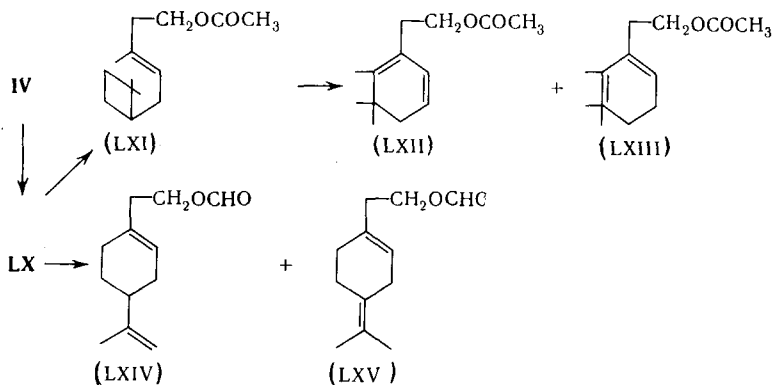


Диацетаты дигидрособреролов (LIII) дают ацетаты дигидрокарвеолов (LIV). При этом дигидрокарвеолы сохраняют конфигурацию дигидрособреролов, в то время как карвеолы рацемизируются.

Окись β -пинена (LV) при обработке смесью уксусной кислоты и ее ангидрида образует диацетат 7,8-диоксикарвоментена (LVI), пиролиз которого приводит к периллилацетату (LVII), *транс*-миртаналю (LVIII) и фелландралю (LIX)²⁸. Файдутти²⁹ и Арбузов³⁰, обрабатывая окись β -пинена (LV) хлористым цинком, получили миртаналь (LVIII), так же как Кергомар и Филибер³¹. Последние, применяя окись алюминия, получили смесь миртаналья, фелландраля и миртенола (XIII), не содержащую периллового спирта (LXXXV).



Нопол (LX) — спирт, полученный реакцией β -пинена с формальдегидом¹⁴. Пиролиз ацетата нопола (LXI) приводит к смеси ацетатов α - и β -пироненкарбинолов (LXII) и (LXIII)³², при обработке нопола муравьиной кислотой образуются формиаты гомопериллового спирта (LXIV) и его изомера (LXV), смесь которых применяется в парфюмерии.

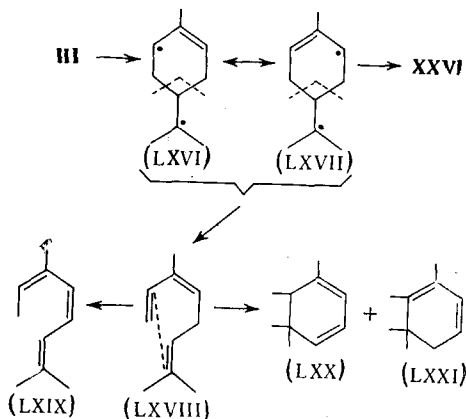


4. Радикальная дециклизация

Рассмотрим реакции, связанные с радикальной дециклизацией пиненов и некоторых их производных: пинанов, пиненолов, вербенолов, пинанолов, вербанолов, миртанолов и эпоксипинанов. Главная цель метода дециклизации — получение алифатических терпеноидов.

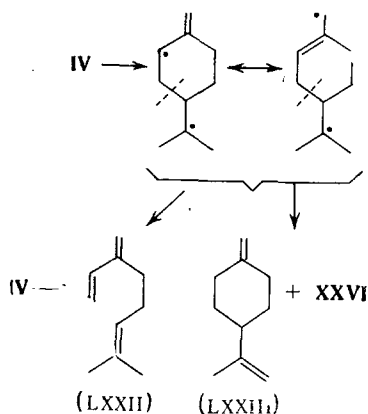
Изомеризация протекает по радикальному механизму^{28, 33}. Вначале образуются бирадикалы (LXVII) и (LXVI). Особенностью их является то, что один из неспаренных электронов участвует в структуре резонансного гибрида аллильного типа, что обуславливает энергетику, кинетику и строение получаемых продуктов. Образование дипентена (XXVI) из оптически активных α -пиненов и лимонена из β -пиненов объяснено Барвеллом³⁴, исходя из возможности переноса водорода, что было установлено на молекулярных моделях.

При дециклизации α -пинена наряду с дипентеном (XXVI)^{35, 36} образуются β -оцимены (LXVIII), которые, с одной стороны, изомеризуются в аллооцимены (LXIX) и, с другой, — циклизуются в α - и β -пиронены (LXX) (LXXI)³⁷⁻⁴⁶. Однако удалось ограничить эти реакции изомеризации и получить β -оцимены (LXVIII) с хорошим выходом.

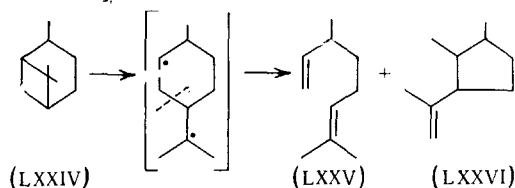


Пиролиз α -пинена (III) при 400—450° приводит к образованию преимущественно дипентена (XXVI), при более высокой температуре образуются аллооцимены (LXIX)⁴⁷. Для получения β -оцименов (LXVIII) пришлось сократить время нагревания, которое довели до нескольких миллисекунд. Блекмор осуществил это, используя спираль, нагретую до 500—700°, помещенную в продукт, нагретый до 50—70°. Реакцию ведут в проточной системе. α -Пинен, отделяемый перегонкой, возвращается в зону реакции. В этих условиях удается получить β -оцимен с выходом 43—47% в расчете на использованный α -пинен (III)^{48, 49}. Ректификацией технического продукта получают фракцию, содержащую 80% оцименов и 20% дипентена, которую используют как таковую в многочисленных синтезах.

При дедиклизации β -пинена (IV) образуется β -мирцен (LXXII), лимонен (XXVI), *p*-ментadiен-1,(7),8 (LXXIII) и *p*-цимол^{50—52}. Мирцен может быть выделен из пиролизата ректификацией, но обычно считают более экономичным использовать фракции, содержащие 65—85% мирцена. Примесями являются β -пинен, лимонен и при длительном хранении — камфорены.



Термическая изомеризация пинанов (LXXIV) приводит к 2,6-диметилоктадиену-2,7 (LXXV) с сохранением оптической активности. Реакцию ведут при 550—600°, используя преимущественно *цис*-пинан. Степень превращения достигает 86%, выход диметилоктадиена — 64%. В результате циклизации диметилоктадиена образуются ириден-8 (LXXVI)⁵³.



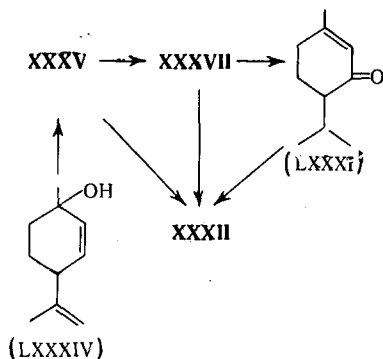
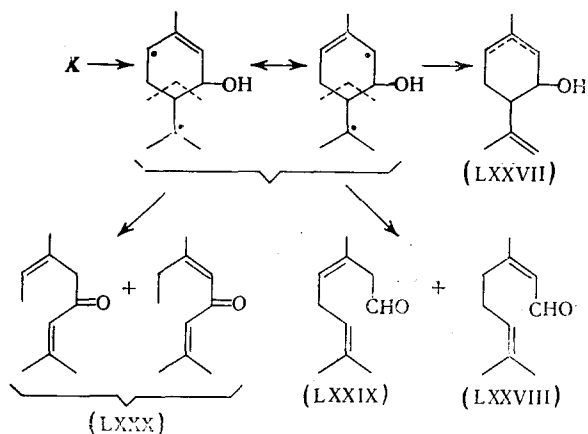
В течение некоторого времени мирцен (LXXII) использовали для получения β -оцименов (LXVIII). Изомеризацию осуществляли с хорошим выходом в присутствии катализаторов — родия, иридия и их хлоридов. Реакцию ведут в присутствии 0,5—2% соляной кислоты при 80—110° в атмосфере инертного газа⁵⁴. Этим же методом можно превратить 2,6-диметилоктадиен-2,7 в 2,6-диметилоктадиен-2,6 и мирценол в оцименол.

Пиролиз вербенолов (X) — аллильных изомеров пинен-3-ола-2 (IX) приводит к образованию изопиперитенолов и лимоненолов (LXXVII) и различных алифатических продуктов: цитралей (LXXVIII), изоцитралей (LXXIX), псевдотагетонов (LXXX), а также 2,2,4-триметилциклогексен-4-ил-формальдегида⁵⁵.

Стереохимия этих реакций имеет большое значение для синтеза (—)-ментола. (—) α -Пинен (III) дает (—) *транс*-вербенол с примесью (+) *цис*-вербенола. Дециклизация этих вербенолов приводит к ментадиенолам с тем же знаком. Смесь правовращающих ментадиенолов приводит к (—) ментолу через промежуточное образование (+) *нео*-ментола, тогда как из левовращающих ментадиенолов получают (+) ментол через (+) *изо*ментол. Если не принять особых предосторожностей, продукт будет содержать значительное количество рацемического ментола. Чтобы избежать этого, было изучено получение (—) ментола через пиперитолы⁵⁶. Действительно, смесь *цис*- и *транс*-пиперитолов может быть изомеризована в (+) *цис*-пиперитол действием муравьиной кислоты.

Из (—) *транс*-пиперитенола (XXXV), получаемого из (—) α -пинена, образуется (—) *транс*-пиперитол (XXXVII), который превращают в (+) *цис*-пиперитол, последний выделяют перегонкой, затем гидрируют в (+) *нео*-ментол, который изомеризуют в (—) ментол (XXXII). (+) *Транс*-изопиперитенол приводит к (+) *транс*-пиперитолу, который гидрируют в (+) *изо*ментол и изомеризуют в (—) ментол.

Вместо того чтобы разделять *цис*- и *транс*-пиперитолы, можно окислить их смесь в (—) пиперитон (LXXXI), гидрированием которого получается (+) *изо*ментон, а из него (—) ментол (XXXII).



При пиролизе эфиров вербенолов наряду с эфирами изопиперитенолов и лимоненолов образуется существенное количество эфиров псевдовербенолов (хризантенолов)²⁰. Простые эфиры могут быть легко превращены в формиаты или гидролизованы длительным кипячением с водой. Гидролиз изопиперитенолов приводит к образованию их аллильных изомеров: *цис*- и *транс*-параментадиев-2,8-олов-1. Последние разделяют ректификацией, и каждый из них может быть превращен в смесь *цис*- и *транс*-изопиперитенолов. Все эти превращения идут с сохранением оптической активности.

Пиролиз вербенолов (LXXXII) при 350—700° приводит к 2,6-диметилоткадиен-2,7-олу-4 (LXXXIII)^{7, 57}. При 450° образуется 26% этого спирта, наряду с 19% ациклического альдегида и 20% спирта, который можно окислить в тагетон и ириден-8-ол-4 (LXXXIV), образующийся, по-видимому, при циклизации спирта (LXXXIII).

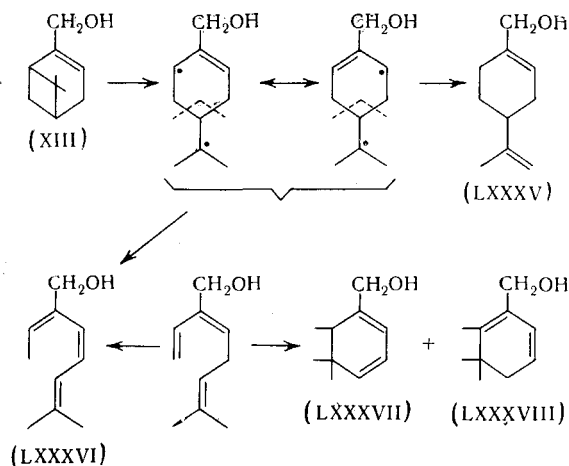
Интересно отметить, что при гидрогенолизе смеси изовербанола и неозовербанола над хромитом меди получают значительные количества *о*-ментолов⁷.

Пиролиз вербенолов приводит к *цис*-*о*-ментен-8-олу-3, наряду с другими карбонильными соединениями⁵⁸.

Получение цитралей и изоцитралей из изопиперитенолов и лимоненолов аналогично получению цитронеллала из изопулеголов, осуществленному 40 лет назад Гриньяром и Дёвром⁵⁹. Цитрали и изоцитрали легко разделяются перегонкой, или конденсируют смесь альдегидов с ацетоном в присутствии щелочи и получают псевдоиононы⁶⁰.

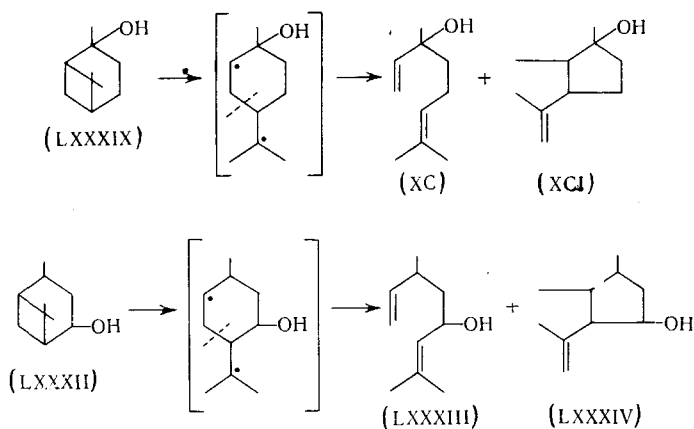
Пиролиз миртенола (XIII) дает ~36% периллового спирта (LXXXV), 15% 2-метилоктадиен-2,4,6-карбинола-6 (LXXXVI) и α - и β -пироненолы (LXXXVII) и (LXXXVIII)⁶¹.

Смеси *цис*- и *транс*-миртенолов легко получают из β -пинена гидробированием с последующим окислением⁶² или с применением алюминий-алкилов⁶³. Пиролизом миртенолов в паровой фазе Лемберг^{64, 65} получил смесь 2-метилоктадиен-2,7-карбинола-6 и 2-метилоктадиен-2,7-карбинола-4, которые легко разделяются ректификацией.



Пиролиз пинанолов (LXXXIX) представляет большой интерес, так как приводит к линалоолу (XC). Пинанолы можно получать гидроированием пинен-3-олов-2 (IX) или исходя из гидроперекиси пинанов. Пиролиз ведут при 600° в проточной установке в отсутствие кислот Льюиса, которые вызывают дегидратацию. В результате циклизации линалоола-образуются пинолы (XCI), а также 2,6-диметилоктадиен-2,7-ол-4,

2,3-диметил-3-этилциклобутилметилкетон и α -терпинеол (II). *Цис*-пинанол дает 95% линалоола *транс*-пинанол 75%. (+) *Цис*- и (—) *транс*-пинанолу соответствует (—) линалоол, (—) *цис*- и (+) *транс*-пинанолу — (+) линалоол^{66, 67}. Циклизация линалоола при 650° приводит к образованию 4 стереоизомерных плинолов⁶⁸.



Цис-дигидронопол, легко получаемый каталитическим гидрированием нопола (LX), после пиролиза при 500—600° образует смесь, содержащую 50% 2-метил-6-винилоктанола-8. Частичное гидрирование этого спирта по винильной группе дает гомоцитронеллол (2-метил-6-этилоктанол-8)⁶⁹.

5. Превращения алифатических углеводов

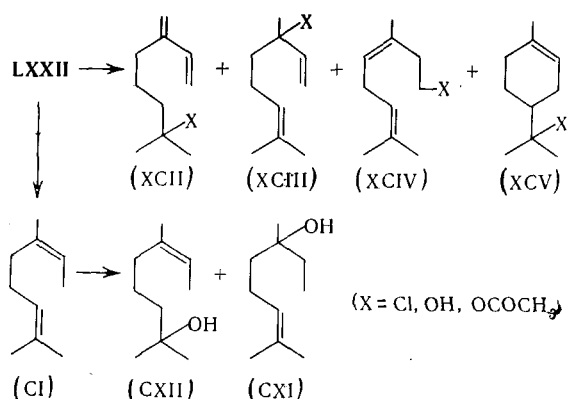
Производство практически неограниченных количеств β -мирцена (LXXII), β -оцимена (LXVIII), аллооцименов и продуктов их частичного гидрирования, а именно 2,6-диметилоктадиена-2,7 позволило осуществить большое число синтезов, представляющих технический интерес.

Основные реакции этих углеводов следующие: 1) присоединение органических кислот для получения эфиров (реакция Бертрам—Валбаума); 2) окисление двойных связей с последующей изомеризацией в альдегиды или кетоны или гидрированием до спиртов; 3) получение металлоорганических производных с последующим превращением в спирты; 4) присоединение галогенов, галоидоводородных кислот или гипогалоидных кислот с последующим пиролизом гидрогалогенидов, дегидратацией галоидгидринов в ненасыщенные галоидопроизводные или дегидрогалогенирование в эпоксиды; гидролиз галогенидов в спирты или превращение в сложные эфиры реакцией с солями органических кислот.

При неполном присоединении двойные связи конкурируют между собой. В тех случаях, когда есть возможность, происходят аллильные перегруппировки.

Синтезы из β -мирцена (LXXII) имеют наибольшее значение. Этим путем получают прежде всего линалоол (XC), гераниол, нерол и их эфиры.

β -Мирцен превращают в монохлориды (XCII—XCV). Без катализаторов образуются преимущественно хлориды мирценола, терпинеола и борнеола. Количество этих хлоридов, особенно мирценилхлоридов, можно уменьшить, проводя гидрохлорирование при низкой температуре в



присутствии антиоксиданта и катализатора — меди или соли одновалентной меди⁷⁰. Присоединение соляной или бромистоводородной кислоты контролируют спектрометрически по исчезновению сопряженной двойной связи. Повышение температуры и увеличение количества катализатора уменьшает содержание линалилхлорида и увеличивает содержание геранил- и нерилхлорида. В оптимальных условиях конечная концентрация мирценилхлорида меньше 10%, без катализатора его содержание достигает 50—60%⁷¹. Превращение галогенидов в эфиры в отсутствие катализатора не дает хороших результатов. В качестве катализаторов применяют основания, содержащие азот или фосфор^{72–74}, например, триметиламин, триэаноламин, соли фосфония или производные трехвалентного фосфора (фосфины), способные образовывать четвертичные производные в присутствии галогидных алкилов, или даже фосфор⁷⁴. Реакцию ведут в кислой среде, например в присутствии уксусной кислоты, что способствует образованию эфиров линалоола⁷⁵, или в присутствии оснований, что увеличивает выходы эфиров гераниола и нерола. Рекомендуют применение растворителей для облегчения перемешивания, применяются также разбавление диметилсульфоксидом⁷³. Выход ацетатов может достигать 75—95%.

Для уменьшения образования мирценилхлорида осуществили дигидрохлорирование мирцена^{76, 77}. Эта реакция была осуществлена при 10—50° в присутствии хлористой меди. Превращение в эфиры проводили в присутствии основания, например 1% триметиламина. Образованию геранилацетата и нерилацетата способствует повышение температуры и продолжительности реакции. Образуется ~50% α-изомеров.

Хорошие результаты были получены при гидролизе продуктов присоединения двух молекул соляной кислоты^{78, 79}. Реакцию осуществляют применяя водную суспензию карбоната кальция в присутствии эмульгатора. Таким образом получают 2-окси-2,3-дигидролиналоол, -гераниол, и -нерол. 2-Окси-2,3-дигидролиналоол может быть превращен в изомеры действием муравьиной кислоты с выходом 73—75%. Дегидратация гликолей приводит к смеси изомеров α- и β-линалоола, гераниола и нерола. Осуществление дегидратации без соответствующих предосторожностей приводит к получению оцименола и α-оцименов. Получение с хорошим выходом β-оцимена из α-пинена позволяет заменить этим терпеном β-мирцен.

Смесь хлоридов, полученную при моногидрохлорировании, содержащую хлориды гераниола и нерола, можно превратить в цитрали по способу Кронке методом Либермана⁸⁰. Действуя в среде ацетона получают псевдоиононы.

Получение гераниола и нерола из пиненов позволило осуществить синтез цитраля. Каталитическое дегидрирование трудно провести направленно. В присутствии медных катализаторов происходит диспропорционирование, приводящее к получению цитронеллала^{81, 82}. Окисление хромовой кислотой гераниола и нерола приводит к цитралю с выходом 80—85%. Оно дает лучший результат, чем окисление двуокисью марганца (68%) или путем функционального обмена^{83, 84}. Реакция Оппенауэра с алкоголями алюминия в среде ацетона приводит к псевдоинонам^{85—89}.

В то время как окисление 2-окси-2,3-дигидролиналоола дает лишь 44—47% 2-окси-2,3-дигидроцитраля, который выгоднее гидрировать до 2-окси-2,3-дигидроцитронеллала, чем дегидратировать в цитраль, 2-окси-2,3-дигидрогераниол и нерол могут быть превращены над хромитом меди непосредственно в гидрооксцитронеллаль с выходом 90—95%^{90, 91}.

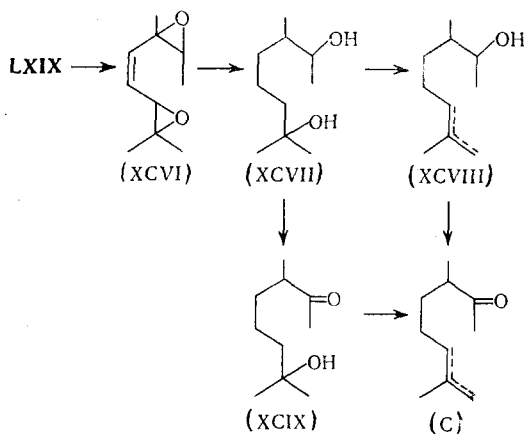
Оцименолы могут быть получены из β -мирцена через промежуточное образование сульфолена, получаемого при действии сернистого ангидрида при 50—100°. Сульфолен гидратируют 40—60%-ной серной кислотой, и гидрат разлагают нагреванием до 120—170°⁹². Разложение может быть также осуществлено в присутствии 1—2% амина, например триэтанолamina, или карбоната кальция.

Мирицен и оцименолы действием соляной кислоты при 20—110° превращают в смесь 2,6,6-триметил-2-винилтетрагидропирана и 2,2-диметил-5 (1-метилпропенил)-тетрагидрофурана, применяемых в парфюмерии.

Действием диизоамилборана (получаемого реакцией боргидридов с 2-метилбутеном-2), на β -мирцен получают 2-метилметил-6-октен-2-ол-8 с выходом 68%. Этот спирт легко гидрируется в цитронеллол⁹³.

Моноэпоксидирование β -мирцена и β -оцименов протекает по двойной связи в положение 2,3. Изомеризация под действием кислот⁹⁴ моноэпоксидов приводит к 2,6-диметилоктадиен-4,6-онам-3.

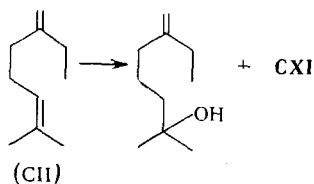
Аллооцимены могут быть использованы для очень интересных синтезов. Полимерная перекись, образующаяся при присоединении кислорода, при нагревании образует диэпоксид (XCVI), структура которого была предметом дискуссий^{95—100}. Этот диэпоксид легко гидрируется в эритро- и трео-2,6-диметилоктандиол-2,7 (XCVII), из которого частичной дегидратацией получают смесь эритро- и трео-изомеров α - и β -эльженолов (XCVIII), известных еще под названием вторичных цитронеллолов. Пиролиз диацетатов этих гликолей приводит к ацетатам α -эльженола. Окисление гликолей хромовой кислотой приводит к оксиэльженону (XCIX), который дегидратируется в смесь α - и β -эльженонов (C).



Теймер¹⁰¹ осуществил гидрохлорирование аллооцименов в проточной системе. Обработка хлоридов водой в присутствии эмульгатора приводит к смеси спиртов 2,6-диметилоктадиен-3,5-олов-2 и 2,6-диметилоктадиен-2,4-олов-6. При гидрировании этой смеси получают более устойчивые насыщенные спирты.

Синтезы из 2,6-диметилоктадиена-2,7 (LXXV), получаемого при пиролизе пинана (LXXIV) или частичном гидрировании мирцена (LXXII), представляют большой интерес.

Продукт пиролиза пинанов является оптически активным. В его состав входят также ириден-8 (LXXVI)^{102, 103}. Частичное гидрирование мирцена (LXXII) проходит недостаточно селективно¹⁰⁴, и получаемый продукт содержит 2,6-диметилоктадиен-2,6 (CI) и 2-метил-6-метилеоктен-2 (CII).



2,6-диметилоктадиен-2,7 (LXXV) может быть превращен в β -цитронеллол (CIII) через алюминийорганические соединения действием литийалюминийгидрида или лучше триизобутилалюминия. Металлоорганическое соединение окисляют влажным воздухом и гидролизуют образующийся алюминат цитронеллола^{99, 105–108}. Выход достигает 77%.

По другому варианту этого синтеза 2,6-диметилоктадиен-2,7 (LXXV) действием диборана превращают в трицитронеллилбор¹⁰⁹; последний окисляют до бората цитронеллола, из которого в результате гидролиза или окислительного гидролиза перекисью водорода и получают β -цитронеллол (CIII)^{91, 109}. Этот метод так же, как и метод через трицитронеллилалюминий был усовершенствован проведением окисления в присутствии цинк- или кадмийорганических соединений. Выход — 80%¹¹⁰.

Из (+) α -пинена (III) через промежуточное образование (+) диметилоктадиена получают (—) цитронеллол, а из (—) α - и β -пиненов через (—) диметилоктадиен (+) цитронеллол¹¹¹.

Полученные таким образом оптически активные цитронеллолы могут соперничать с (+) цитронеллолом, который получают гидрированием над Со-Ренея гераниола и нерола, синтезированных из α -мирцена и оцимена¹¹².

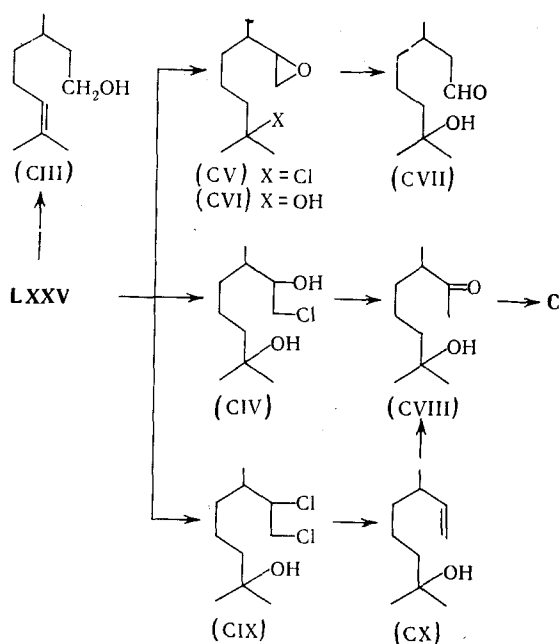
Существуют другие способы получения гидрооксцитронеллола и соответствующего альдегида, а также эльженона из 2,6-диметилоктадиена-2,7.

В патентах Вебба^{113, 114} приведена следующая схема:

Углеводород (LXXV) превращают в 2-хлор-2,6-диметилоктен-7, из него действием надуксусной кислоты или через хлоргидрин (CIV) получают эпосихлорид (CV), гидролизом которого водной суспензией Ca(OH)_2 получают с хорошим выходом 7,8-эпокси-2,6-диметилоктанол-2 (CVI).

Пиролиз этого продукта при 250° приводит к гидрооксцитронеллолу (CVII), последний также может быть получен через хлоргидрин. После обработки известью при 200–210° образуется смесь продуктов, из которой через бисульфитное соединение выделяют гидрооксцитронеллаль, содержащий 5–8% α -цитронеллала. Не альдегидную фракцию кипячением с натрием в изопропиловом спирте превращают в 2,6-диметил-

октен-7-ол-2, который можно использовать для получения эпоксида (CVI).



В процессе превращения хлоргидрина (CIV) в эпоксид (CVI) образуется некоторое количество 2-окси-2,3-дигидроэльженона (CVIII), из которого можно получить α - и β -эльженоны (C).

В качестве полупродукта при получении хлоргидрина (CIV) выделяют 7,8-дихлор-2,6-диметилоктанол-2 (CIX). После обработки едким кали при 200° в этиленгликоле получается аллен-2,6-диметилоктадиен-6,7-ол-2; каталитическим гидрированием или восстановлением натрием в *трет*-бутиловом спирте его превращают в 2,6-диметилоктен-7-ол-2 (CX), который используют вновь. Алленовое производное при действии сульфата ртути в серной кислоте образует гидроксиэльженон (CVIII).

Вебб описал также ¹¹⁵ гидрирование 7,8-эпокси-2,6-диметилоктанола-2 (CVI) в гидроксицитронеллол, который при пропускании над хромитом меди образует гидроксицитронеллаль (CVII) и α -цитронеллаль. Его можно также дегидрировать в смесь α - и β -цитронеллалей.

При действии бромистоводородной кислоты по Карашу 2,6-диметилоктадиен-2,7 и 2-хлор-2,6-диметилоктен-7 присоединяют бромистоводородную кислоту против правила Марковникова. Образуются 2,8-дибром-2,6-диметилоктан и 2-хлор-8-бром-2,6-диметилоктан, гидролизом которых получают гидроксицитронеллол, который может быть дегидратирован в смесь α - и β -цитронеллолов.

Пиролиз дигалогенидов приводит к смесям бромидов α - и β -цитронеллолов с преобладанием первого.

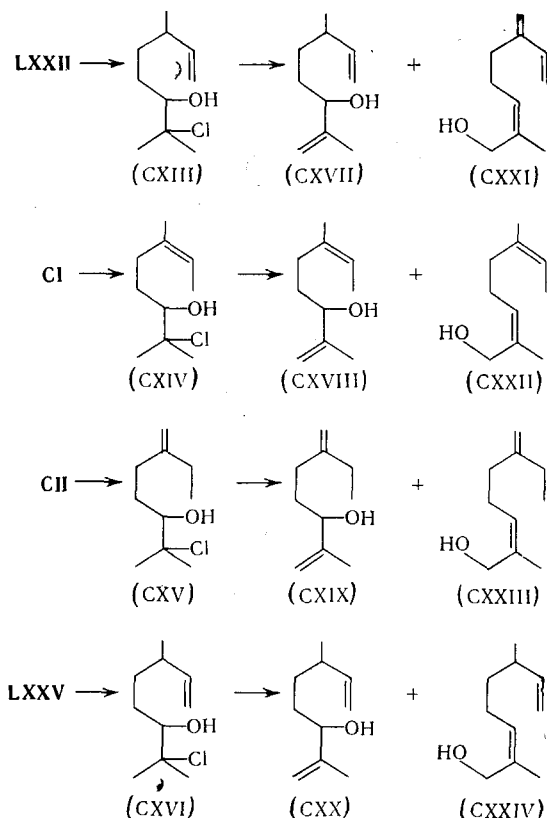
Получение оптически активных цитронеллалей из (—) 2,6-диметилоктадиена-2,7 позволяет синтезировать (—) ментол.

Остановимся немного на получении α -цитронеллола и α -цитронеллала, не содержащихся в эфирных маслах и обладающих более приятным запахом, чем их β -изомеры. Давно известно, что α -цитронеллаль получается дегидратацией гидроксицитронеллала. Он обнаружен среди побочных продуктов производства гидроксицитронеллала гидратацией

бисульфитного соединения β -цитронеллала. Известно также, что его циклизация в изопулегол происходит более медленно, чем изомеризация β -изомера ^{7, 60, 116}. При получении цитраля из гидрооксигераниола и нерола образуется α -цитраль, запах которого оказался, однако, не лучше запаха β -цитраля.

Частичное гидрирование β -мирцена (LXXII) приводит наряду с 2,6-диметилоктадиеном-2,7 (LXXV), как уже было сказано, к 2,6-диметилоктадиену-2,6 (CI) и к 2-метил-6-метиленоктену-2 (CII). Гидрирование β -оцимена (LXVIII) приводит в основном к 2,6-диметилоктадиену-2,6 (CI), гидрирование аллооцимена — к 2,6-диметилоктадиену-2,4.

Действием на 2,6-диметилоктадиен-2,6 (CI) соляной кислоты Китчен получил дигидролиналилхлорид ¹⁷, который он гидролизовал в дигидролиналоол (CXI). При этом не было отмечено образование дигидромирценола (CXII). Напротив, Веббу удалось присоединить галоген ко второму углеродному атому различных дигидротерпенов, упомянутых раньше. Присоединением хлорноватистой кислоты к мирцену (LXXII) ⁷⁶ были получены хлоргидрины (CXIII, CXIV, CXV, CXVI). При гидролизе последних с последующей дегидратацией третичного спирта были получены вторичные спирты (CXVII), (CXVIII), (CXIX), (CXX) и их аллильные изомеры (CXXI) (CXXII) (CXXIII) (CXXIV).



Присоединение органических кислот по реакции Бертрама — Вальбаума ¹¹⁸ идет по двойной связи 2,3. Реакцию ведут при 15 и 45°, в присутствии 1—4 частей органической кислоты, содержащей 0,25—1% серной кислоты. Заменяв последнюю кислотой ионообменной смолой, можно осуществлять реакцию непрерывно.

Присоединение формальдегида к β -мирцену приводит, согласно Соммервиллю, к смеси (4-метилпентен-3)-ил-3-5,6-дигидропирану и (4-метилпентен-3)-ил-4-5,6-дигидропирану, которые могут быть превращены в спирты и их эфиры. При проведении конденсации в органической кислоте образуется также эфир 2-метил-6-метиленоктадиен-1,7-карбинола-3.

Вебб изучил присоединение формальдегида к дигидротерпенам, получаемым частичным гидрированием β -мирцена и β -оцимена⁴⁹. При этом необходимо нагревание, по крайней мере, до 240°, лучше 250—285°. В присутствии органической кислоты применяют более низкие температуры, например 130—160°, в уксусной кислоте. Таким образом получают первичные спирты или их эфиры. Спирты могут быть превращены в альдегиды. Присоединение карбинола происходит, по данным Вебба, к третьему углеродному атому.

* * *

Таким образом развитие химии пиненов, связанное с применением реакции дециклизации, создало сырьевую базу для производства многочисленных и важных синтетических душистых веществ.

Были получены:

1. Алифатические терпеновые спирты и их эфиры: линалоол, гераниол, нерол, α - и β -цитронеллолы, α - и β -эльженолы.

2. Альдегиды и кетоны и их производные: цитраль, псевдоиононы, α - и β -цитронеллаль, гидрооксцитронеллаль, α - и β -эльженоны.

3. Моноциклические терпеновые спирты: карвеолы, дигидрокарвеолы, изопиперитенолы, пиперитенолы, изопулеголы, ментолы и соответствующие им кетоны или альдегиды.

Осуществление промышленного производства линалоола, цитралей и псевдоиононов, в крупном масштабе на базе пиненов, наряду с синтезом этих веществ из ацетиленов, позволило избавиться от неудобств, связанных с нестабильностью, трудностями приобретения и изменчивой стоимостью эфирных масел, которые долгое время были единственным источником получения этих продуктов. Синтетические душистые вещества получают по более низким ценам и большей степени чистоты, чем прежде из эфирных масел. Это способствует развитию парфюмерной промышленности, особенно для производства массовой парфюмерии. Синтетические продукты используются для воссоздания многочисленных эфирных масел. Таких успехов удалось достигнуть благодаря проведению планомерных и настойчивых исследований. Следует, однако, отметить, что результатами этих работ пока в состоянии воспользоваться лишь несколько мощных промышленных групп, производящих указанные продукты в количествах от нескольких сотен тонн до 1—2 тысяч тонн в год.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Dupont, Bull. soc. chim., **1958**, 838.
2. G. O. Schenk, H. Eggert, W. Denk, Lieb. Ann., **584**, 177 (1953).
3. J. P. Bain, A. B. Booth, Ам. пат. 2863882 (1960); С. А., 8194с (1959).
4. J. P. Bain, W. Y. Gary, Ам. пат. 2911442 (1959); С. А., 55, 607i (1961).
5. J. P. Bain, W. Y. Gary, Ам. пат. 2767215 (1956); С. А., 51, 8138d (1957).
6. J. P. Bain, W. Y. Gary, Ам. пат. 2834814 (1958); РЖХим., **1960**, 10268.
7. A. B. Booth, Ам. пат. 2972635 (1951); С. А., 55, 15538с (1961).
8. G. S. Fischer, J. S. Stinson, R. N. Moor, L. A. Goldblatt, Ind. Eng. Chem., **47**, 1368 (1955).
9. H. E. Armstrong, W. A. Tilden, Ber., **12**, 1752 (1879).
10. O. Wallach, Lieb. Ann., **239**, 34 (1885).
11. W. A. Moser, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2139 (1947).

12. O. H. Wheeler, Chem. a. Ind., **1954**, 1020.
13. J. P. Bain, W. Y. Gary, Ам. пат. 2933542 (1960); РЖХим., **1961**, 9Н498.
14. J. P. Bain, Ам. пат. 2340294 (1944); J. Am. Chem. Soc., **68**, 638 (1946).
15. J. P. Bain, W. Y. Gary, Ам. пат. 2785208 (1957).
16. R. C. Palmer, C. H. Bibb, Ам. пат. 2211432 (1956).
17. J. P. Bain, R. E. Fuguitt, W. Y. Gary, Ам. пат. 2741645 (1956); РЖХим., **1958**, 15449.
18. H. E. McLaughlin, J. H. Stump, M. C. Cleere, Ам. пат. 2866826 (1958); С. А., **53**, 14140d (1959).
19. Y.-R. Naves, Helv. chim. acta, **42**, 1237 (1959).
20. J. P. Bain, B. A. Booth, H. G. Hunt, E. A. Klein, Ам. пат. 2871268 (1959); С. А., **53**, 13199a (1959).
21. Dragoco, Франц. пат. 1456297 (1966).
22. J. P. Bain, A. B. Booth, Ам. пат. 2972632 (1961); С. А., **55**, 12447e (1961).
23. J. P. Bain, C. B. Pollard, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2704 (1939).
24. E. A. Klein, Ам. пат. 2815378 (1957); РЖХим., **1959**, 6172.
25. A. J. Durbataki, S. M. Linder, Ам. пат. 2949489 (1960); С. А., **55**, 608a (1961).
26. J. P. Bain, A. B. Booth, E. A. Klein, Ам. пат. 2803647 (1957).
27. H. Schmidt, V. E. B. Schimmel, Ber., **1955**, 119.
28. M. Delépine, Bull. soc. chim., **35** (4), 1473 (1924).
29. M. Faidutti, С. г., **189**, 855 (1929).
30. Б. А. Арбузов, ЖОХ, **9**, 255 (1939).
31. A. Kergomard, J. Philibert-Bigou, Bull. soc. chim., **1959**, 1381.
32. J. P. Bain, R. L. Webb, Ам. пат. 2862981 (1958); РЖХим., **1961**, 79682.
33. E. Gildemeister, F. Hoffmann, Die Aetherische Oele, **4**, Berlin, **39**, 223 (1956).
34. R. L. Burwell, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4461 (1951).
35. J. B. Conant, C. H. Carlson, Там же, **51**, 2464 (1929).
36. R. W. Martin, Ам. пат. 2384482 (1945).
37. K. Alder, A. Breike, H. Erlenbach, Y. Wickler, Lieb. Ann., **609**, 1 (1957).
38. Б. А. Арбузов, Ber., **67**, 563, 1946 (1934).
39. L. Désalbres, Bull. soc. chim., **17** [5], 1245 (1950).
40. G. Dupont, R. Dulou, С. г., **201**, 219 (1935); Bull. soc. chim., **18** [5], 29 (1951).
41. R. E. Fuguitt, J. E. Hawkins, J. Am. Chem. Soc., **67**, 242 (1943).
42. J. E. Hawkins, R. E. Fuguitt, Там же, **67**, 242 (1945); **69**, 319 (1947).
43. J. E. Hawkins, W. A. Burris, J. Org. Chem., **24**, 1507 (1959).
44. В. М. Никитин, ЖОХ, **16**, 1475 (1946).
45. T. R. Savich, L. A. Goldblatt, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2027 (1945).
46. V. P. Wystrach, L. H. Barnum, M. Garber, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5786 (1957).
47. J. E. Hawkins, H. G. Hunt, Там же, **73**, 5379 (1951).
48. R. L. Blaekmore, Ам. пат. 3281485 (1966).
49. R. L. Webb, Ам. пат. 2919290 (1959); С. А., **54**, 9763g (1960).
50. Б. А. Арбузов, ЖОХ, **6**, 297 (1936).
51. L. A. Goldblatt, S. Palkin, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2317 (1941); Ам. пат. 2439131 (1947).
52. H. G. Hunt, J. E. Hawkins, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5618, 1950.
53. J. P. Bain, Ам. пат. 3177206 (1966).
54. S. Lemberg, Франц. пат. 1456900 (1966).
55. J. P. Bain, H. G. Hunt, E. A. Klein, A. B. Booth, Ам. пат. 2972632 (1961); С. А., **55**, 12445e (1961).
56. J. P. Bain, Ам. пат. 2935526 (1960); С. А., **54**, 17456c (1960).
57. E. A. Klein, Ам. пат. 2972633; С. А., **55**, 12447c (1961).
58. E. A. Klein, Ам. пат. 2945667 (1960).
59. V. Grignard, J. Doeuvre, С. г., **190**, 1184 (1930).
60. A. B. Booth, E. A. Klein, Ам. пат. 2815383 (1957); С. А., **52**, 7355h (1958).
61. E. A. Klein, Ам. пат. 2821547 (1958); РЖХим., **1961**, 79682.
62. J. C. Braun, G. S. Fisher, Tetrahedron, **16**, 9 (1960).
63. K. Ziegler, F. Krupp, K. Zoser, Lieb. Ann., **629**, 241 (1960).
64. S. Lemberg, Швейц. пат. 407982 (1966).
65. S. Lemberg, Франц. пат. 1456901 (1966).
66. G. Ohloff, E. Klein, Tetrahedron, **18**, 37 (1962).
67. G. Ohloff, G. Schade, Ам. пат. 3240821 (1966); С. А., **60**, 571d (1966); Франц. пат. 1328113.
68. H. S. Strickler, G. Ohloff, E. Kovats, Helv. chim. acta, **50**, 759 (1967).
69. A. G. Schering, Франц. пат. 1459656 (1966).
70. R. Weiss, Ам. пат. 2882325 (1959); С. А., **54**, 1419b (1960).
71. R. Knapp, D. L. Schoene, Ам. пат. 2609338 (1952); С. А., **47**, 5081a (1953).

72. A. Boake Roberts and Co, Ltd., Франц. пат. 1290402; 1290497 (1962); С. А., 58, 10246с (1963).
73. R. L. Webb, Ам. пат. 3280177 (1966).
74. R. L. Webb, Ам. пат. 3293286 (1966).
75. см. ⁷².
76. J. P. Bain, Ам. пат. 3062875 (1962); С. А., 58, 9149h (1963).
77. J. P. Bain, Ам. пат. 3062874 (1962); С. А., 58, 9150f (1963).
78. J. P. Bain, Ам. пат. 3060237 (1962); С. А., 58, 9150с (1963).
79. A. Boake Roberts and Co Ltd., Англ. пат. 923901 (1963); С. А., 59, 11573h (1963).
80. F. Hoffmann — La Roche et Cie, Англ. пат. 803785 (1958).
81. R. Alquier, Ind. Parfum., 2, 405 (1947).
82. W. Treibs, H. Smidt, Ber., 60, 2340 (1927).
83. W. J. Houlihan, J. Levy, J. Harper, J. Am. Chem. Soc., 81, 4692 (1959).
84. A. Lauchenaue, H. Schinz, Helv. chim. acta, 32, 1265 (1949).
85. J. W. Batty, H. Burawoy, S. H. Harper, I. M. Heilbron, W. E. Jones, J. Chem. Soc., 1938, 175.
86. R. Marbet, G. Sancy, Chimia, 14, 362 (1960).
87. M. Yamashita, H. Hongo, J. Chem. Soc. Japan, 63, 1335 (1942).
88. Ch. Tavel, Diss. Ecole Polytech. Fed. Zürich, 1948, 54.
89. S. Krzyzanowski, Z. Rybatow, Prace Głównego Inst. Przemysłu Spożywczego, 4 (3) 50 (1954).
90. J. P. Bain, Ам. пат. 3067237 (1962); С. А., 58, 4479b (1963).
91. A. Boake Roberts and Co Ltd., Франц. пат. 1284909 (1962).
92. J. H. Blumenthal, Ам. пат. 3075003 (1963).
93. H. C. Brown, K. P. Singh, B. J. Carnor, J. Organomet. Chem., 1, 2.
94. E. A. Klein, H. Farnow, W. Rojahn, Lieb. Ann., 675, 78 (1964).
95. Г. Л. Дранишников, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 470.
96. J. H. Stumpf, O. G. Wilson, Ам. пат. 3038906 (1962); С. А., 57, 12516f (1963).
97. Г. Л. Дранишников, Синтетические продукты из канифоли и скипидара, Минск, 1963, 253.
98. Y.-R. Naves, P. Ardizio, Helv. chim. acta, 49, 617 (1966).
99. R. Rienäcker, G. Ohloff, Пат. ФРГ 1118775 (1961); С. А., 57, 2266e (1962).
100. В. А. Арбузов, А. Р. Вильчинская, Ю. Ю. Самитов, А. К. Юлдашева, ДАН, 164, 1041 (1965).
101. E. T. Theimer, Ам. пат. 2867668 (1959); С. А., 53, 14140b (1959).
102. A. L. Rummelsberg, J. Am. Chem. Soc., 66, 1718 (1944).
103. H. Pines, N. E. Hoffman, Там же, 76, 4417 (1954).
104. Y.-R. Naves, Helv. chim. acta, 47, 1833 (1964).
105. J. Ziegler, F. Krupp, Lieb. Ann., 629, 241 (1960).
106. R. A. Raphael, Ам. пат. 2961452 (1960); С. А., 55, 8458a (1961).
107. R. Rienäcker, G. Ohloff, Ztschr. anorg. Chem., 23, 270 (1960).
108. E. L. Woroch, J. M. Cole, Ам. пат. 2990422 (1961); С. А., 55, 26020i (1961).
109. H. J. Schlesinger, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 75, 187 (1953).
110. A. H. Turner, J. M. Vickers, Англ. пат. 1031302 (1966); С. А., 65, 5496g (1966).
111. Y.-R. Naves, Molecular Structure and Organoleptic Quality Symposium held by the Overseas Section of the Society of Chemical Industry, Geneva, 1957, 43.
112. E. Goldstein, Ам. пат. 3275696 (1966); С. А., 65, 20174g (1966).
113. R. L. Webb, Ам. пат. 2902495 (1959); С. А., 54, 2404g (1960).
114. R. L. Webb, Ам. пат. 2902510 (1959); С. А., 54, 1292d (1960).
115. R. L. Webb, Ам. пат. 3028431; С. А., 61, 14727a (1964).
116. W. Stiehl, J. prakt. Chem., 58 (2), 51 (1898).
117. G. C. Kitchens, Ам. пат. 2851480 (1958); С. А., 53, 3057g (1959).
118. R. L. Webb, Ам. пат. 2919290 (1959); С. А., 54, 9763g (1960); 2995600 (1961); С. А., 56, 3355a (1962).
119. J. M. Derfor, C. Bordenca, Ам. пат. 3270075 (1966); С. А., 65, 17012a (1966).

Фирма «Живодан»,
Швейцария, Женева