

УДК 541.621.2 : 547.64

© 1991 г.

## СКЕЛЕТНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СРЕДНИМИ ЦИКЛАМИ

*Лерман Б. М.*

Обобщены данные о скелетных перегруппировках в химии каркасных соединений. Рассмотрены основные принципы термодинамически контролируемой изомеризации каркасных углеводородов и синтеза на ее основе моно- и поликаркасных структур. Систематизированы данные о скелетных перестройках, сопровождающих реакции функционально замещенных карбо- и тиасодержащих полицикланов каркасного типа. Рассмотрены закономерности взаимных скелетных превращений изомерных трициклических структур.

Библиография — 99 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	736
II. Скелетные трансформации каркасных трицикланов . . . . .	737
III. Изомерные превращения тетрациклических углеводородов . . . . .	749
IV. Скелетные перегруппировки $C_{11}H_{14}$ -пентацикланов . . . . .	752
V. Синтезы поликаркасных соединений конденсированного типа на основе скелетных трансформаций монокаркасных полицикланов . . . . .	755
VI. Скелетные перегруппировки полицикланов $C_{20}H_{20}$ — $C_{22}H_{24}$ в подходах к синтезу додекаэдрана . . . . .	760

### I. ВВЕДЕНИЕ

Химия каркасных соединений, возникшая и получившая значительное развитие прежде всего на основе адамантана, ныне включает его структурные изомеры, гомологи и гетероаналоги, полимантаны, а также карбо- и гетерокаркасные соединения многих других типов. В этой отличающейся структурным многообразием области химии видное место принадлежит методам синтеза, базирующимся на скелетных перегруппировках. Среди них широко представлены различные скелетные перестройки некаркасных полицикланов в каркасные системы, скелетные трансформации самих каркасных соединений в соединения с более устойчивой изомерной структурой, а также характерные для отдельных групп соединений взаимопревращения каркасных структур.

Скелетные перегруппировки составляют основу важных путей синтеза как каркасных углеводородов, так и функциональных производных каркасных полицикланов. Синтез адамантана и его алкильных гомологов из некаркасных предшественников (адамантизация) и синтетические подходы к моно- и поликаркасным углеводородам на основе доступных предшественников иной каркасной структуры базируются на изомеризации под действием сильных кислот Льюиса. Путь к получению каркасных соединений различных классов открывают сопровождающиеся скелетными перегруппировками превращения функционально замещенных каркасных полицикланов в реакциях присоединения, элиминирования и замещения. В монографии [1] и в известных обзорах по химии адамантана и других каркасных соединений [2—6] указанные скелетные превраще-

ния представлены в основном адамантизацией; в обзорах Мак-Керви рассмотрены также скелетные перегруппировки каркасных трицикланов [7] и синтеза полимантанов путем изомеризации пента- и гексациклических углеводов [8]. Вместе с тем в последние годы получены данные о скелетных трансформациях каркасных углеводов, выступающих в качестве интермедиатов в процессах адамантизации некаркасных субстратов, на основе скелетных превращений самих каркасных соединений разработаны пути синтеза ряда уникальных неадамантановых каркасных структур, выявлены важные общие закономерности скелетных перестроек каркасных соединений под действием химических реагентов.

Настоящий обзор посвящен обобщению имеющихся к настоящему времени данных о скелетных превращениях каркасных и тиакаркасных соединений, содержащих преимущественно пяти- и шестичленные циклы. Систематизация литературного материала проведена по сериям каркасных и полициклических систем с одинаковым числом циклов и одной структурной формулы.

## II. СКЕЛЕТНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ КАРКАСНЫХ ТРИЦИКЛАНОВ

Открытие в 1975 г. одностадийного метода синтеза адамантана, а затем и алкилаадамантанов путем катализируемой сильными кислотами Льюиса изомеризации доступных насыщенных трициклоалканов с числом углеродных атомов десять и выше сыграло исключительно важную роль в развитии химии самого адамантана и химии каркасных соединений в целом. Исследования в области адамантизации некаркасных трициклических предшественников и особенно таких углеводов, как эндо-тетрагидродидециклопентадиен (ТГДЦП), пергидроаценафтен и пергидрофлуорен привлекли большое внимание и увенчались созданием промышленного способа получения адамантана и препаративных методов синтеза разнообразных его алкильных гомологов. Объектами дальнейших исследований термодинамически контролируемой изомеризации трициклоалканов стали углеводороды каркасной структуры, представленные в основном структурными изомерами и гомологами адамантана. Наряду с изомеризацией указанных углеводов скелетные трансформации трицикланов каркасной структуры включают также скелетные перегруппировки, сопровождающие реакции функциональных производных. Из известных типов подобных перегруппировок в данный обзор включены в основном трансформации, протекающие без изменения числа скелетных углеродных атомов; превращения типа «адамантан — гомоадамантан», «норадамантан — адамантан» в обзоре не рассматриваются.

### 1. Изомеризация трициклоалканов в адамантановые углеводороды

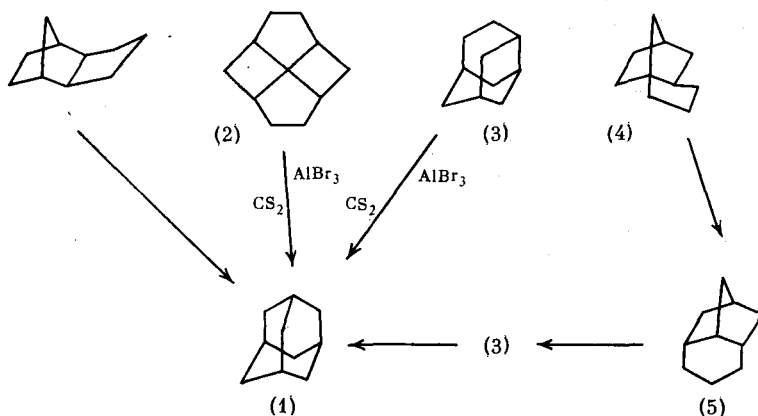
Высокая термодинамическая устойчивость адамантана (1) по сравнению с устойчивостью иных структурных изомеров ряда  $C_{10}H_{16}$ -трицикланов (табл. 1) и способность некоторых кислот Льюиса генерировать и поддерживать концентрацию катионных интермедиатов, необходимых для осуществления скелетных перегруппировок, лежит в основе получения адамантана как из ТГДЦП, так и из трицикланов каркасной структуры. Изомеризация последних под действием  $AlBr_3$  протекает в более мягких условиях и быстрее, чем изомеризация ТГДЦП, что показано на примере твистана — трицикло[4.4.0.0<sup>3,8</sup>]декана (2) [9] и протоадамантана — трицикло[4.3.1.0<sup>3,8</sup>]декана (3) [10]. Последний наряду с 2,6-триметиленнорбораном (5) является интермедиатом в процессе изомеризации экзо-1,2-триметиленнорборнана (4) [11]. Изомеризация протоадамантана (3)

Таблица 1

Расчетные данные теплот образования некоторых  $C_{10}H_{16}$ -трицикланов [11]

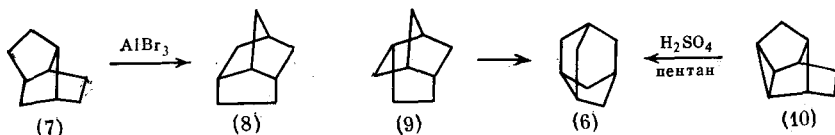
$C_{10}H_{16}$ -изомеры	$H^0$ (газ, 25 °C), ккал/моль
Адамантан (1)	—32,6
Протоадамантан (3)	—21,1
2,6-Триметиленнорборнан (5)	—20,2
экзо-1,2-Триметиленнорборнан (4)	—16,7
Твистан (2)	—13,3
эндо-Тетрагидродициклопентадиен	—16,8

в адамантан протекает также в газовой фазе на Pd, Pt, Rh при температурах свыше 150° С [12].



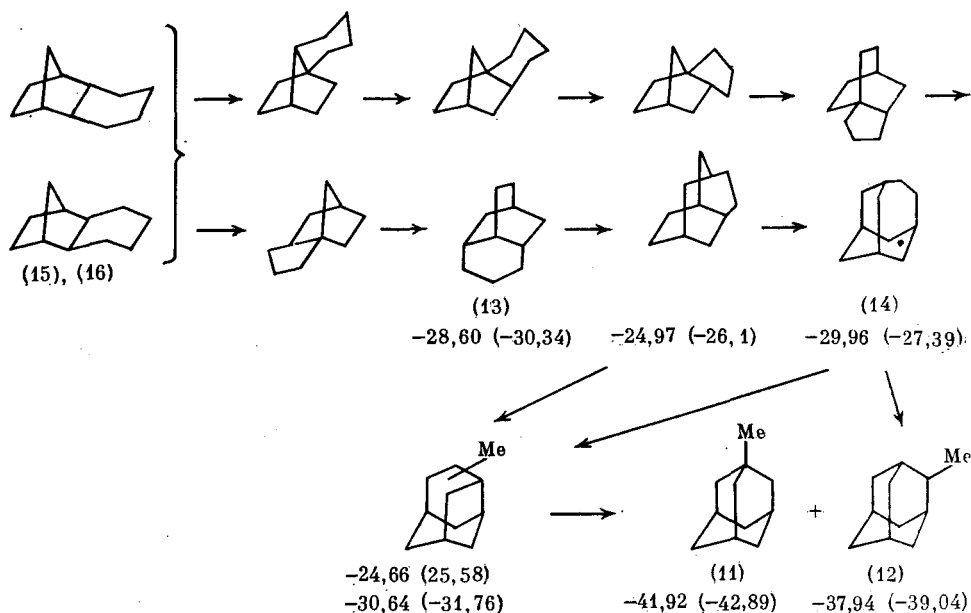
Представленные данные являются экспериментальным подтверждением предложенного Уайтлоком и Сифкеном расчетного механизма превращения ТГДЦП в адамантан, составленного с учетом теплот образования изомерных трициклодеканов и на основании критического анализа возможных путей превращения интермедиатов (по крайней мере 2897 вариантов) [9]. В соответствии с указанным механизмом процесс включает серию последовательных скелетных превращений трициклодеканов. Три заключительные стадии этого процесса составляют превращения (4) → (5) → (3) → (1).

Примером изомеризации  $C_9H_{14}$ -трициклононанов в низшей гомолог адамантана является превращение брексана — трицикло[4.3.0.0<sup>3,7</sup>]нонана (7) под действием  $AlBr_3$  в норадамантан — трицикло[3.3.1.0<sup>3,7</sup>]нонан (6); указанное превращение протекает, вероятнее всего, через такие интермедиаты, как брендан — трицикло[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]нонан (8) и твистбрендан — трицикло[4.3.0.0<sup>3,8</sup>]нонан (9) [13]. К норадамантану приводит также взаимное действие дельтациклана — тетрацикло[4.3.0.0<sup>2,4</sup>0<sup>3,7</sup>]нонана (10) с серной кислотой, что является результатом раскрытия циклопропанового цикла и последующей изомеризации [14].

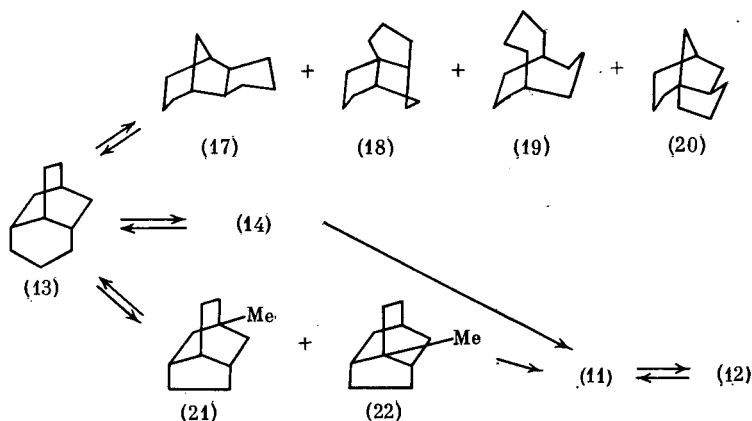


Подобно изомеризации  $C_{10}H_{16}$ -трицикланов в адамантан изомеризация  $C_{11}$ -трициклических углеводородов в метиладамантаны (11), (12) под

действием сильных кислот Льюиса вначале была описана на примере некаркасных предшественников — различных трициклоундеканов и метилтрициклодеканов. В ходе изучения указанных изомеризаций выделены и идентифицированы 4-изогомотвистан—трицикло[5.3.1.0<sup>3,8</sup>]ундекан (13) и гомоадамантан — трицикло[4.3.1.1<sup>3,8</sup>]ундекан (14). Осава с соавт. [15] предложили следующий механизм изомеризации трициклоундеканов (15), (16), обоснованный расчетными данными термодинамической устойчивости 69 изомерных C<sub>11</sub>-трицикланов; значения теплот образования интермедиатов каркасной структуры приведены на схеме <sup>1</sup>.



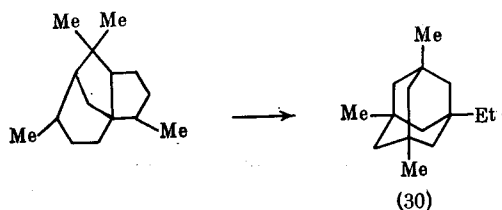
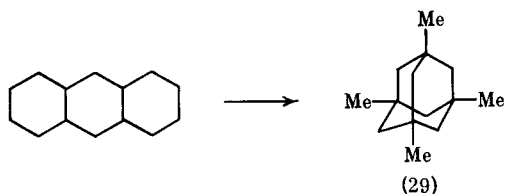
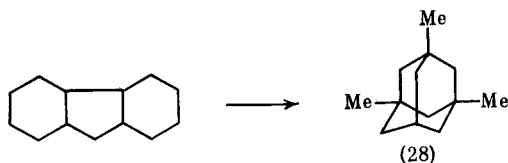
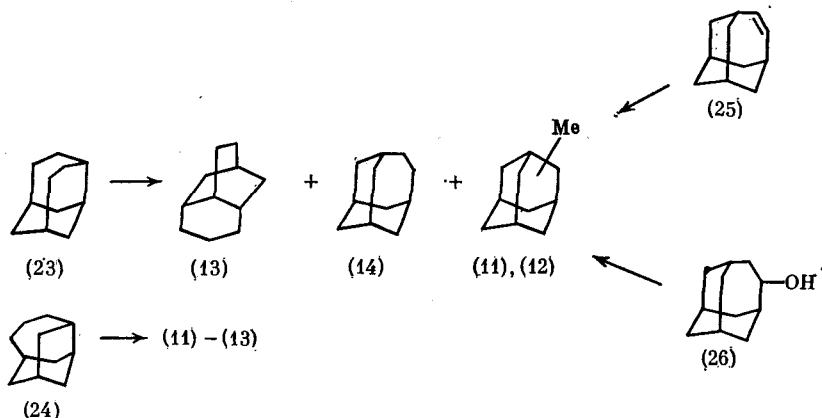
Изомеризация 4-изогомотвистана (13) явилась предметом отдельного изучения, проводившегося в кинетически контролируемых условиях с использованием кислот Бренстеда (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Под действием этих агентов из указанного соединения получена сложная смесь изомерных трицикланов, содержащая менее термодинамически устойчивые (относитель-



<sup>1</sup> Здесь и далее приведены расчетные данные по Энглеру, в скобках — по Аллинжеру (в ккал/моль).

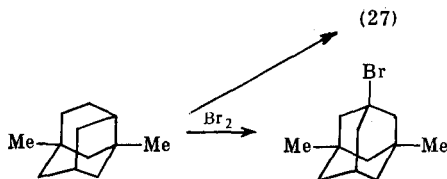
но исходного соединения) трициклоундеканы (17) — (20) наряду с более устойчивыми изомерами — метилгомотвистанами (21), (22) и гомоадамантаном (14), медленно превращающимися в метиладамантаны (11), (12) [16, 17].

Определенные различия установлены в превращениях изомерных гомотриадамантанов (23), (24) под действием  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ . В смеси структурных изомеров, полученной из углеводорода (23), преобладает гомотриадамантан (14), изомеризация соединения (24) в тех же условиях приводит преимущественно к соединению (13) [18]. Последний преобладает также в смеси изомеров (11—14), образующейся при сопровождающихся перегруппировкой превращениях гомотриадамантена (25) и гомотриадамантанола (26) в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии пентана [19, 20].



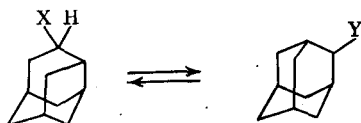
В соответствии с развитыми в последние годы представлениями [7] изомерные полициклоалканы с одинаковым числом циклов и одной структурной формулы изомеризуются под действием сильных кислот Льюиса в термодинамически контролируемых условиях в наиболее устойчивый изомер в данной серии — так называемый стабиломер.

Так, адамантан является стабиломером  $C_{10}H_{16}$ -трицикланов, норадамантан — стабиломер в серии  $C_9H_{14}$ -трицикланов, а 1-метиладамантан — в серии  $C_{11}H_{18}$ -трицикланов. В сериях трицикланов состава от  $C_{12}H_{20}$  до  $C_{15}H_{26}$  в качестве стабиломеров выступают соответствующие алкильные гомологи адамантана (27)—(30), предшественниками которых послужили в основном некаркасные соединения. Отдельные примеры обсуждаемых скелетных превращений соединений каркасной структуры представлены лишь в ряду  $C_{12}C_{20}$  [7, 21].



## 2. Взаимные скелетные превращения функционально замещенных адамантанов и протоадамантанов

Термодинамически контролируемая изомеризация  $C_{10}H_{16}$ -трицикланов включает каскад перегруппировок, завершающийся перегруппировкой протоадамантана в адамантан. Указанную перегруппировку в углеводородной серии можно рассматривать как необратимую. В отличие от углеводородов, для функционально замещенных протоадамантанов и адамантанов установлена возможность взаимных скелетных превращений следующего типа.

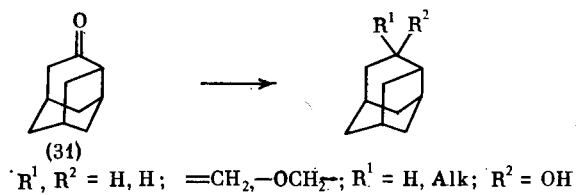
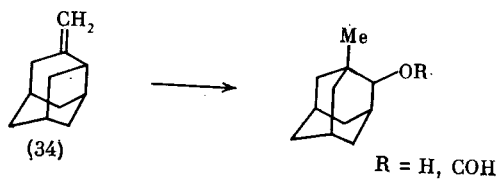
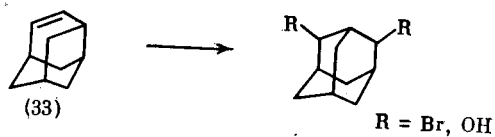
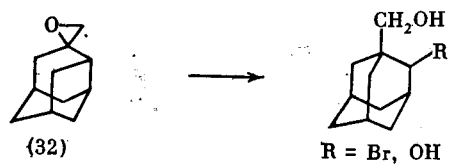
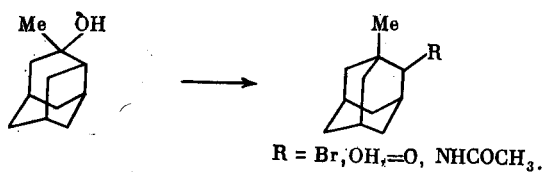
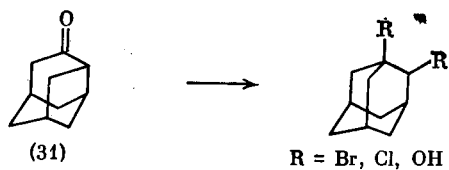


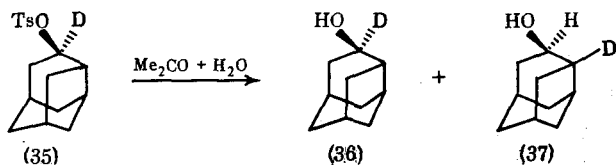
Перегруппировка «протоадамантан → адамантан» легко и нацело протекает в реакциях 4-протоадамантанона (31), его этиленкетала [10, 22, 23], алкилзамещенных 4-оксипротоадамантанов [21, 22, 24—27, 28], при взаимодействии протоадамантан-4-спирооксирана (32) [28] с электрофильными реагентами, а также в реакциях, идущих в присутствии кислот. Некоторые примеры реакций указанного типа приводятся ниже.

Перегруппировка протоадамантановой структуры в адамантановую происходит также в реакциях электрофильного присоединения к протоадамантену (33) [22, 23, 29] и к 4-метилепротоадамантану (34) [29].

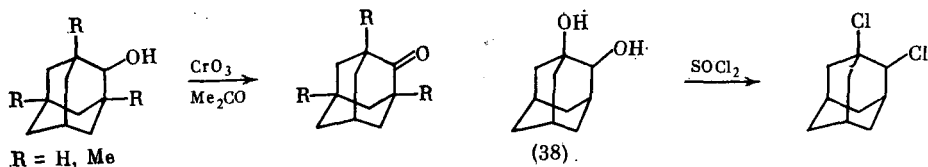
Участие соединений протоструктуры в реакциях нуклеофильного замещения, в реакциях Гриньяра и восстановление кетонов гидридами металлов протекает с сохранением исходной структуры [21—27, 29—31].

Гидролиз дейтерированного протоадамантилтозилата (35) в 60%-ном водном ацетоне приводит к изомерным спиртам (36), (37). Этот результат свидетельствует о протекании вырожденной изомеризации «протоадамантан — протоадамантан» [10].

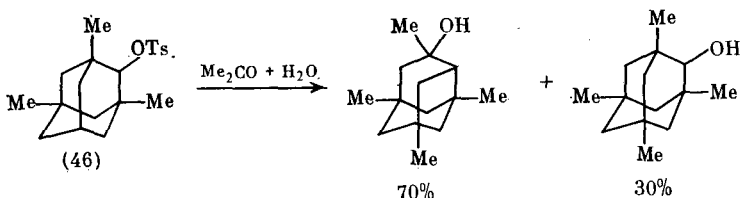
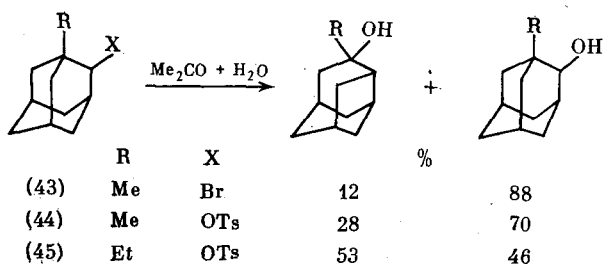
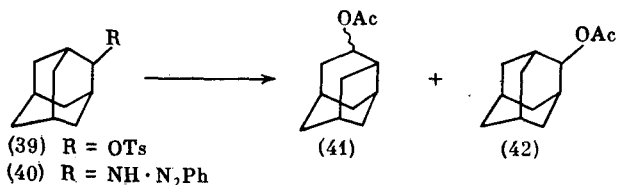




В ряду 2-замещенных адамантанов реакции окисления спиртов [22, 27] и обмена гидроксильных групп в диоле (38) на атомы Cl под действием  $\text{SOCl}_2$  [22] протекают с сохранением адамантановой структуры.



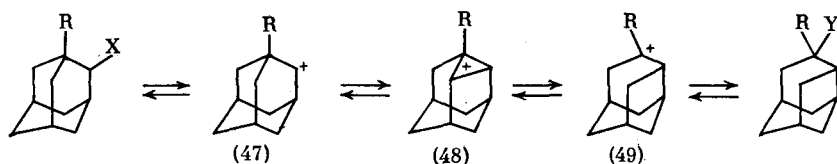
Первый пример перегруппировки «адамантан  $\rightarrow$  протоадамантан» обнаружен Уайтингом с соавт. [30, 31] при ацетоллизе 2-тозилоксиадамантана (39). Продукт указанной реакции содержал наряду с ацетатом (42) с исходной структурой также 0,4% ацетата (41) перегруппированной структуры; при дезаминировании 2-аминоадамантана по фенолтриазиновому методу выход перегруппированного ацетата из соединения (40) составил 7,5%. С введением заместителя в соседнее узловое положение тенденция к рассматриваемой перегруппировке возрастает, что установлено на примерах гидролиза бромидов (43) [32] и тозилатов (44)—(46) [10, 24, 33—35].



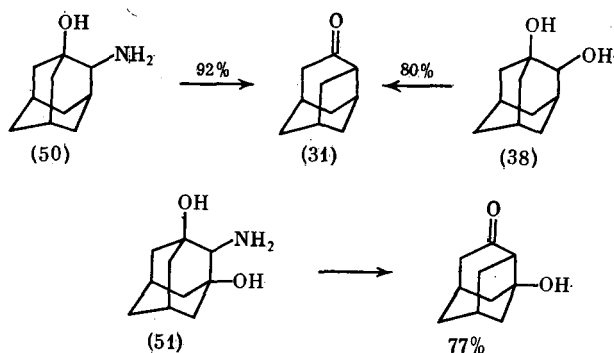
Предполагаемый механизм превращения 2-замещенных адамантанов в 4-замещенные протоадамантаны в реакциях нуклеофильного замещения включает образование 2-адамантилкатиона (47) и его трансформацию через мостиковый ион (48) в 1-протоадамантил-катион (49).



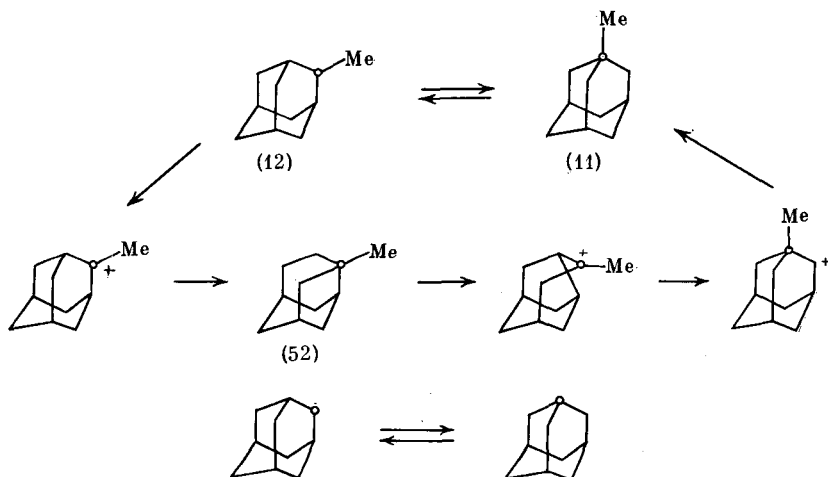
Присутствие заместителя в соседнем узловом положении способствует перегруппировке, поскольку в этом случае в отличие от исходного вторичного иона, трудно вступающего в реакции нуклеофильного замещения как по механизму  $S_N2$ , так и  $S_N1$ , изомеризованный ион является третичным, что облегчает течение реакции по механизму  $S_N1$ . Обратную перегруппировку катализируют кислоты [33—37].



Высокий выход продуктов перегруппировки достигается при дезаминировании аминспиртов (50) [10], (51) [38] и дегидратации спирта (38) под действием разбавленной серной кислоты [22]. В случае соединений (38), (50) указанные реакции ведут к получению протоадамантанона (31) — ключевого соединения в ряду протоадамантана; однако для препаративного получения указанного кетона используют главным образом превращение доступного 1-оксиадамантана под действием  $Pb(AcO)_2-I_2$  [39, 40].

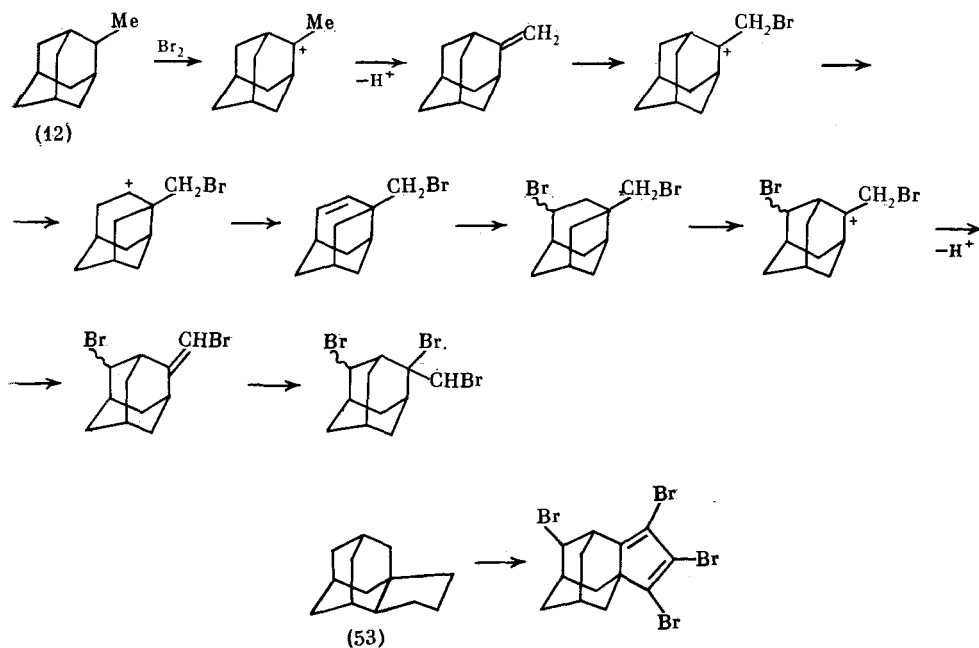


Предполагается, что скелетные перестройки обсуждаемого типа протекают в ходе некоторых превращений 2-алкиладамантанов и самого адамантана, идущих под действием сильных кислот Льюиса или при участии

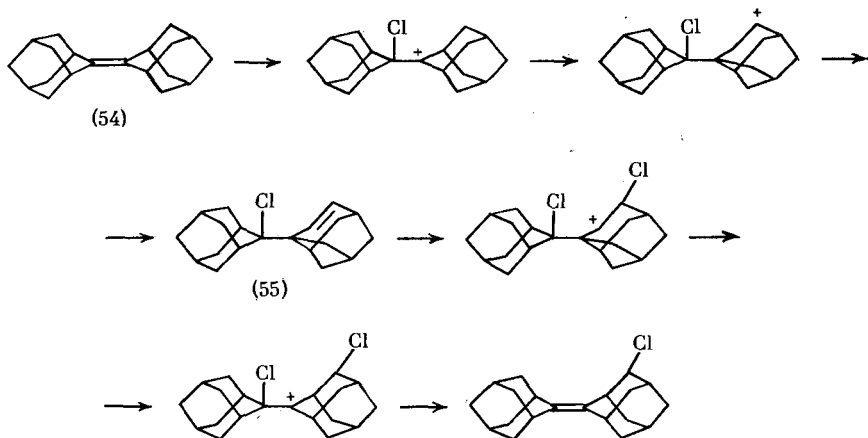


электрофилов. Так, изомеризация 2-метиладамантана (12) в 1-метиладамантан (11) под действием  $\text{AlBr}_3$  включает, согласно предложенному Марерски и Шлейером механизму [41], превращения типа «адамантан — протоадамантан — адамантан». По аналогичному механизму протекает, вероятнее всего, и вырожденная изомеризация самого адамантана под действием  $\text{AlBr}_3$  [42]. Эти выводы сделаны на основании результатов, полученных с использованием изотопной метки.

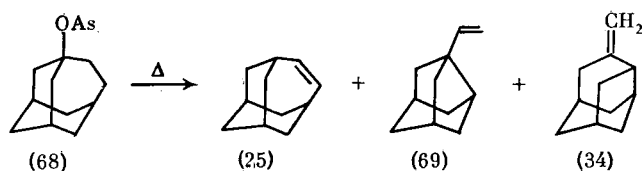
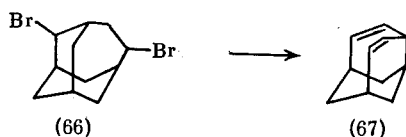
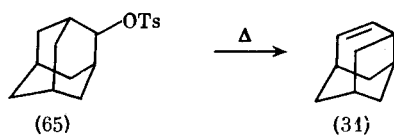
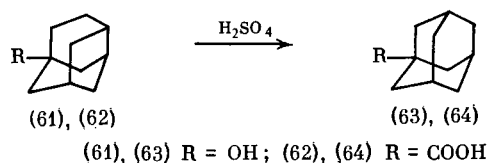
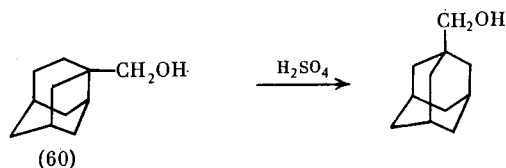
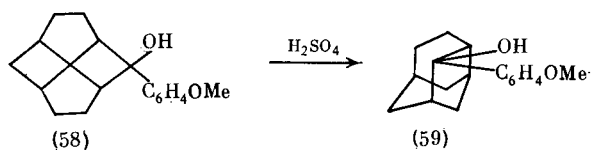
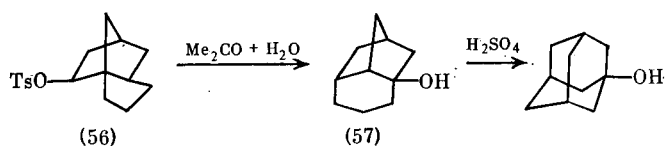
Течение процесса через протоадамантильные интермедиаты привлекается для объяснения образования неожиданных продуктов бромирования таких адамантановых углеводородов, как 2-метиладамантан (12) [43] и 1,2-триметиленадмантан (53) [44].



Для реакции адамантилиденадамантана (54) с хлором предложен механизм, ключевой стадией которого является образование протоадамантен-подобного интермедиата (55) [45].



Наряду с рассмотренными в данном разделе взаимопревращениями 2-замещенных адамантанов и 4-замещенных протоадамантанов для функционально замещенных протоадамантанов и каркасных трицикланов иной структуры известны также отдельные примеры скелетных перегруппировок других типов. Так, гидролиз тозилата (56) со структурой 1,2-триметиленнорборнана в водном ацетоне ведет исключительно к перегруппированному продукту — спирту (57) со структурой 2,6-триметиленнорборнана; при выдерживании в серной кислоте последний изомеризуется в 1-адамантанол [46]. В тех же условиях 2-*n*-анизилтвистанол-2 (58) изомеризуется в спирт (59) со структурой протоадамантана [9], а предмостнозамещенные протоадамантаны (60) — (62) — в соответствующие предмостнозамещенные адамантаны [21, 47]. Для изомеризации соединения (61) может быть предложен механизм, включающий стадии, аналогичные превращению (52) → (11).

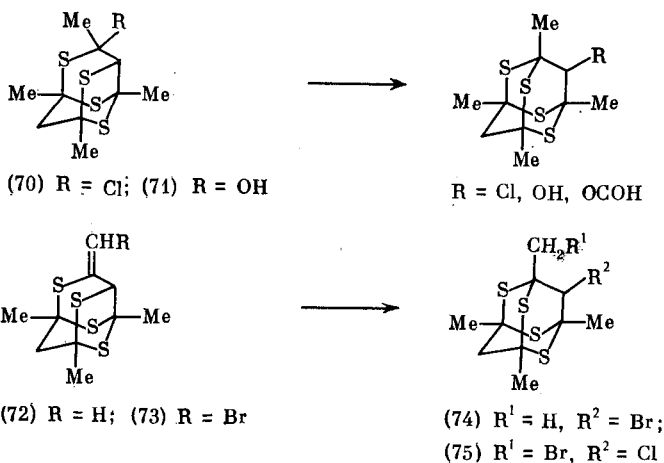


В ряде реакций элиминирования производных адамантана и гомоадамантана обнаружены перегруппировки, ведущие к олефинам родственной структуры. Так, пиролиз 2-адамантилтозилата (65) приводят к протоадамантену [48]. Дегидробромирование дибромгомоадамантана (66) в гексаметаполе сопровождается скелетной перегруппировкой и с выходом 85% приводит к диену (67) со структурой протогомоадамантана [49]. При пиролизе 1-ацетоксигомоадамантана (68) наряду с гомоадамантеном (25) образуются также олефины с перегруппированной структурой — 3-винилнор-адамантан (69) и 4-метиленпротоадамантан (34) [29].

### 3. Скелетные превращения в ряду 1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8-тетратиа(прото)адамантанов

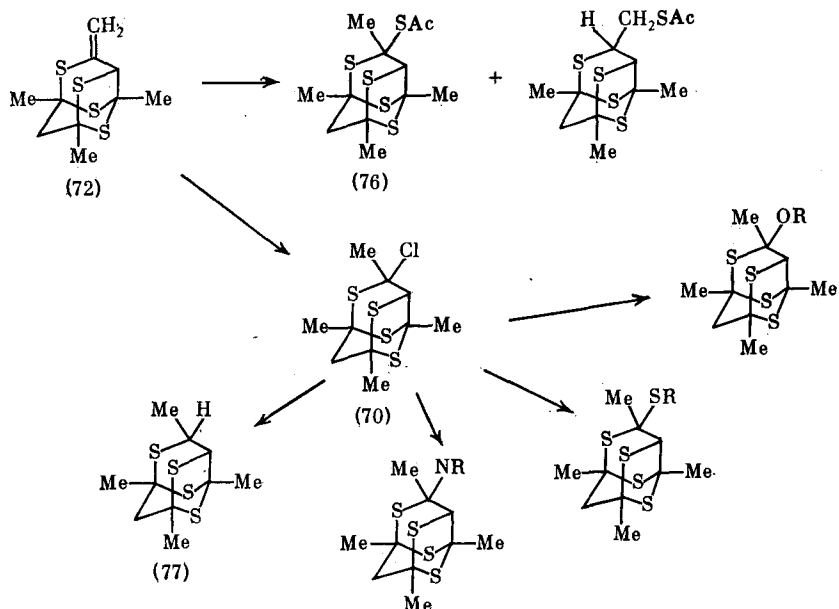
Взаимопревращения изомерных каркасных структур происходят в реакциях метилированных по предмостным положениям 2,4,6,8-тетратиааналогов адамантана и протоадамантана.

В условиях кислотного сольволиза из хлорида (70) и спирта (71) со структурой тетрапротоадамантана образуются соединения с перегруппированной структурой [50]. Изомеризация указанного хлорида протекает самопроизвольно при хранении в твердом виде в течение 10 сут., а также под воздействием избытка сухого HCl в эфире и в AcOH [51]. Аналогичная перегруппировка сопровождается гидрогалогенированием олефинов (72), (73) в AcOH [52], которое приводит соответственно к бромиду (74) и бром-метиленбромиду (75) со структурой тетратиаадамантана.

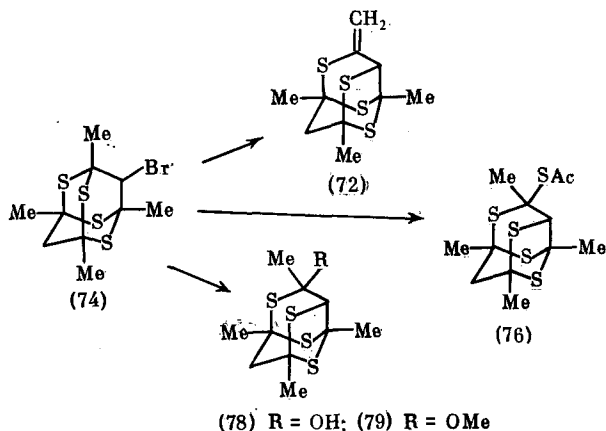


С сохранением протоструктуры протекают реакции олефина (72) с тиоксусной кислотой [53] и гидрохлорирование в мягких условиях [51]. Хлорид (70) легко взаимодействует с нуклеофилами с образованием соединений той же структуры [54]. Восстановительное дехлорирование указанного хлорида под действием LiAlH<sub>4</sub> приводит к эндо-1-метил-3,5,7-триметилпроизводному (77) с протоструктурой [55].

Скелетная перегруппировка «тетратиаадамантан → тетрапротоадамантан» сопровождается реакциями бромиды (74) с нуклеофилами. Так, под действием AcONa/AcOH или пиридина протекает дегидробромирование, ведущее к олефину (72) как единственному продукту реакции, при взаимодействии с AcSH в присутствии NaOH образуется перегруппированный тиолацетат (76) [54]. Гидролиз соединения (74) в 80%-ном водном диоксане

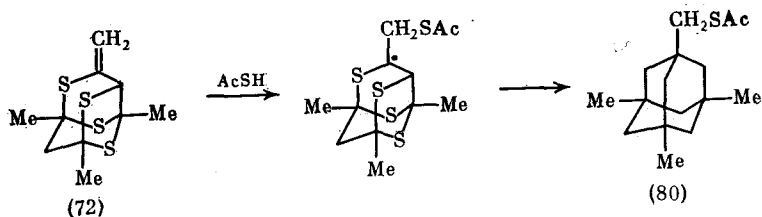


дает смесь спирта (78) и олефина (72) в соотношении 2,8 : 1, а в 85%-ном водном метаноле — смесь соединений (72), (79) и метоксипроизводного (79) в соотношении 0,8 : 1 : 1,9 [51].



Протекающие в условиях ионных реакций перегруппировки тетратиа-(прото)адамантанов аналогичны перегруппировкам типа «адамантан  $\rightleftharpoons$  протоадамантан», рассмотренным в предыдущем разделе. Поскольку синтетическая доступность ключевых соединений в рядах карбо- и тиасодержащих трицикланов оказалась различной, были выполнены разные циклы превращений, однако при сравнении однотипных реакций в указанных рядах хорошо прослеживается их одинаковая структурная направленность. Важно отметить, что по сравнению с соединениями адамантанового ряда 9-замещенные тетратиаадамантаны проявляют более высокую тенденцию к перегруппировке.

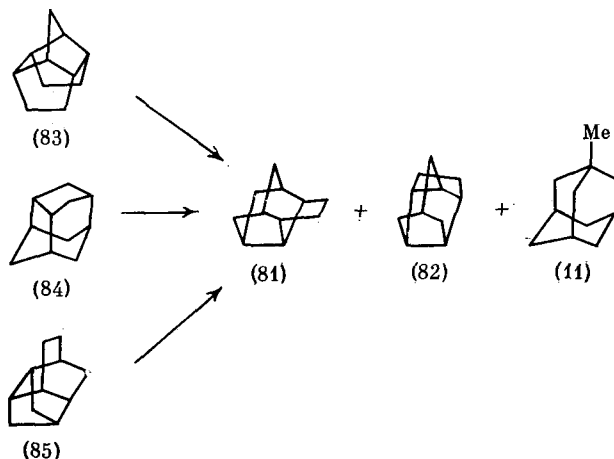
Протекание перегруппировки в условиях радикальной реакции установлено при взаимодействии олефина (72) с 1 экв. тиоуксусной кислоты в эфире, ведущем к тиоацетату (80). Указанная перегруппировка не имеет каких-либо аналогий в ряду адамантана [53].



### III. ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Исследования по термодинамически контролируемой изомеризации тетрацикланов выполнены в сериях  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ — $\text{C}_{16}\text{H}_{26}$ . В отличие от трицикланов в качестве исходных соединений в первых трех сериях указанных тетрацикланов использовались углеводороды каркасной структуры.

Среди тетрацикланов  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$  априорное предсказание стабиломера не представлялось возможным. В соответствии с расчетами теплот образования 16-ти не слишком напряженных изомеров, выбранных из 2486 теоретически возможных тетрацикланов указанного состава, авторы работы [56] заключили, что наиболее высокую в данной серии и примерно равную термодинамическую устойчивость имеют 2,4-этанонорадамантан — тетрацикло[5.3.1.0.<sup>2,6</sup>0<sup>3,9</sup>]ундекан (81) и 2,8-этанонорадамантан — тетрацикло[6.2.1.0.<sup>2,6</sup>0<sup>3,10</sup>]ундекан (82) (табл. 2). Экспериментальные данные по изомеризации синтетически доступных изомеров — тетрацикло[6.3.0.0.<sup>2,6</sup>0<sup>2,9</sup>]ундекана (83), норицеана (тетрацикло[5.3.1.0.<sup>1,6</sup>0<sup>4,9</sup>]ундекана) (84) и метанотвистана (тетрацикло[6.2.1.0.<sup>1,7</sup>0<sup>4,9</sup>]ундекана) (85) — позволили установить, что стабиломером в указанной серии является 2,4-этанонорадамантан (81). Так, изомеризация тетрацикланов (83)—(85) под действием  $\text{AlBr}_3$  приводит к смеси углеводородов (81), (82) в соотношении 97 : 3 наряду с продуктом диспропорционирования (11).



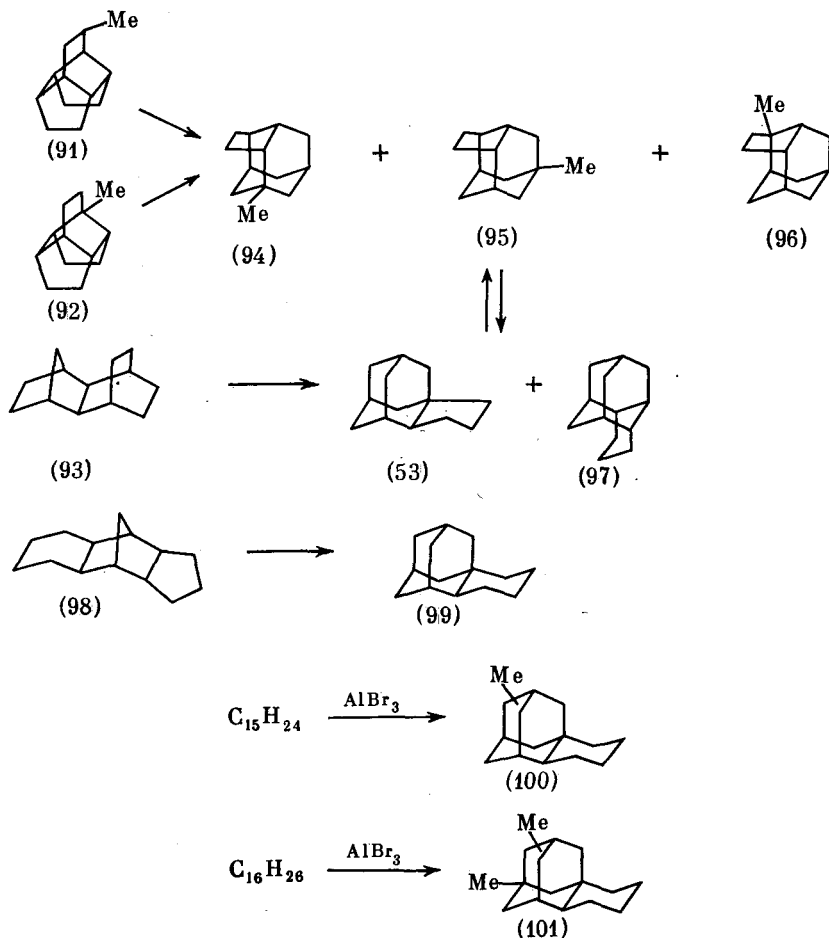
Изомеризация тетрацикланов (83), (84) прямо ведет к соединению (81), тогда как метанотвистан (85) вначале изомеризуется в углеводород (82), а затем медленно протекает изомеризация (82)  $\rightarrow$  (81); на начальной стадии обсуждаемого процесса отмечено также образование норицеана (84).

2,4-Этанонадамантан — тетрацикло[6.3.1.0.<sup>2,6</sup>0<sup>5,9</sup>]додекан (86) впервые был обнаружен Ландой с соавт. [57] в годонинской нефти. Так как соединения адамантановой структуры возникают в нефти, вероятнее всего, путем изомеризации, Кент и Шлейер [58, 59] высказали априорное предположение, что именно 2,4-этанонадамантан является стабиломером



В отличие от тетрацикланов (87) и (88) имеющий тот же состав тетрациклан (89) под действием  $\text{AlBr}_3$  претерпевает не изомеризацию, а диспропорционирование, приводящее к  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ -алкиладамантанам [58]. Интересно отметить, что 2,4-этаноадамантан образуется наряду с другими тетра- и пентацикланами в качестве продукта диспропорционирования пентациклана  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$  (90) [59], а также структурного изомера последнего (см. гл. V).

Изомеризация  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ -тетрацикланов в зависимости от строения субстрата и условий реакции приводит к различным продуктам. Из метилтетрациклододеканов (91), (92) в мягких условиях образуется смесь трех изомерных метилэтанаадамантанов (94)–(96) в соотношении 5 : 3 : 2, а из тетрациклотридекана (93) — смесь (97 : 3) 1,2- и 2,4-триметиленадамантанов (53), (97). В жестких условиях изомеризации наблюдается взаимопревращение указанных двух групп продуктов и образуется смесь соединений (53), (94)–(97) в соотношении 42 : 27 : 19 : 8 : 3 наряду с продуктами побочных реакций. Расчетные теплоты образования указанных соединений не соответствовали результатам эксперимента, что не позволило сделать выбор стабиломера в обсуждаемой серии. Напротив, в серии  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ -тетрацикланов экспериментальные данные по изомеризации углеводорода (98) и расчетные данные однозначно указывают, что 1,2-тетраметиленадамантан (99) является стабиломером в данной серии [60]. Последний образуется также как продукт диспропорционирования при перегруппировке некоторых  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ -пентацикланов (см. гл. V).

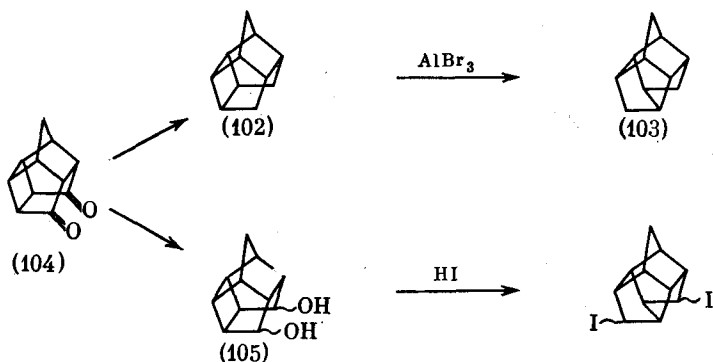




Изомеризация тетрацикланов состава  $C_{15}H_{24}$  и  $C_{16}H_{26}$  некаркасной структуры под действием  $AlBr_3$  приводит соответственно к метил- и диметилзамещенным 1,2-тетраметиленадмантанам (100), (101) [61].

#### IV. СКЕЛЕТНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ $C_{11}H_{14}$ -ПЕНТАЦИКЛАНОВ

Скелетные превращения в рассматриваемом ряду представлены в основном изомеризацией пентацикло[6.2.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]ундекана (102) в трисгомокубан — пентацикло[6.3.0.0.2<sup>,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]ундекан (103) и аналогичной скелетной перегруппировкой в реакциях многочисленных функциональных производных пентациклана (102). Последние представляют собой удобные объекты исследования, поскольку легко могут быть синтезированы из доступного diketона (104) — продукта фотоциклизации дильс-альдеровского аддукта *n*-бензохинона и циклопентадиена. Исходя из указанного diketона, Андервуд и Рамамуфи [62], а затем по иной схеме Итон с соавт. [63] осуществили первые синтезы трисгомокубана; в этих синтезах образование трисгомокубановой структуры происходило за счет внутримолекулярной циклизации в соответствующем тетрациклическом интермедиате. В ряде последующих работ разработаны подходы к трисгомокубану, его моно- и дизамещенным производным, основанные на скелетной перегруппировке  $C_{11}$ -пентациклических субстратов. Так, трисгомокубан получен путем изомеризации пентациклана (102) под действием  $AlBr_3$  [64]. Те же авторы описали ведущую к трисгомокубановой структуре перегруппировку в реакции диола (105) с HI [65].

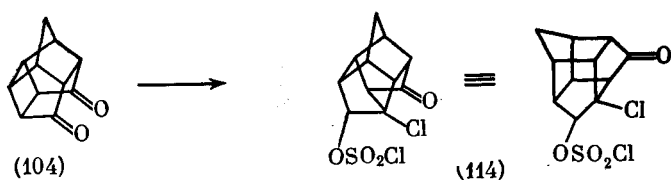
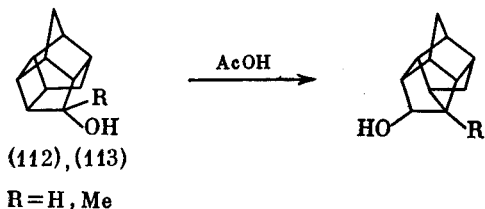
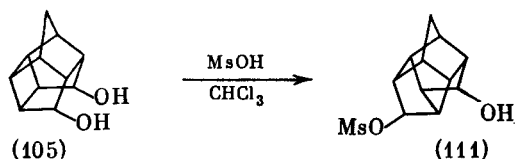
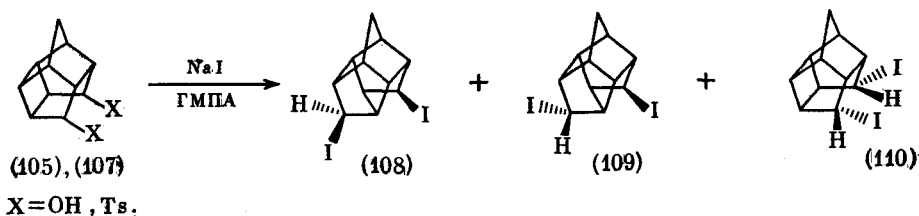
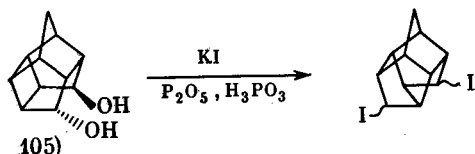
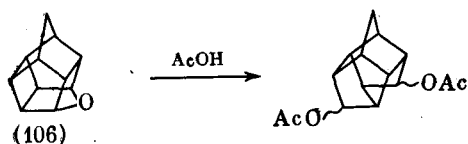


Взаимодействие диола (105) со смесью  $H_3PO_4$ ,  $P_2O_5$ , KI и раскрытие кислородного мостика окса-«птичьей клетки» (106) в  $AcOH$  сопровождаются перегруппировкой и приводят исключительно к производным трисгомокубана [66]. В реакциях диола (105) и тозилата (107) с  $NaI$  в гексаметаноле образуются диiodиды перегруппированной структуры (108), (109) наряду с диiodидом (110) исходной структуры [67, 68].

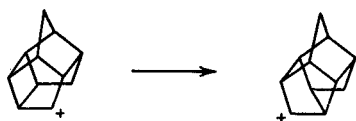
При взаимодействии диола (105) с метансульфокислотой получен перегруппированный оксимезилат (111) [69]. Под действием уксусной кислоты спирты (112), (113) изомеризуются в соответствующие соединения с трисгомокубановой структурой [70].

Во всех указанных выше примерах в трисгомокубановую структуру трансформированы соединения, полученные, в свою очередь, исходя из diketона (104). Единственным примером подобного превращения самого diketона (104) является его реакция с хлорсульфоновой кислотой, ведущая к тризамещенному трисгомокубану (114) [71–73].

Кент с соавт. [65] провели анализ относительной стабильности изомерных каркасных  $C_{11}H_{14}$ -пентацикланов, которые были выбраны из 15358 возможных каркасных изомеров после исключения слишком на-



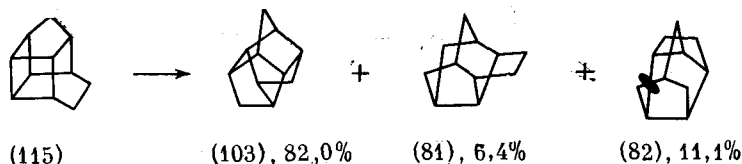
пряженных структур. Результаты показали, что именно трисгомокубан является наиболее термодинамически устойчивым изомером в рассматриваемой серии (табл. 3). Незначительное различие в энергии (10 ккал/моль) и возможность перехода (102)  $\rightarrow$  (103) путем простого 1,2-сдвига во вторичном катионе объясняет легкость рассматриваемой перегруппировки. Следует отметить, что примеры обратной перегруппировки, вероятной в реакциях функциональных производных трисгомокубана, пока не описаны.



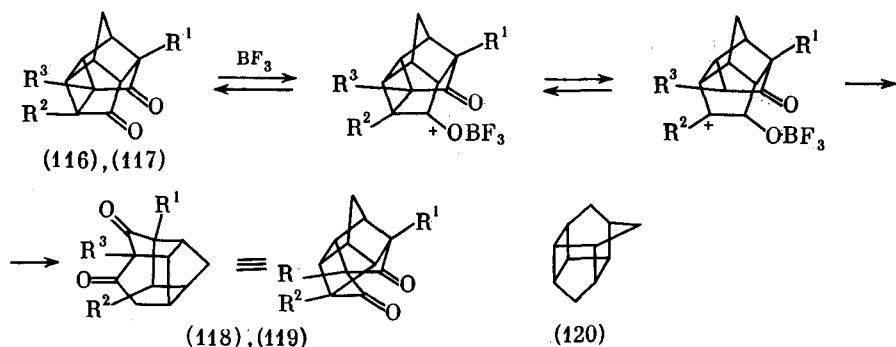
Расчетные данные теплот образования некоторых  $C_{11}H_{14}$ -пентацикланов [65]

$C_{11}H_{14}$ -изомеры	$H^0$ (газ, 25° С), ккал/моль
Трисгомокубан (103)	9,38 (11,32)
Пентацикло[6.2.1.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,10</sup> .0 <sup>5,9</sup> ]ундекан (102)	19,62 (21,93)
Пентацикло[5.4.0.0 <sup>2,6</sup> .0 <sup>3,10</sup> .0 <sup>5,9</sup> ]ундекан (120)	23,88 (26,58)
Гомобаскетан (115)	40,99 (43,82)

В соответствии с приведенным теоретическим анализом находятся результаты работы [74], в которой трисгомокубан получен путем изомеризации гомобаскетана (115) под действием  $AlBr_3$ . Наряду с соединением (103) в указанной реакции образуются также и  $C_{11}H_{16}$ -изомеры (81), (82).

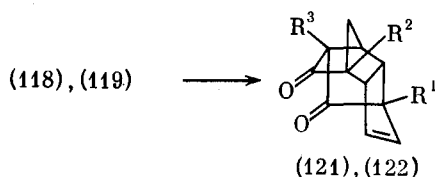


Введение алкильных групп в  $\alpha$ -положения к карбонильным группам в дикетоне (104) может способствовать протеканию скелетной перестройки, которую сам дикетон (104) не претерпевает. Так, диметилкетоны (116), (117) под действием эфирата  $BF_3$  изомеризуются соответственно в соединения (118), (119) со структурой пентацикло[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]ундекана [75]. Факт указанной изомеризации тем более интересен, что незамещенный пентациклоундекан (120) уступает по термодинамической устойчивости пентациклоундекану (102) (табл. 3).



(116), (118)  $R^1=H$ ;  $R^2, R^3=Me$ ; (117), (119)  $R^1, R^2=Me$ ,  $R^3=H$ .

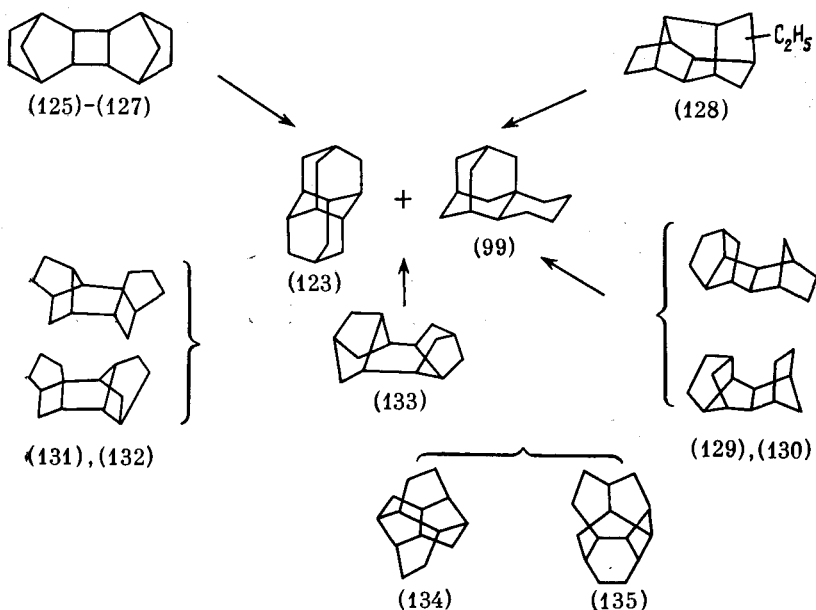
При пиролизе пентациклических соединений (118), (119) получены соответствующие тетрациклические ендионы (121), (122) [75].



# У. СИНТЕЗЫ ПОЛИКАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОНДЕНСИРОВАННОГО ТИПА НА ОСНОВЕ СКЕЛЕТНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ МОНОКАРКАСНЫХ ПОЛИЦИКЛАНОВ

Основные принципы термодинамически контролируемой изомеризации полициклоалканов, разработанные в исследованиях по синтезу монокаркасных структур, нашли дальнейшее развитие в подходах к таким поликаркасным соединениям конденсированного типа строения, как диамантан (123) и триамантан (124). Подобно адамантану — стабилномеру  $C_{10}H_{16}$ -трицикланов, диамантан является стабилномером  $C_{14}H_{20}$ -пентацикланов, а триамантан — стабилномером  $C_{18}H_{24}$ -гептацикланов. Ключевой задачей в исследованиях по синтезу указанных полимантанов оказалась проблема подбора подходящего предшественника.

Диамантан был впервые выделен из годонинской нефти [57] и почти в то же время синтезирован путем перегруппировки (2 + 2) фотодимеров норборнена (125)–(127) [76]. В указанном синтезе выход диаманта составлял от 1 до 10% в зависимости от того, какой стереоизомер использовался; в продукте реакции преобладал 1,2-тетраметиленадиамантан (99), образующийся в результате диспропорционирования исходных соединений [77, 78].



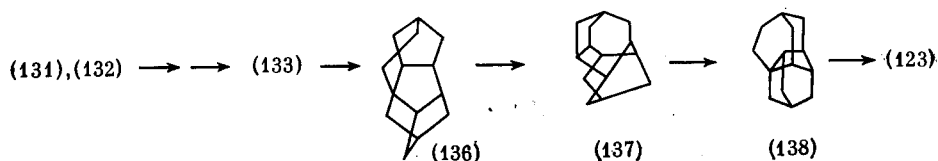
Поиск других предшественников привел затем к каркасному пентациклану (128), изомеризация которого дает диамантан с выходом 30% [77, 78]. При использовании гидрированных димеров Катца (129), (130) диамантан получен с выходом 25% [78]. Наиболее подходящим предшественником диаманта оказался тетрагидробинор-С (131), (132). При изомеризации последнего под действием  $AlBr_3$  в  $CS_2$  выход диаманта составляет 65%, с  $AlBr_3$  в  $CH_2Cl_2$  — 82% [77–80]. В ходе указанного превращения был выделен и идентифицирован один из интермедиатов — *транс*-пентацикло[8.2.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>8,12</sup>]тетрадекан (133) [78]. Недавно описан синтез диаманта с высоким выходом путем изомеризации гидрированных димеров циклогептатриена (134), (135) [81].

Теоретический анализ перегруппировки пентациклотетрадеканов в диамантан проведен в работе [82]. Согласно полученным расчетным дан-

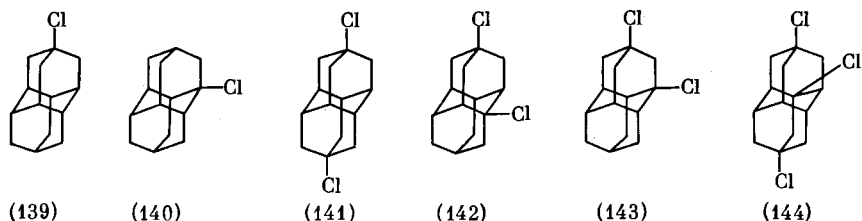
Расчетные данные теплот образования некоторых  $C_{14}H_{20}$ -пентацикланов [82]

$C_{14}H_{20}$ -изомеры	$H^0$ (газ, 25° С), ккал/моль
Диамантан (123)	40,7
Протодиамантан (138)	31,1
Интермедиат (137)	28,0
Интермедиат (136)	40,8
Интермедиат (133)	34,9
Тетрагидробинор-С (131)	62,16
(132)	54,15
(2+4)-димеры норборнена (129)	49,77
(130)	57,15
(2+2)-димеры норборнена экзо, транс, экзо-(125)	57,62
экзо, транс, эндо-(126)	62,57
эндо, тран, эндо-(127)	68,03

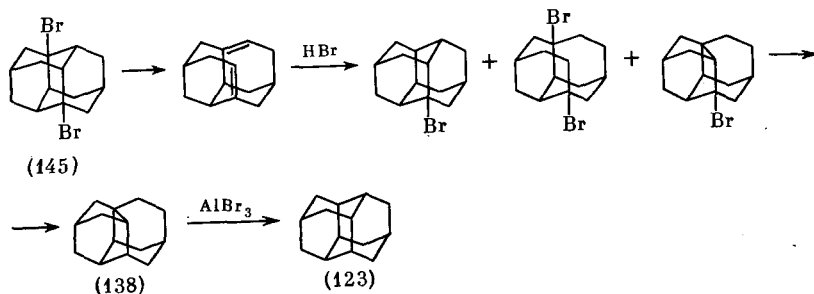
ным для различных предшественников, огромного числа возможных интермедиатов и самого диаманта, именно последний является наиболее термодинамически устойчивым изомером среди  $C_{14}H_{20}$ -пентацикланов (табл. 4). Возможный механизм изомеризации углеводородов (131), (132) включает следующую последовательность скелетных превращений, которую завершает перегруппировка протодиаманта — пентацикло-[7.3.1.1<sup>4,2</sup>.1<sup>1,7</sup>.0<sup>6,11</sup>]тетрадекана (138) в диамантан.



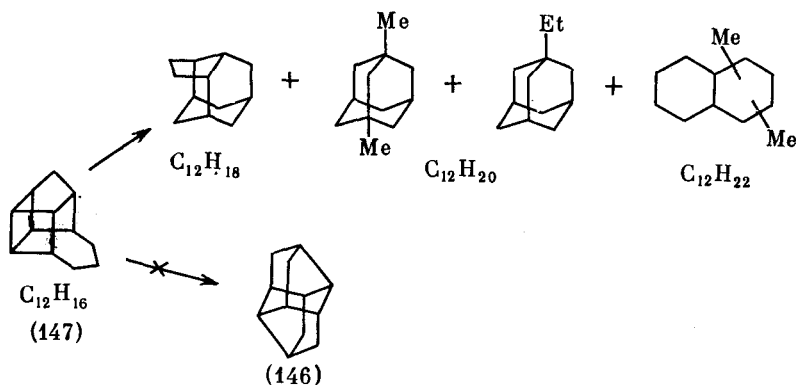
На ряде примеров показана возможность совместного осуществления двух этапов — изомеризации тетрагидробинора-С в диамантан и функционализации последнего. Так, под действием  $AlCl_3$  и ацетилхлорида из тетрагидробинора-С получены хлордиамантаны (139), (140), а при использовании  $AlCl_3$  и параформальдегида — дихлордиамантаны (141) — (143) [80, 83]. Хлорсульфоновая кислота превращает тетрагидробинор-С в зависимости от продолжительности реакции в 4,9-дихлордиамантан (141) или в 1,4,9-трихлордиамантан (144) [84].



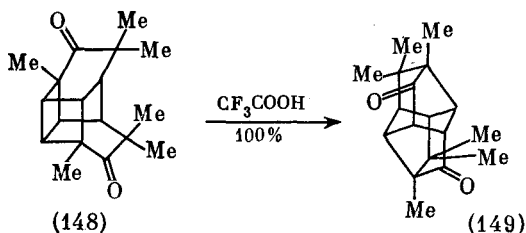
Используя в качестве исходного соединения дибромдиамантан (145), Гунд и Шлейер [85] провели синтез протодиаманта (138). Изомеризация последнего в диамантан (123) легко протекает под действием  $AlBr_3$  или  $H_2SO_4$  в метилциклогексане.



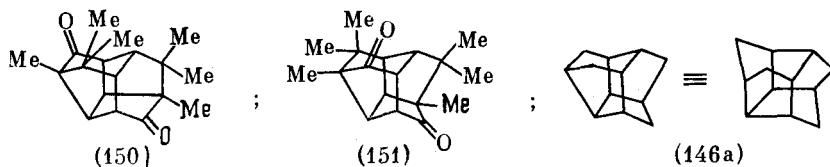
Попытка получения низшего гомолога диамантана — биснордиамантана (146) путем изомеризации пентацикло[5.5.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>4,8</sup>]додекана (147) к успеху не привела. Указанный углеводород C<sub>12</sub>H<sub>16</sub> не изомеризуется под действием AlBr<sub>3</sub> в мягких условиях, тогда как в жестких условиях его превращение приводит только к продуктам диспропорционирования [74].



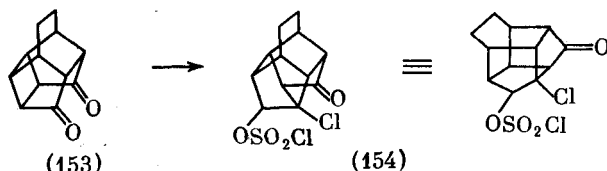
В отличие от углеводорода (147), гексаметилдикетон (148) со структурой дигомобаскетана — пентацикло[6.4.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>4,9</sup>]додекана легко изомеризуется в кипящей трифторуксусной кислоте или в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в соединение (149) с биснордиамантановой структурой [86]. Теоретический анализ указанной изомеризации показал, что соединение (149) уступает на 3—6 ккал/моль по стабильности изомерам (150), (151). В углеводородной серии пентацикланов C<sub>12</sub> стабильномером является пентацикло[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>4,9</sup>]додекан (152), который на 8 ккал/моль более устойчив, чем биснордиамантан (146).



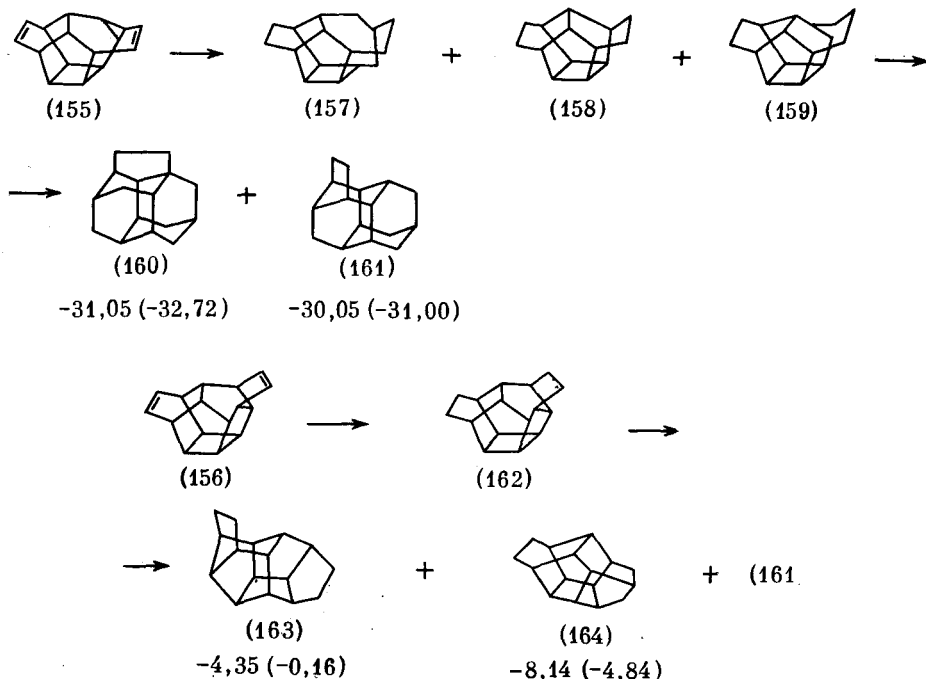
Тот факт, что изомеризация соединения (148) не приводит к образованию стабиломера, обусловлено, вероятнее всего, отсутствием в данном случае подходящего пути для дальнейшей скелетной изомеризации [87].



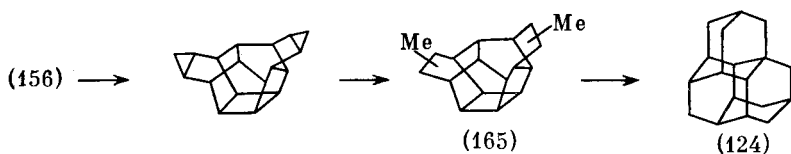
Реакция дикетона (153) с хлорсульфоновой кислотой сопровождается скелетной перегруппировкой и приводит к хлоркетохлорсульфату (154) со структурой пентацикло[7.3.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>6,10</sup>]додекана. Таким образом, и в этом случае не наблюдается образование стабильной структуры [72].



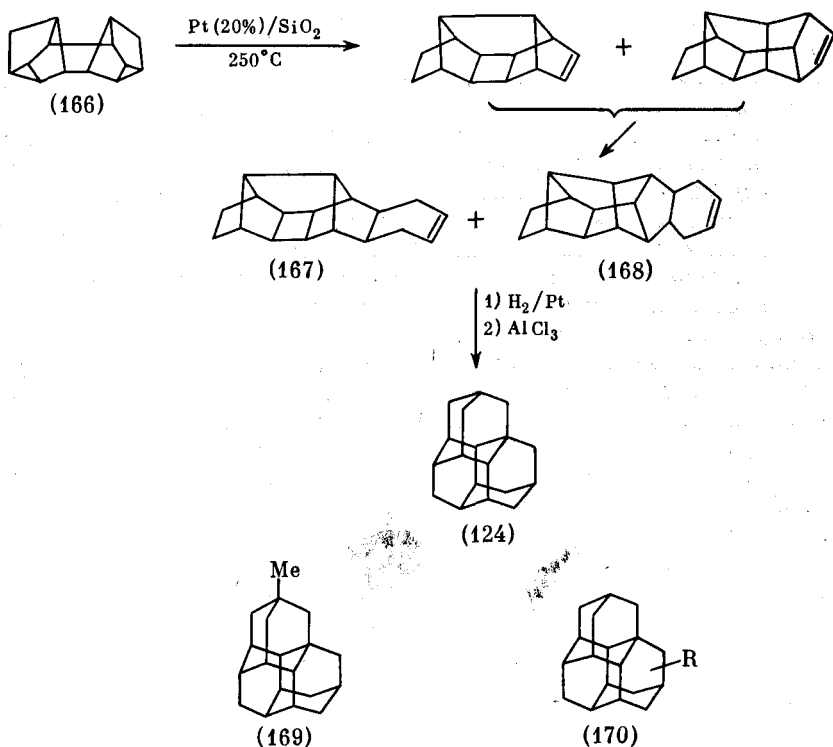
Синтез полимантанов состава  $C_{16}H_{20}$  — изомерных этанодиамтанов и диэтанобиснордиамтана — осуществлен на основе каркасных димеров циклооктатетраена (155), (156). Гидрирование первого из них привело к смеси гексациклогексадеканов (157) — (159), изомеризация которых под действием  $AlBr_3$  дала смесь ( $C_1$ )-этанодиамтана (160) (85%) и ( $C_S$ )-этанодиамтана (161) (15%) [88]. По данным молекулярно-механистических расчетов первый изомер более стабилен, чем второй. Из продукта гидрирования второго димера — соединения (162) — получена смесь ( $C_2$ )-бисэтанобиснордиамтана (163) (73%) и соединения (164) (13%) со структурой, родственной «птичьей клетке»; при использовании комплекса, содержащего  $AlBr_3$  — *tert*-бутилбромид, образуется также ~20% соединения (161), которое в данной реакции является продуктом диспропорционирования.



В первом синтезе триамантана (124) путем изомеризации каркасных гептацикланов  $C_{18}H_{24}$  Шлейер с соавт. [89] исходили из димера циклооктатетраена (156), который послужил для синтеза полициклана (165). Изомеризация последнего при обработке  $AlBr_3$  привела к триамантану с выходом 1%.

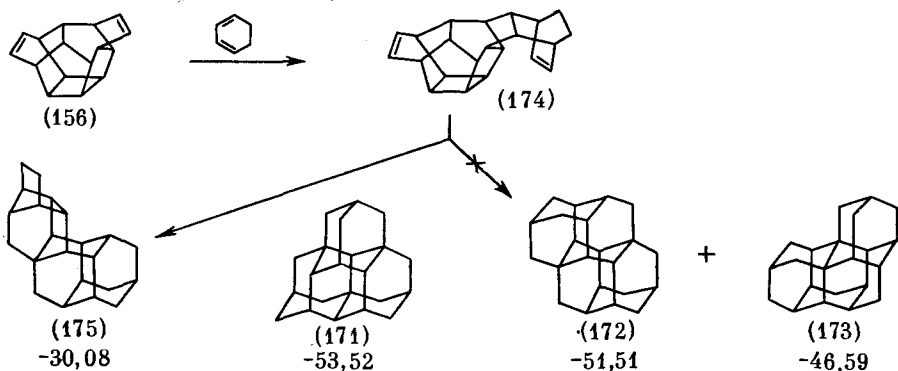


Наиболее подходящими предшественниками триамантана оказались полученные на основе бинора-С (166) полицикланы (167), (168). Изомеризация дигидропроизводных последних привела к триамантану (124) с выходом 60% [90]. По модифицированной схеме диенового синтеза с использованием в качестве диенового компонента изопрена или цикlopентадиена приготовлены соответственно метилтриамантан (169) и пентаанотриамантан (170) [8].



Попытка получения тетрамантанов (171)–(173) путем изомеризации полициклана (174), синтезированного на основе димера циклооктатетраена (156), привела лишь к структурному изомеру тетрамантана — бастардану (нонацикло[11.7.1.1<sup>2,18</sup>.0<sup>3,16</sup>.0<sup>4,13</sup>.0<sup>5,10</sup>.0<sup>6,14</sup>.0<sup>7,11</sup>.0<sup>15,20</sup>]доказану) (175) [88]. Согласно расчетным данным, представленным на схеме, бастардан менее устойчив, чем тетрамантаны (171)–(173). Таким образом, в рассматриваемом примере процесс изомеризации не завершается образованием стабиломера, а останавливается на стадии получения кинетически устойчивого структурного изомера.





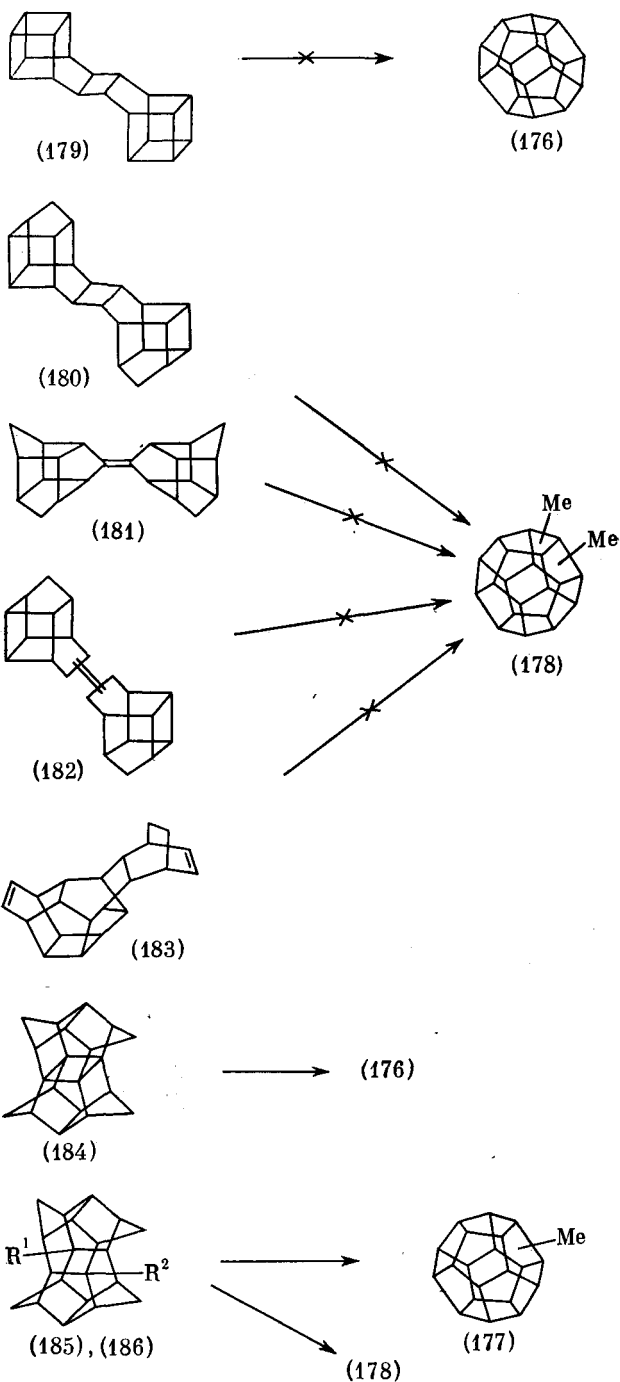
## VI. СКЕЛЕТНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПОЛИЦИКЛАНОВ $C_{20}H_{20}$ — $C_{22}H_{24}$ В ПОДХОДАХ К СИНТЕЗУ ДОДЕКАЭДРАНА

Проблема синтеза додекаэдрана (176) — сферической системы состава  $C_{20}H_{20}$ , содержащей двенадцать многократно сочлененных циклопентановых колец, привлекла в последнее десятилетие значительное внимание [91, 92]. В 1982 г. Паке с соавт. [93, 94] сообщили о первом получении додекаэдрана путем 23-стадийного синтеза. Среди разнообразных подходов, которые разрабатывались для достижения этой цели, были неоднократные попытки получения додекаэдрана и его алкильных гомологов путем термодинамически контролируемой изомеризации поликаркасных предшественников. Этот путь синтеза представлялся исключительно заманчивым, поскольку мог позволить получить додекаэдран в одну стадию. Такой подход базировался на априорном предположении, что додекаэдран является стабиломером в серии додекацикланов  $C_{20}H_{20}$ ; получение же соответствующих расчетных данных, необходимых для выбора стабиломера в обсуждаемой серии, не представляется возможным ввиду поистине астрономического числа изомерных каркасных структур.

В предпринятых экспериментальных попытках изомеризации додекацикланов в додекаэдран или в его алкильные гомологи (177), (178) в качестве предшественников использовались бикаркасные соединения различных типов. Так, изомеризации под действием кислот Льюиса подвергались фотодимер баскетена (179) [95] и фотодимер гомобаскетена (180) [74]. Описаны также попытки изомеризации бикаркасных олефинов (181), (182), а также каркасного диена (183), полученного в реакции диенового синтеза димера циклооктатетраена и циклогексадиена [74]; все они не увенчались успехом.

В последнее время в качестве предшественника додекаэдрана привлек внимание бикаркасный  $C_{20}H_{20}$ -додекациклан — [1.1.1]пагодан (184). Последний не удалось изомеризовать в додекаэдран под действием сильных кислот, однако указанная изомеризация была осуществлена в газовой фазе над катализатором ( $Pt/Re/Al_2O_3$ ,  $Pd/C$ ,  $Rh/C$ ,  $Pd/Al_2O_3$ ) [96, 97]. Аналогично получены также алкильные гомологи додекаэдрана (177), (178), в качестве предшественников которых использованы соответствующие соединения (185), (186) со структурой, родственной пагодану [97]. Указанный подход к синтезу производных додекаэдрана получил дальнейшее развитие в работах [98, 99].

Приведенные в обзоре данные демонстрируют широкие синтетические возможности применения в химии каркасных соединений методов, базирующихся на скелетных перегруппировках и, прежде всего, термодинамически контролируемой изомеризации углеводородов. Выполненные к настоящему времени исследования указанной изомеризации позволили



(185)  $R^1=Me$ ,  $R^2=H$ ; (186)  $R^1, R^2=Me$

сформулировать понятие о стабильной структуре и фактически привели к созданию нового синтетического принципа, ранее неизвестного в органической химии. Нет сомнения, что дальнейшие исследования в этой области послужат основой для нахождения эффективных подходов к многим уникальным каркасным структурам, в том числе и гипотетическим.

Можно также предположить, что в химии каркасных и гетерокаркасных соединений найдут дальнейшее развитие методы синтеза функциональных производных, включающие взаимопревращения изомерных структур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fort R. C. Adamantane. The Chemistry of Diamond Molecules // N. Y.: Dekker, 1976.
2. Fort R. C., Schleyer P. v. R. // Chem. Res. 1964. V. 64. P. 277.
3. Ланда С. // Нефтехимия. 1967. Т. 7. С. 476.
4. Севастьянова В. В., Краушкин М. М., Юрченко А. Г. // Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 1721.
5. Зефирова Н. С., Трещ С. С., Чижов О. С. // Итоги науки и техники. Органическая химия. Т. 3. М.: Изд-во ВИНТИ, 1979. 50 с.
6. Багрий Е. И. // Нефтехимия. 1983. Т. 23. С. 723.
7. McKervey M. A. // Chem. Soc. Rev. 1974. V. 3. P. 479.
8. McKervey M. A. // Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 971.
9. Whitlock H. W., Siefken M. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 4929.
10. Lenoir D., Hall R. E., Schleyer P. v. R. // Ibid. 1974. V. 96. P. 2138.
11. Engler E. M., Farcasiu M., Sevin A. et al. // Ibid. 1973. V. 95. P. 5769.
12. Quinn H. A., Graham J. H., McKervey M. A., Rooney J. J. // J. Catalysis. 1972. V. 26. P. 333.
13. Schleyer P. v. R., Wiskott E. // Tetrahedron Lett. 1967. P. 2845.
14. Wishnok J. S., Schleyer P. v. R., Funke E. et al. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 539.
15. Osawa E., Aigami K., Takaishi N. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5361.
16. Takaishi N., Inamoto Y., Aigami K. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 276.
17. Takaishi N., Inamoto Y., Tsuchihashi K. et al. // Ibid. 1975. V. 40. P. 2929.
18. Takaishi N., Inamoto Y., Aigami K., Tujikura Y. // Ibid. 1977. V. 42. P. 2041.
19. Majerski K. M., Majerski Z. // Tetrahedron Lett. 1973. P. 4915.
20. Majerski K. M., Majerski Z., Pretsch E. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 686.
21. Karim A., McKervey M. A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. V. 4. P. 2475.
22. Cuddy B. D., Grant D., McKervey M. A. // J. Chem. Soc. (C). 1971. P. 3173.
23. Lenoir D., Glaser R., Mison P., Schleyer P. v. R. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 1821.
24. Lenoir D. // Chem. Ber. 1973. B. 106. S. 78.
25. Lenoir D. // Ibid. 1973. B. 106. S. 2366.
26. Raber D. J., Janks C. M. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. O. 1101.
27. Karim A., McKervey M. A., Engler E. M., Schleyer P. v. R. // Tetrahedron Lett. 1971. P. 3987.
28. Chakrabarti J. K., Hotten T. M., Tupper D. E. // Ibid. 1975. P. 2241.
29. Adams B. L., Kovacic P. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 2829.
30. Sinnott M. L., Storesund H. J., Whitting M. C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. D. 1969. P. 1000.
31. Storesund H. J., Whitting M. C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1975. P. 1452.
32. Lenoir D., Schleyer P. v. R. // Angew. Chem. 1971. B. 83. S. 918.
33. Spurlock L. A., Clark K. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 3829.
34. Lenoir D., Raber D. J., Schleyer P. v. R. // Ibid. 1974. V. 96. P. 2149.
35. Lenoir D., Mison P., Hyson E. et al. // Ibid. 1974. V. 96. P. 2157.
36. Kovačević D., Goričnik B., Majerski Z. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 4008.
37. Nordlander J. K., Haky J. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 1518.
38. Alford J. R., McKervey M. A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. D. 1970. P. 615.
39. Janjatović J., Majerski Z. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 4892.
40. Lunn W. H. W. // J. Chem. Soc. C. 1970. P. 2124.
41. Majerski Z., Schleyer P. v. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 5731.
42. Majerski Z., Ligero S. H., Schleyer P. v. R., Wolf A. P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. P. 1596.
43. Alford J. R., Grant D., McKervey M. A. // J. Chem. Soc. C. 1971. P. 880.
44. Osawa E. // Tetrahedron Lett. 1975. P. 4403.
45. Wieringa J. H., Strating J., Wynberg H. // Ibid. 1970. P. 4579.
46. Corey E. J., Glass R. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 2600.
47. Vogt B. R. // Tetrahedron Lett. 1968. P. 1575.
48. Boyd J., Overton K. H. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1972. P. 2533.
49. Katsushima T., Yamaguchi R., Kawanihi M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. P. 692.
50. Лерман Б. М., Уманская Л. И., Толстиков Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 2743.
51. Лерман Б. М., Арефьева З. Я., Уманская Л. И., Толстиков Г. А. // Там же. 1974. С. 2550.
52. Лерман Б. М., Уманская Л. И., Толстиков Г. А. // Там же. 1976. С. 2371.
53. Лерман Б. М., Уманская Л. И., Толстиков Г. А. // Там же. 1977. С. 638.
54. Лерман Б. М., Арефьева З. Я., Уманская Л. И., Толстиков Г. А. // Там же. 1976. С. 2527.

55. Толстиков Г. А., Лерман Б. М., Уманская Л. И. и др. // Там же. 1985. С. 597.
56. Godleski S. A., Schleyer P. v. R., Osawa E. et al. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 2596.
57. Hala S., Landa S., Hanus V. // Angew. Chem. 1966. B. 78. S. 1060.
58. Farcasiu D., Wiskott E., Osawa E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 4669.
59. Cupas C. A., Hodorowski L. // Ibid. 1974. V. 96. P. 4668.
60. Osawa E., Tahara Y., Togashi A. et al. // J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 1923.
61. Берман С. С., Денуков Ю. В., Петров А. А. // Нефтехимия. 1974. Т. 14. С. 341.
62. Underwood G. R., Ramamorthy B. // Tetrahedron Lett. 1970. P. 4125.
63. Eaton P. E., Hudson R. A., Giordano C. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974. P. 978.
64. Godleski S. A., Schleyer P. v. R., Osawa E., Kent G. L. // Ibid. 1974. P. 967.
65. Kent G. J., Godleski S. A., Osawa E., Schleyer P. v. R. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3852.
66. Smith E. C., Barborak J. C. // Ibid. 1976. V. 41. P. 1433.
67. Marchand A. P., Chou T.-C., Barfield M. // Tetrahedron Lett. 1975. P. 3359.
68. Marchand A. P., Chou T.-C., Ekstrand J. D., van der Helm D. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 1438.
69. Mehta G., Chaudhuri B. // Indian. J. Chem. 1979. V. 17B. P. 421.
70. Dekker T. G., Oliver D. W., Venter M. A. // Tetrahedron Lett. 1980. P. 3101.
71. Толстиков Г. А., Лерман Б. М., Галин Ф. З. // Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 1133.
72. Tolstikov G. A., Lerman B. M., Galin F. Z. et al. // Tetrahedron Lett. 1978. P. 4145.
73. Толстиков Г. А., Лерман Б. М., Галин Ф. З. // Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 1634.
74. Grubmüller P. Katalytische Dealkylierungen in der Gasphase. Ein neues Synthesekonzept für Dodecahedran. Dissertation: Friedrich-Alexander Universität, Erlangen-Nürnberg, 1979.
75. Mehta G., Reddy A. V., Tacreiter W., Cameron R. S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 441.
76. Cupas C. A., Schleyer P. v. R., Trecker D. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 917.
77. Gund T. M., Williams V. Z., Osawa E., Schleyer P. v. R. // Tetrahedron Lett. 1970. P. 3877.
78. Gund T. M., Osawa E., Williams V. Z., Schleyer P. v. R. // J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 2979.
79. Gund T. M., Thielecke W., Schleyer P. v. R. // Org. Synthesis. 1973. V. 53. P. 30.
80. Courtney T., Johnston D. E., McKervey M. A., Rooney J. J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1972. P. 2691.
81. Tureček F., Hanuš V., Sedmera P. et al. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1981. V. 46. P. 1474.
82. Gund T. M., Schleyer P. v. R., Gund P. H., Wipke W. T. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 743.
83. Faulkner D., Glendinning R. A., Johnston D. E., McKervey M. A. // Tetrahedron Lett. 1971. P. 1671.
84. Blaney F., Johnston D. E., McKervey M. A., Rooney J. J. // Ibid. 1975. P. 99.
85. Gund T. M., Schleyer P. v. R. // Ibid. 1973. P. 1959.
86. Hirao K., Taniguchi M., Iwakuma T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3249.
87. Osawa E., Aigami K., Inamoto Y. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1979. P. 181.
88. Osawa E., Furusaki A., Hashiba N. et al. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 2985.
89. Williams V. Z., Schleyer P. v. R., Gleicher G. J., Rodewald L. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3862.
90. Hamilton R., McKervey M. A., Rooney J. J., Malone J. F. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. P. 1027.
91. Eaton P. E. // Tetrahedron. 1979. V. 35. P. 2189.
92. Пакс Л. // Органические синтезы сегодня и завтра / Под. ред. Б. Трост., К. Хатчинсон. М.: Мир, 1984. 401 с.
93. Ternansky R. L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4503.
94. Paquette L. A. et al. // Ibid. 1983. V. 105. P. 5446.
95. Jones N. J., Deadman W. D., Le Goff E. // Tetrahedron Lett. 1973. P. 2087.
96. Prinzbach H. // Abstr. VI. Int. Conf. Org. Synthesis. Moscow, 1986. P. 29.
97. Fessner W.-D., et al. // Angew. Chem. 1987. B. 99. S. 484.
98. Melder J.-P., Pinkos R., Fritz H., Prinzbach H. // Ibid. 1989. B. 101. S. 314.
99. Pinkos R., Melder J.-P., Prinzbach H. // Ibid. 1990. B. 102. S. 102.

Институт химии Башкирского  
научного центра  
Уральского отделения АН СССР, Уфа