

УДК 547.322.9

ХИМИЯ 1,5,9-ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНА И СИНТЕЗЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Л. И. Захаркин, В. В. Гусева

Рассмотрены методы получения и химические свойства продукта циклотримеризации бутадиена — 1,5,9-циклододекатриена, производящегося в промышленных масштабах; синтезы на основе этого интересного соединения сыграли большую роль в развитии органической химии средних и больших циклов.

Библиография — 406 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1774
II. Синтез и химические превращения изомеров 1,5,9-циклододекатриена	1774
III. Синтезы на основе <i>цис</i> , <i>транс</i> , <i>транс</i> - и <i>транс</i> , <i>транс</i> , <i>транс</i> -1,5,9-циклододекатриенов	1779
IV. Синтезы на основе <i>цис</i> - и <i>транс</i> -циклододеценев	1787
V. Синтезы производных циклододекана	1791
VI. Синтезы на основе циклододекана	1794

I. ВВЕДЕНИЕ

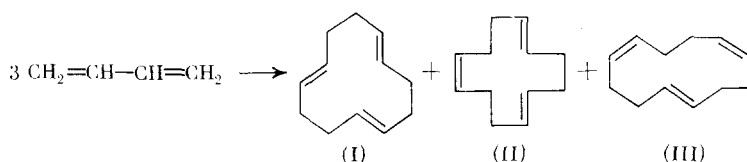
Первые исследования в области циклододекана и его производных были начаты в 1926 г. Ружичкой с сотрудниками. Однако сложность синтеза этих соединений и трудности выделения их в чистом виде препятствовали развитию химии соединений циклододеканового ряда.

В 1954 г. Рид впервые сообщил¹ о получении циклического тримера бутадиена в присутствии *бис*(трифенилфосфин)никельдикарбонила, однако только работа Вильке² по циклотримеризации бутадиена на металлоорганических комплексных катализаторах сделала доступным 1,5,9-циклододекатриен (1,5,9-ЦДТ), положив начало интенсивному развитию химии этого соединения и его промышленному использованию. В настоящее время в больших масштабах в ряде стран производится *цис*, *транс*, *транс*-1,5,9-ЦДТ. Основное техническое значение имеют следующие продукты, получаемые из 1,5,9-ЦДТ: ω -додекалактан — мономер для получения нейлона-12; 1,10-декандикарбоновая кислота — для синтеза полиамидов и полиэфиров, а также как заменитель себаценовой кислоты для получения пластификаторов и смазочных масел; 1,12-диаминододекан — мономер для синтеза полиамидов; 1,2,5,6,9,10-гексабромциклододекан как добавка к полимерам для придания им негорючести; циклододеканон как исходное соединение для синтеза ценных душистых веществ — циклопентадеканола (экзальтона) и лактона ω -оксипентадекановой кислоты (тибетотида).

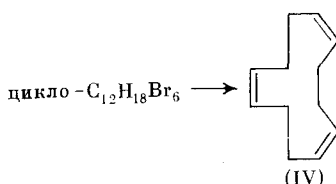
II. СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОМЕРОВ 1,5,9-ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНА

В настоящее время установлено, что циклотримеризация бутадиена в 1,5,9-ЦДТ протекает на каталитических системах, содержащих в качестве компонентов следующие переходные металлы: титан, хром, никель и марганец. На этих катализаторах могут быть получены *транс*, *транс*, *транс*-1,5,9-ЦДТ (I), *цис*, *транс*, *транс*-1,5,9-ЦДТ (II) и *цис*, *цис*, *транс*-1,5,9-ЦДТ (III); соотношение выходов этих продуктов зависит от при-

роды переходного металла, лигандов, входящих в каталитическую систему, и условий реакции.



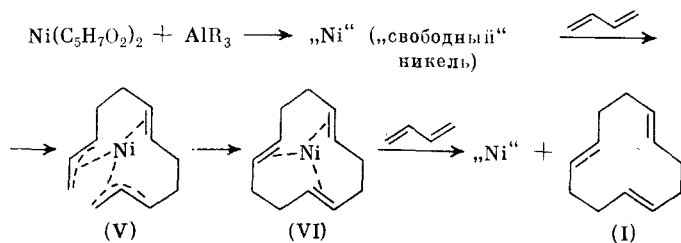
Четвертый возможный изомер — *цис, цис, цис*-1,5,9-ЦДТ (IV) не образуется при каталитической тримеризации бутадиена. Он был получен при дегидробромировании гексабромциклододекана — продукта присоединения трех молекул брома к (I) ³



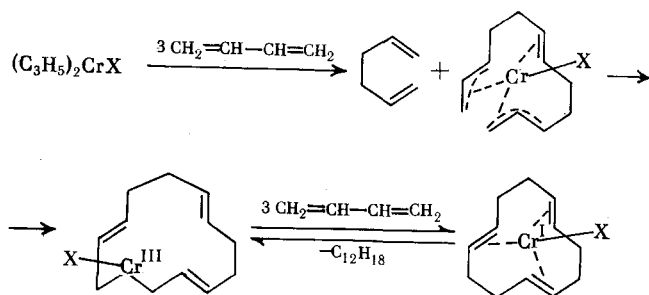
Наиболее эффективными катализаторами для получения 1,5,9-ЦДТ являются системы, содержащие различные соединения титана (TiCl_4 ⁴⁻²⁰, TiBr_4 ²¹, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ^{22, 23}, $(\text{RO})_2\text{TiO}$ ²⁴, $\text{TiCl}_{4-n}(\text{OR})_n$ и $\text{TiCl}_{4-n}(\text{OCOR})_n$ ²⁵⁻²⁸, комплекс $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{TiCl}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ ^{13, 29, 30}) в сочетании с такими восстановителями как триалкилалюминий или алкилгалогениды алюминия, гидрид кальция, диалкилалюминийгидрид. Реакция протекает только в ароматических углеводородах с образованием 1,5,9-ЦДТ с выходом 80—90%. Полученный 1,5,9-ЦДТ является смесью двух изомеров: 3—4% (I) и 96—97% (II). На каталитической системе, содержащей полибутилорто-титанат и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ³¹ образуется смесь, состоящая из 67% (I) и 33% (II).

Каталитические системы, содержащие хром и марганец ($(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cr}$, CrO_2Cl_2 или $\text{CrO}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ ^{4, 5, 12}, $\text{CrCl}_3 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ ^{10-12, 32, 33}, $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Mn} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ ³⁴), приводят к смеси, состоящей из (I) (~60%) и (II) (~40%). В случае никелевых катализаторов ($\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ^{12, 35, 36}, $\text{NiX}_2 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ ³⁷, (циклооктадиен) $_2 \cdot \text{Ni}(\text{O})$ ^{30, 36} и циклододекатриен $\cdot \text{Ni}(\text{O})$ ³⁵) образуется смесь, состоящая из 65—80% (I), 7—9% (II), 9—11% (III), 7—9% винилциклогексена и 4—6% 1,5-циклооктадиена. Состав смеси изменяется с изменением температуры реакции.

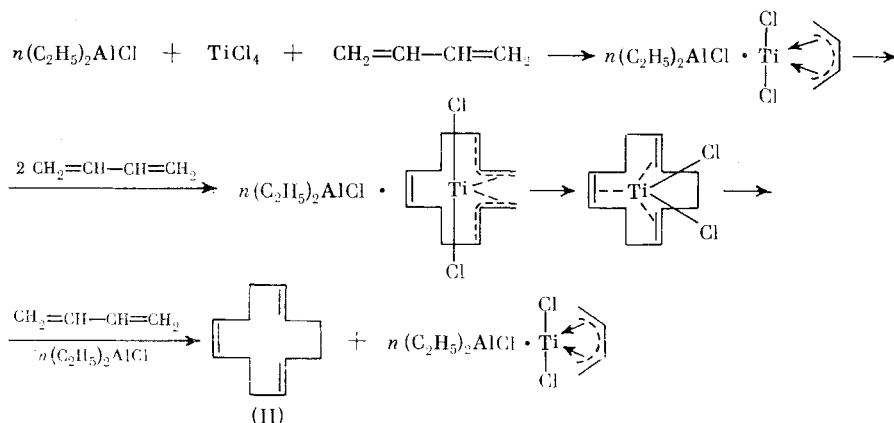
Имеется большое число патентов на каталитические системы, содержащие никель ^{37, 38-43}. Механизм реакции на никелевых катализаторах установлен Вильке с сотр. ^{33, 35, 44-46}. Этот механизм включает следующие стадии:



При восстановлении $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ алюминийорганическим соединением образуется «свободный» никель, который тримеризует бутадиен в промежуточный π -аллильный комплекс никеля (V); из (V) при замыкании кольца образуется π -никелевый комплекс (VI). Действие бутадиена приводит к вытеснению 1,5,9-ЦДТ из этого комплекса. Комплексы (V) и (VI) выделены, их структура установлена рентгенографически^{47, 48} и подтверждена некоторыми реакциями^{31, 35, 44, 45}. При действии *цис, цис, цис*-1,5,9-ЦДТ (IV) на комплекс (VI) из него вытесняется *транс, транс, транс*-циклододекатриен-1,5,9 (I) и образуется комплекс (IV) $\cdot \text{Ni}(\text{O})$ ⁴⁵; последний легко реагирует с окисью углерода, давая $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и соединение (IV). Для тримеризации бутадиена на хромовых катализаторах³³ предложен механизм, где валентное состояние хрома непрерывно изменяется от Cr^{4+} до Cr^{3+}



В работах^{30, 49} показано, что в случае титановых катализаторов активным центром реакции тримеризации бутадиена является комплекс, в котором титан находится в двухвалентном состоянии:



В табл. 1 приводятся наиболее известные каталитические системы, в присутствии которых тримеризация бутадиена в изомеры 1,5,9-ЦДТ протекает с высоким выходом.

Из четырех изомеров 1,5,9-ЦДТ наиболее подробно изучены *транс, транс, транс*-изомер (I)⁵⁰ и *цис, транс, транс*-изомер (II), которые легко получаются на указанных катализаторах. Наличие трех несопряженных

ТАБЛИЦА 1

Каталитические системы	Выход 1,5,9- ЦДТ, %	Образующиеся изомеры (в скобках относительное содержание, %)	Ссылка
$\text{TiCl}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	91	I (97) + II (3)	8, 9, 10
$\text{TiCl}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	88	II (98) + I (2)	8, 9, 12
$\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	70	I (59) + II (41)	10
$\text{CrCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	80	I + II	8
$\text{CrCl}_3 + (\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	86	I (60) + II (40)	8, 9
$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOC}_2\text{H}_5$	81	I (80) + II (9) + III (11)	10
$\text{NiX}_2 + (\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	80	I + II	37
$[(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}]$	87	I + II	39

ТАБЛИЦА 2

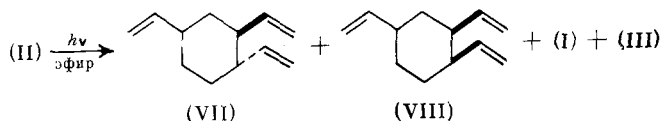
Состав смеси изомеров 1, 5, 9-ЦДТ при фотохимической
изомеризации⁵³

Исходный олефин	Время облу- чения, час	Соотношение изомеров в продукте, %		
		(I)	(II)	(III)
(I)	17	24	43	33
(II)	17	11	55	34
(III)	100	1	21	78

двойных связей в молекуле ЦДТ делает эту систему способной ко многим превращениям. Из них интересными являются реакции, протекающие с *цис* — *транс*-изомеризацией. При освещении УФ светом из (II) образуется смесь (I) и (III)⁵¹.

В дальнейшем показано, что *цис*—*транс*-изомеризацию претерпевает каждый из четырех изомеров, давая при этом одну и ту же равновесную смесь, состоящую из всех четырех изомеров (I), (II), (III) и (IV)⁵². Установлено⁵³, что термодинамическая стабильность убывает в ряду (I) > (II) > (III). Данные о фотохимической изомеризации изомеров в бензоле приведены в табл. 2.

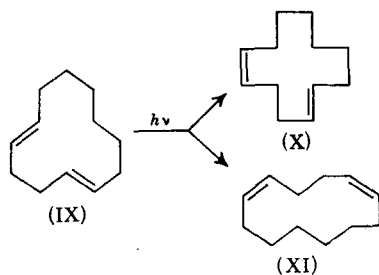
Как видно из табл. 2, соединение (III) изомеризуется намного медленнее, чем изомеры (I) и (II). Соотношение изомеров зависит также от выбранного сенсibilизатора. В присутствии ароматических кетонов и хинонов в образующейся смеси преобладает изомер (II), тогда как применение алифатических кетонов приводит к изомеру (III). Таким путем доступный изомер (II) может быть легко превращен в (I) и (III) при облучении бензольного раствора, содержащего ацетофенон или ацетон. При длительном облучении смеси (I), (II) и (III), наряду с изомерами 1,5,9-ЦДТ, получено 43% *транс*, *транс*-2,6-дивинил-*цис*-бицикло[3,3,0]октана⁵². При облучении (II) в эфирном растворе образуется смесь, содержащая 25% (I), 29% (III) и изомерные 1,2,4-тривинилциклогексаны — 12% (VII) и 1% (VIII)⁵⁴:



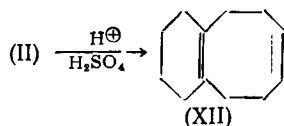
Термическая изомеризация (II) при 450° приводит только к изомерным 1,2,4-тривинилциклогексанам⁵⁵. В присутствии *n*-толуолсульфиновой кислоты из начальной смеси (I) — (III) при нагревании до 90° образует-

ся смесь 80—85% (I) и 15—20% (II) ^{53, 56}. Активными катализаторами *цис*—*транс*-изомеризации двойных связей в (I), (II) и (III) являются соли меди ⁵³. Свободно-радикальная изомеризация (II) в (I) легко протекает в присутствии тиогликолевой кислоты ⁵⁷, перекиси бензоила ⁵⁷ и N-бромсукцинимиды ^{57, 58}. Фотохимическая изомеризация циклододецен-ов в бензоле приводит к образованию менее стабильного *цис*-изомера ⁵³. В присутствии солей меди равновесие также сдвинуто в сторону *цис*-циклододецена ⁵³.

транс, *транс*-1,5-Циклододекадиен (IX) при фотохимической изомеризации в бензоле превращается в *цис*, *транс*-изомер (X) и *цис*, *цис*-изомер (XI); соотношение изомеров в образующейся смеси (IX) : (X) : (XI) = 17 : 55 : 28 ⁵⁹.

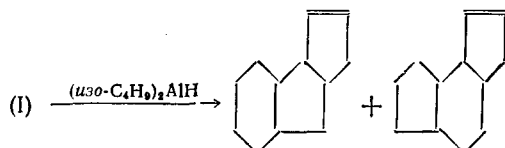


В присутствии кислых реагентов (II) претерпевает внутримолекулярную циклизацию, что приводит к продуктам бициклического и трициклического строения. Так, при обработке 80%-ной серной кислотой на холоду из (II) образуется смесь углеводородов с преобладанием $\Delta^{1,6}$ -бицикло[4,6,0]додецена (XII) ⁶⁰.

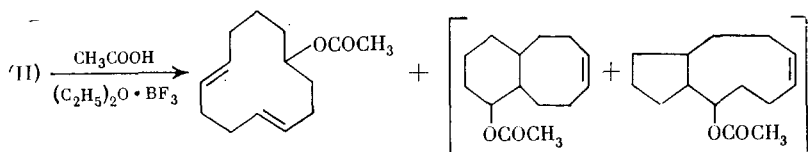


При нагревании (II) с полифосфорной кислотой получают смесь аценафтена и декагидроаценафтена ⁶¹.

Легко протекает изомеризация (I) в присутствии $(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ при нагревании до 200°, давая с выходом 85% смесь трицикло[6,4,0,0^{3,7}]додецена-4 и трицикло[7,3,0,0^{3,7}]додецена-4 ⁶²:

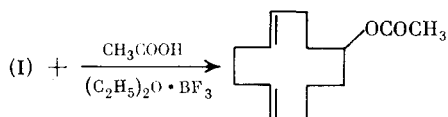


При присоединении уксусной кислоты и хлористого водорода к (II) наблюдалось образование продуктов бициклического строения ⁶³:

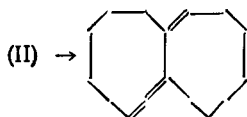


По-видимому, реакция протекает как по *цис*-двойной связи, давая продукты обычного присоединения, так и по *транс*-двойной связи, приводя к бициклическим продуктам.

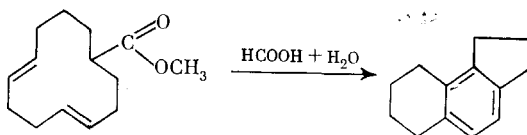
При взаимодействии уксусной кислоты и хлористого водорода с (I) образуются только продукты присоединения с сохранением скелета молекулы⁶³.



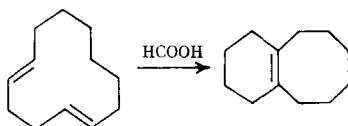
Образование бицикло[5,5,0]додека-1,7-диена из (II) протекает в присутствии $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁶⁴, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁶⁵ и литиевого производного этилендиамина⁶⁶



При обработке метилового эфира *транс, транс*-4,8-циклододекадиенкарбоновой кислоты 90%-ной муравьиной кислотой образуется 2,3,6,7,8,9-гексагидро-1H-бенз[e]инден⁶⁷:

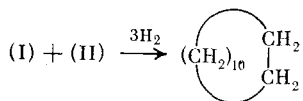


транс, транс-1,5-Циклододекадиен дает бицикло[6,4,0]додецен⁶⁷.



III. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ *цис, транс, транс- и транс, транс, транс*-1,5,9-ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНОВ

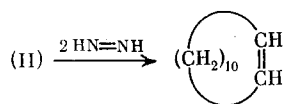
В этой части обзора будут рассмотрены реакции наиболее доступных изомеров 1,5,9-ЦДТ — *транс, транс, транс*- (I) и *цис, транс, транс*-изомера (II). Большинство работ по гидрированию 1,5,9-ЦДТ в циклододекан представлены патентными данными. Оба изомера (I) и (II) количественно гидрируются в присутствии Pt, Pd и никеля Ренея^{68–70}:



Для получения больших количеств циклододекана (I) и (II) гидрируют при повышенных температурах в присутствии $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ^{5, 68–72}. Эффективными катализаторами восстановления являются соли Ni, Co, Cu, осажденные на SiO_2 или Al_2O_3 в присутствии NaF^{73–74}. Скорость

гидрирования обоих изомеров практически одинакова. На этих катализаторах гидрирование всех трех двойных связей протекает с почти одинаковой скоростью, и поэтому нельзя провести избирательное гидрирование. При гидрировании одного моля (II) двумя молями водорода на Pd образуется смесь, состоящая из циклододецена, циклододекадиена и циклододекана^{68, 75}. В ряде патентов описано гидрирование (I) и (II) в циклододекан в присутствии гомогенных катализаторов: $(\text{Ph}_3\text{As})_2 \cdot (\text{CO})\text{RhCl} + \text{AlCl}_3$ ⁷⁶, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{LiAlH}_2(\text{OCHMeC}_2\text{H}_5)_2$ ⁷⁷, $\text{Ti}(\text{OBu})_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ ⁷⁹.

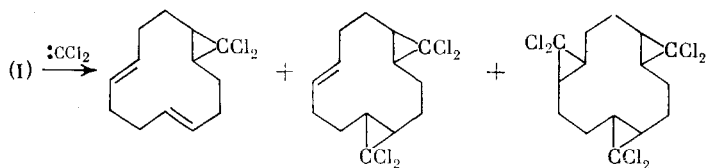
Большой интерес представляет селективное гидрирование (I) и (II) до циклододецена, которое открывает широкие возможности для синтеза ряда практически важных продуктов. Показано, что при действии на (II) диимида в начале происходит восстановление *транс*-двойных связей и образуется с высоким выходом *цис*-циклододецен^{80, 81}:



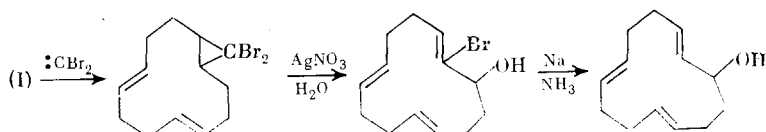
Успех каталитического гидрирования (II) до циклододецена зависит прежде всего от природы катализатора. Использование малоактивных гетерогенных катализаторов дает возможность остановить гидрирование на стадии присоединения двух молей водорода⁸²⁻⁸⁷. Изучение ряда катализаторов (Rh, Pd, Ru на Al_2O_3)^{88, 89} показало, что гидрирование (I) и (II) в циклододецен наиболее избирательно проходит на Rh. По уменьшению выхода циклододецена катализаторы располагаются в ряд: $\text{Ph} > \text{Pd} > \text{Ru} > \text{Pt}$. Наиболее эффективной при гидрировании (II) в циклододецен оказалась каталитическая система трихлортрипиридин-родий + NaBH_4 ⁹⁰. В присутствии гомогенных катализаторов $[\text{Co}(\text{CO})_3 \cdot \text{PR}_3]_2$ ^{83, 84, 91} или $(\text{R}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{RuCl}_2$ ^{92, 93} (II) дает с высоким выходом смесь *цис*- и *транс*-циклододецена (96—98%); кроме того, образуется 1% 1,5-циклододекадиена и 0,5% циклододекана. Гидрирование (II) на 7% PtCl_2 в расплаве $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NSnCl}_3$ при 160° и 100 ат H_2 приводит к 2% (II), 10% циклододекадиена и 87% циклододецена⁹⁴.

К другим реакциям, протекающим с участием двойных связей в (I) и (II), относятся присоединение галогенов и галогенкарбенов, окисление, гидроборирование, карбоксилирование. При бромировании (I) и (II) образуется смесь дибромциклододекадиена, тетрабромциклододецена и гексабромциклододекана^{68, 95, 96}. Однако в патентах^{97, 98} указывается, что при бромировании одного моля (I) двумя молями Br_2 в присутствии ацетата натрия количественно образуется тетрабромциклододецен. В работе⁸⁸ показано, что гексабромциклододекан, полученный из (II), имеет т. пл. 194—195°, а полученный из (I) — т. пл. 177—178°. Эти бромпроизводные представляют собой различные геометрические изомеры. Гексабромциклододекан, полученный из (I), при перекристаллизации из бензола образует соединение включения $(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_6)_2\text{C}_6\text{H}_6$ ⁷⁵. Гексабромциклододекан нашел применение в качестве добавок к полимерным материалам для придания им негорючести.

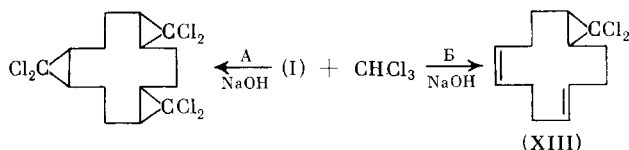
Подробно изучено присоединение галогенкарбенов к (I) и (II). Присоединение : CCl_2 к (II) происходит преимущественно по *транс*-двойной связи⁹⁹. При действии : HCl ¹⁰⁰ и : CCl_2 ¹⁰¹ на (I) образуется смесь трех продуктов:



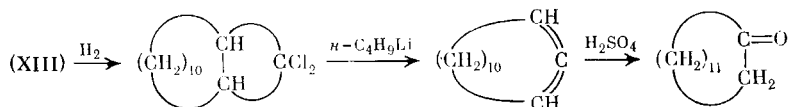
При действии CBr_2 на (I) с высоким выходом получается дибромбициклотридекадиен¹⁰², который при обработке AgNO_3 в воде дает оксидибромбициклотридекатриен; последний при действии Na в жидком NH_3 превращается в оксидциклотридекатриен:



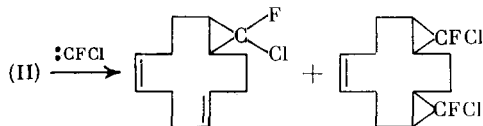
Присоединение CCl_2 к (II) методом межфазового катализа приводит к различным результатам в зависимости от применяемой аммониевой соли¹⁰³:



A — цетилтриметиламмонийбромид, B — β -оксиэтилтриалкиламмонийбромид. При гидрировании диена (XIII) образуется 13,13-дихлорбицикло[10,1,0]тридекан, из которого получен циклотридеканон¹⁰⁴

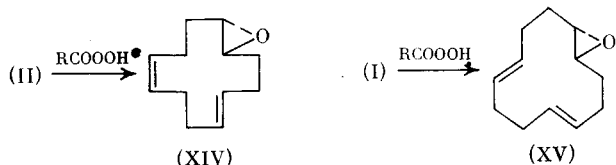


Реакция (II) с CFCl протекает по *транс*-двойным связям с образованием двух продуктов присоединения¹⁰⁵:

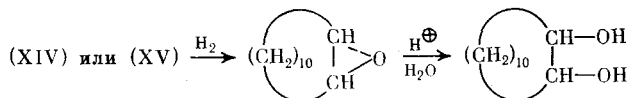


Присоединение CH_3ONH к (I) приводит к получению только *транс*-13-метоксибицикло[10,1,0]тридека-*транс*, *транс*-4,8-диена, тогда как из (II) при этом образуется смесь диастереомеров¹⁰⁶. Однозначно протекает реакция CCl_2 с *цис*, *транс*-1,5-циклодodeкадиеном, приводя к *транс*-13,13-дихлорбицикло[10,1,0]тридецену-4 (*цис*)¹⁰⁸. Исследование скорости присоединения CHCl ¹⁰⁰, CBr_2 ¹⁰⁷ и CH_3ONH ¹⁰⁸ к *цис*- и *транс*-циклодodeценам показывает, что реакция быстрее протекает по *транс*-двойной связи.

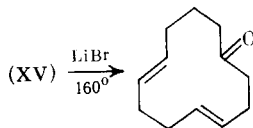
Важным в препаративном отношении является окисление (I) и (II) в эпоксициклододекадиен, дальнейшие превращения которого приводят к интересным и ценным продуктам. Эпоксицирование (I) и (II) проводилось надуксусной, надбензойной и надфталевой кислотами, а также смесью H_2O_2 и CH_3COOH в присутствии катионита^{5, 11, 68, 109–114}. При эпоксицировании (II) в первую очередь реагирует *транс*-двойная связь с образованием эпоксициана (XIV)⁶⁸:



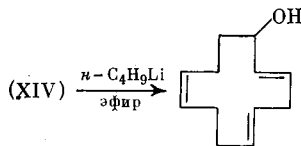
В работе¹¹² установлено, что при моноэпоксицировании (II) образуется 92% *транс*- и 7% *цис*-окиси. При эпоксицировании (I) получен эпоксициан (XV). Окисление (I) и (II) кислородом воздуха в присутствии борной кислоты или ее эфиров приводит к образованию эпоксициклододекадиена наряду с 2,6,10-циклододекатриенолом¹¹⁵. В патентах описано получение 5,6:9,10-диэпоксициклододецена, 5,6:9,10-диэпоксициклододекана¹¹⁶, 1,2:5,6:9,10-триэпоксициклододекана¹¹⁷ и эпоксициклододецена^{118, 119}. При размыкании окисных колец из этих соединений получены соответствующие диолы, тетраолы и гексаолы^{68, 74, 120–122}; так (XIV) и (XV) дают соответствующие *транс*-диоксициклододекадиены⁶⁸. Восстановление двойных связей в (XIV) и (XV) приводит к *транс*-эпоксициклододекану, а последующее размыкание окисного кольца дает *цис*-1,2-циклододекандиол^{68, 123}.



В присутствии каталитических количеств галогенидов металлов I и II групп периодической системы эпоксициклододекадиены легко изомеризуются в соответствующие кетоны^{124, 125}.



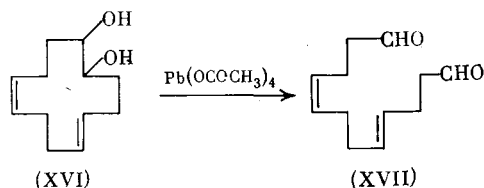
Из (XIV) образуется два изомерных непредельных кетона с различным расположением кетогруппы по отношению к двойным связям $\text{C}=\text{C}$ ¹²⁵. При действии (*изо*- C_4H_9)₂AlH¹²⁶, *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ или $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ ¹²⁷ на (XIV) протекает изомеризация с образованием непредельных спиртов:



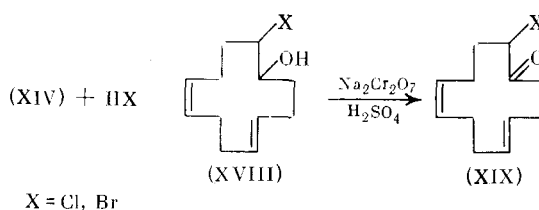
При каталитическом гидрировании (XIV) или (XV) на никелевых катализаторах (Ni Ренея, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) при 120–150° наблюдается

изомеризация окиси, и образуется циклододеканон^{11, 75, 110}, наряду с циклододеканолом.

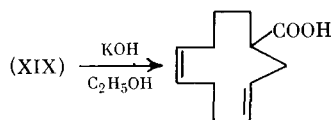
При окислении (II) действием OsO_4 или KMnO_4 реакция протекает в первую очередь по *транс*-двойным связям с образованием соответствующего *транс*-диола и *транс, транс*-тетраола¹²⁸. При окислении циклододекадиендиола (XVI) получен непредельный диальдегид (XVII)¹²⁹:



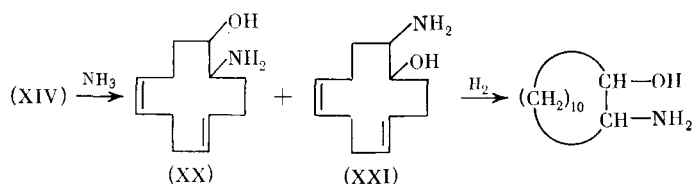
Размыкание окисного кольца в (XIV) и (XV) легко протекает под действием соляной и бромистоводородной кислот, приводя к соответствующим галогенгидринам (XVIII)¹¹⁴:



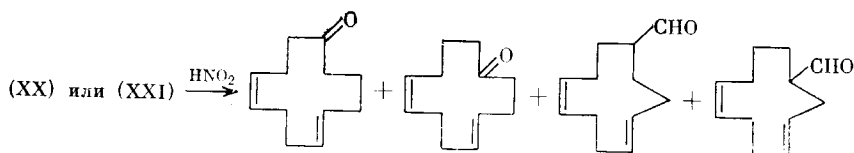
При окислении галогенгидринов (XVIII) хромовой смесью удается получить с хорошим выходом непредельные галогенкетоны (XIX). Галогенгидрины и галогенкетоны, полученные из окиси (XIV), представляют собой смесь изомеров с различным расположением OH -группы, атома галогена и карбоксильной группы по отношению к *цис*- и *транс*-двойным связям цикла¹¹⁴. При реакции Фаворского из кетонов (XIX) получена циклоундекадиенкарбоновая кислота¹¹⁴:



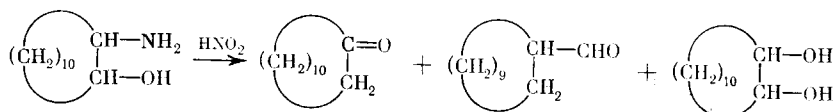
Эпоксид (XIV) при нагревании с водным раствором аммиака дает смесь двух изомерных *цис*-аминоспиртов (XX) и (XXI)¹³⁰, которые при гидрировании образуют *цис*-1,2-аминоциклододеканол:



При дезаминировании (XX) и (XXI) выделена смесь изомерных циклододекадиенов и формилциклоундекадиенов¹³⁰

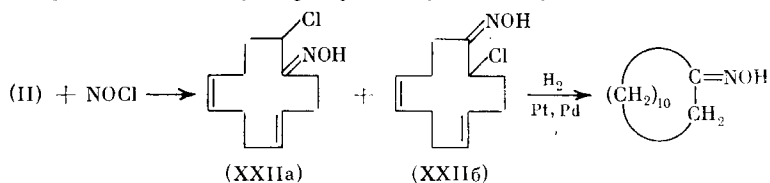


В случае *цис*- и *транс*-2-аминоциклододеканолов дезаминирование независимо от конфигурации исходного соединения, приводит к смеси циклододеканола, формилциклоундекана и *цис*-1,2-циклододекандиола в одном и том же соотношении¹³⁰.

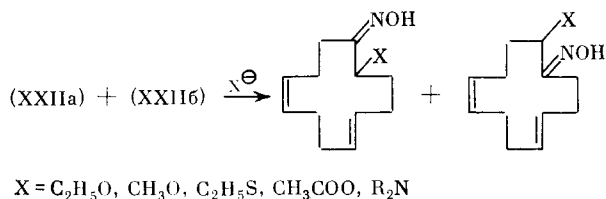


При дезаминировании α -аминоциклододецилкарбоновой кислоты получается с количественным выходом α -оксициклододецилкарбоновая кислота¹³¹.

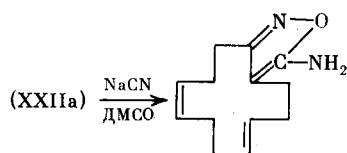
Хлористый нитрозил легко присоединяется к (II) по *транс*-двойной связи с образованием двух продуктов (XXIIa, б)¹³²⁻¹⁴⁰.



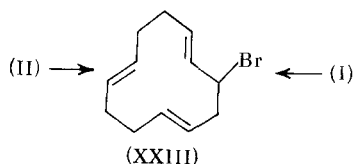
Гидрирование хлороксимов при атмосферном давлении на платиновых и палладиевых катализаторах дает циклододеканооксим в качестве основного продукта^{132, 133, 135}. В нескольких патентах¹⁴¹⁻¹⁴⁴ и в работе¹⁴⁰ описаны реакции обмена хлора в α -хлорциклододекадиенооксиме. При обработке (XXIIa) + (XXIIб) нуклеофильными реагентами получены с высоким выходом продукты замещения атома хлора¹⁴²



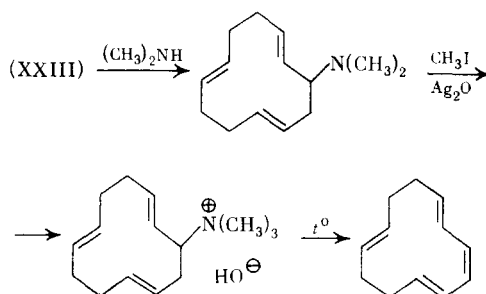
При реакции (XXIIa) с цианистым натрием в ДМСО образуются соответствующие аминоизоксазолы¹⁴⁰, например



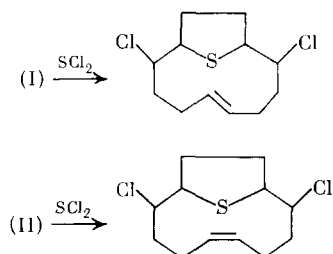
Аллильное бромирование соединения (II) N-бромсукцинимидом протекает с изомеризацией *цис*-двойной связи и приводит к бромциклододекатриену (XXIII), который получается также при аллильном бромировании (I) ⁵⁸



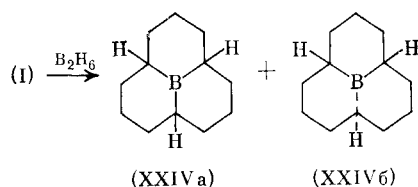
Обработка бромида (XXIII) аммиаком, диметиламином, ацетатом калия дает продукты замещения ⁵⁸, например:



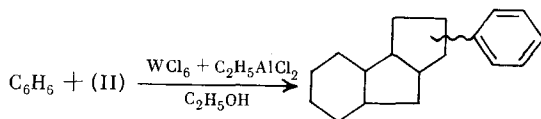
Ацилирование (II) по реакции Кондакова дает смесь 1-ацил-2,5,9- и 1-ацил-1,5,9-циклододекатриенов ¹⁴⁵. Интересны реакции присоединения дихлорида серы к (I) и (II), приводящие к дихлортиабициклотридеканам ^{146, 152}



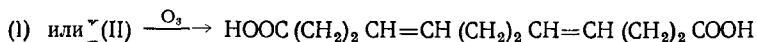
Атомы хлора в этих соединениях легко заменяются на нитрильную и ацетоксигруппу ¹⁵². При гидроборировании (II) получается смесь *цис*- и *транс*-изомеров 9б-борапергидрофеналена (XXIVa, б) наряду с 9б-борапергидробенз[ed]азуленом. Последний при нагревании переходит в *цис*-9б-борапергидрофенален ^{147, 148}.



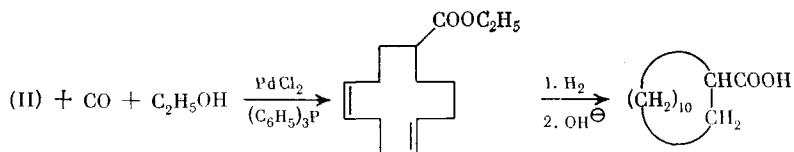
Соединение (XXIVa) легко реагируют с LiH, давая продукт присоединения, который является эффективным стереоселективным восстановителем циклических кетонов^{149, 150}. Трихлорсилан и метилдихлорсилан в присутствии Pt присоединяются к (II) предпочтительно по *транс*-двойным связям¹⁵¹. При обработке (II) бромистым водородом в присутствии перекиси бензоила получают 9-галоген-1,5-циклододекадиен¹⁵⁴. Описана реакция (II) с окислами азота¹⁵⁵. При взаимодействии (II) с бензолом в присутствии системы $WCl_6 + C_2H_5AlCl_2 + C_2H_5OH$ образуется фенилтрицикло[6,4,0,0^{2,6}]додекан¹⁵⁶:



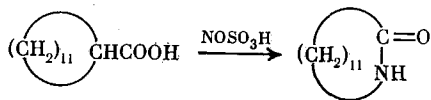
Неполное озонирование (I) и (II) с последующим расщеплением озонида приводит к 3,7-декадиен-1,10-дикарбоновой кислоте или соответствующему диальдегиду^{157, 158}:



Установлено, что озон атакует (I) и (II) с одной и той же скоростью¹⁵⁹. В нескольких работах описываются реакции карбонилирования (I) и (II) под действием CO в присутствии карбониллов металлов (Ni, Co) и палладиевых комплексов¹⁶⁰⁻¹⁶⁷ с образованием циклододеканкарбоновой кислоты. Карбонилирование (II) с помощью Pd-катализаторов в спирте приводит с высоким выходом к этиловому эфиру циклододекадиенкарбоновой кислоты¹⁶²:

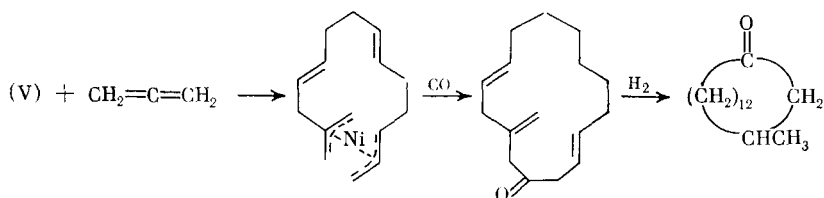


Действие нитрозилсерной кислоты на циклододеканкарбоновую кислоту дает с высоким выходом ω-додекалактам^{168, 169}

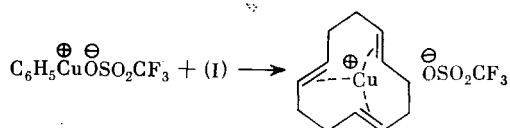


Описаны некоторые другие превращения циклододеканкарбоновой кислоты^{170, 171}. Соединения (I) и (II) реагируют при нагревании с малеиновым ангидридом, образуя аддукты 1:1¹⁷²⁻¹⁷⁴. Описана конденсация (II) с циклопентадиеном¹⁷⁵.

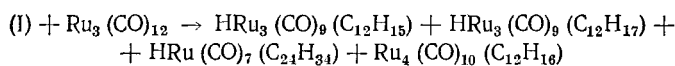
Известны комплексы (I) и (II) с металлами. Описанный в работах^{176, 177} π-аллильный комплекс (V) вступает в реакцию с алленом. Последующие реакции продукта приводят к синтезу *DL*-мускона:



Получены π -комплексы палладия $(C_{12}H_{17-19}PdCl)_2$ ¹⁷⁸ и меди^{179, 180}. Описан медный комплекс, полученный по реакции^{181, 182}

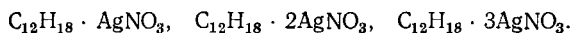


При кипячении гептанового раствора (I) с бис(триметилгермил)тетракарбонилрутением образуется смесь продуктов различного строения¹⁸³. Реакция (I) с додекакарбонилтрирутением также приводит к смеси продуктов различного состава¹⁸⁴:



Аналогичные комплексы получены для родия^{185, 186}, иридия¹⁸⁷, никеля^{40, 48} и железа¹⁸⁸.

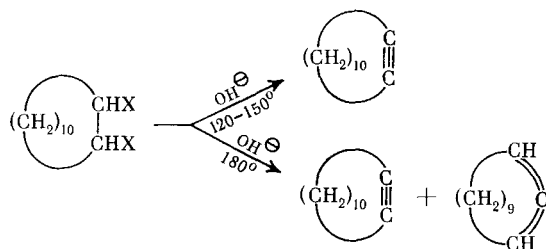
Нитрат серебра образует с (I) три вида аддуктов, в которых с ионом серебра координирует одна, две или три *транс*-двойные связи^{56, 68, 189}:



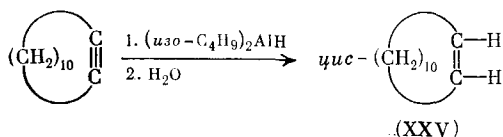
В случае (II) с ионом серебра координируют только две *транс*-двойные связи, а *цис*-двойная связь не затрагивается^{68, 189}.

IV. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ *цис*- и *транс*-ЦИКЛОДОДЕЦЕНОВ

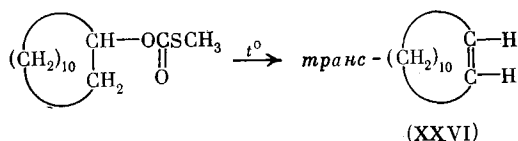
Известно несколько способов получения *цис*- и *транс*-циклододеценов (XXV), (XXVI). Выше было отмечено, что они получают при селективном гидрировании (I) и (II)^{83-84, 91-94} на гомогенных катализаторах или при действии диимида на (II)⁸⁰. Смесь (XXV) и (XXVI) образуется при отщеплении HCl от хлорциклододекана в присутствии катализаторов, содержащих железо¹⁹⁰. Дегалогенирование 1,2-дихлор- или 1,2-дибромциклододекана натрий-нафталином или натрий-дифенилом дает с выходом 90% смесь (XXV) и (XXVI)¹⁹¹. При нагревании 1,2-дигалогенциклододеканов в присутствии щелочей при 150° образуется только циклододецин¹⁹²⁻¹⁹⁴. При увеличении температуры до 180° выделена смесь 28% 1,2-циклододекадиена и 72% циклододецина¹⁹³.



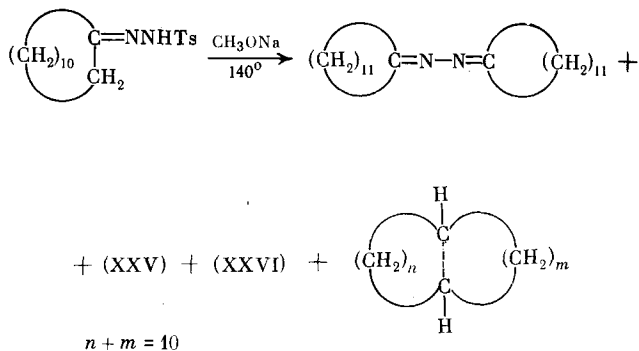
Аналогичная смесь получена при двукратном дегидробромировании дибромциклододекана спиртовой щелочью¹³⁰. При восстановлении циклододецина действием $(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_2\text{AlH}$ образуется в основном *цис*-циклододецен¹⁹³.



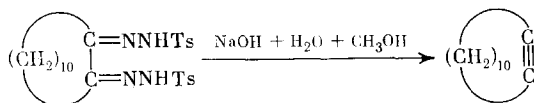
Смесь 90% *цис*- и 10% *транс*-циклододецена образуется при разложении семикарбазона циклододецена спиртовыми растворами при 180—240°^{195, 196}. Пиролиз циклододецилацетата при 550° приводит к смеси изомеров (XXV) и (XXVI) в соотношении 1:5¹⁹⁷. При нагревании (XXV) или (XXVI) в уксусной кислоте при 80—130° протекает *цис*—*транс*-изомеризация с образованием равновесной смеси, содержащей примерно равные количества (XXV) и (XXVI)¹⁹⁷. Разложение ксантогенового эфира циклододеканола, вопреки правилу Чугаева, дает *транс*-циклододецен¹³⁰



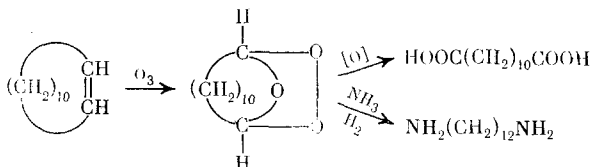
При нагревании циклододеканола до 250—270° в присутствии *n*-толуолсульфокислоты получен с высоким выходом циклододецен¹⁹⁸. При реакции циклододецена с *N*-бромсукцинимидом и последующем дегидробромировании продукта в пиридине или хинолине образуется 1,3-циклододекадиен¹⁹⁹. Описана дегидратация 6-окси- или 6-ацетоксициклододеканола в присутствии $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, Fe_2O_3 , приводящая к 5-циклододецен-1-ону. *N,N*-Дитозилгидразон циклододеканола в присутствии алкиллития в ТГФ разлагается, образуя смесь *цис*- и *транс*-циклододецена и циклододеканон²⁰¹. При нагревании тозилгидразона циклододеканола в присутствии метилата натрия разложение приводит в основном (на 60%) к азину циклододеканола²⁰².



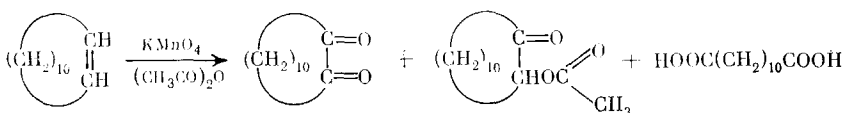
При фотолизе бис-тозилгидразона 1,2-циклодodeкандиона в щелочном растворе выделен циклодodeцин (выход 53%)²⁰³:



Важной реакцией циклодodeцена является озонирование с последующим превращением в 1,10-декандикарбоновую кислоту^{204–206} и 1,12-диаминодodeкан²⁰⁷:

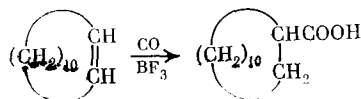


При окислении циклодodeцена азотной кислотой в присутствии ванадата аммония наряду с 1,10-декандикарбоновой кислотой образуются значительные количества 1,9-нонандикарбоновой кислоты²⁰⁸. Каталитическое окисление циклодodeцена перекисью водорода в присутствии Re_2O_7 протекает с разрывом связи $\text{C}=\text{C}$ и дает 1,10-декандикарбоновую кислоту²⁰⁹. Окисление перманганатом калия в уксусном ангидриде приводит к 1,2-циклодodeкандиону (48%) и другим продуктам²¹⁰:

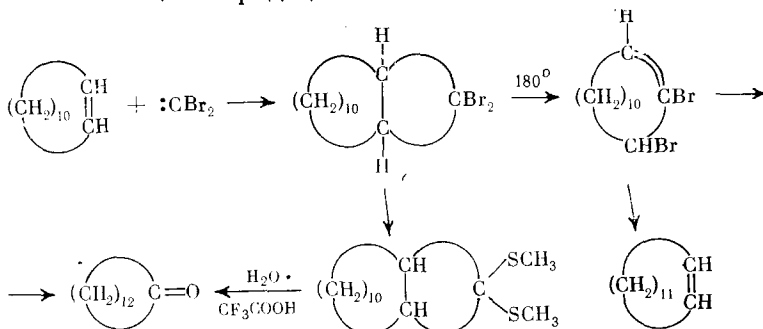


В щелочной среде в присутствии каталитических количеств бензилтриэтиламмонийхлорида образуется *транс*-1,2-циклодodeкандиол с выходом 50%²¹¹.

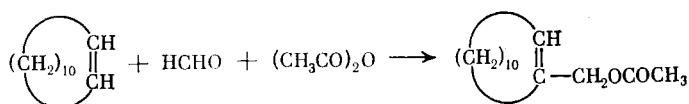
Из циклодodeцена получена по реакции Коха циклодodeканкарбоновая кислота¹⁶⁷



К циклодodeценам гладко присоединяется дибромкарбен с образованием 13,13-дибромбицикло[10,1,0]тридекана, из которого получен циклотридеканон^{212, 213} и циклотридецен²¹²:

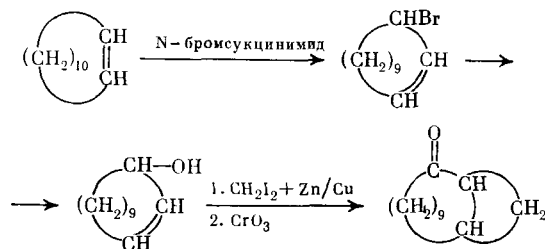


При метатезисе циклододецена на системе $\text{WCl}_5 + \text{C}_5\text{H}_5\text{AlCl}_2$ получены непредельные циклические углеводороды, содержащие 24, 36 и 48 атомов углерода в цикле²¹⁴. Описана конденсация циклододецена и (II) с формальдегидом²¹⁵:

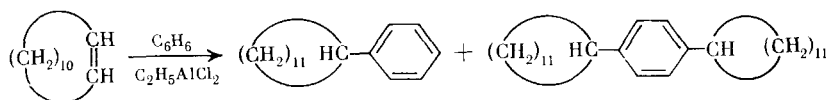


При реакции циклододецена с параформальдегидом образуется *транс*-бицикло[10,3,0]-2-окса-14-пентацен²¹⁶.

Из циклододецена получен *транс*-бицикло[10,1,0]тридеканон-2²¹⁷

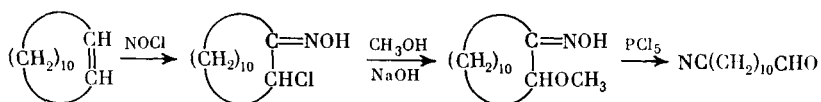


При действии NO в присутствии O_2 на циклододецен получают 2-нитро-1-нитрозоциклододекан, который перегруппировывается при нагревании в ДМФА, давая 2-нитроциклододеканооксим. Из последнего получены 1,12-диаминододекан и ω -нитролауриновая кислота²¹⁸. Циклододецен вступает в реакцию Фриделя — Крафта с бензолом и его гомологами, образуя продукты алкилирования^{219, 220}



При пиролизе (XXV) и (XXVI) происходит расщепление цикла с образованием 1,8-нонадиена и 1,11-додекадиена, а также изомеризация двойных связей²²¹. При обработке циклододецена кислородом воздуха в *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ в присутствии нафтената марганца получен 1,2,3-циклододекантриол²²². Фотохимическое циклоприсоединение олефинов (XXV) и (XXVI) к дихлорвинилкарбонату приводит к трем стереоизомерным карбонатам дихлорбицикло[10,2,0]тетрадекан-2,3-диолюв²²³.

Большой интерес представляет получение ω -цианундеканового альдегида из (XXV) и (XXVI) по схеме²²⁴:

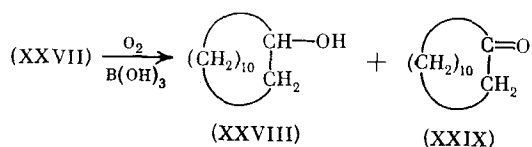


При реакции циклододецена с B_2H_6 получен соответствующий три(циклододecil)боран²²⁵. При действии на циклододецен окислов азота и воздуха получен с высоким выходом α -нитроциклододеканон²²⁶⁻²³⁰. Исследован механизм окисления (XXV) и (XXVI) перекисью молибдена²³¹. Изучена кинетика гидрирования (XXV) и (XXVI) в циклододекан в присутствии Pt- и Pd-черни²³². Соединения (XXV) и (XXVI) образуют

π -аллильный комплекс с хлористым палладием²³³. Исследована структура комплекса *транс*-циклодodeцена с AgNO_3 , имеющего состав (*транс*- $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$) $_2 \cdot \text{AgNO}_3$ ²³⁴. *цис*, *транс*-Циклодodeкадиен-1,3 при нагревании с перфторбутином дает смесь двух бициклических продуктов²³⁵.

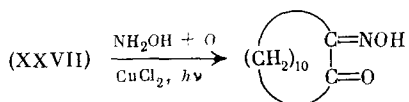
V. СИНТЕЗЫ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОДОДЕКАНА

Методы синтеза производных циклодodeкана имеют большое значение, так как на них основывается получение промышленно важных 1,10-декандикарбоновой кислоты, 1,12-диаминодodeкана и ω -дodeкалактама. Подробно изучено окисление циклодodeкана (XXVII) кислородом воздуха в циклодodeканол (XXVIII) и циклодodeканон (XXIX). При окислении (XXVII) кислородом в присутствии борной кислоты или борного ангидрида образуется смесь 80% (XXVIII), 8–10% (XXIX) и 10% полифункциональных кислородсодержащих соединений (конверсия 30–35%)^{69, 236}

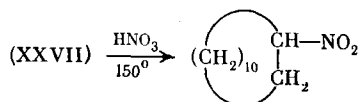


На высокую селективность окисления в присутствии борной кислоты указано в патентах^{237–239}. В присутствии солей марганца или кобальта образуется больше кетона (XXIX)^{240, 241}. При окислении (XXVII) кислородом в отсутствие борной кислоты найдено, что в начале процесса происходит одновременное накопление гидроперекиси циклодodeцила, (XXIX) и (XXVIII)^{242–245}. После достижения максимума, концентрация гидроперекиси падает за счет ее термического распада. В результате образуется смесь 70% (XXIX) и 30% (XXVIII). Циклодodeкан окисляется до гидроперекиси циклодodeцила в присутствии солей щелочных металлов^{246–248}. Изучение механизма разложения гидроперекиси циклодodeцила показало²⁴⁹, что в инертной среде образуются значительные количества ундекана и ундецилового спирта, тогда как в присутствии O_2 ундекан практически не образуется. Сообщается^{250, 251} об окислении (XXVII) двуокисью азота в 1,10-декандикарбоновую кислоту.

Обработка (XXVII) гидроксиламином и кислородом при облучении приводит к монооксиму 1,2-циклодodeкандиона²⁵²:



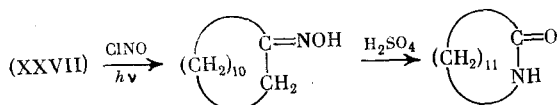
При жидкофазном нитровании (XXVII) азотной кислотой получен нитроциклодodeкан^{168, 253, 254}:



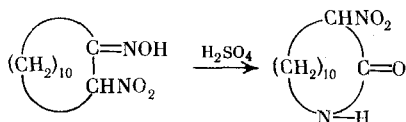
Нитроциклодodeкан получен также при гидрировании 3-нитроциклодodeцена²⁵⁵. При действии раствора едкого калия на нитроциклодodeкан образуется калиевая соль *аци*-нитроциклодodeкана, которая при под-

кислени дает *аци*-нитроциклододекан^{254, 256}. Эта *аци*-форма является устойчивой и не изменяется даже при перекристаллизации²⁵⁴. При гидрировании нитроциклододекана получен аминокциклододекан и циклододеканоноксим^{254, 257}. При действии $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$ на калиевую соль *аци*-нитроциклододекана образуется с высоким выходом циклододеканон-оксим²⁵⁴.

При гидролизе соли нитроциклододекана образуется циклододеканон^{254, 258, 259}. Описано превращение нитроциклододекана в ω -додекалактамы при высокой температуре в присутствии окислов некоторых металлов²⁶⁰. Большое количество работ посвящено фотонитрозированию (XXVII) в циклододеканоноксим^{139, 153, 168, 261–266} и изомеризации циклододеканоноксида в ω -додекалактамы, являющийся исходным соединением для получения полиамида-12^{261, 262, 267–271}.

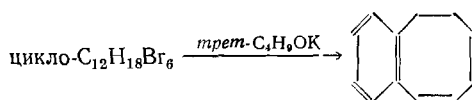


Нитрододекалам получен при обработке α -нитроциклододеканон-оксида концентрированной серной кислотой при 40–50°²⁷²



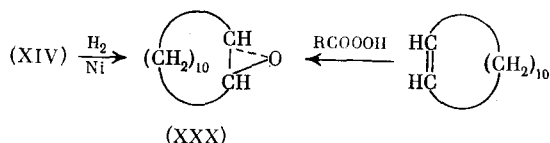
При кислотном или щелочном гидролизе ω -додекаламта образуется ω -аминододекановая кислота^{11, 273, 274}.

Изучено фотохимическое хлорирование (XXVII) в монохлорциклододекан^{75, 275, 276}. Монохлорциклододекан вступает в реакцию Фриделя — Крафта с бензолом и толуолом, давая фенил- и толилциклододеканы²⁷⁷. Гексабромциклододекан, полученный из (I) и (II) при дегидробромировании, претерпевает необычное превращение в бензциклооктатриен²⁷⁸

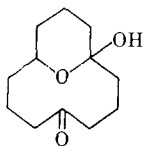


При нагревании (XXVII) до 300° в присутствии платинированного угля происходит трансаннулярная дегидроциклизация с образованием бициклических углеводородов²⁷⁹.

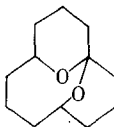
Эпоксидциклододекан (XXX) получен при гидрировании двойных связей в эпоксидциклододекадиене⁶⁸ и при эпоксидировании циклододекена надкислотами^{75, 130}.



Из *цис*-циклододекена образуется *цис*-окись, а из *транс*-циклододекена *транс*-окись. При каталитическом гидрировании (XXX) над никелем Ре-



(XXXII)



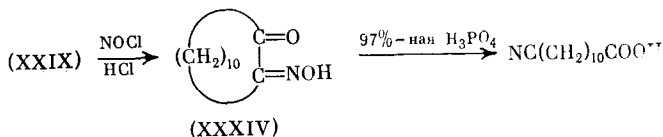
(XXXIII)

VI. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОДОДЕКАНОНА

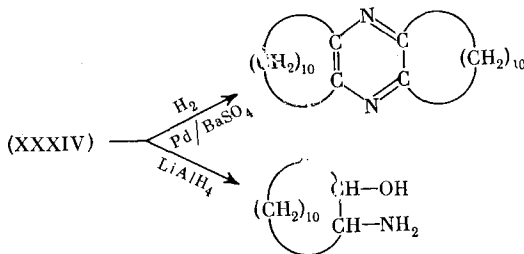
На основе циклододеканона (XXIX) синтезировано большое число соединений и проведено много интересных реакций. Как указывалось выше, (XXIX) получают дегидрированием циклододеканола (XXVIII)^{11, 70, 240, 281}, изомеризацией эпоксициклододекана (XXX)^{124, 125}, гидролизом циклододеканоноксима^{258, 259}, окислением циклододекана^{69, 236-248} и циклододеканола⁶⁹. Несколько работ посвящено получению из (XXIX) циклододеканоноксима и превращению последнего в ω-додекалакт-там^{11, 70, 295-297}.

Легко и с количественным выходом протекают реакции оксимирования циклододеканона при действии на него хлоргидрата или сульфата гидросиламина в присутствии оснований (аммиак, углекислый калий или натрий)^{11, 70, 295, 296}. При использовании промышленного сульфата гидросиламина, содержащего сернокислый аммоний и сернокислый натрий, оксимирование циклододеканона протекает без добавления оснований за счет связывания серной кислоты в кислые соли аммония и натрия^{11, 295}. Оксимирование проводят в спиртовой, водно-спиртовой и водной средах, причем в водной среде необходима более высокая температура. Циклододеканоноксим образует с SnCl_4 комплекс 2 : 1²⁹⁸.

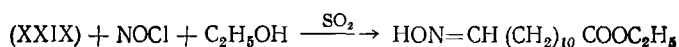
Изучен механизм бекмановской перегруппировки циклододеканоноксима; найдено, что этот процесс протекает по мономолекулярному механизму²⁹⁹. α-Хлорциклододеканоноксим легко получается при присоединении хлористого нитрозила к циклододецену³⁰⁰. Описано замещение атома хлора в α-хлорциклододеканоноксime на алкокси- и аминогруппы³⁰¹⁻³⁰⁴. При действии NOCl или RONO_2 в присутствии HCl или алкоголята натрия на (XXIX) образуется с высоким выходом монооксим циклододекандиона (XXXIV)³⁰⁵, который гладко перегруппировывается под действием фосфорной кислоты в 11-цианундекановую кислоту³⁰⁶⁻³⁰⁷.



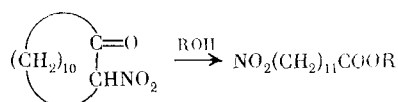
При гидрировании (XXXIV) получен бис-2,3,5,6-декаметилепиразин¹³⁰



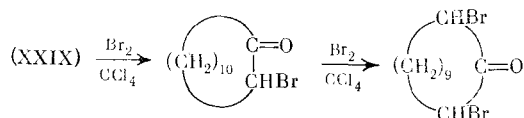
Реакция (XXIX) с NOCl и этанолом в SO₂ приводит к расщеплению цикла по схеме ³⁰⁸:



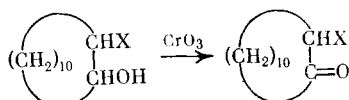
α-Нитроциклододеканон получают гидролизом его оксима соляной кислотой ³⁰⁹. При алкоголизе α-нитроциклододеканона образуются эфиры ω-нитрододекановой кислоты ³¹⁰.



При бромировании (XXIX) получают монобром- или дибромциклододеканон ³¹¹:

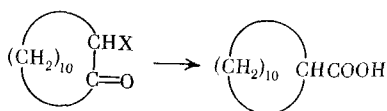


Моногалогенциклододеканоны легко образуются при окислении соответствующих галогенгидринов ¹¹⁴:



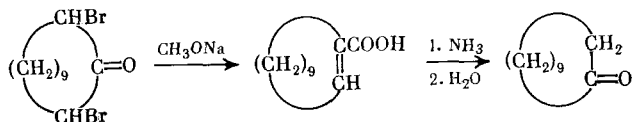
X = Cl, Br

При перегруппировке Фаворского под действием спиртовой щелочи из α-галогенциклододеканонов образуется циклоундеканкарбоновая кислота ¹¹⁴



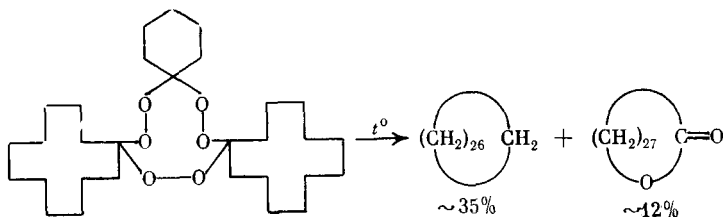
X = Cl, Br

α,α'-Дибромциклододеканон в этих условиях дает циклоундеценкарбоновую кислоту, которая была превращена в циклоундеканон ^{311, 312}:

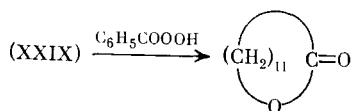


Окисление (XXIX) перекисью водорода в присутствии SeO₂ приводит к циклоундеканкарбоновой кислоте ³¹³. Действием H₂O₂ на (XXIX), растворенный в карбоновых кислотах, получен циклододеканонпероксид ^{314, 315}. В присутствии циклических кетонов образуются бис(цикло-

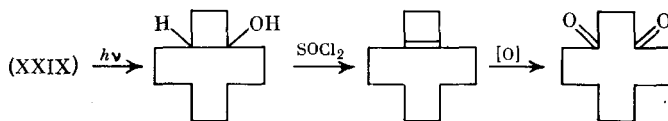
додэцилиден) циклоалкилидентрипероксиды ³¹⁸, термическое разложение которых в хлорбензоле приводит к макроциклическим соединениям, например:



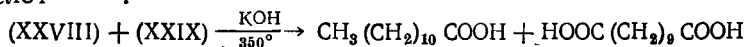
При окислении (XXIX) в додеканолид применяли надбензойную кислоту ³¹⁷⁻³¹⁹, кислоту Каро и перекись водорода в серной кислоте ³¹⁸:



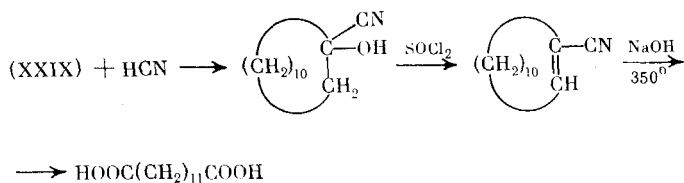
При облучении (XXIX) происходит трансаннулярная перегруппировка с образованием бицикло[8.2.0]додекан-1-ола ^{320, 321}:



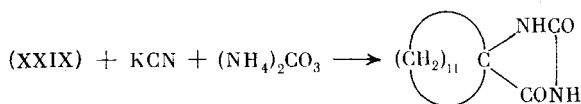
При нагревании циклододеканона и циклододеканола с щелочами до 350° образуется с выходом 90% смесь лауриновой и 1,9-нонандикарбоновой кислот ³²²⁻³²⁴:



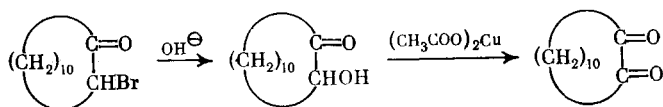
Легко протекает присоединение синильной кислоты к (XXIX) в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ с образованием циангидрина ³²⁵⁻³²⁷, из которого получены циклододеканкарбоновая кислота ³²⁶, циклотридеканон ³²⁷ и брасиловая кислота ³²⁵:



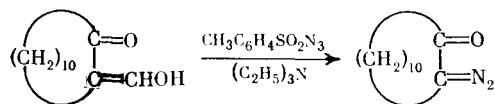
Описано получение гидантоинов из циклододеканона или циклододеце-
нонов ³²⁸



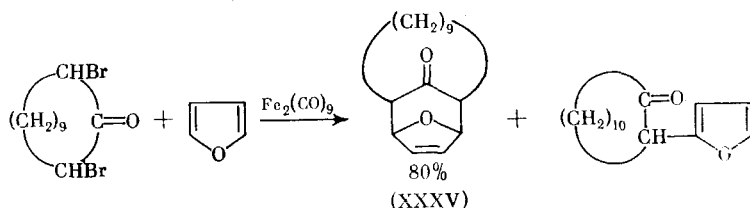
Нагревание оксиклододеканона с диацетатом меди дает с высоким выходом 1,2-циклододекандион ³²⁹⁻³³⁰:



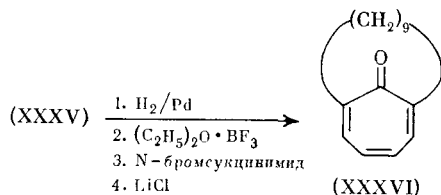
Диазосиклододеканон получен по реакции ³³¹:



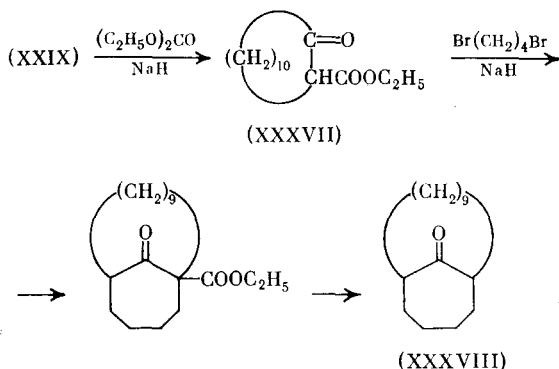
α -Галогенциклододеканоны легко восстанавливаются в циклододеканон в присутствии LiI и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ³³². Интересно протекает реакция α, α' -дибромциклододеканона с фураном в присутствии $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ³³³:



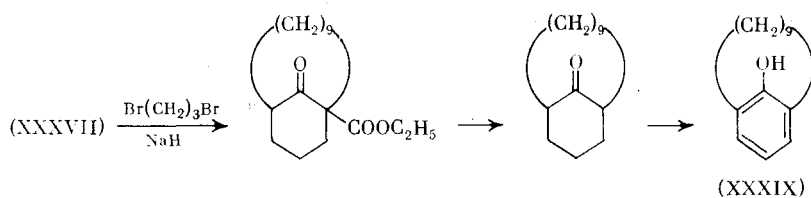
Соединение (XXXV) через ряд стадий превращено в тропон (XXXVI) ³³⁴



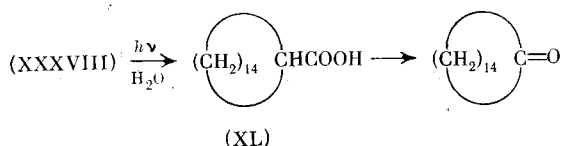
Тропон (XXXVI) получен из циклододеканона и по другой схеме, через карбэтоксипроизводное (XXXVII) ³³⁵:



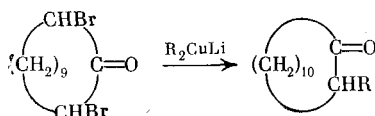
При бромировании и дебромировании кетона (XXXVIII) получен тропон (XXXVI) ³³⁶. Аналогично синтезирован метациклофан (XXXIX) ³³⁶:



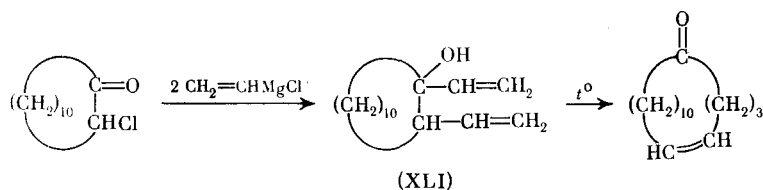
Из кетона (XXXVIII) при УФ-облучении получена циклопентадекан-карбоновая кислота (XL), которая превращена в циклопентадеканон^{335, 337}



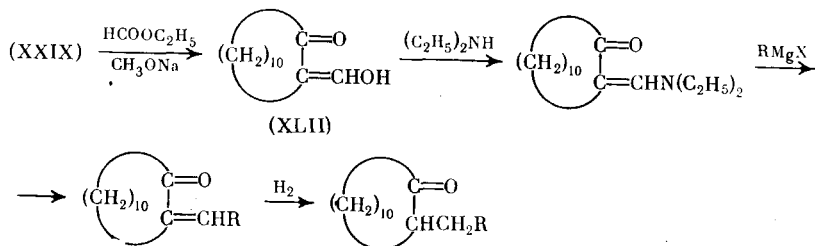
Предложен новый метод алкилирования α, α' -дибромциклододекана с образованием α -алкилциклододеканонов^{338, 339}:



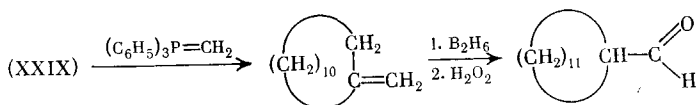
Изучено действие реактива Гриньяра на (XXIX) с образованием алкилциклододеканолов²⁰². При реакции бромциклододекана с CH_3ZnI в ДМСО получен метилциклододеканон²⁰². При реакции хлорциклододекана с двумя молями винилмагнийхлорида образуется соединение (XLI), которое при перегруппировке Коупа превращается в 5-циклогексадеценол^{340, 341}



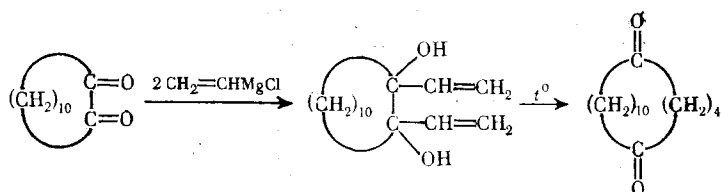
α -Алкилциклододеканоны получены с помощью формилирования (XXIX) по схеме³⁴²:



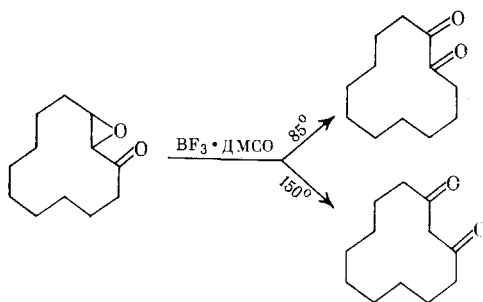
Соединение (XXIX) подвергается окислительному расщеплению перекисью водорода, что приводит к брассиловой кислоте³²⁵. Из (XXIX) синтезирован формилциклододекан по следующей схеме²⁰²:



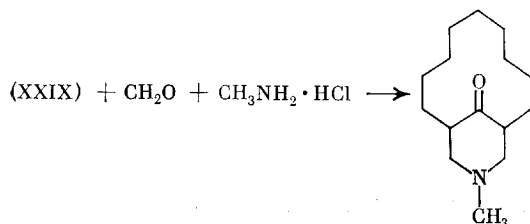
Описан метод получения 1,6-циклогексадекандиона действием винилмагнийхлорида на 1,2-циклододекандион и последующей перегруппировкой³⁴³:



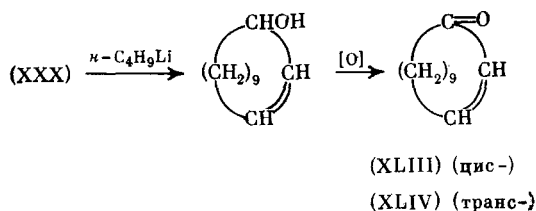
Изомеризация 2,3-эпоксидоциклододеканона в зависимости от температуры протекает с образованием 1,2- или 1,3-циклододекандионов³⁴⁵:



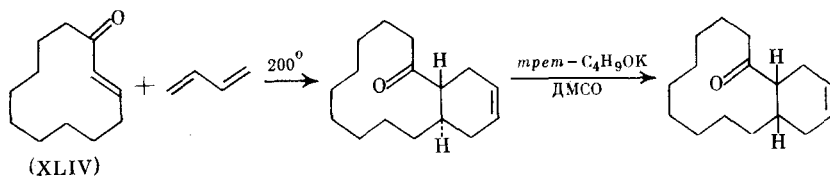
Разработаны методы синтеза [7] метациклофана и его бромпроизводного через альдольную конденсацию 1,4-циклододекандиона^{346, 347} и [7] 2,6-пиридинофана из 1,5-циклододекандиона^{348, 349}. Циклододеканон вовлечен в реакцию Манниха^{350, 351}:



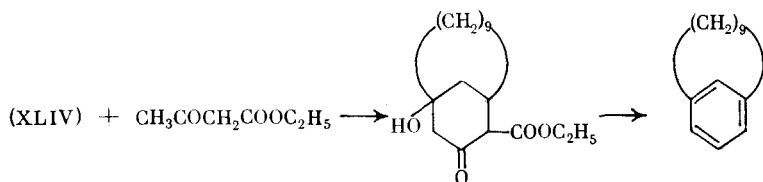
цис- и *транс*-2-Циклододеценоны (XLIII), (XLIV) получены из эпоксициклододекана ³⁵²:



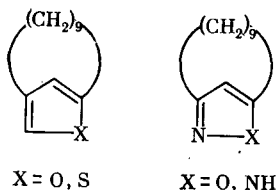
Предложен синтез смеси *цис*- и *транс*-циклододеценонов бромированием этиленацеталя циклододеканола с последующим дегидробромированием действием *трет*-C₄H₉OK в ДМСО ³⁵³. *цис*-Циклододеценон (XLIII) термодинамически менее устойчив, чем *транс*-изомер (XLIV) и изомеризуется в последний ³⁵². УФ-облучение гексанового раствора (XLIV) приводит к смеси (XLIII) и *цис*-3-циклододеценона ³⁵². Диеновая конденсация (XLIV) с бутадиеном приводит к *транс*-бицикло [10, 4, 0] гексадецен-14(15)-ону-2, который при действии *трет*-C₄H₉OK нацело изомеризуется в *цис*-изомер ³⁵⁴:



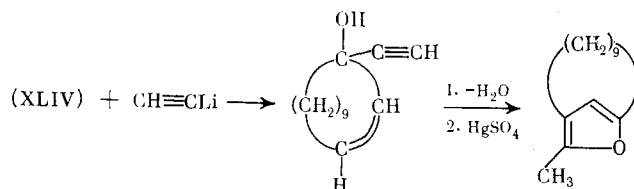
цис-Изомер (XLIII) не вступает в диеновую конденсацию с бутадиеном. Реакцией (XLIV) с ацетоуксусным или циануксусным эфиром и последующими превращениями аддуктов получены [9] метациклофан и [9] 2,4-пиридинофан ³⁵⁵



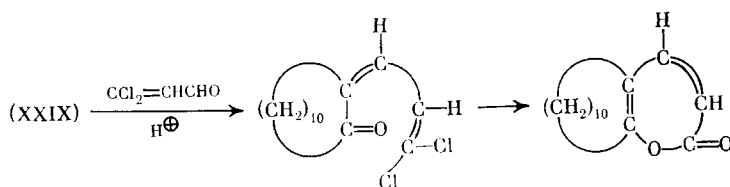
Из (XLIV) получен ряд [9] гетерофанов ^{356, 357}



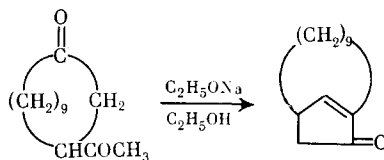
При реакции (XLIV) с гидразин-гидратом и последующем дегидрировании серой образуется [9] 3,5-пиразолофан, а действие ацетиленида лития и дальнейшая циклизация приводит к 11-метил [9] 2,4-фурано-

фану ³⁵³

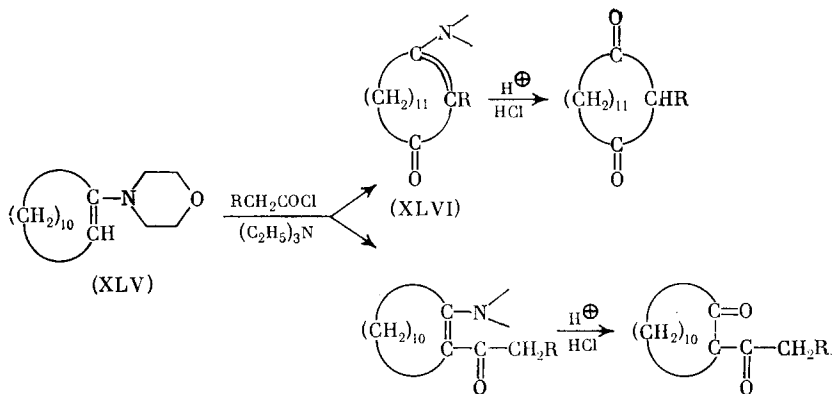
Конденсацией (XXIX) с дихлоракролеином и последующей циклизацией получен декаметилен- α -пирон ³⁵⁸:



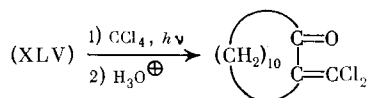
Продукт конденсации 1-метоксициклододецана с 2-метилбутин-3-олом-2 через перегруппировку Коупа дает 3,3-диметилалленилциклододеканон, который при УФ-облучении изомеризуется в 4-изопропилиденциклотетрадеценон ³⁵⁹. При действии $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ на 3-ацетилциклододеканон образуется бициклический кетон ³⁶⁰



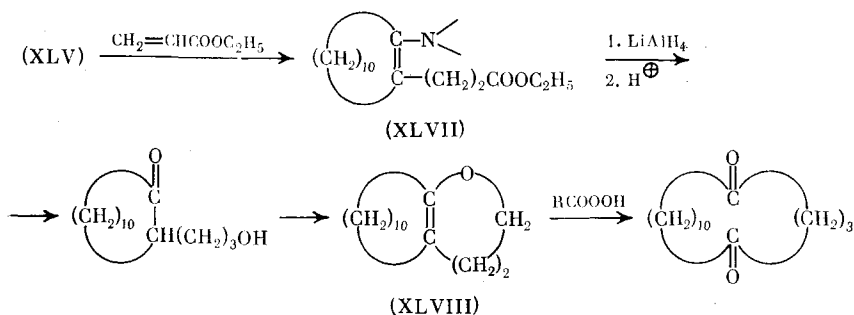
В синтезе различных производных циклододеканона широкое применение нашли енамины ³⁶¹⁻³⁶³. При обработке морфолиноциклододецана (XLV) хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ образуются: 2-алкилциклотетрадекандионы-1,3 (за счет внедрения двух атомов углерода в цикл) и продукты ацилирования ^{364, 365}:



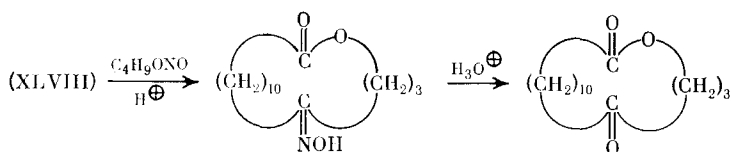
При УФ-облучении (XLV) в присутствии CCl_4 образуется дихлорвинил-кетон³⁶⁸:



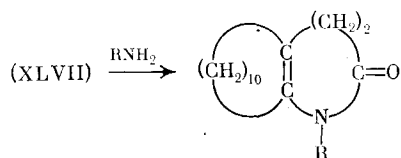
Исходя из (XLV) и этилакрилата, осуществлен синтез оксопентадеканоида по схеме³⁶⁹



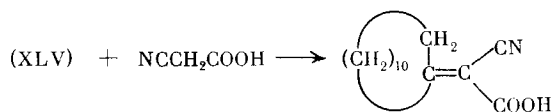
Гидролиз (XLVII) приводит к β -(2-оксоциклододecil)пропионовой кислоте^{344, 370}. При УФ-облучении этой кислоты образуется ω -формил-4-тетрадеценная кислота, восстановление которой приводит к ω -оксопентадекановой кислоте³⁷⁰. Оксопентадеканоид получен также из (XLVIII) действием бутилнитрита с последующим гидролизом³⁷¹:



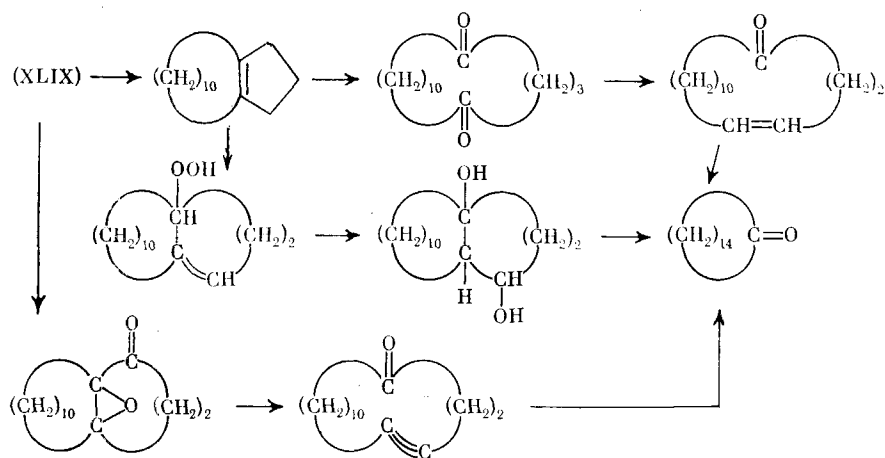
Аналогично из 1-ацетил-2,3-декаметил-1,4,5,6-тетрагидропиридина получен 1-ацетил-13-оксимино-1-азагексадеканон-2³⁷². Действие алкиламинов на кетозфир, полученный из (XLVII), приводит к синтезу бициклических лактамов³⁷³:



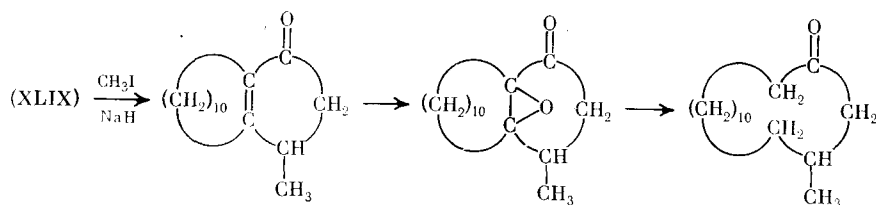
Изучены реакции (XLV) с замещенным циклопропеном³⁷⁴ и дибромацетоном³⁷⁵. Остаток морфолина в (XLV) обменивается при реакции с циануксусной кислотой³⁷⁶



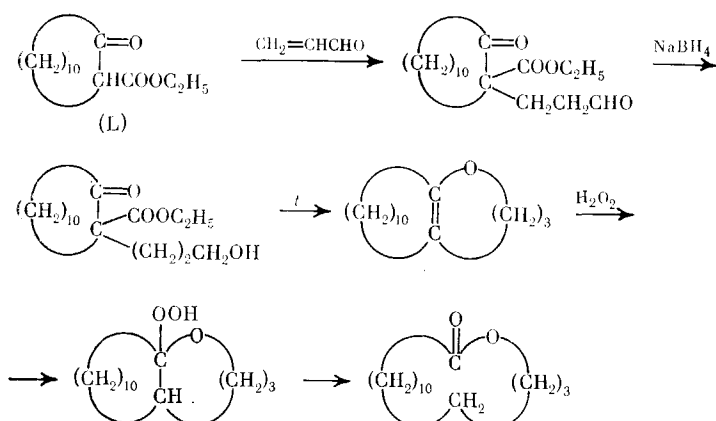
Эта реакция послужила основой метода синтеза циклопентадекано-
на³⁸²⁻³⁸⁵



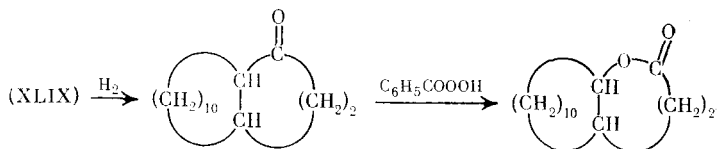
Мускон получен из (XLIX) по схеме³⁸³:



Разработан удобный метод синтеза циклопентадеканолида по схе-
ме^{335, 337}



Аналогично из (L) и метакролеина получен метильный аналог циклопентадеканолида (мускоид)^{328, 337}. Сообщается, что γ, δ-декаметилден-δ-валеролактон обладает сильным мускусным запахом^{386, 387}. Он синтезирован по схеме:



Продукты реакции циклододеканона с гликолями³⁸⁸ являются парфюмерными компонентами.

За время подготовки обзора в печати появились работы, которые представляют интерес. Разработан промышленный метод получения соединения (II) (1,5,9-ЦДТ) непрерывным способом на каталитической системе $(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4$ ³⁸⁹. Предложен механизм циклизации бутадиена в (I) в присутствии $Ni(C_5H_7O_2)_2 + (C_2H_5)_3Al$ ³⁹⁰. Частичный озонлиз (I) с последующим восстановлением образующихся перекисных соединений диметилсульфидом приводит к 1,12-диформил-*транс*, *транс*-додекадиену-4,8³⁹¹. Найдены условия селективного гидрирования (II) в (XXVI) в присутствии $RuCl_2(PPh_3)_3$, активированного $(C_2H_5)_3N$ ³⁹². Реакция (XXV) и (XXVI) с N-бромсукцинимидом в присутствии воды, метанола или уксусной кислоты протекает с образованием 2-бромциклододеканола, 2-бром-1-метоксициклододекана, 2-бром-1-ацетоксициклододекана, соответственно³⁹³. Окисление смеси (XXV) и (XXVI) реактивом Джонса в присутствии пропионата ртути приводит к циклододеканону³⁹⁴. Впервые отмечено, что при окислении циклододекана воздухом образуется 2—3% *транс*-эпоксидциклододекана³⁹⁵. Изомеризация эпоксидциклододекана в циклододеканон протекает с высоким выходом на Pd- и Rh-катализаторах³⁹⁶. Действие формальдегида на эпоксидциклододекан в присутствии $AlCl_3$ дает 13,15-диоксибицикло[10,3,0]пентадекан и 13,15,17-триоксибицикло[10,5,0]гептадекан³⁹⁷. При УФ-облучении α -диазоциклододеканона образуется смесь из 36% метилового эфира циклоундеканкарбоновой кислоты, 17% *цис*-, 25% *транс*-циклододеценон и 9% *цис*-3-циклододеценон³⁹⁸; в случае 2-метилциклододеканона реакция протекает с разрывом цикла с образованием 40% формилдодецена-12³⁹⁹. Предложен синтез 13-оксобицикло[10,3,0]пентадека-1(12)-ена и его метильного аналога из циклододеканона⁴⁰⁰. Из циклододеканона и этокси-метилмагнийхлорида получен формилциклододекан⁴⁰¹. Обработка 1,5-циклододекадиена N-бромсукцинимидом и дальнейшим восстановлением продукта реакции $LiAlH_4$ приводит к 13-оксобицикло[8,2,0]додекану⁴⁰².

В патенте⁴⁰³ описан способ получения циклододеканоксима при нагревании циклододеканона с аммиаком в присутствии трет.-бутилгидроперокси. Найден метод получения 1,3- и 1,4-циклододекандиона из смеси *цис*- и *транс*-циклододецен-3-она⁴⁰⁴. Из циклододецена и метилового эфира ацетиленкарбоновой кислоты осуществлен синтез (10)пара-циклофана⁴⁰⁵. Синтез (9), (2,4)пирролофана осуществлен двумя путями: 1) конденсация и циклизация 3-формилциклододеканона с аммиаком и 2) конденсация хлорциклододецен-2-он-1 с дикарбэтоксиметил-амином⁴⁰⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. B. Reed, J. Chem. Soc., 1954, 1931.
2. G. Wilke, Angew. Chem., 69, 397 (1957).
3. K. G. Untch, D. J. Martin, J. Am. Chem. Soc., 87, 3518 (1965).
4. G. Wilke, Angew. Chem., 71, 558 (1959).
5. G. Wilke, J. Polymer Sci., 38, 45 (1959).

6. Н. Г. Касаткина, В. Д. Пицатро, Вестник Ленингр. ун-та, 1960, № 16, 140.
7. Пат. ФРГ 1050333 (1959); С. А., 55, 4393 (1961).
8. Пат. ФРГ 1095819 (1959); С. А., 56, 8592 (1962). Пат. ФРГ 1080547 (1960); С. А., 55, 16452 (1961).
9. Пат. ФРГ 1112069 (1959); С. А., 56, 8593 (1962).
10. Е. П. Тепеницина, Н. К. Дорогова, М. И. Фарберов, Нефтехимия, 2, 604 (1962).
11. Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, в кн. Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., 1964, стр. 193.
12. Н. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller, G. Wilke, Makromol. Chem., 69, 18 (1963).
13. Л. И. Захаркин, В. М. Ахмедов, Авт. свид. СССР, № 190363 (1965); Бюлл. изобр., 1967, № 2, 25.
14. Заявка Нидерл. 6709771 (1969); С. А., 70, 96250 (1969).
15. Яп. пат. 6803177 (1968); С. А., 70, 19663 (1969).
16. Яп. пат. 6807533 (1968); С. А., 70, 19662 (1969).
17. Яп. пат. 6908216 (1969); С. А., 71, 38440 (1969).
18. Яп. пат. 7005252 (1970); С. А., 73, 3542 (1970).
19. Яп. пат. 7114889 (1971); С. А., 74, 42015 (1971); Яп. пат. 7106777 (1971); С. А., 75, 63248 (1971).
20. H. Weber, W. Ring, H. Hochmuth, W. Franke, Ann., 681, 10 (1965).
21. А. П. Вахонин, А. Н. Пудовик, ДАН СССР, 183, 335 (1968); 184, 348 (1969).
22. Пат. ФРГ 1946062 (1970); С. А., 72, 121084 (1970).
23. H. Takahashi, M. Yamaguchi, J. Org. Chem., 28, 1409 (1963).
24. Пат. ФРГ 1942729 (1970); С. А., 73, 14304 (1970).
25. Яп. пат. 7201618, 7201617, 7201619 (1972); 7142893 (1971); С. А., 76, 85460, 85461, 85462, 85463 (1972).
26. Яп. пат. 7010491 (1970); 7121010 (1971); С. А., 73, 34909 (1970); 75, 98255 (1971).
27. Пат. ФРГ 2028329 (1970); Пат. США 3523980 (1970).
28. Яп. пат. 7142893 (1971); С. А., 76, 85461 (1972).
29. F. Vohwinkel, Trans., N. Y. Acad. Sci., 26, 446 (1964).
30. М. Ахмедов, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1967.
31. Брит. пат. 1133537 (1968); С. А., 70, 28477 (1969).
32. Яп. пат. 7208055 (1972); С. А., 76, 153243 (1972).
33. G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinzücke, D. Walter, H. Zimmermann, Angew. Chem. Intern. Ed., 5, 151 (1966).
34. Пат. ФРГ 2117565 (1971); С. А., 76, 33868 (1972).
35. B. Bogdanovic, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E. G. Hoffmann, J. Brandt, Ann., 727, 143 (1969).
36. H. Lehmkeihl, W. Leuchte, J. Organometal. Chem., 23, C30 (1970).
37. Г. Г. Гарифзянов, Р. Б. Валитов, И. Х. Бикбулатов, Авт. свид. СССР № 263588 (1970); С. А., 73, 14307 (1970).
38. Бельг. пат. 620261 (1963); С. А., 59, 2672 (1963).
39. Пат. ФРГ 1283836 (1968); С. А., 70, 67757 (1969).
40. Яп. пат. 7024976 (1970); С. А., 73, 109374 (1970).
41. Пат. США 3529028 (1970); С. А., 73, 120194 (1970).
42. Пат. ФРГ 1810185 (1970); С. А., 73, 56979 (1970).
43. Яп. пат. 7028573 (1970); С. А., 74, 63984 (1971).
44. G. Wilke, Angew. Chem. Intern. Ed., 2, 105 (1963).
45. K. Jonas, P. Heimbach, G. Wilke, Там же, 7, 949 (1968).
46. K. Jonas, P. Heimbach, G. Wilke, Angew. Chem., 80, 1033 (1968).
47. B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, Ann., 699, 1 (1966).
48. F. Ambrosino, N. Neto, S. Califano, Spektrochim. Acta, 21, 409 (1965).
49. Л. И. Захаркин, В. М. Ахмедов, Ж. орг. химии, 2, 998 (1966).
50. C.-J. Chen, R. J. Le Fevre, K. M. S. Sundaram, J. Chem. Soc., 1965, 553.
51. H. Nozaki, I. Nisikawa, I. Kamatani, R. Noyori, Tetrahedron Letters, 1965, 2161.
52. J. K. Crandall, Ch. F. Mayer, J. Am. Chem. Soc., 89, 4374 (1967).
53. H. Nozaki, I. Nisikawa, M. Kawanisi, R. Noyori, Tetrahedron, 23, 2173 (1967).
54. C. I. Attridge, S. J. Maddock, J. Chem. Soc. (C), 1971, 2999.
55. R. Rienacker, Brennstoff-Chemie, 45, 206 (1964).
56. G. Wilke, Angew. Chem., 75, 10 (1963).
57. E. W. Duck, J. M. Locke, Chem. Ind., 1965, 507.
58. Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, Ж. орг. химии, 1, 125 (1967).
59. J. Graefe, M. Mühlstädt, Th. Welsch, Z. Chem., 11, 19 (1971).
60. E. T. Niles, H. R. Snyder, J. Org. Chem., 26, 330 (1961).
61. W. E. Wellman, M. C. Brenneeman, M. S. Konecky, Там же, 30, 1482 (1965).
62. В. П. Юрьев, А. В. Кучин, И. М. Салимгареева, Г. А. Кожеевникова, В. И. Клейнер, Г. А. Толстиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2553.

63. Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, А. В. Иогансен, ДАН СССР, 138, 373 (1961).
64. Th. Alvik, J. Dale, Acta Chem. Scand., 25, 1153 (1971).
65. T. Rüll, Bull. soc. chim. France, 1964, 2680.
66. Пат. США 3009001 (1960); С. А., 56, 8594 (1962).
67. W. F. Erman, H. C. Kretschmar, Tetrahedron Letters, 1965, 1717.
68. Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, ДАН СССР, 132, 1078 (1960).
69. А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, К. М. Сокова, Т. П. Андреева, Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, Нефтехимия, 1, 527 (1961).
70. Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, В. В. Камзолкин, К. М. Сокова, Т. П. Андреева, А. П. Башкиров, Там же, 2, 106 (1962).
71. Пат. США 3400166 (1968); С. А., 70, 11221 (1969).
72. Франц. пат. 2007629 (1970); С. А., 73, 14309 (1970).
73. Яп. пат. 7021483, 7021482 (1970); С. А., 73, 87530, 87531 (1970).
74. Пат. ФРГ 2032141 (1971); С. А., 74, 87499 (1971).
75. В. В. Гусева, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1966.
76. Пат. США 3697615 (1972); С. А., 78, 15475 (1973).
77. Франц. пат. 2151748 (1973); С. А., 79, 52875 (1973).
78. Яп. пат. 7125730 (1971); С. А., 75, 140360 (1971).
79. Яп. пат. 7208055 (1972); С. А., 76, 153243 (1972).
80. M. Ohno, M. Okamoto, Tetrahedron Letters, 1964, 2423.
81. H. Nozaki, R. Noyori, J. Org. Chem., 30, 1652 (1965).
82. Брит. пат. 877143 (1960); С. А., 56, 11466 (1962).
83. Пат. США 3567790 (1971); С. А., 74, 124983 (1971).
84. Яп. пат. 7123056 (1971); С. А., 75, 76266 (1971).
85. Пат. США 3493625 (1969); С. А., 72, 78536 (1970). Пат. США 3697615 (1972); С. А., 78, 15474 (1973). Пат. США 3631210 (1971); С. А., 76, 72116 (1972).
86. Пат. США 3513210 (1970); С. А., 73, 130692 (1970). Пат. ФРГ 1940303 (1970); С. А., 72, 100161 (1970).
87. Пат. ФРГ 1768829 (1972); С. А., 76, 153237 (1972).
88. Н. С. Баринов, Д. В. Мушенко, Ю. В. Бландин, Ж. прикл. хим., 47, 900 (1974).
89. Н. С. Баринов, И. А. Макаровский, Д. В. Мушенко, Ю. В. Бландин, Там же, 47, 2711 (1974).
90. А. Д. Шебалдова, В. И. Быстренина, В. Н. Кравцова, М. Л. Хидеккель, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2102.
91. I. Ogata, A. Misono, Discuss. Faraday Soc., 1968, 72.
92. Ch. H. Pittman, Z. R. Smith, R. M. Hanes, J. Am. Chem. Soc., 97, 1742 (1975).
93. D. R. Fahey, J. Org. Chem., 38, 80 (1973).
94. G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc., 94, 8716 (1972).
95. Пат. ФРГ 1813837 (1969); С. А., 71, 90934 (1969). Пат. США 3007974 (1959); С. А., 56, 5853 (1962).
96. H. Takahashi, M. Jamagushi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 83, 1042 (1962).
97. Брит. пат. 1133559 (1968); С. А., 70, 28478 (1969).
98. Пат. ФРГ 1290543 (1969); С. А., 70, 106064 (1969).
99. J. M. Loche, E. W. Duk, Chem. Ind., 1965, 1727.
100. I. Graefe, M. Mühlstädt, B. Bayerl, W. Engewald, Tetrahedron, 26, 4199 (1970).
101. M. Mühlstädt, I. Graefe, Z. Chem., 96, 303 (1969).
102. I. Graefe, M. Mühlstädt, Tetrahedron, 26, 795 (1970).
103. T. Hiyama, H. Sawada, H. Nozaki, Tetrahedron Letters, 1975, 3013.
104. M. Mühlstädt, I. Graefe, Chem. Ber., 100, 223 (1967).
105. P. Weyerstahl, D. Klamann, M. Fligge, C. Finger, F. Nerdel, J. Buddrus, Ann., 710, 25 (1967).
106. J. Graefe, B. Bayerl, E. Kleinpeter, M. Monestadt, Tetrahedron, 28, 3305 (1972).
107. I. Casanova, B. Waegell, Bull. soc. chim. France, 1972, 2669.
108. I. Graefe, M. Mühlstädt, Z. Chem., 9, 23 (1969).
109. Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, В. В. Копылов, Авт. свид. СССР № 149420 (1961); Бюлл. изобр., 1962, № 16, 23.
110. Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, Г. М. Куницкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1908.
111. Пат. США 2978464 (1961); С. А., 55, 19948 (1961).
112. W. Stumpf, K. Rombusch, Ann., 687, 136 (1965).
113. Пат. ФРГ 2027280 (1970); С. А., 74, 63983 (1971).
114. Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1817.
115. V. Kobayashi, Tetrahedron Letters, 1972, 5093.
116. Франц. пат. 1261315 (1961); С. А., 57, 16437 (1962).
117. Пат. ФРГ 1158059 (1963); С. А., 60, 5506 (1964).
118. Пат. ФРГ 1150675 (1963); С. А., 60, 429 (1964).
119. Пат. ФРГ 1138764 (1962); С. А., 58, 5538 (1963).
120. Пат. США 3026357 (1962); С. А., 57, 12350 (1962).
121. Брит. пат. 874418 (1960); С. А., 56, 8592 (1962).

122. Франц. пат. 1239956 (1960).
123. V. Prelog, M. Speck, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1786 (1955).
124. Пат. ФРГ 1075601 (1960); С. А., **55**, 13340 (1961).
125. Л. И. Захаркин, В. В. Гусева, Авт. свид. СССР № 407874 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 47, 78.
126. W. Kirchhof, *Chem. Ber.*, **93**, 2712 (1960).
127. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2245.
128. M. Ohno, S. Torimitsu, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2259.
129. H. Takahashi, M. Jamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1390 (1963).
130. Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, Ж. орг. химии, **1**, 1608 (1965).
131. R. J. W. Cremling, R. M. Ellam, T. K. Mitra, *J. Chem. Soc. (C)*, **1971**, 1647.
132. Пат. ФРГ 1094741 (1960); С. А., **55**, 25808 (1961).
133. Л. И. Захаркин, Авт. свид. СССР № 139317 (1960); Бюлл. изобр., **1961**, № 13, 22.
134. Яп. пат. 6816124 (1968); С. А., **70**, 57291 (1969).
135. H. Metzger, *Angew. Chem.*, **75**, 980 (1963).
136. M. Ohno, M. Okamoto, N. Naruse, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1971.
137. L. Rivolta, P. Ciattoni, *Chim. e Ind.*, **49**, 494 (1967).
138. H. Metzger, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **2**, 688 (1963).
139. A. Nenz, G. Ribaldone, *Chim. e Ind.*, **49**, 43 (1967).
140. M. Ohno, N. Naruse, S. Torimitsu, M. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1119, 1125, 1129, (1966).
141. Яп. пат. 6803181 (1968); С. А., **70**, 46951 (1969).
142. Яп. пат. 6814932 (1968); С. А., **70**, 57293 (1969).
143. Яп. пат. 7020098 (1970); С. А., **73**, 66142 (1970).
144. Пат. США 3751468 (1973); С. А., **79**, 104811 (1973).
145. I. Graefe, M. Mühlstädt, D. M. Müller, *Tetrahedron*, **26**, 2677 (1970).
146. Н. Н. Новицкая, Р. В. Кунакова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1973**, 1427.
147. R. Köster, *Angew. Chem.*, **69**, 684 (1957).
148. G. W. Rotermund, R. Köster, *Ann.*, **686**, 153 (1965).
149. H. C. Brown, W. C. Dickason, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 709 (1970).
150. I. Yamamoto, H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **39**, 861 (1974).
151. H. Takahashi, M. Jamaguchi, U. Okita, J. Shichara, Там же, **28**, 3353 (1963).
152. F. Lautenschlaeger, *J. Org. Chem.*, **33**, 2627 (1968).
153. Франц. пат. 2094612 (1972); С. А., **77**, 126146 (1972).
154. Пат. США 3025329 (1962); С. А., **57**, 14967 (1962).
155. Яп. пат. 7426252 (1974); С. А., **81**, 25206 (1974).
156. В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков, Г. А. Гайлюнас, Л. В. Спирихин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1974**, 2822.
157. M. I. Fremery, E. K. Fields, *J. Org. Chem.*, **28**, 2539 (1963).
158. Пат. США 3059028 (1962); С. А., **58**, 8910 (1963).
159. K. Griesbaum, *Bremmstoff-Chem.*, **50**, 212 (1969).
160. Пат. ФРГ 1068255 (1960); РЖХим., **1961**, 12197.
161. Пат. ФРГ 1059904 (1959); С. А., **55**, 7321 (1961).
162. K. Bitller, N. V. Kutepow, D. Neubauer, H. Ries, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **7**, 329 (1968).
163. H. Koch, K. Möller, *Angew. Chem.*, **73**, 240 (1961).
164. Швейц. пат. 500153 (1971); С. А., **74**, 124984 (1971).
165. M. Genas, T. Rüll, *Bull. soc. chim. France*, **1962**, 1837.
166. A. P. Krapcho, R. G. Johanson, *J. Org. Chem.*, **36**, 146 (1971).
167. K. E. Möller, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **3**, 148 (1964).
168. W. Franke, K. A. Müller, *Chem. Ing. Techn.*, **36**, 960 (1964).
169. K. Dachs, E. Schwartz, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **1**, 430 (1962).
170. Швейц. пат. 481917 (1970); С. А., **72**, 121031 (1970).
171. Пат. США 3792078 (1974); С. А., **80**, 95375 (1974).
172. Пат. ФРГ 1089753 (1960); С. А., **59**, 9839 (1963).
173. W. Stumpf, F. Derichs, K. Rombusch, W. Franke, *Ann.*, **687**, 124 (1965).
174. Брит. пат. 877634 (1961); С. А., **58**, 8935 (1963).
175. Итал. пат. 741682 (1964); С. А., **73**, 130693 (1970).
176. G. Wilke, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.*, **73**, 756 (1961).
177. R. Backer, B. N. Blackett, R. C. Cookson, *Chem. Commun.*, **1972**, 802.
178. M. Genas, T. Rüll, G. Le Strat, *Compt. rend. (C)*, **271**, 1400 (1970).
179. H. L. Haight, Y. R. Dvile, N. C. Baenziger, G. F. Richards, *Inorg. Chem.*, **2**, 1301 (1963).
180. Брит. пат. 1251183 (1971); С. А., **76**, 4017 (1972).
181. R. G. Salomon, I. K. Kochi, *Chem. Commun.*, **1972**, 559.
182. R. G. Salomon, I. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, **64**, 135 (1974).
183. S. A. R. Knox, R. P. Phillips, F. G. A. Stone, *Chem. Commun.*, **1972**, 1227.
184. M. I. Bruce, M. A. Cairus, M. Green, *J. Chem. Soc. (D)*, **1972**, 1293.

185. G. Paiaro, R. Palumbo, *Angew. Chem.*, **75**, 861 (1963).
186. G. Paiaro, A. Musco, G. Diana, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 466 (1965).
187. I. E. Lydon, I. K. Nicholson, B. L. Shaw, M. R. Truter, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 421.
188. Э. Фишер, Г. Вернер, π-Комплексы металлов, «Мир», М., 1968, стр. 165.
189. S. Kuribayashi, N. Yasuoka, T. Mitsui, H. Takahashi, M. Jamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1242 (1964).
190. Пат. ФРГ 1103325 (1959); С. А., **56**, 5853 (1962).
191. C. G. Scouten, F. E. Barton, J. R. Burgess, P. R. Story, J. F. Garst, *Chem. Commun.*, **1969**, 78.
192. Пат. ФРГ 1146490 (1963); С. А., **59**, 8617 (1963).
193. W. Ziegenbein, W. Schneider, *Chem. Ber.*, **98**, 824 (1965).
194. H. Meier, *Synthesis*, **1972**, 235.
195. Пат. ФРГ 1150675 (1963); С. А., **60**, 429 (1964).
196. Пат. ФРГ 1138764 (1962); С. А., **58**, 5538 (1963).
197. A. C. Cope, Ph. T. Moore, W. R. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1744 (1960).
198. H. Normant, P. Maitte, *Bull. soc. chim. France*, **1960**, 1427.
199. Пат. США 3093693 (1963); С. А., **59**, 11236 (1963).
200. Бельг. пат. 619165 (1962); С. А., **58**, 12438 (1963).
201. J. F. W. Keana, D. R. Dolata, J. Ollerenschaw, *J. Org. Chem.*, **38**, 3815 (1973).
202. I. Casanova, B. Waegell, *Bull. soc. chim. France*, **1971**, 1289, 1295.
203. H. Meier, I. Menzel, *Synthesis*, **1971**, 215.
204. И. Е. Покровская, А. К. Рыжанкова, А. Т. Меняйло, Т. И. Семенова, Ю. З. Карасев, *Нефтехимия*, **12**, 98 (1972).
205. С. Д. Разумовский, Г. Е. Зайков, *Ж. орг. химии*, **8**, 464 (1972).
206. Яп. пат. 7340346 (1973); С. А., **81**, 13178 (1974).
207. Пат. США 3917561 (1975); Изобр. за рубежом, **1976**, вып. 25, № 2, 48.
208. Авт. свид. СССР 367078 (1970); Бюлл. изобр., **1973**, № 8, 59.
209. Пат. США 3646130 (1972); С. А., **76**, 154392 (1972).
210. K. B. Sharpless, R. F. Lauer, O. Repic, A. V. Teranishi, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3303 (1971).
211. W. P. Weber, I. P. Shepherd, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 4907.
212. I. Casanova, B. Waegell, *Bull. soc. chim. France*, **1972**, 2669.
213. D. Seebach, M. Braun, N. D. Preez, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 3509.
214. R. Wolovsky, Z. Nir, *Synthesis*, **1972**, 134.
215. K. Suga, S. Watanabe, T. Fijita, K. Takeda, *Chiba Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku*, **24**, 69 (1972); С. А., **79**, 42016 (1973).
216. E. Klein, F. Thoemel, A. Roth, H. Struwe, *Ann.*, **1973**, 1797.
217. Е. С. Баленкова, Л. А. Карамышева, *Ж. орг. химии*, **9**, 2310 (1973).
218. Пат. ФРГ 2062928 (1971); С. А., **75**, 110690 (1971).
219. R. Wolovsky, N. Maoz, *Synthesis*, **1970**, 656.
220. М. А. Марданов, В. М. Ахмедов, Ф. Р. Алиева, *Ж. орг. химии*, **7**, 953 (1971).
221. I. K. Crandall, R. I. Watkins, *J. Org. Chem.*, **36**, 913 (1971).
222. Авт. свид. СССР № 259857 (1968); С. А., **73**, 14306 (1970).
223. H.-D. Scharf, R. Klar, *Ann.*, **739**, 166 (1970).
224. M. Ohno, N. Naruse, S. Torimitsu, I. Teresawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3168 (1966).
225. K. Utimoto, T. Tanaka, T. Furubayashi, H. Nozaki, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 787.
226. Пат. ФРГ 1964964 (1970); С. А., **73**, 98486 (1973).
227. Пат. ФРГ 2062928 (1971); С. А., **75**, 110690 (1971).
228. Яп. пат. 7220144 (1972); С. А., **77**, 164140 (1972).
229. Нидерл. заявка 7008275 (1971); С. А., **76**, 85458 (1972).
230. Яп. пат. 7413114 (1974); С. А., **80**, 120319 (1974).
231. K. B. Sharpless, I. M. Townsend, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 295 (1972).
232. В. И. Алексеева, Е. С. Баленкова, Г. И. Хромова, С. И. Хромов, *Нефтехимия*, **9**, 180 (1969).
233. R. Huttel, H. Diete, *Chem. Ber.*, **98**, 1753 (1965).
234. P. Ganis, V. Ginliano, U. Lepore, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 765.
235. P. G. Gassman, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7183 (1972).
236. А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, К. М. Сокова, Т. П. Андреева, в кн. Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., 1964, стр. 198.
237. Пат. США 3419615 (1968); С. А., **70**, 96251 (1969).
238. Франц. пат. 1590269 (1970); С. А., **74**, 89150 (1971).
239. Пат. ФРГ 2101633 (1971); С. А., **75**, 98236 (1971).
240. Франц. пат. 1508940 (1968); С. А., **70**, 46958 (1969).
241. Франц. пат. 1241755 (1959); С. А., **56**, 358 (1962).
242. И. В. Березин, В. Г. Быковченко, Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, *Нефтехимия*, **1**, 541 (1961); Авт. свид. СССР № 144844 (1961); Бюлл. изобр., **1962**, № 4, 20.
243. В. Г. Быковченко, И. В. Березин, *Нефтехимия*, **3**, 376 (1963).
244. В. Г. Быковченко, Л. Н. Шишкина, И. В. Березин, Там же, **3**, 737 (1963).

245. Авт. свид. СССР № 157347 (1962); Бюлл. изобр., 1963, № 18, 17.
246. Ю. Я. Вайнтрауб, Л. А. Новинская, Б. Г. Фрейдин, В. К. Цысковский, Ж. прикл. химии, 47, 151 (1974).
247. Ю. Я. Вайнтрауб, А. И. Павлюченко, Б. Г. Фрейдин, В. К. Цысковский, Там же, 45, 2114 (1972).
248. Яп. пат. 7385556 (1973); С. А., 80, 70442 (1974).
249. Д. Ю. Бродский, Л. А. Дементьева, Н. П. Ерошкина, О. В. Левина, М. И. Фалькович, А. И. Халецкая, М. С. Фурман, Нефтехимия, 14, 72 (1974).
250. F. Minisci, A. Quilico, Atti. Acad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. fis. mat. Nat., 31, 357 (1961); РЖХим., 1963, 1Ж94.
251. Франц. пат., 1335370 (1963); С. А., 60, 2779 (1964).
252. Пат. США 3725477 (1973); С. А., 79, 5857 (1973).
253. Пат. ФРГ 1060859 (1959); С. А., 55, 13341 (1961).
254. Л. И. Захаркин, Г. Г. Жигарева, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 183.
255. Яп. пат. 7407248 (1974); С. А., 80, 132911 (1974).
256. Пат. ФРГ 1081009 (1960); С. А., 55, 175470 (1961).
257. H. Meister, Ann., 679, 83 (1964).
258. Итал. пат. 597569 (1959); С. А., 55, 17546 (1961).
259. Пат. ФРГ 1080102 (1960); С. А., 55, 16452 (1961).
260. Франц. пат. 1511994 (1968); С. А., 70, 16879 (1969).
261. Авт. свид. СССР, № 174629 (1964); Бюлл. изобр., 1965, № 18, 26.
262. Авт. свид. СССР, № 328086 (1972); С. А., 76, 126479 (1972).
263. Пат. ФРГ 1079036 (1960); С. А., 55, 175451 (1961).
264. E. Müller, H. G. Padeken, M. Salamon, G. Fiedler, Chem. Ber., 98, 1893 (1965).
265. Пат. США 3544438 (1970); С. А., 74, 53028 (1971).
266. Пат. ФРГ 2119085 (1971); С. А., 76, 59066 (1972).
267. Пат. ФРГ 2102211 (1971); С. А., 75, 118776 (1971).
268. Пат. ФРГ 2153217 (1972); С. А., 77, 33986 (1972).
269. M. Cunningham, L. S. Ng, Lim, G. Just, Canad. J. Chem., 49, 2891 (1971).
270. Пат. ФРГ 1094263 (1960); С. А., 55, 22138 (1961).
271. Франц. пат. 1331478 (1963); С. А., 60, 428 (1964).
272. Яп. пат. 7251353 (1972); С. А., 78, 124466 (1973).
273. Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 159.
274. H. Zahn, H.-D. Stolper, G. Heidemann, Chem. Ber., 98, 3251 (1965).
275. Авт. свид. СССР № 292939 (1968); Бюлл. изобр., 1971, № 5, 92.
276. Ю. А. Громогласов, А. В. Йогансен, Л. А. Левашова, Нефтехимия, 14, 770 (1974).
277. В. М. Ахмедов, Ф. Р. Алиева, М. А. Марданов, Азерб. хим. журнал, 1971, № 1, 54.
278. G. Eglinton, W. Melrae, R. A. Raphael, J. Chem. Soc. (C), 1969, 479.
279. Е. С. Баленкова, А. Ю. Алыбина, Т. И. Авдеева, ДАН СССР, 155, 118 (1964).
280. Пат. ФРГ 1103326 (1960); С. А., 56, 8593 (1962).
281. Франц. пат. 1508940 (1968); С. А., 70, 46958 (1969).
282. P. Hagenberg, Ropa Uhlie (Czech.), 14, 70 (1972); С. А., 76, 153153 (1972).
283. O. Schickh, F. Urbanek, H. Metzger, Z. Naturforsch., 18b, 980 (1963).
284. Пат. США 3639436 (1972); С. А., 76, 99128 (1972).
285. Яп. пат. 7310771 (1973); С. А., 79, 18112 (1973).
286. G. A. Olah, D. Kelly, R. G. Jonson, J. Am. Chem. Soc., 92, 4137 (1970).
287. T. Mori, K. Matsui, H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 231 (1970).
288. Пат. ФРГ 1156792 (1963); С. А. 60, 5360 (1964).
289. S. L. Regen, G. M. Whitesides, J. Org. Chem., 37, 1832 (1972).
290. Пат. ФРГ 2152016 (1972); С. А., 77, 47952 (1972).
291. Пат. США 3509212 (1970); С. А., 73, 13159 (1970).
292. Пат. ФРГ 2031360 (1971); С. А., 74, 87496 (1971).
293. Пат. США 3758527 (1973); С. А., 80, 14656 (1974).
294. Sh. Fujita, H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2995 (1970).
295. Авт. свид. СССР № 168305 (1962); Бюлл. изобр., 1965, № 4, 28.
296. Пат. ФРГ 1081884 (1960); С. А., 55, 13341 (1961).
297. Авт. свид. СССР 270739 (1970); С. А., 73, 98417 (1970).
298. Яп. пат. 7300430 (1973); С. А., 78, 97201 (1973).
299. М. И. Винник, Н. Г. Зарахани, ДАН СССР, 152, 1147 (1963).
300. Яп. пат. 7327304 (1973); С. А., 79, 136628 (1973).
301. Яп. пат. 7019902 (1970); С. А., 73, 98469 (1970).
302. Пат. ФРГ 2025019 (1970); С. А., 74, 53169 (1971).
303. Пат. ФРГ 2062679 (1971); С. А., 76, 3459 (1972).
304. Яп. пат. 7310458 (1973); С. А., 79, 18220 (1973).
305. Яп. пат. 7140936 (1971); С. А., 76, 45820 (1972).
306. M. Kataoka, M. Ohno, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 3474 (1973).
307. Яп. пат. 7205245, 7205246, 7205247, 7205248, 7205249 (1972); С. А., 76, 112738, 112734, 112744, 112741, 112742 (1972).

308. M. Rogic, J. Vitron, M. Swedloff, J. Am. Chem. Soc., 97, 3848 (1976).
309. Франц. пат. 2071326 (1971); С. А., 76, 153240 (1972).
310. Яп. пат. 7413114 (1974); Пат. США 3796734 (1974); С. А., 80, 120319, 120320 (1974).
311. W. Ziegenbein, Chem. Ber., 94, 2989 (1961).
312. E. W. Garbisch, J. Wohllebe, J. Org. Chem., 33, 2157 (1968).
313. W. Dittmann, W. Kirchhof, W. Stumpf, Ann., 681, 30 (1965).
314. T. Ledaal, Acta Chem. Scand., 21, 1656 (1967).
315. P. R. Story, D. D. Denson, C. E. Bishop, B. C. Clark, J.-C. Farine, J. Am. Chem. Soc., 90, 817 (1968).
316. J. R. Sanderson, P. R. Story, K. Paul, J. Org. Chem., 40, 691 (1975).
317. Г. Г. Запесочная, И. А. Ковтун, Н. А. Преображенский, Ж. общ. химии, 33, 2133 (1963).
318. K. Kosswig, W. Stumpf, W. Kirchhof, Ann., 681, 28 (1965).
319. Г. Г. Запесочная, И. К. Сарычева, Н. А. Преображенский, Ж. общ. химии, 33, 2552 (1963).
320. B. Camerino, B. Patelli, Experientia, 20, 260 (1964).
321. K. Matsui, T. Mori, H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3440 (1971).
322. Пат. США 3121728 (1964); С. А., 60, 11901 (1964).
323. А. Д. Требоганов, А. А. Краевский, А. В. Новожилов, Б. И. Минцер, Н. А. Преображенский, Ж. орг. химии, 3, 653 (1967).
324. Авт. свид. СССР № 242873, 242874 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 16, 25.
325. Л. И. Захаркин, Л. П. Виноградова, В. В. Корнева, С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1309.
326. W. Kirchhof, W. Stumpf, W. Franke, Ann., 681, 32 (1965).
327. Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, Ж. орг. химии, 2, 738 (1966).
328. W. Stumpf, K. Rombusch, Ann., 681, 35 (1965).
329. K. Schank, J. H. Felzmann, M. Kratzsch, Chem. Ber., 102, 388 (1969).
330. K. Schank, B. Eistert, Там же, 99, 1414 (1966).
331. M. Regits, J. Rueter, A. Liedhegener, Org. Synth., 51, 86 (1971).
332. J. W. Townsend, Th. A. Spencer, Tetrahedron Letters, 1971, 137.
333. R. Noyori, J. Bada, S. Makino, H. Takaya, Там же, 1973, 1741.
334. R. Noyori, S. Makino, H. Takaya, Там же, 1973, 1745.
335. N. Nozaki, H. Yamamoto, T. Mori, Canad. J. Chem., 47, 1107 (1969).
336. T. Hiyama, J. Ozaki, H. Nozaki, Chem. Letters, 1972, 963.
337. H. Nozaki, T. Mori, R. Noyori, Tetrahedron Letters, 1967, 779.
338. G. H. Posner, I. I. Sterling, J. Am. Chem. Soc., 95, 3076 (1973).
339. G. H. Posner, Ch. E. Whitten, I. I. Sterling, Там же, 95, 7788 (1973).
340. Sh. Watanabe, K. Suga, T. Fujita, T. Gomi, J. Appl. Chem. Biotechnol., 23, 501 (1973).
341. M. Nichino, H. Kondo, A. Miyake, Chem. Letters, 1973, 667.
342. Л. И. Захаркин, В. В. Корнева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 2206.
343. P. Leriverend, J. M. Conia, Bull. soc. chim. France, 1970, 1040.
344. Л. И. Захаркин, В. В. Гусева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 214.
345. K. Schank, D. Wessling, Tetrahedron Letters, 1967, 1823.
346. Sh. Fujita, Sh. Hirano, H. Nozaki, Там же, 1972, 403.
347. H. Nozaki, T. Kovata, T. Mori, Tetrahedron, 25, 5357 (1969).
348. Sh. Fujita, H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2827 (1971).
349. W. E. Parham, K. B. Sloan, J. B. Biasotti, Tetrahedron, 27, 5767 (1971).
350. C. W. Thornber, Chem. Commun., 1973, 238.
351. T. Mori, K. Kimoto, M. Kawanisi, H. Nozaki, Tetrahedron Letters, 1969, 3653.
352. H. Nozaki, T. Mori, R. Novori, Tetrahedron, 22, 1207 (1966).
353. Sh. Fujita, T. Kawaguti, H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 596 (1970).
354. Л. И. Захаркин, В. В. Гусева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2157.
355. A. Marchesini, S. Bradamante, R. Fusco, G. Pagani, Tetrahedron Letters, 1971, 671.
356. S. Bradamante, R. Fusco, A. Marchesini, G. Pagani, Там же, 1970, 11.
357. S. Bradamante, A. Marchesini, G. Pagani, Chimica Inductria, 53, 267 (1971).
358. G. Markl, R. Fuchs, Tetrahedron Letters, 1972, 4691.
359. R. C. Cookson, P. J. Singh, J. Chem. Soc. (C), 1971, 1477.
360. S. Bradamante, A. Marchesini, G. Pagani, Tetrahedron Letters, 1971, 4621.
361. S. Hunig, H. Hoch, Там же, 1966, 5215.
362. A. Kirrman, C. Wakselman, Bull. soc. chim. France, 1967, 3766.
363. K. Nagarajan, S. Rajappa, Tetrahedron Letters, 1969, 2293.
364. S. Hunig, H.-J. Buysch, H. Hoch, W. Lendle, Chem. Ber., 100, 3996, 4010 (1967).
365. S. Hunig, H. Hoch, Там же, 105, 2197, 2660 (1972).
366. Л. И. Захаркин, В. В. Гусева, А. П. Прянишников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2357. Авт. свид. СССР № 487059 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 37, 82.
367. Пат. США 3816534 (1974); С. А., 81, 63238 (1974).
368. J. Wolinsky, D. Chan, Chem. Commun., 1966, 567.

369. I. J. Borowitz, V. Bandurco, M. Heyman, R. D. G. Rigby, Sh. Heng, J. Org. Chem., 38, 1234 (1973).
370. Яп. пат. 6900060 (1969); С. А., 70, 96248 (1969). Яп. пат. 7016930 (1970); С. А., 73, 66041 (1970).
371. J. R. Mahajan, G. A. L. Ferreira, H. C. Araujo, Chem. Communs, 1972, 1078.
372. J. R. Mahajan, G. A. L. Ferreira, H. C. Araujo, B. J. Nunes, Synthesis, 1973, 313.
373. J. R. Mahajan, G. A. L. Ferreira, H. C. Araujo, B. J. Nunes, Там же, 1976, 112.
374. M. A. Steinfels, A. S. Dreiding, Synthesis, 1973, 430.
375. R. Noyori, K. Yokoyama, S. Makino, V. Hayakawa, J. Am. Chem. Soc., 94, 1772 (1972).
376. G. H. Alt, G. A. Gallegos, J. Org. Chem., 36, 1000 (1971).
377. P. W. Hickmott, G. J. Miles, G. Sheppard, R. Urbani, Ch. T. Yoxall, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1, 1973, 1514.
378. K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett, J. G. Thweatt, J. Org. Chem., 28, 1464 (1963).
379. K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett, J. G. Thweatt, Там же, 29, 818 (1964).
380. E. Voshii, S. Kimoto, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 17, 629 (1969).
381. K. Biemann, G. Büchi, B. H. Walker, J. Am. Chem. Soc., 79, 5562 (1957).
382. G. Ohloff, J. Becker, K. H. Schulte-Elte, Helv. Chim. Acta, 50, 705 (1967).
383. A. Eschenmoser, D. Felix, G. Ohloff, Там же, 50, 708 (1967).
384. J. Becker, G. Ohloff, Там же, 54, 2889 (1971).
385. D. Felix, J. Schreiber, G. Ohloff, A. Eschenmoser, Там же, 54, 2896 (1971).
386. H. Nozaki, T. Mori, R. Novori, M. Kawanisi, Canad. J. Chem., 45, 1804 (1967).
387. Яп. пат. 6904341 (1969); С. А., 71, 49399 (1969).
388. Пат. ФРГ 2063166 (1971); С. А., 75, 121299 (1971).
389. А. М. Проскурнин, Ю. А. Малаховская, Т. Л. Ныrkova, Хим. пром., 1976, 259.
390. А. Г. Куковинец, У. М. Джемилев, Г. А. Толстиков, В. Д. Комиссаров, Нефтехимия, 17, 221 (1977).
391. В. Н. Одиноков, В. Р. Ахунова, Р. С. Бакеева, Р. И. Галеева, А. В. Семеновский, А. М. Моисеенков, Г. А. Толстиков, Ж. орг. химии, 13, 532 (1977).
392. J. Tsuji, H. Suzuki, Chem. Letters, 1977, 1083.
393. J. Graefe, Monatsh. Chem., 107, 653 (1976).
394. H. R. Rogers, J. X. McDermott, G. M. Whitesides, J. Org. Chem., 40, 3577 (1975).
395. Г. А. Куркии, В. М. Фурман, Л. А. Дементьева, О. В. Левина, Н. В. Вазингер, В. А. Воловой, Н. А. Гуттман, А. А. Самойленко, Ю. Н. Головистиков, Ю. А. Громогласов, Н. В. Дидковская, М. И. Фалькович, Д. Ю. Бродский, Нефтехимия, 17, 101 (1977).
396. Ф. А. Чернышкова, Д. В. Мушенко, Нефтехимия, 16, 250 (1976).
397. Sh. Watanabe, T. Fujita, K. Suga, Juki Gosei Kagaku Kyokaishi, Japan, 35, 290 (1977).
398. A. Stojiljkovic, R. Tasovac, Tetrahedron, 33, 65 (1977).
399. D. S. Weiss, P. M. Kochanek, Tetrahedron Letters, 1977, 763.
400. M. Karpf, A. S. Dreiding, Helv. chim. Acta, 59, 1226 (1976).
401. M. Botton, Bull. soc. chim. France, 1975, 1773.
402. J. Graefe, G. Hauße, M. Muehlstaedt, Z. Chem., 16, 180 (1976).
403. Яп. пат. 7619743 (1976); С. А., 85, 46056 (1976).
404. S. Bradamante, A. Marchesini, U. M. Ragnoni, Annali di chimica, 65, 131 (1975).
405. B. B. Snider, N. J. Hrib, Tetrahedron Letters, 1975, 1725.
406. H. H. Wasserman, E. Gosselink, D. D. Keith, J. Nadelson, R. J. Sykes, Tetrahedron, 32, 1863 (1976).