

УДК 547.597;541.63

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ  
В РЯДУ КАРАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ*Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева*

Рассмотрены сведения о молекулярных перегруппировках карановых производных в реакциях присоединения, отщепления и замещения. Проанализированы структурные и пространственные предпосылки, определяющие характер перегруппировок. Данные об изменениях карановой структуры в различных реакциях систематизированы по типу перегруппировок с участием 3-членных и 6-членных циклов.

Библиография — 100 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |      |
|---|------|
| I. Введение   | 1339 |
| II. Пространственная структура и стереоизомерия карановых производных | 1340 |
| III. Молекулярные перегруппировки карановой структуры                 | 1343 |

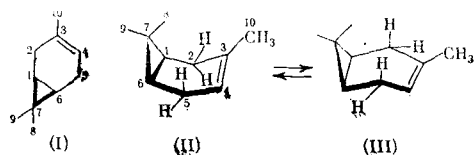
## I. ВВЕДЕНИЕ

В области химии бициклических терпеновых производных каранового ряда к настоящему времени накоплен большой фактический материал. С начала 60-х годов карановые производные интенсивно изучаются в стереохимическом аспекте, чему в значительной степени способствует применение различных физических методов изучения пространственной структуры и принципов конформационного анализа. В ходе этих исследований синтезированы многие стереоизомерные карановые производные, выяснены их конфигурации и конформации, получена обширная информация о реакционной способности карановых производных. Данные о превращениях карановых соединений в различных реакциях частично обобщены в обзорах<sup>1,2</sup>. Результаты стереохимических исследований в карановом ряду до сих пор в литературе не систематизировались.

В настоящем обзоре рассмотрены работы последних 10 лет, содержащие сведения о молекулярных перегруппировках карановых производных в реакциях присоединения, отщепления и замещения, проанализированы структурные и пространственные предпосылки, определяющие характер перегруппировок.

## II. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА И СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ КАРАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

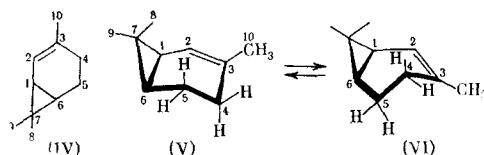
На основании результатов изучения реакции фотосенсибилизированного переноса кислорода и рассмотрения моделей Дрейдинга предположили<sup>4,5</sup>, что молекулы 3-карена\* (I) могут существовать в виде равновесной смеси 1:1 двух «ваннообразных» форм (II) и (III):



Из данных электронографического исследования<sup>6</sup> следует, что реализуется конформация *син*-ванны (II). При рассмотрении спектров ПМР была показана возможность существования молекулы 3-карена в виде смеси двух конформеров, также с преобладанием *син*-ванны (II)<sup>7,8</sup>.

По данным исследования конформационного строения методом молярных констант Керра и расчетов разности энергий конформеров с учетом стерических и электростатических взаимодействий, Верещагин и Вульфсон<sup>9</sup> пришли к заключению о преимущественном (не менее 90%) содержании конформера (II) в равновесной смеси (II) и (III). Стабильность формы (II), несмотря на ее пространственную «заполненность» с внутренней или  $\beta$ -стороны, объяснена<sup>7</sup> отсутствием жесткого взаимодействия несвязанных  $8\text{-CH}_3$ -группы и  $\beta$ -H-атомов у C(2) и C(5), присущего форме *анти*-ванны (III).

Аналогичным путем определялась конформация изомерного 2-карена (IV). Из двух возможных для него конформаций (V) и (VI) предпочтительной найдена форма частичной ванны (V)<sup>7,10</sup>.

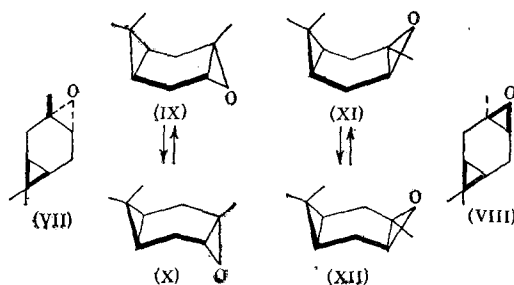


В конформере (VI), как видно из моделей Дрейдинга, межатомное расстояние между  $8\text{-CH}_3$  и  $4\beta\text{-H}$ , равное 0,2 Å, обуславливает пространственные затруднения в молекуле, что делает эту конформацию неблагоприятной.

По данным анализа пространственных взаимодействий атомов на основе корреляции между константами спин-спинового взаимодействия и двугранными углами, для молекул 2-карена и его 4-замещенных<sup>11</sup> также принята конформация (V). В работе<sup>12</sup> предпочтительность конформации (V) выяснена путем анализа относительных химических сдвигов протонов *гем*-диметильных группировок, методом дипольных моментов и молярных констант Керра.

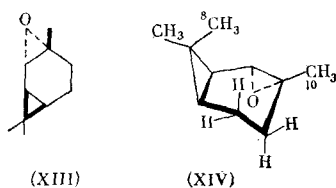
С использованием той же совокупности методов изучения пространственной структуры определены конфигурации и конформации стереоизомерных 3,4-эпоксикаранов (VII) и (VIII) и 2,3-эпоксикарана (XIII)<sup>8,9,12-16</sup>.

\* В статье используется нумерация карановой системы в соответствии с номенклатурой IUPAC<sup>3</sup>.

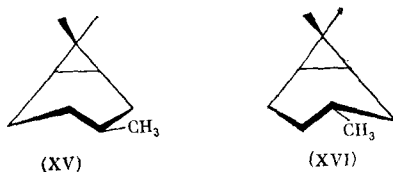


Как и в случае соответствующего олефина (I), для молекул стереоизомерных 3,4-эпоксикаранов возможны конформации с шестичленным циклом в форме *син*- и *анти*-ванны. В равновесной смеси конформеров  $\alpha$ - или *транс*-изомера (VII) (по взаимной пространственной ориентации трехчленных циклов относительно плоскости циклогексанового кольца) преобладает форма (IX)<sup>8, 15</sup>. Что касается выбора предпочтительной конформации  $\beta$ - или *цис*-изомера (VIII), то в данном случае полного согласия в выводах нет<sup>8, 15-17</sup>.

$\alpha$ -2,3-Эпоксикаран (XIII) имеет конформацию частичной ванны (XIV)<sup>12</sup>.

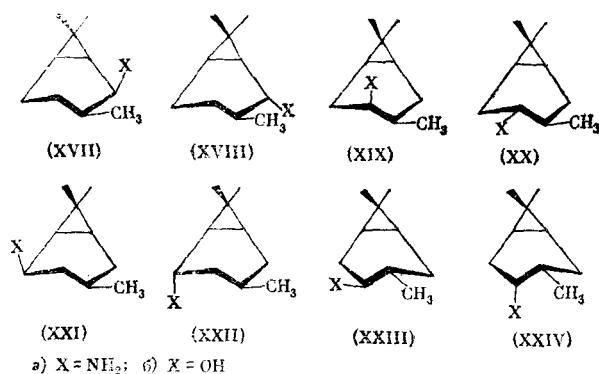


Из рассмотрения моделей Дрейдинга и спектров ПМР стереоизомерных предельных углеводов *цис*- и *транс*-каранов\* очевидно, что их наиболее вероятными пространственными структурами должны быть конформации полукресла (XV) и (XVI) с экваториальной (э) 10-CH<sub>3</sub>-группой<sup>18</sup>.

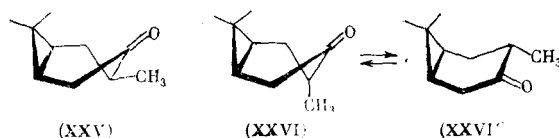


С помощью спектров ПМР показано, что стереоизомерные по положению NH<sub>2</sub>-группы у атомов С шестичленного цикла амины *цис*-каранового ряда имеют, за редким исключением, конформацию полукресла<sup>19</sup> (XVIIIa—XXIIa).

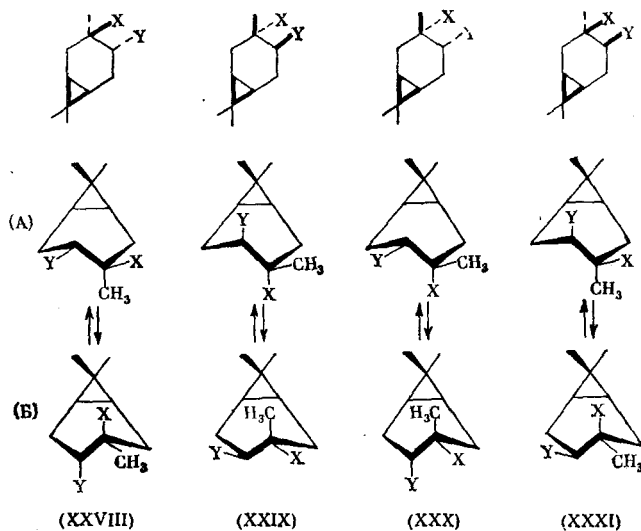
\* Конформационные соотношения карановых производных определяются, с одной стороны, взаимным расположением 10-CH<sub>3</sub>-группы и трехчленного цикла относительно плоскости циклогексанового кольца и, с другой стороны, пространственной ориентацией функциональных групп по отношению к трехчленному циклу. По типу углеродного скелета карановые соединения подразделяются на два ряда с *цис*- и *транс*-карановой структурой.



При изучении стереоструктур с использованием как физических, так и химических методов, изомерным вторичным спиртам *цис*-каранового ряда приписана конформация полукресла с  $\varepsilon$ -10- $\text{CH}_3$ -группой (XVIIб—XXIIб)<sup>20</sup>. Предпочтительные конформации полукресла найдены и для стереоизомерных *транс*-каранолов-4 (XXIIIб, XXIVб)<sup>14</sup>. Для двух стереоизомерных каранолов-4 (по результатам изучения методами ПМР и дисперсии оптического вращения<sup>14</sup>, дипольных моментов и эффекта Керра<sup>21</sup> и рассмотрения моделей) предложены различные конформации: полукресло с  $\varepsilon$ -10- $\text{CH}_3$ -группой (XXV) для *цис*-изомера, и промежуточная между полукреслом с аксиальной (а) 10- $\text{CH}_3$ -группой (XXVI) и ванной с  $\varepsilon$ -10- $\text{CH}_3$ -группой — для *транс*-изомера:



На основании расчета (по механической модели Китайгородского) равновесных оптимальных конформаций четырех изомеров:

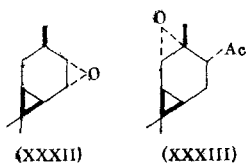


3,4-карандиола<sup>22</sup>, двух *транс*-3,4-дихлоркаранов<sup>23</sup>, *транс*-бромгидрина 3-карена<sup>24</sup> для шестичленного цикла карановой системы этих соединений в качестве предпочтительной также принята конформация полукресла, и показано, что 3,4-дизамещенные караны (XXVIII—XXXI) могут существовать в виде равновесных смесей конформеров (А) и (Б).

Аналогичные результаты были получены при изучении 3,4-дигалогенкаранов методом дипольных моментов и эффекта Керра<sup>25, 26</sup>, и 3,4-карандиолов, их моноэфиров и кетолов — с помощью ИК-спектроскопии (обнаружения внутримолекулярной водородной связи)<sup>27, 28</sup>.

Выводы о пространственных структурах соединений каранового ряда согласуются со стерическими закономерностями протекания соответствующих реакций. В этом отношении карановые производные оказались удобными объектами для выяснения стереохимических аспектов тех или иных реакций, изучения механизмов реакций, поскольку они дают возможность провести сравнительную оценку влияния электронного, конфигурационного и конформационного факторов.

Одной из характерных особенностей стереохимии соединений каранового ряда является стереоспецифичность реакции электрофильного присоединения к изомерным каранам с внутрициклической двойной связью. Во всех изученных к настоящему времени реакциях двойная связь каренов атакуется электрофильной частицей в *транс*-положение (или с « $\alpha$ -стороны») к эндоконденсированному циклопропановому кольцу. Так, единственными продуктами эпексидации надкислотами являются *транс*-изомеры (по взаимной ориентации трехчленных циклов) эпоксикаранов<sup>11, 12, 14, 29–33</sup> (VII), (XIII), (XXXII) и 4 $\alpha$ -ацетил-2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ -эпоксикарана<sup>34</sup> (XXXIII).



Реакции фотосенсибилизированного переноса кислорода на карены<sup>4, 32</sup>, окислительного гидроборирования каренов<sup>10, 14</sup>, гидроксилирования  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{OsO}_4\text{—H}_2\text{O}_2$ <sup>8, 22, 35</sup>, ацетилирования по Фриделю—Крафтсу и реакция Принса<sup>11</sup> приводят к образованию продуктов с  $\alpha$ - (или *транс*-)ориентацией функциональных групп. Такая стереонаправленность атаки двойной связи каренов обусловлена, как можно видеть на моделях Дрейдинга, затрудненностью подхода объемных электрофильных реагентов с  $\beta$ -стороны, экранированной 8- $\text{CH}_3$ -группой.

Вторая отличительная черта поведения карановых производных — склонность к перестройке углеродного скелета карана в различных реакциях.

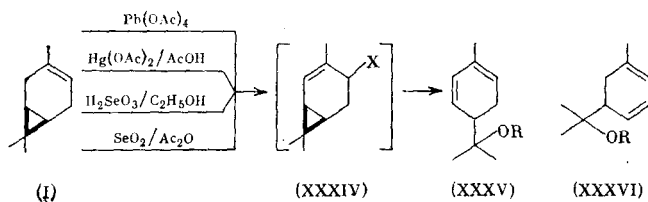
### III. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ КАРАНОВОЙ СТРУКТУРЫ

В самом строении углеродной системы карана, имеющей конденсированные алкилзамещенные шести- и трехчленные циклы, заложена возможность скелетных перегруппировок, обусловленных участием обоих циклов.

# 1. Гомоаллильные перегруппировки

## а) Перегруппировка с участием сопряженной системы двойной связи и циклопропанового кольца.

Первые указания на возможность в ряду карановых производных перегруппировки типа аллильной перегруппировки 1,3-диеновых систем были получены при изучении реакций окисления 3-карена  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ,  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  в различных условиях<sup>38-39</sup>. Во всех случаях одним из главных продуктов реакции оказался эфир третичного диенола *n*-ментанового ряда (XXXV); в реакции с  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  образуется и эфир диенола *m*-ментанового ряда (XXXVIб).

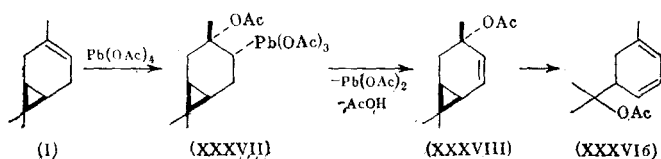


- 1)  $\text{X}=\text{Pb}(\text{OAc})_3$
- 2)  $\text{X}=\text{HgOAc}$
- 3) и 4)  $\text{X}=\text{SeO}_2\text{H}$

- а)  $\text{R}=\text{H}$
- б)  $\text{R}=\text{Ac}$
- в)  $\text{R}=\text{Et}$

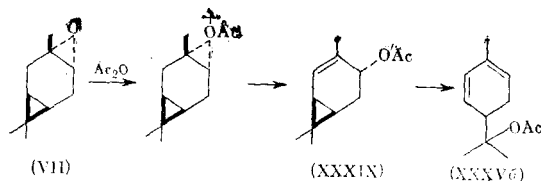
Превращения 3-карена в производные *n*-ментандиенола под действием этих реагентов объяснили, предположив промежуточное образование аллильных элементоорганических производных 2-карена типа (XXXIV), сольволиз которых сопровождается аллильной перегруппировкой с участием винилциклопропанового фрагмента.

Для превращения олефинов в ацетаты аллильных спиртов под действием  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  возможен и другой путь — с образованием в качестве промежуточного соединения аддукта олефина с  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ <sup>40</sup>. В соответствии с этим окисление 3-карена  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  должно привести к ацетату *m*-ментандиен-4,6-ола-8 (XXXVIб)<sup>41, 42</sup> по схеме перегруппировки «4-карен→*m*-ментандиен-4,6»:



Согласно<sup>43</sup>,  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  с олефинами дает *цис*-аддукт. С выделением  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$  и молекулы  $\text{AcOH}$  аддукт (XXXVII) переходит в ацетат *цис*-карен-4-*транс*-ола-3 (XXXVIII), который в условиях реакции перегруппировывается в (XXXVIб).

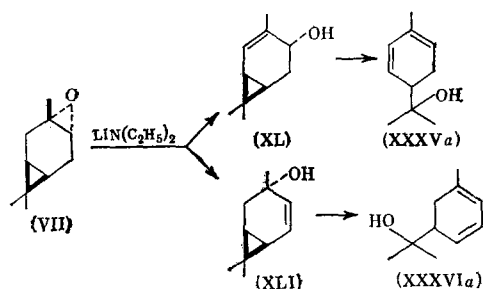
Аналогично было объяснено и образование (XXXVб) из  $\alpha$ -3,4-эпокси-карена (VII) в реакции с уксусным ангидридом<sup>44, 45</sup>



причем идентификация в продуктах этой реакции наряду с (XXXVб) ацетата карен-2-транс-ола-4 (XXXIX) рассматривалась как свидетельство возможности протекания перегруппировки «2-карен→*n*-ментadiен-1,5».

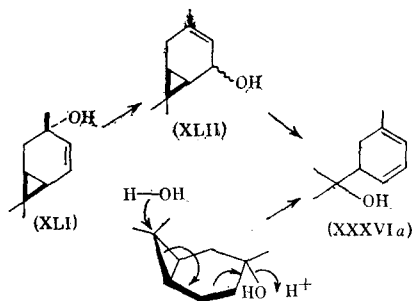
В продуктах реакции 3β, 4α-дигалогенкаранов с AgOAc в AcOH<sup>46, 47</sup> также идентифицированы оба изомерных продукта (XXXVб) и (XXXIX).

Можно предполагать, что исследуемая перегруппировка имеет место в случае реакции аллильных каренолов (XL) и (XLI) (продуктов изомеризации α-3,4-эпоксикарана основанием<sup>48</sup>) с фталевым ангидридом<sup>49</sup>; в реакционной смеси были идентифицированы перегруппированные спирты.



Таким образом, в приведенных выше примерах аллильные перегруппировки с участием винилциклопропанового фрагмента наблюдались лишь косвенно. Непосредственно была осуществлена перегруппировка «4-карен→*m*-ментadiен-4,6».

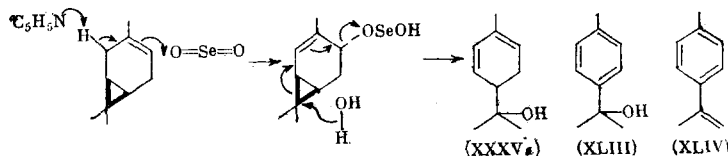
Как показал Гольник с сотр.<sup>50</sup>, карен-4-транс-ол-3 (XLI) при кипячении с водой, а также под действием уксусной или разбавленной серной кислоты при комнатной температуре с количественным выходом дает *m*-ментadiен-4,6-ол-8 (XXXVIa).



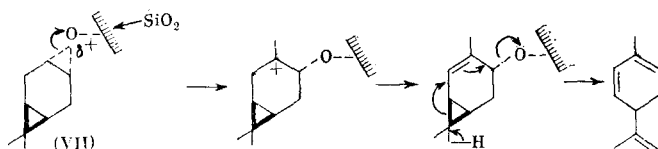
Авторы<sup>50</sup> предположили, что это превращение может протекать или как согласованный процесс, или через карен-3-ол-5 (XLII), претерпевающий в условиях реакции гомоаллильную перегруппировку с участием циклопропанового кольца.

Согласно последнему сообщению Кокера с сотр.<sup>51</sup>, окисление 3-карена  $\text{SeO}_2$  в пиридине (при кипячении в течение 3-х часов) с последующей перегонкой продуктов реакции с паром дает преимущественно соединения *n*-ментанового ряда: (XXXVa) (50%), и продукты его дегидрирования и дегидратации 2-(*n*-толил)пропанол-2 (XLIII) (11%) и *n*-метил-изопропенилбензол (XLIV) (11%). Образование их из 3-карена авторы

объясняют «вмешательством» аллильной перегруппировки «2-карен → *n*-ментадиен-1,5», протекающей аналогично<sup>50</sup> по согласованному механизму.

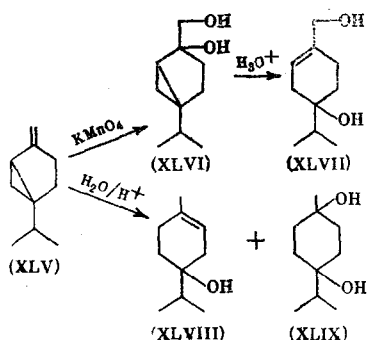


Интересна интерпретация<sup>52</sup> превращений  $\alpha$ -3,4-эпоксикарана (VII) под действием силикагеля, который рассматривается как матрица с электроноакцепторной поверхностью, обуславливающей карбониево-ионный характер процесса; одно из направлений превращений включает перегруппировку, близкую к вышеописанной.



#### б Гомоаллильная перегруппировка с участием циклопропанового кольца

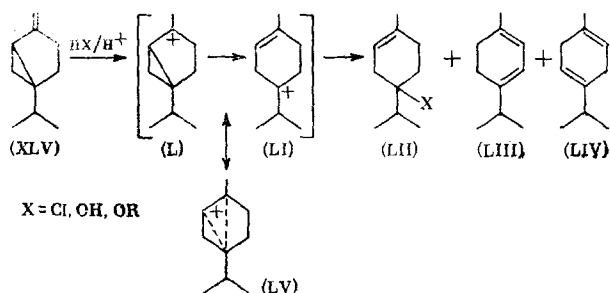
Гомоаллильная перегруппировка в ряду бициклических терпенов наблюдалась раньше на примере производных бицикло[3,1,0]гексана с конденсированной системой трех- и пятичленных циклов. Так, Земмлер<sup>53</sup> нашел, что гидроксирование сабинена (XLV)  $\text{KMnO}_4$  приводит к диолу (XLVI), легко изомеризирующемуся в диол (XLVII) под действием разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на холоду.



Гидратация сабинена (XLV) 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  также дает моноциклические продукты (XLVIII) и (XLIX)<sup>54</sup>.

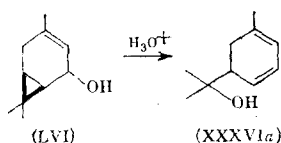
Горяев с сотр.<sup>55-57</sup> получили аналогичные результаты при изучении превращений сабинена (XLV) в реакциях с  $\text{HCl}$ , гидратации и присоединения спиртов в кислой среде.



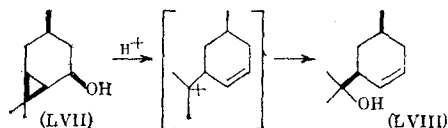


Образование моноциклических продуктов, как видно из приведенной схемы, является результатом перегруппировки циклопропилкарбинилюна (L) в гомоаллильный циклогексилюн (LI) и стабилизации последнего атакой нуклеофила в эфир терпиненола-4 (LII) или выбросом  $\beta\text{-H}^+$ , приводящим к углеводородам (LIII) и (LIV). Авторы считают также вероятным протекание гидратации сабинена через неклассический ион (LV).

В карановом ряду перегруппировка циклопропилкарбинилпроизводного в гомоаллильное соединение была осуществлена несколько позднее на примере превращения 3-карен-транс-ола-5 (LVI) в *m*-ментадцен-4,6-ол-8 (XXXVIa) <sup>32</sup>.

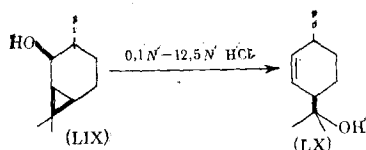


По данным Кокера с сотр.<sup>58</sup>, *цис*-каран-*цис*-ол-5 (LVII) под действием разбавленной соляной кислоты при комнатной температуре или при нагревании с уксусной кислотой в запаянных трубках частично изомеризуется в *цис*-*m*-ментен-4-ол-8 (LVIII).



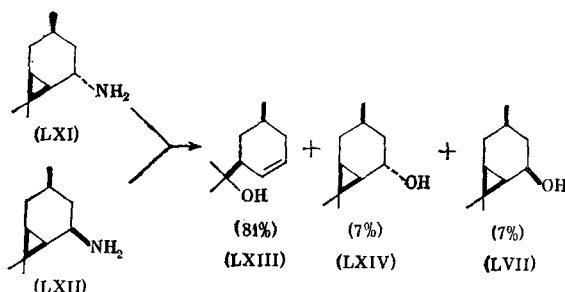
Протекание перегруппировки (LVII)  $\rightarrow$  (LVIII) отмечено и в условиях окисления (LVII) хромовой кислотой, особенно при окислении в 75%-ной  $\text{AsOH}$ ; в буферированной  $\text{AsOH}$  (pH 2,24) скорость перегруппировки незначительна <sup>20</sup>.

Гомоаллильная перегруппировка наблюдалась и в случае *транс*-каран-*цис*-ола-2 (LIX) <sup>59</sup>, который в условиях, упомянутых выше для *цис*-каран-*цис*-ола-5 (LVII), превращается в *транс*-*n*-ментен-2-ол-8 (LX):

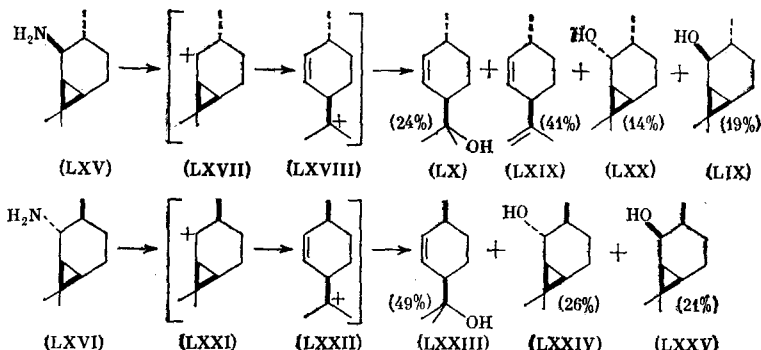


Более полные данные о перегруппировке циклопропилкарбинилпроизводных получены Кокером с сотр. при изучении реакции дезаминирования стереоизомерных аминов каранового ряда <sup>60</sup>. Дезаминирование

эпимеров (LXI) и (LXII) приводит преимущественно к перегруппированному продукту (LXIII), причем состав продуктов дезаминирования не зависит от конфигурации исходного амина.



Стереоизомерные 2-С-амины с *транс*- (LXV) и *цис*- (LXVI)-карановой структурой дают смеси продуктов различного состава (и отличного от предыдущих); содержание перегруппированных продуктов здесь меньше.

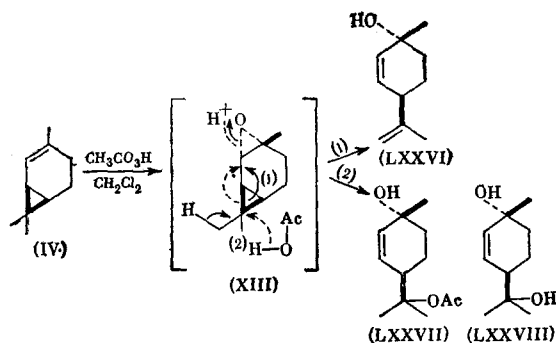


Такое различие авторы объясняют, исходя из предположения о влиянии на легкость перегруппировки и стерических и электронных факторов. Если первые одинаково способствуют перегруппировке соответствующих  $\alpha$ -циклопропилкарбониевых ионов с перемещением карбониево-ионного центра в боковую цепь, то влияние электронных факторов должно быть иным. Благодаря (+)-I-эффекту группы  $10\text{-CH}_3$  в (LXVII) и (LXXI), стабилизирующему (+)-заряд на атоме C(2), увеличивается возможность образования неперегруппированных продуктов (LIX), (LXX), (LXXIV) и (LXXV). В случае изомерных аминов (LXI) и (LXII) доминирующим должно быть образование перегруппированного продукта (LXIII).

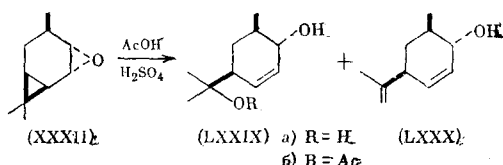
Таким образом, расширение круга исследуемых изомерных карановых соединений и распространение на них реакций, течение которых сопровождается возникновением на какой-либо стадии электронодефицитного центра в  $\alpha$ -положении к циклопропановому кольцу, позволило в ряде случаев непосредственно наблюдать гомоаллильную перегруппировку карановых производных. Эти наблюдения использовались при выяснении механизма реакций, путей образования тех или иных продуктов и, следовательно, отдельных направлений реакций.

При попытке синтезировать  $\alpha$ -2,3-эпоксикаран (XIII) эпексидацией 2-карена надуксусной кислотой Гольник с сотр.<sup>32</sup> выделили *цис*-*n*-ментадиен-2,8-ол-1 (LXXVI), который рассматривают как продукт катализи-

руемой кислотой изомеризации первоначально образующегося  $\alpha$ -2,3-эпоксикарана (XIII).

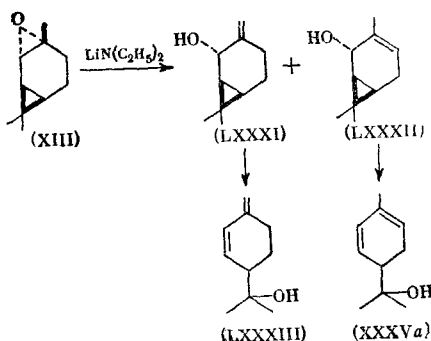


Несколько позднее сообщили<sup>61</sup> о перегруппировке  $\alpha$ -2,3-эпоксикарана (XIII) в условиях эпексидации 2-карана (IV) раствором надуксусной кислоты в смеси уксусной кислоты и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , буферированным  $\text{NaOAc}$ . Продукты реакции представляли собой смесь (LXXVI) и моноацетата *цис*-*n*-ментен-2-диола-1,8 (LXXVII). Диол (LXXVIII) был выделен в качестве единственного продукта гидратации эпоксида (XIII) 1%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>62</sup> По данным<sup>32, 61, 63</sup>,  $\alpha$ -4,5-эпоксикаран (XXXII) может быть получен эпексидацией *цис*-4-карена, но также легко перегруппировывается под действием кислот; с уксусной кислотой уже на холоду ( $0^\circ$ ) дает в качестве главных продуктов моноацетат *м*-ментен-4-диола-6,8 (LXXIXб) и *цис*-*м*-ментадиен-4,8-ол-6 (LXXX).

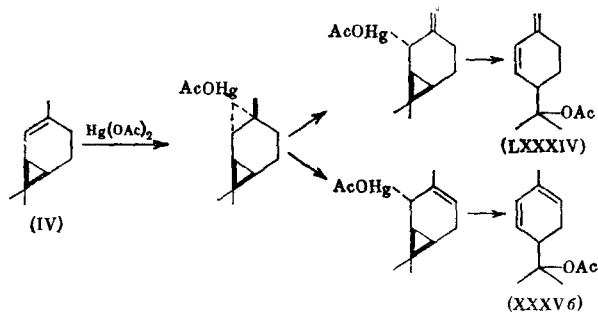


Диол (LXXIXa) был получен Хабудзинским с сотр.<sup>61, 63</sup> при обработке эпоксида (XXXII) 1%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , хотя авторы рассматривали его как 4,5-карандиол.

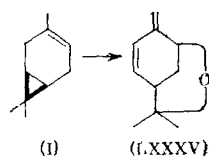
Интересно отметить, что аллильные и в то же время гомоаллильные спирты (LXXXI) и (LXXXII) — продукты изомеризации  $\alpha$ -2,3-эпоксикарана (XIII)  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  — перегруппировываются уже в условиях газожидкостной хроматографии в колонке с 10%-ным полиэтиленгликоль-адипинатом на огнеупорном кирпиче при  $140^\circ$ .<sup>64</sup> С большей скоростью каренолы (LXXXI) и (LXXXII) превращаются в кипящей воде.



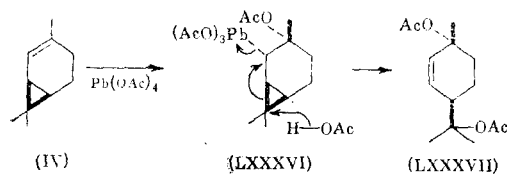
При изучении окисления 2-карена (IV)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  в уксусной кислоте было показано<sup>65</sup>, что образование ацетатов *n*-ментадиенолов (XXXVб) и (LXXXIV) включает аналогичную перегруппировку на стадии сольволиза аллильных меркурацетатов.



Не исключено, что образование 2,8-оксидо-*n*-ментадиена-1(7),5 (LXXXV) из 3-карена (I) при окислении его  $\text{SeO}_2$  в уксусном ангидриде<sup>39, 66</sup> также связано с гомоаллильной перегруппировкой в  $\alpha$ -циклопропилкарбиновой системе.

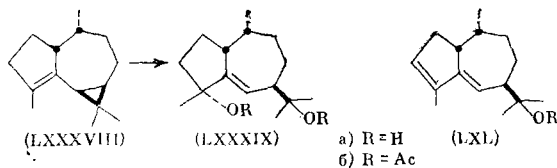


В предположении гомоаллильной перегруппировки на стадии разложения аллильных  $\text{Pb}$ -органических интермедиатов можно объяснить и образование ацетатов (XXXVб) и (LXXXIV) в реакции окисления 2-карена (IV)  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  в бензоле<sup>62</sup>. Как уже отмечалось, в соответствии с предложенным механизмом<sup>40</sup> окисление 2-карена  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  может протекать и по второму пути через промежуточный аддукт олефина с  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  (LXXXVI). В процессе его дальнейшего превращения также возникают условия для гомоаллильной перегруппировки с раскрытием циклопропанового кольца и образованием моноциклического аддукта:



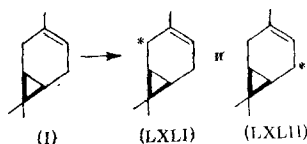
В данном случае в продуктах реакции был идентифицирован ацетат *цис*-*n*-ментен-2-диола-1,8 (LXXXVII).

Интересно сравнить протекание реакций эпексидации, окисления  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  и  $\text{SeO}_2$  2-карена (IV) и  $\alpha$ -гурьонена (LXXXVIII), имеющего тот же винилциклопропановый фрагмент, что и 2-карен (IV), но расположенный в соседних циклах<sup>67-69</sup>.



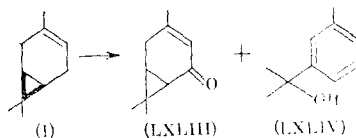
Сопоставление продуктов указанных реакций (LXXXVIII) и (IV) показывает полную аналогию в их протекании.

Под действием «аллильных» окислителей в молекуле 3-карена возможно возникновение структурного фрагмента «циклопропилкарбинил» в двух направлениях:



Можно полагать, что с перегруппировкой бициклической системы 3-карена в *n*-ментадиеновую, т. е. перегруппировкой «2-карен→*n*-ментадиен-1,5», исследователи встретились уже при изучении каталитического автоокисления 3-карена<sup>70-72</sup>. В то время структура соответствующих перегруппированных продуктов реакции не была окончательно выяснена, однако впоследствии было показано, что это *n*- и *m*-ментадиенолы (XXXVa) и (XXXVIa), образующиеся в результате гомоаллильной перегруппировки соответствующих 3-каренилпроизводных (LXL I) и (LXL II) в условиях реакции или в процессе разделения реакционных смесей.

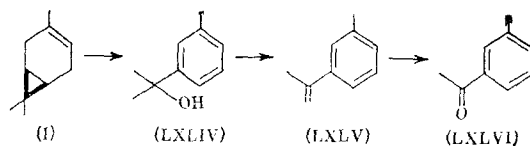
Кокер с сотр.<sup>73</sup>, изучив окисление 3-карена  $\text{KMnO}_4$ , нашли, что в нейтральных продуктах, кроме главного компонента 3-карен-5-она (LXL III), содержится 8-окси-*m*-цимол (LXL IV):



По данным Кокера с сотр.<sup>74</sup>, (LXL IV) составляет основную часть нейтральных О-содержащих продуктов окисления 3-карена  $\text{CrO}_3$  в ацетоне. Однако при использовании «буферированного» ацетатом натрия ацетонического раствора  $\text{CrO}_3$  выход (LXL IV) снижается вдвое, и в пиридине — вчетверо. Следовательно, в кислой среде стадией, ответственной за образование (LXL IV), может быть гомоаллильная перегруппировка с раскрытием трехчленного цикла.

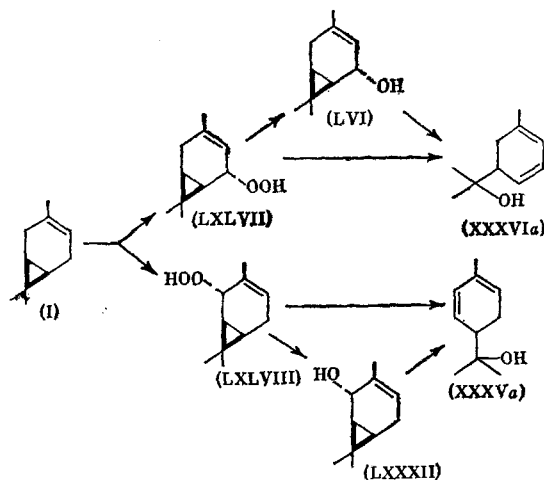
Та же зависимость выхода перегруппированных продуктов от кислотности среды найдена при изучении окисления 3-карена *трет*-бутилхроматом<sup>75, 76</sup>.

Продукты окисления *m*-ряда представлены 8-окси-*m*-цимол (LXL IV), 3-метилизопропенилбензолом (LXL V) и 3-метилацетофеноном (LXL VI). Общее содержание их в продуктах реакции достигает 70% при проведении реакции окисления в смеси бензола, уксусной кислоты и уксусного ангидрида.



Аутооксидация 3-карена в присутствии катализатора (стеарата кобальта) и без катализатора с использованием нескольких методов вос-

становления смеси первично образующихся гидроперекисей была вновь и детально изучена Кокером с сотр.<sup>51</sup>. Продукты гомоаллильной перегруппировки представлены *n*- и *m*-ментадиенолами (XXXVa) и (XXXVIa), причем их соотношение зависит прежде всего от условий проведения реакции автоокисления: в присутствии катализатора образуется смесь 1:4, в отсутствие — 4:5 при увеличении их общего выхода вдвое. Таким образом, преимущественное образование продуктов *m*-ментанового ряда свидетельствует о предпочтительности атаки 5-CH<sub>2</sub>-группы 3-карена. Гомоаллильная перегруппировка может происходить в процессе восстановления каренилгидроперекисей (LXLVII) и (LXLVIII);

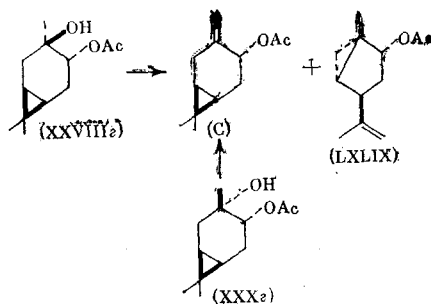


возможна и перегруппировка каренолов (LVI) и (LXXXII) под действием кислой среды.

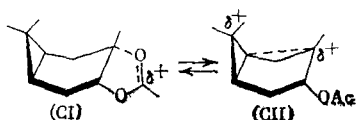
## 2. Перегруппировка с трансаннулярным циклопропильным участием

Как и в случае гомоаллильной перегруппировки, данные о трансаннулярном циклопропильном участии в химии карановых соединений получены сравнительно недавно, хотя для родственных бициклических производных ряда туйана известно много примеров<sup>77, 78</sup>.

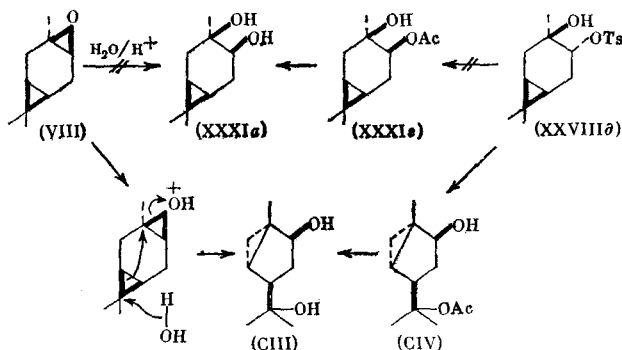
В 1966 г. Кропп<sup>8, 79</sup> нашел, что один из продуктов дегидратации моноацетата 3 $\beta$ , 4 $\alpha$ -карандиола (XXVIII<sub>2</sub>) POCl<sub>3</sub> в пиридине имеет структуру ацетата 1-метил-4-изопропенилбицикло[3,1,0]гексан-транс-ола-2 (LXLIX):



Дегидратация в тех же условиях моноацетата стереоизомерного  $3\alpha,4\alpha$ -карандиола (XXXg) дает только ацетат карен-3(10)-транс-ола-4(С), без заметных примесей (LXLIX). Сравнив продукты реакции дегидратации двух эпимерных по атому С(3) моноэфиров 3,4-карандиолов, Кропп предположил, что условием, определяющим перегруппировку с 1,3-трансаннулярным циклопропильным участием, является *цис*-ориентация элиминируемой ОН-группы относительно циклопропанового кольца. Однако отсутствие перегруппировки в аналогичной реакции дегидратации «модельных» эпимерных спиртов, *транс*- и *цис*-каранолов-3, указывало на недостаточность одного этого условия. Образование (LXLIX) и, следовательно, протекание перегруппировки Кропп интерпретировал, приняв равновесную конформацию (CI)  $\rightleftharpoons$  (CII) для промежуточного гомотрициклопропилкарбинильного производного, в котором циклопропильное участие облегчается наличием группы АсО, «фиксирующей» 6-членный цикл (CI) в конформации *син*-ванны.



Проанализировав имевшиеся в то время данные о превращениях карановой структуры, Кропп пришел к заключению, что рассматриваемая перегруппировка представляет собой «первый «документированный» пример трансаннулярного циклопропильного участия в химии карана». Однако можно полагать, что эту перегруппировку в 1962 г. осуществили, не заметив ее, Хабудзинский и Кучинский<sup>80</sup> при гидратации  $\beta$ -3,4-эпоксикарана (VIII) в кислой среде.

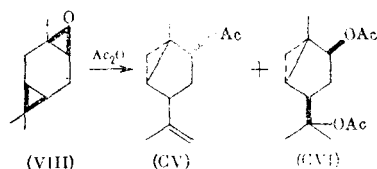


Одному из двух полученных в этой реакции диолов авторы ошибочно приписали структуру  $3\beta,4\beta$ -карандиола (XXXIa) («*цис*-3,4-карандиола»), «подтвердив» ее встречным синтезом путем ацетоллиза монотозилата  $3\beta,4\alpha$ -карандиола (XXVIIId). Как было найдено позднее авторами настоящей статьи<sup>81</sup>, диол, о котором идет речь, имеет структуру 1-метил-4-( $\alpha$ -оксиизопропил)бицикло[3,1,0]гексан-*цис*-ола-2 (CIII). Следовательно, и в реакции гидратации  $\beta$ -3,4-эпоксикарана (VIII) и в реакции ацетоллиза монотозилата (XXVIIId) происходила перегруппировка с 1,3-трансаннулярным циклопропильным участием; вследствие такого совпадения перегруппировка осталась незамеченной.

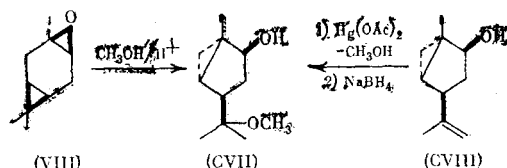
В связи с выяснением этого факта возникла необходимость вновь проанализировать экспериментальные данные тех работ, в которых был идентифицирован «*цис*-3,4-карандиол»<sup>80</sup>. В результате перегруппировка

с трансаннулярным циклопропильным участием была обнаружена в реакциях  $\beta$ , $\beta$ ,4-дибромкарана с  $\text{Ag}_2\text{O}$ <sup>82, 83</sup>,  $\beta$ , $\beta$ ,4-дихлоркарана с  $\text{AgOAc}$ <sup>47</sup>,  $\beta$ -3,4-эпоксикарана с  $\text{NaHSO}_3$  в водном растворе<sup>84</sup>.

При изучении реакции  $\beta$ -3,4-эпоксикарана (VIII) с уксусным ангидридом было найдено<sup>85, 86</sup>, что  $\sim 50\%$  смеси продуктов реакции составляют ацетаты 1-метил-4-изопропенилбицикло[3,1,0]гексан-цис-ола-2 (CV) и соответствующего диола (CVI).

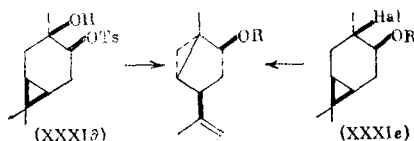


По данным<sup>87</sup>,  $\beta$ -3,4-эпоксикаран при взаимодействии с метиловым спиртом в присутствии кислоты с небольшим выходом дает моноэфир (CIII)-диола (CVII); структура (CVII) подтверждена встречным синтезом гидратацией по методу<sup>89</sup>.

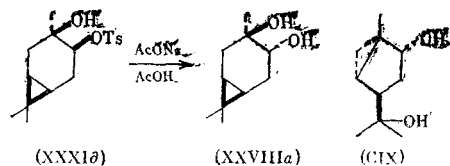


В связи с этим интересно отметить, что структуру (CVII), по-видимому, имеет и один из аддуктов  $\beta$ -3,4-эпоксикарана с метиловым спиртом, полученный Кроппом<sup>8</sup>, для которого автор принял структуру моноэфира «цис-3,4-карандиола» по аналогии с самим «цис-3,4-карандиолом»<sup>80</sup>.

Образование производных спирта (CVIII) было показано также в реакциях  $\beta$ -3,4-эпоксикарана с  $\text{AcONa}$  в уксусной кислоте<sup>90</sup>, дегидратации монотозилата  $\beta$ , $\beta$ ,4-карандиола (XXXId)<sup>91</sup>, дегидрогалогенирования эфиров цис-галогенгидринов 3-карена (XXXIe) под действием оснований<sup>92, 93</sup>.



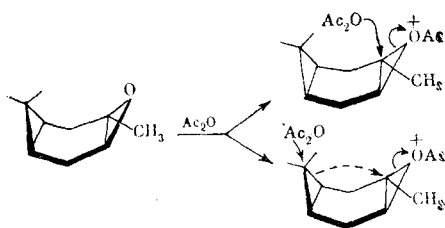
Ацетоллиз (XXXId) с последующим гидролизом приводит к диолу (CIX)<sup>94</sup>, но с выходом значительно меньшим, чем выход эимерного диола (CIII) из реакции ацетоллиза монотозилата  $\beta$ , $\beta$ ,4-карандиола (XXVIIIId).



Из сравнения пространственных структур 3,4-дизамещенных каранов, превращения которых сопровождаются перегруппировкой с транс-



аннулярным циклопропильным участием, можно сделать заключение, что предпосылкой перегруппировки является *цис*-конфигурация по относительному положению циклопропанового кольца и противолежащих через циклогексановое кольцо функциональных групп у атома С(3). В условиях реакций электрофильного присоединения к β-3,4-эпоксикарану не меньшее значение имеет сравнительная «активность» нуклеофильной частицы, атакующей электронодефицитный атом С(3) промежуточного ониевого соединения, и связи С(1)—С(7) циклопропанового кольца, выступающей в роли внутримолекулярного нуклеофила в случае 1,3-трансаннулярного смещения.



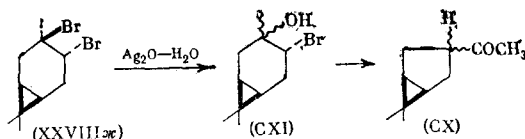
Из рассмотрения литературных данных следует, что по степени протекания перегруппировки в реакциях β-3,4-эпоксикарана электрофильные реагенты располагаются в ряд:  $\text{Ac}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ > \text{AcOH}/\text{AcONa}$ <sup>80, 85, 86, 90</sup>.

В реакции β-3,4-эпоксикарана (VIII) с  $\text{AcBr}$  в уксусном ангидриде<sup>92</sup> перегруппировки с 1,3-трансаннулярным смещением не наблюдается вообще.

### 3. Перегруппировки с сокращением шестичленного цикла

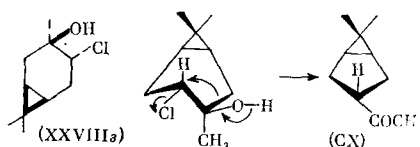
В последнее десятилетие при изучении превращений карановых производных с заместителями у вицинальных вторичных и третичных атомов С отмечались перегруппировки с сокращением 6-членного цикла типа перегруппировок Вагнера — Меервейна.

Первые данные о такой перегруппировке были получены Кучинским с сотр.<sup>82, 83</sup>, показавшими, что под действием водной суспензии  $\text{Ag}_2\text{O}$  3β,4α-дибромкаран (XXVIIIж) в качестве основного продукта дает 3-ацетил-6,6-диметилбицикло[3,1,0]гексан (CX); конфигурация у атома С(3) не была выяснена. Образование кетона (CX) из каранового производного в условиях реакции нуклеофильного замещения авторы объяснили, предположив промежуточную стадию превращения в бромгидрин 3-карена (CXI):



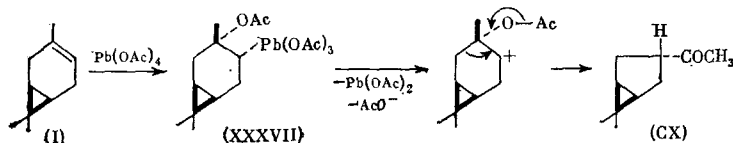
отщепление  $\text{HBr}$  от последнего сопровождается 1,2-смещением связи С(2)—С(3) шестичленного цикла.

Вероятность участия бромгидрина 3-карена (CXI) в процессе превращения 3β,4α-дибромкарана (XXVIIIж) в кетон (CX) была подтверждена данными, полученными при изучении структур стереоизомерных хлор- (XXVIIIз) и бром- (XXVIIIб) гидринов 3-карена. В тех же условиях галогенгидрины 3-карена дают с хорошим выходом кетон (CX)<sup>24, 95</sup>.

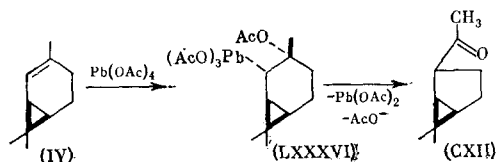


При действии  $\text{AgOAc}$  в уксусной кислоте  $3\beta$ -этокси- $4\alpha$ -хлоркаран образует кетон (CX) с отщеплением молекулы  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .  $3\beta,4\alpha$ -Дихлоркаран (XXVIIIб) также частично превращается в кетон (CX)<sup>47</sup>.

Кетон (CX) был найден в продуктах реакции 3-карена с  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ <sup>41, 45</sup>. Как уже отмечалось, в процессе этой реакции возможно образование *цис*-аддукта олефина с  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ , разложение которого также может включать сокращение 6-членного цикла.

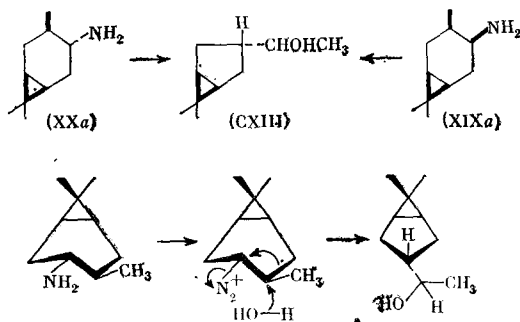


По-видимому, аналогичным путем образуется кетон бициклического ряда (CXII) в реакции 2-карена с  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ <sup>62</sup>:



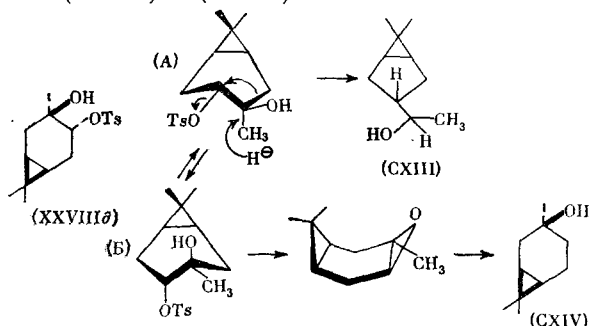
перегруппировка с сокращением 6-членного цикла в результате 1,2-смещения связи  $\text{C}(3) - \text{C}(4)$  к электронодефицитному атому  $\text{C}(2)$  при разложении аддукта (LXXXVI) конкурирует с гоомаллильной перегруппировкой с участием циклопропанового кольца.

Кокер с сотр.<sup>60</sup> показали, что в реакции дезаминирования эпимерных по атому  $\text{C}(4)$  аминов *цис*-каранового ряда (XIXa) и (XXa) образуется в заметных количествах (до 14% смеси продуктов реакции) *транс*-3-( $\alpha$ -оксиэтил)-6,6-диметилбицикло[3,1,0]гексан (CXIII). Перегруппировка может осуществляться и в диазониевом ионе, как в случае  $4\alpha$ -изомера (XXa), и в карбониевом ионе с *транс*-атакой нуклеофила относительно циклопропанового кольца.



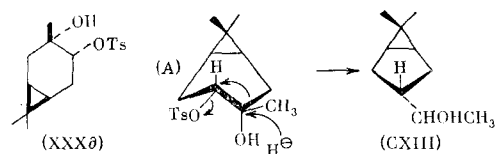
Протекание перегруппировки с 1,2-смещением связи  $\text{C}(2) - \text{C}(3)$  цикла по согласованному процессу отчетливо наблюдалось в реакции гидрогенолиза моноэтанолатов 3,4-карандиолов. Пространственные

структуры стереоизомерных 3,4-карандиолов (XXVIIIa), (XXXa) и (XXXIa) и, можно полагать, их моноэфиров представляют собой равновесные смеси конформеров (А) и (Б) с 6-членным циклом в форме полукресла<sup>22</sup>. Гидрогенолиз монотозилата (XXVIIId) приводит к смеси 2:3 двух спиртов (CXIII) и (CXIV).

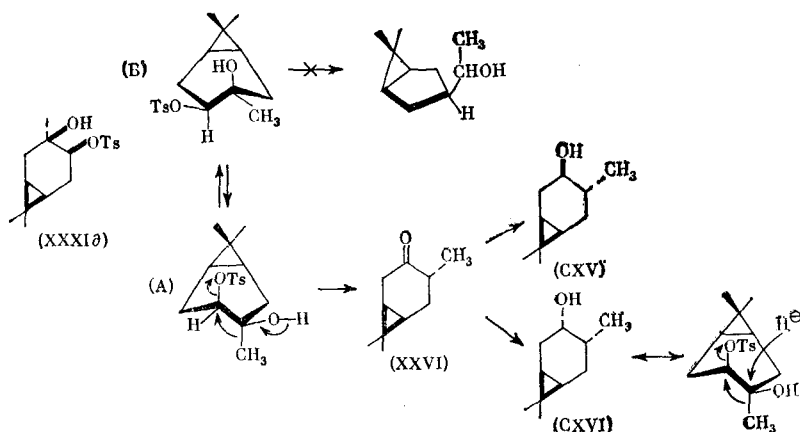


Первый обязан своим образованием реагированию монотозилата (XXVIIId) в ди-э-форме (А), поскольку в этом случае выполняется стереоэлектронное требование к геометрии переходного состояния перегруппировки с сокращением цикла — антикопланарное расположение соответствующих связей. Аналогично поведение 3β-окси-4α-бром-карана (XXVIIIe) в тех же условиях<sup>24</sup>.

Гидрогенолиз монотозилата (XXXd) протекает однозначно с образованием перегруппированного спирта (CXIII); следовательно, монотозилат (XXXd) также реагирует в предпочтительной конформации (А) с экваториальной связью C(4)—O:

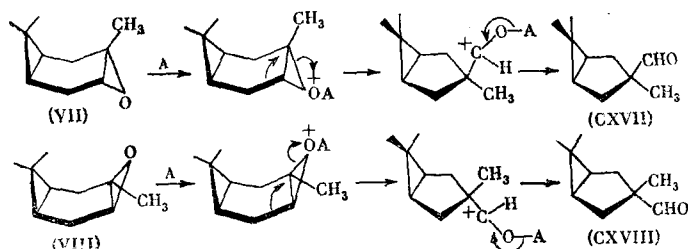


В случае монотозилата (XXXIд) предпочтительна конформация (А) с аксиальной C(4)—O. Перегруппировка с сокращением 6-членного цикла здесь не имеет места: превращения в условиях реакции гидрогенолиза LiAlH<sub>4</sub> включают перегруппировку с 1,2-смещением группы 10-CH<sub>3</sub>, стереоэлектронные требования которой (антикопланарное расположение связей C(4)—O и C(3)—C(10))<sup>21</sup> выполняются в конформере (А).

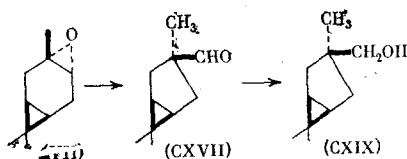


Образование в качестве продуктов гидрогенолиза смеси 2:1 эпимерных спиртов (CXV) и (CXVI) можно объяснить, если принять, что под действием  $\text{LiAlH}_4$  наряду с собственно гидрогенолизом монотозилата (XXXIδ), приводящим к *транс*-каран-*транс*-олу-4 (CXVI), происходит реакция отщепления *E2*, которая дает *транс*-каранон-4 (XXVI); стереоизбирательное восстановление последнего  $\text{LiAlH}_4$  приводит преимущественно к спирту (CXV) с *цис*-ориентацией группы OH относительно трехчленного цикла.

Интересно отметить, что из 3,4-дизамещенных карановых производных для стереоизомерных 3,4-эпоксикаранов (VII) и (VIII) характерна перегруппировка с сокращением 6-членного цикла в другом направлении — с 1,2-смещением связи C(4)—C(5). В 1967 г. три группы авторов<sup>97, 98, 99</sup> опубликовали результаты изучения изомеризации 3,4-эпоксикаранов под действием кислот Льюиса. Среди карбонильных продуктов реакции были найдены стереоизомерные альдегиды (CXVII) и (CXVIII), образование которых объяснено перегруппировкой карбониевоионных интермедиатов с 1,2-смещением связи C(4)—C(5) цикла.



Альдегиды (CXVII) и (CXVIII) образуются из соответствующих стереоизомерных 3,4-эпоксикаранов и в реакции с уксусным ангидридом<sup>44, 86</sup>. По данным<sup>98</sup>, превращение 3,4-эпоксикаранов в альдегиды наблюдается в условиях газожидкостной хроматографии. Силикагель, действуя как электроноакцепторный агент, также промотирует перегруппировку α-3,4-эпоксикарана в альдегид (CXVII)<sup>52</sup>. При обработке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  α-3,4-эпоксикаран (VII) частично превращается в спирт (CXIX), соответствующий продукту реакции Канницаро первоначально образующегося альдегида (CXVII)<sup>100</sup>.



\* \* \*

Исследования С. С. Наметкина в области терпенов внесли ценнейший вклад не только в изучение этого класса природных соединений, но и в органическую химию в целом. Блестящие работы в области гомологов камфоры привели С. С. Наметкина к открытию камфенной перегруппировки II рода, или перегруппировки Наметкина (названной в отличие от камфенной перегруппировки I рода, или перегруппировки Вагнера). Следует особо отметить, что сложные процессы перегруппировок в изучаемых реакциях С. С. Наметкин рассматривал в стереохимическом аспекте, что характерно для современной органической химии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Chabudziński, Wiad. Chem., 14, 501 (1960).
2. J. Verghese, Perfumery Essent Oil Record, 56, 438 (1965).
3. J. Am. Chem. Soc., 82, 5565 (1960).
4. K. Gollnick, G. O. Schenk, Pure Appl. Chem., 9, 507 (1964).
5. K. Gollnick, S. Schroeter, G. Ohloff, G. Schade, G. O. Schenk, J. Lieb. Ann. Chem., 687, 14 (1965).
6. В. А. Наумов, В. М. Беззубов, ДАН СССР, 171, 634 (1966).
7. S. P. Acharya, Tetrahedron Lett., 1966, 4117.
8. P. J. Kropp, J. Am. Chem. Soc., 88, 4926 (1966).
9. А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, Ж. структ. химии, 9, 1090 (1968).
10. S. P. Acharya, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 89, 1925 (1967).
11. P. J. Kropp, D. C. Heckert, T. J. Flant, Tetrahedron, 24, 1385 (1968).
12. Б. А. Арбузов, А. Р. Вильчинская, Ю. Ю. Самитов, С. Г. Вульфсон, А. Н. Верещагин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2163.
13. Б. А. Арбузов, В. А. Наумов, Д. Ф. Шатруков, ДАН СССР, 163, 355 (1965).
14. H. C. Brown, A. Suzuki, J. Am. Chem. Soc., 89, 1933 (1967).
15. Б. А. Арбузов, А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, З. Г. Исаева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1966.
16. Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самитов, А. В. Аганов, Ю. Л. Клейман, ДАН СССР, 184, 341 (1969).
17. Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самитов, Ш. С. Бикеев, Там же, 216, 547 (1974).
18. W. Cocker, P. V. R. Shannon, P. A. Staniland, J. Chem. Soc. (C), 1966, 946.
19. W. Cocker, A. C. Pratt, P. V. R. Shannon, Там же, 1968, 484.
20. M. S. Carson, W. Cocker, D. H. Grayson, A. C. Pratt, P. V. R. Shannon, J. Chem. Soc. (B), 1968, 1136.
21. Б. А. Арбузов, С. Г. Вульфсон, А. Н. Верещагин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 306.
22. Б. А. Арбузов, В. А. Наумов, З. Г. Исаева, Р. Р. Дьяконова, ДАН СССР, 197, 333 (1971).
23. Б. А. Арбузов, В. А. Наумов, В. М. Беззубов, З. Г. Исаева, Г. Ш. Бикбулатова, Там же, 207, 596 (1972).
24. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, И. Б. Немировская, В. А. Наумов, Там же, 197, 1322 (1971).
25. Б. А. Арбузов, А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1969.
26. Б. А. Арбузов, А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, Г. Ш. Бикбулатова, Там же, 1970, 1492.
27. И. П. Поводырева, З. Г. Исаева, Р. Р. Шагидуллин, Р. Р. Дьяконова, Г. А. Бакалейник, ДАН СССР, 207, 908 (1972).
28. Р. Р. Шагидуллин, З. Г. Исаева, И. П. Поводырева, Р. Р. Дьяконова, Там же, 202, 1349 (1972).
29. H. Kuczynski, K. Piatkowski, Roczn. Chem., 31, 59 (1957).
30. H. Kuczynski, Z. Chabudziński, Там же, 34, 177 (1960).
31. Б. А. Арбузов, В. Р. Вильчинская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 954.
32. K. Gollnick, G. Schade, Tetrahedron Lett., 1966, 2335.
33. Z. Chabudziński, D. Sedzik, Roczn. Chem., 40, 1889 (1966).
34. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Н. Д. Ибрагимова, С. Г. Вульфсон, А. Н. Верещагин, ДАН СССР, 203, 581 (1972).
35. Б. А. Арбузов, В. В. Ратнер, З. Г. Исаева, Н. Х. Абаева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2762.
36. В. В. Ратнер, Канд. дисс., Казанский университет, 1963 г.
37. З. Г. Исаева, Б. А. Арбузов, В. В. Ратнер, И. П. Поводырева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 466.
38. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, В. В. Ратнер, Там же, 1965, 475.
39. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, В. В. Ратнер, Ж. орг. химии, 2, 1401 (1966).
40. J. Alkonui, Chem. Ber., 96, 1873 (1963).
41. В. В. Ратнер, З. Г. Исаева, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2766.
42. Б. А. Арбузов, В. В. Ратнер, З. Г. Исаева, Там же, 1973, 45.
43. G. H. Whitam, J. Chem. Soc., 1961, 2232.
44. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, И. П. Поводырева, ДАН СССР, 159, 827 (1964).
45. З. Г. Исаева, Докт. дисс., Казанский университет, 1967 г.
46. З. Г. Исаева, И. Б. Немировская, Б. А. Арбузов, ДАН СССР, 171, 349 (1966).
47. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Г. Ш. Бикбулатова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 388.
48. H. Kuczynski, K. Marks, Roczn. Chem., 43, 943 (1969).
49. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, И. С. Андреева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 838.
50. K. Gollnick, G. Schade, S. Schroeter, Tetrahedron, 22, 139 (1966).

51. D. A. Baines, W. Cocker, J. Chem. Soc. (C), 1975, 2232.
52. V. S. Joshi, N. P. Damodaran, S. Dev, Tetrahedron, 27, 475 (1971).
53. F. W. Semmler, Chem. Ber., 33, 1463 (1900); 35, 2047 (1902).
54. O. Wallach, J. Lieb. Ann. Chem., 360, 98 (1908).
55. М. И. Горяев, Г. А. Толстиков, ДАН СССР, 141, 855 (1961).
56. Г. А. Толстиков, Л. Н. Лиштванова, М. И. Горяев, Ж. общ. химии, 33, 683 (1963).
57. М. И. Горяев, Г. А. Толстиков, Там же, 33, 1031 (1963).
58. W. Cocker, P. V. R. Shannon, P. A. Staniland, J. Chem. Soc. (C), 1967, 915.
59. W. Cocker, D. P. Hanna, P. V. R. Shannon, Там же, 1968, 489.
60. W. Cocker, D. P. Hanna, P. V. R. Shannon, Там же, 1969, 1302.
61. G. Ohloff, W. Giersch, Helv. Chim. Acta, 51, 1328 (1968).
62. Б. А. Арбузов, В. В. Ратнер, З. Г. Исаева, М. Г. Беляева, ДАН СССР, 204, 1115 (1972).
63. Z. Chabudzinski, D. Sedzik, Roczn. Chem., 40, 1889 (1966).
64. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, А. Р. Вильчинская, М. Г. Беляева, ДАН СССР, 199, 1304 (1971).
65. Б. А. Арбузов, В. В. Ратнер, З. Г. Исаева, Э. Х. Казакова, М. Г. Беляева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2752.
66. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, В. В. Ратнер, ДАН СССР, 164, 1289 (1965).
67. P. Pesnele, G. Ourisson, J. Org. Chem., 30, 1744 (1965).
68. M. Palmade, P. Pesnele, J. Streith, G. Ourisson, Bull. Soc. chim. France, 1963, 1950.
69. J. Streith, G. Ourisson, Там же, 1963, 1960.
70. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, В. В. Ратнер, ДАН СССР, 134, 58 (1960).
71. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Н. Д. Ибрагимова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 649.
72. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, М. Г. Губайдуллин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 678.
73. W. D. P. Burns, M. S. Carson, W. Cocker, P. V. R. Shannon, J. Chem. Soc. (C), 1968, 3073.
74. M. S. Carson, W. Cocker, D. H. Grayson, P. V. R. Shannon, J. Chem. Soc. (C), 1969, 2220.
75. P. H. Royle, W. Cocker, D. H. Grayson, P. V. R. Shannon, J. Chem. Soc. (C), 1971, 1073.
76. T. Suga, T. Shishibori, T. Matsuura, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1873 (1972).
77. T. Norin, Tetrahedron Lett., 1964, 37.
78. D. Whittaker, D. V. Banthorpe, Chem. Rev., 72, 305 (1972).
79. P. J. Kropp, Пат. США 3510510 (1970); С. А., 73, 15039, 1970.
80. Z. Chabudzinski, H. Kuczynski, Roczn. Chem., 36, 1173 (1962).
81. Б. А. Арбузов, В. А. Шайхутдинов, З. Г. Исаева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2124.
82. H. Kuczynski, M. Walkowicz, C. Walkowicz, K. Nowak, I. Siemion, Roczn. Chem., 38, 1625 (1964).
83. M. Walkowicz, H. Kuczynski, Там же, 40, 1231 (1966).
84. E. Maslinski, E. Michalek, Там же, 47, 285 (1973).
85. З. Г. Исаева, В. А. Шайхутдинов, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1154.
86. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, В. А. Шайхутдинов, ДАН СССР, 210, 837 (1973).
87. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Г. А. Бакалейник, А. А. Мартынов, Тр. II Всесоюз. конф. по эпоксидным мономерам и эпоксидным смолам, Днепропетровск, 1974, стр. 126.
88. H. C. Brown, P. Geoghegan, Jr., J. Am. Chem. Soc., 89, 1522 (1967).
89. Б. А. Арбузов, В. В. Ратнер, З. Г. Исаева, Э. Х. Казакова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 385.
90. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Э. Х. Казакова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2554.
91. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Р. Р. Дьяконова, Г. А. Бакалейник, Там же, 1973, 2549.
92. Б. А. Арбузов, Э. Х. Казакова, З. Г. Исаева, Там же, 1972, 1681.
93. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Г. Ш. Бикбулатова, В. А. Шайхутдинов, Там же, 1975, 969.
94. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Р. Р. Дьяконова, Там же, 1975, 972.
95. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Г. Ш. Бикбулатова, ДАН СССР, 195, 599 (1970).
96. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Г. Ш. Бикбулатова, Там же, 195, 356 (1970).
97. З. Г. Исаева, Г. А. Бакалейник, Там же, 176, 1310 (1967).
98. P. Teisseire, A. Galere, M. Plattier, Bul. Soc. chim. France, 1967, 764.
99. R. L. Seittine, C. Mc Daniel, J. Org. Chem., 32, 2910 (1967).
100. V. S. Foshi, V. P. Damodaran, S. Dev, Tetrahedron, 24, 5817 (1968).

Институт органической  
и физической химии им. А. Е. Арбузова  
КФАН СССР, Казань