

54
A 89

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

М. З. КРИМЕР

КАТИОНОИДНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ
ЦИКЛИЗАЦИИ ИЗОПРЕНОИДОВ

Специальность 072 органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Москва — 1967

СК

Работа выполнена в Лаборатории тонкого органического синтеза Института органической химии им.Н.Д.Зелинского АН СССР.

Научные руководители: канд.хим.наук В.А.Смит
канд.хим.наук А.В.Семеновский

Официальные оппоненты: доктор хим.наук Н.С.Зефирова
канд.хим.наук С.А.Шевелев

Коллективный оппонент: Институт химии природных соединений АН СССР.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты будет опубликовано в газете "Вечерняя Москва".

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии АН СССР.

Предварительно защита намечена на февраль 1968г.

Дата отправки автореферата января 1968г.

Ученый секретарь ИОХ АН СССР
канд.хим.наук *Г.И.Леви* (Г.И.Леви)

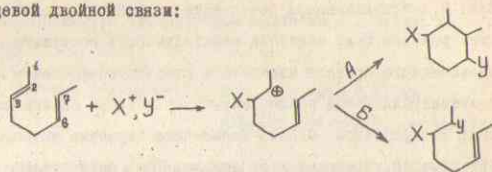
Центральная научная
библиотека
Академии наук Киргизской ССР

54
A89

Достаточно широко изученная ранее реакция циклизации изопреноидов под действием кислот казалась естественной моделью для проверки химической обоснованности постулатов Ружички. И действительно, в результате подробного исследования этой реакции была показана справедливость постулата биогенетического правила изопрена о стереоспецифическом транс-антипараллельном присоединении по двойным связям ациклических изопреноидов. Однако дальнейшего изучения выявило ряд ограничений, присущих этой модели. Так, было найдено, что в условиях кислотной циклизации начальная стадия реакции - присоединение протона по тризамещенной концевой 2,3-двойной связи - протекает нестереоспецифично как по центру С-2, так и по С-3, в то время как аналогичная стадия в условиях ферментативного процесса осуществляется стереоспецифично. Кроме того, в условиях протонного инициирования реакция циклизации почти с одинаковой вероятностью может начинаться с протонирования любой из имеющихся эквивалентных изолированных двойных связей ациклического изопреноида, что приводит к резкому снижению структурной избирательности, наблюдаемой в случае циклизации изопреноидных три- и полиенов. Также следует отметить, что при циклизации под действием как протонных кислот, так и кислот Льюиса ($AlCl_3$, BF_3 , $ZnCl_2$, $TiCl_4$ и др.) в циклическую молекулу можно ввести лишь протон ($X=H$).

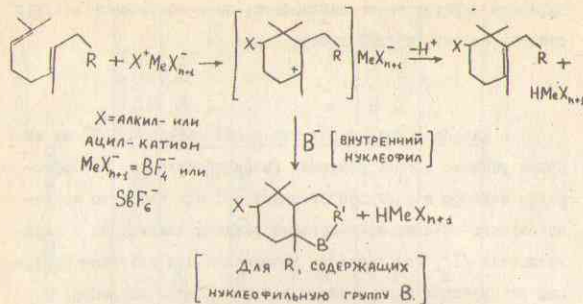
В связи с этими ограничениями встал вопрос о поиске других возможных инициаторов электрофильной циклизации изопреноидов.

Очевидно, что в общем случае реакция циклизации может вызываться присоединением любого электрофила X^+ по концевой двойной связи:



Для протекания реакции по интересующему нас пути А необходимо, чтобы нуклеофильность аниона Y^- была меньше нуклеофильности двойной связи. В противном случае реакция будет идти как простое присоединение элементов X и Y, т.е. по пути Б. Системы, удовлетворяющие этому условию общей формулой X^+MeNaI_{n+1} , где $X=n^+$, RCO^+ , NO_2^+ и т.д., а $MeNaI_{n+1}$ - анион сильной кислоты типа HF_4^- , HSF_6^- , PF_6^- и т.п., широко исследовались Ола и сотрудниками в качестве инициаторов полимеризации олефинов и агентов в реакции ароматического замещения.

В настоящей работе, являющейся частью исследований по структурной и пространственной направленности реакции циклизации изопреноидов, проводимой в Лаборатории тонкого органического синтеза им.акад.И.И.Назарова ИОХ АН СССР, руководимой доктором химических наук В.Ф.Кучеровым, изучена возможность иницирования реакции циклизации изопреноидных 1,5-диенов под действием аналогичных реагентов по схеме:



Следует отметить, что до сих пор еще никому не удавалось получать продукты простого присоединения этих реагентов по двойной связи, поскольку обычным продуктом реакции всегда является полимер.

В результате проведенной работы нам удалось разработать новый общий метод циклизации различных изопреноидов, позволяющий осуществлять их направленную циклизацию с одновременным введением заместителя в цикл А, и выяснить ряд закономерностей этой реакции.

Разработанный метод представляет интерес в ряде аспектов. Первый из них связан с возможностью получения из обычных ациклических предшественников различных функционально замещенных в кольце А циклических терпеноидов. Второй связан с возможностью широкой модификации пространственных и электронных свойств электрофила X^+ с целью нахождения реагентов, позволяющих осуществить не только стереоспе-

цифичное инициирование циклизации, но и обеспечить высокую степень ее структурной избирательности.

- 0 -

В качестве модели для генерации катиоида X^+ мы избрали реакцию соответствующих галогидпроизводных с борфторидом серебра в растворе нитрометана, а в качестве первоначального объекта исследования реакции циклизации - геранилацетон /I/, для которого циклизация под действием протонных инициаторов была изучена ранее особенно подробно.

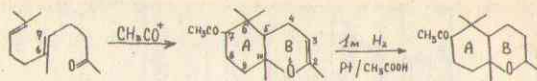
Мы нашли, что при реакции транс-геранилацетона /Ia/ с $CH_3CO^+BF_4^-$ в качестве основного продукта образуется циклический продукт Па (содержание в смеси 50-55%). Аналогично протекает циклизация цис-изомера /Iб/, давая с несколько более низким выходом вещество Пб. Оба продукта Па и Пб, по данным элементарного анализа, имеют брутто-формулу $C_{15}H_{24}O_2$, что соответствует вхождению одной ацетильной группы в молекулу исходного кетона. ИК-спектр указывает на наличие в молекуле Па (или Пб) карбонильной группы (ν 1718 cm^{-1}), а также фрагмента $C=C-O$ (1696-1702 cm^{-1}), причем последняя группировка отсутствует в соответствующих дигидропродуктах Ша (или Шб). Данные ЯМР-спектров Па и Пб приведены в таблице I.

Совокупность полученных химических и спектральных данных позволяет утверждать, что продукты циклизации Па и Пб имеют бициклическую структуру производных гексагидрохромена и содержат ацетильную группу у атома C_7 :

Таблица I.

Химические сдвиги протонов (δ) характерных групп в ЯМР-спектрах бициклических продуктов

Структура	Сочетание концев	δ_{NH} (мультиплет)	2- CH_3	6,6-(CH_2) ₂	10- CH_3	протоны заместителя при C-7
	транс-А/В/Па/ цис-А/В/Пб/	4,28 4,29	1,60 1,53	0,94 0,88	1,14 1,16	2,04 / CH_3CO / 2,1 / CH_3CO /
	транс-А/В/Па/ цис-А/В/Пб/	4,28 4,29	1,57 1,56	0,89 0,84	1,09 1,09	- -
	транс-А/В/Па/ цис-А/В/Пб/	4,30	1,61	0,94	1,18	7-8 / C_6H_5CO /
	транс-А/В/Па/ цис-А/В/Пб/	4,28 4,22	1,64 1,54	1,00 0,89	1,12 1,06	3,22 / CH_3COCH_2 / 3,10 / CH_3COCH_2 /
	транс-А/В/Па/ цис-А/В/Пб/	-	1,12 (дублет)	1,04	1,27	-



/Ia/ транс-6,7-
/Iб/ цис-6,7

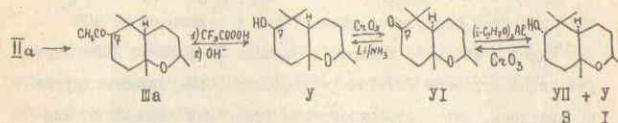
/IIa/ транс-А/В
/IIб/ цис-А/В

/IIIa/ транс-А/В
/IIIб/ цис-А/В

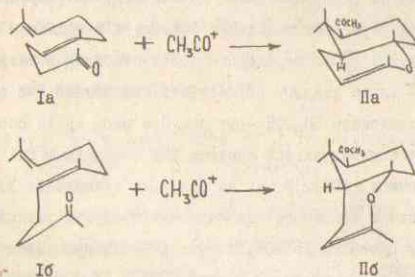
Ранее было установлено, что стереоспецифическая циклизация I под действием протонных инициаторов приводит к образованию транс-бициклопродукта (IУа) из транс-6,7-изомера (Iа) и, соответственно, цис-бициклопродукта (IУб) из цис-6,7-изомера (Iб). Высокая стереоспецифичность образования IIа из Iа и IIб из Iб позволяет сделать вывод о том, что и в условиях непротонного иницирования стереохимия сочленения колец в бициклическом продукте II также определяется конфигурацией 6,7-двойной связи в I. В соответствии с этим продукт, образующийся из IIа, должен иметь транс-, а IIб - цис-сочленение колец. Этот вывод подтверждается сходством ЯМР-спектров IIа и IУа и соответственно IIб и IУб (см. табл. I), а также данными анализа ГХХ и ТСХ.

Экваториальная ориентация CH_3CO -группы во IIа была принята на основании изучения закономерностей взаимопревращения спирта У и его эписмера по C_7 в кетон VI, а именно, было показано, что восстановление VI в условиях получения экваториальных спиртов (литием в жидком аммиаке) привело к образованию спирта У, идентичного образцу, полученному окислением IIа по Байеру-Виллигеру (с сохранением конфигурации). В то же время восстановление VI по Мервейну-Пондорфу

(метод, приводящий к преимущественному образованию аксиальных спиртов) дало смесь, содержащую 25% V и 75% эписмерного спирта IIб. Оба спирта при окислении хромовым ангидридом превращаются в один и тот же кетон VI.



По аналогии можно считать, что в цис-изомере (IIб) ацетильная группа также имеет экваториальную конфигурацию. Из приведенных данных следует, что превращение Iа в IIа и Iб в IIб протекает как иницируемое катионом CH_3CO^+ стереоспецифическое взаимодействие 1,5-диеновой системы связей по схеме транс-антипараллельного присоединения:



Описанный выше пример явился первым случаем непротонного иницирования реакции циклизации изопреноидов.

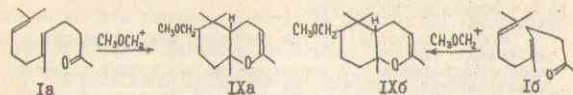
Для того, чтобы убедиться в общности данного метода, мы изучили возможность проведения циклизации под действием катионоидных инициаторов с другими функциями (и, следовательно, с другими электронными и стерическими свойствами).

Оказалось, что при реакции Ia с $C_6H_5CO^+BF_4^-$ циклизация протекает совершенно аналогично, и с выходом до 40% был выделен продукт, который по данным УФ-, ИК- и ЯМР-спектров имеет строение УШ. Так же, очевидно, реагирует и другие ацилкатионы, что подтверждено качественными данными по иницированию реакции циклизации Ia и Ib под действием $CH_3CH_2CO^+$, $(CH_3)_2CHCO^+$ и $(CH_3)_3CCO^+$.

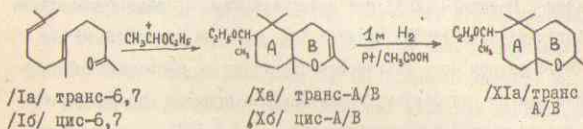
Мы также изучили возможность иницирования в этих условиях циклизации I алкилкатионами. Оказалось, что в системах $RX-A_3BF_4$, где $R=CH_3$, C_2H_5 , $(CH_3)_2C$, а $X=Cl$ или Br , реакция циклизации при низких температурах (-20°) не идет, а при повышенных (20°) протекает по обычному типу протонного иницирования (т.е. без вхождения остатка R в молекулу циклического продукта). При переходе к более стабильным катионам типа $CH_3OCH_2^+$ снова удалось осуществить циклизацию I с одновременным вхождением CH_3OCH_2 -группы. При этом из Ia образуется почти индивидуальный продукт IXa (по данным ИХХ содержание в смеси >80%). В тех же условиях циклизация Ib протекает сложнее и основного циклического продукта реакции IXb содержится в смеси около 50%. Структура этих продуктов доказана таким же образом, как и в случае Па и Пб и полностью подтверждается данными ЯМР-спектров (см. табл. I).

Имеющиеся данные по стереохимии реакции для случаев

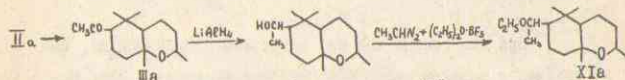
образования Па и Пб с достаточным основанием позволяют приписать IXa и IXb следующие конфигурации:



Точно также ведут себя Ia и Ib при циклизации под действием вторичного катиона $CH_3CHOC_2H_5$, давая с выходом до 60% соответствующие хромены Xa и Xb.



На этом примере нами было показано, что входящий в молекулу циклического продукта алкоксиалкильный остаток имеет ту же экваториальную ориентацию, что и ацетильная группа во Па, для чего Па и Xa были сведены к одному и тому же продукту XIa, как это показано на схеме.

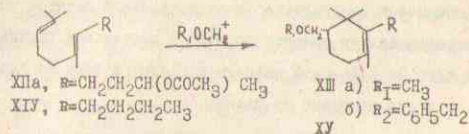


На примере геранилацетона I был изучен ряд потенциально возможных инициаторов. При этом оказалось, что такие агенты как $ClCO COOCH_3$, $ClCOOCH_3$, $ClCH_2COOCH_3$, $CH_3CHClCOOCH_3$, NO_2Cl , $(C_2H_5)_2NCOCl$, $(CH_3)_2NCH_2Cl$ в сочетании с A_3BF_4 не вызывают циклизации Ia при низких температурах, а при повышении темпе-

ратуры образуют смесь продуктов, среди которых не удалось обнаружить наличия продуктов, отвечающих вхождению инициатора в молекулу циклопродукта.

Итак, мы показали, что из изученных нами катионоидов наиболее подходящими для инициирования циклизации являются системы типа $\text{R}'\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{R}^+\text{I}^-$ и $\text{R}'\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{R}^+\text{I}^-$.

Применимость предлагаемого метода апротонного инициирования к различным классам изопреноидов показана на ряде объектов. При циклизации ацетата транс-2,6-диметилдвенадцан-2,6-ола-10 (XIa) под действием $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+\text{BF}_4^-$ образуется почти исключительно (~85%) продукт XIIIa, имеющий по данным ИК- и ЯМР-спектров моноциклическую структуру с β -положением двойной связи. Аналогичная циклизация на примере изопреноидного углеводорода-2,6-диметилдвенадцана-2,6 (XIV) - также давала продукт XV с вхождением CH_3OCH_2 -группы.

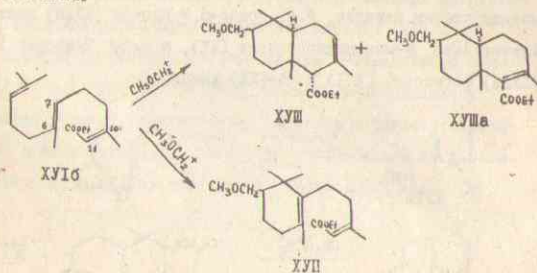


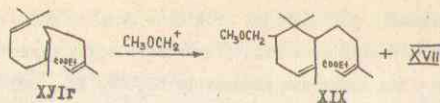
При циклизации XIa под действием $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2^+\text{BF}_4^-$ был получен с выходом около 60% циклический продукт XIIIб. Использование этого реагента открывает путь к циклическим изопреноидам, содержащим CH_2OH -группу в кольце А.

Далее нам необходимо было выяснить, пригоден ли разработанный метод катионоидного инициирования к более сложным системам и сохраняют ли при этом свою силу ранее обнаруженные закономерности структурной и пространственной

направленности реакций? Для этой цели была подробно изучена циклизация сесквитерпеноида - этилового эфира фарнезильевой кислоты - под действием инициатора $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+\text{BF}_4^-$, поскольку этот агент давал наиболее однозначную картину циклизации.

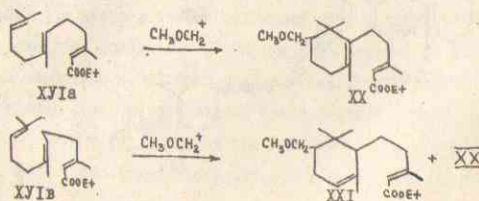
В результате проведенного исследования установлено, что циклизация этиловых эфиров транс-6,7-транс-10,11 (XVIa), транс-6,7-цис-10,11 (XVIб), цис-6,7-транс-10,11 (XVIв) и цис-6,7-цис-10,11 (XVIг) фарнезильевых кислот приводит к образованию циклических продуктов, содержащих CH_3OCH_2 -группу. Реакция протекает, как и в случае протонного инициирования, в две стадии - первоначальное образование моноциклического продукта и его дальнейшее превращение в бициклический. Благодаря этому для различных геометрических изомеров наблюдаются следующие особенности в реакциях циклизации в зависимости от условий их проведения. Так, при проведении циклизации транс-6,7-цис-10,11-эфира (XVIб) при -60° образуется почти исключительно моноциклический продукт XIVп, при $-24-26^\circ$ - смесь XIVп и бициклоэфира XIVш, а при 0° - лишь смесь бициклопродуктов XIVш и XIVа.





Аналогично *цис*-6,7-*цис*-10,11-изомер (XVIIg) при -60° образует только моноциклические продукты XVII и XIX, а при -25° - смесь моно-(XVII) и бициклического (XIX) продуктов. Ступенчатое и нестереоспецифическое образование одного и того же бициклопродукта из изомеров, отличающихся по связи 6,7, является характерной особенностью протонной циклизации изопреноидов, содержащих сопряженную 10,11-двойную связь.

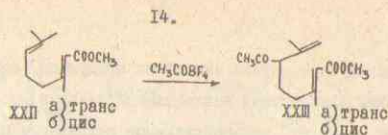
В случае производных *транс*-10,11 ряда образование бициклических продуктов протекает труднее и сопровождается появлением неидентифицированных высококипящих веществ. Поэтому для *транс*-6,7-*транс*-10,11 (XVIIa) и *цис*-6,7-*транс*-10,11 (XVIIb) изомеров изучалась лишь стадия образования моноциклических продуктов. И в данном случае превращение XVIIa и XVIIb производные моноциклофарнезиловых эфиров протекает в согласии с закономерностями, ранее найденными при протонном инициировании реакции, т.е. *транс*-6,7-изомер (XVIIa) дает исключительно β -моноциклопродукт (XX), а *цис*-6,7-изомер (XVIIb) - смесь α -(XXI) и β -(XX) изомеров.



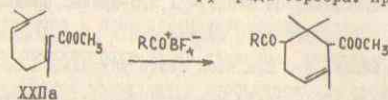
В ряде случаев, кроме описанных продуктов, образуются в значительных количествах неидентифицированные высококипящие вещества. Полагая, что наблюдаемые осложнения могли быть связаны с возможностью превращения инициатора по типу $\text{R}^+\text{BF}_4^- \longrightarrow \text{RF} + \text{BF}_3$, мы попытались применить при генерации того же карбокатиона $\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$ другой ранее не применявшийся для генерации карбокатионов агент - 1,3,5-тринитробензол-сульфонат серебра, анион которого неспособен к диссоциации. Действительно оказалось, что при этом резко улучшилась общая картина реакции и образование моноциклических продуктов протекало гораздо глаже с выходами до 60-70%, что делает предлагаемый метод перспективным и с препаративной точки зрения для выхода и циклическим системам, содержащим заместитель при C_3 кольца А.

Изученные ранее закономерности протонной циклизации изопреноидов вскрыли существенные различия в ходе реакции для изопреноидов, содержащих изолированную или сопряженную 6,7-двойную связь. Поэтому мы в качестве следующего объекта для изучения циклизации под действием катионидных инициаторов выбрали метилый эфир гераниевой кислоты (XIII).

Попытка проведения циклизации *транс*-гераниевого эфира (XIIIa) под действием $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{BF}_4$ привела к неожиданному результату - вместо циклического продукта наблюдалось образование ациклического продукта XIIIa; точно также из *цис*-гераниевого эфира (XIIIб) образуется ациклический эфир XIIIб.



Это побудило нас изучить возможность проведения циклизации XXIIa под действием комплексов, получающихся из хлорангидридов других кислот - пропионовой, изомаляной, нивалиновой и бензойной и борфторида серебра. При этом оказалось,



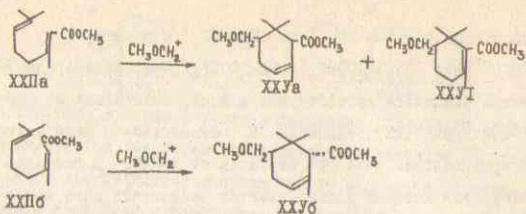
- а) R=C₂H₅; б) R=(CH₃)₂CH-; в) R=(CH₃)₃C;
г) R=C₆H₅; д) R=CH₂CO (из CH₃CO⁺BF₄⁻).

что замена хлористого ацетила на хлористый пропионил резко меняет характер реакции комплекса RCO⁺BF₄⁻ с гераниевым эфиром (XXIIa) и наряду с ациклическим продуктом образуется 20-22% моноциклического продукта XXIVa. В случае хлористого изобутирида выход аналогичного продукта XXIVб возрастает до 32%, при переходе к хлористому пивалоилу моноциклический эфир XXIVв становится главным продуктом реакции (56%), а при переходе к хлористому бензоилу единственным продуктом реакции (90%) является моноциклический эфир XXIVг.

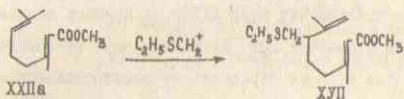
Причины столь резкого изменения направленности реакции при переходе от одного ацильного остатка к другому до конца не ясны, но можно было предположить, что они связаны с изменением характера строения комплекса от донорно-акцеп-

торного типа RCOF → BF₃ (для CH₃COBF₄) к ионному типу RCO⁺BF₄⁻ /для (CH₃)₃CCOBF₄ и C₆H₅COBF₄/, что подтверждается рядом имеющихся литературных данных, вытекающих из ЯМР- и ИК-спектров этих соединений. В соответствии с этим можно было предполагать, что при переходе от RCO⁺BF₄⁻ к системам RCO⁺BF₆⁻, для которых должна заметно возрастать доля мононого комплекса для всех ацилов, будет наблюдаться увеличение образования циклического продукта для всех ацилов. Это полностью подтвердилось при экспериментальной проверке и оказалось, что даже при реакции с CH₃CO⁺BF₆⁻ основным продуктом является циклический эфир XXIVд, а примесь ациклического эфира XXIIa не превышает 20%. Из этих данных мы заключаем, что направление реакции определяется электрофильностью реагента, так что для сильных электрофилов (RCO⁺MeF_{n+1}⁻) преобладает реакция циклизации с участием 6,7-двойной связи с пониженной нуклеофильностью, а для слабых электрофилов (RCOF → MeF_n) - преобладает реакция образования ациклических продуктов. Отсутствие достоверных данных о сравнимой электрофильности этих реагентов делает такое объяснение не строго обоснованным, но оно может служить рабочей гипотезой для экспериментальной проверки. В частности мы показали, что реакция XXIIa и XXIIб с комплексом CH₃OCH₂BF₄, существующим, как известно, в ионной форме CH₃OCH₂⁺BF₄⁻, дает исключительно циклические продукты XXVа, XXVб и XXVI.

16.



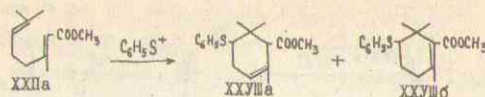
С другой стороны, такой слабый электрофил, как $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2^+\text{BF}_4^-$, не дает с XXIIa циклических продуктов, а образует исключительно ациклический эфир XXIIП:



Отметим, что $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2^+$ является инициатором, дающим возможность вводить CH_3 -группу (после десульфуризации), это может представлять интерес для синтеза ряда природных продуктов (например, ψ -ирона).

Интересной особенностью обладает другой новый инициатор - $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^+\text{BF}_4^-$, для которого нами получены пока некоторые предварительные данные. Хотя принято считать, что реагенты типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ являются слабыми электрофилами, реакция XXIIa с $\text{C}_6\text{H}_5\text{SBF}_4$ приводит к полной циклизации с образованием моноциклических эфиров XXIIIa и XXIIIб в соотношении 1:1.

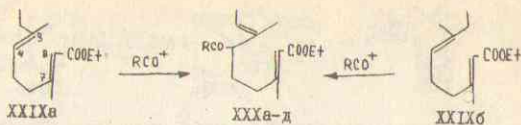
17.



Поскольку возможности вариации стерических и электронных свойств инициаторов типа RMeX_{n+1} достаточно велики, то кажется перспективным их дальнейшее изучение с целью разработки высокоселективных инициаторов реакции циклизации с выходом к полициклическим системам.

Таким образом, мы нашли, что в зависимости от природы реагента основным продуктом реакции гераниевого эфира с катионоидными инициаторами может являться либо циклический продукт (XXIII, XXIIIб), либо продукт присоединения по концевой (2,3) двойной связи (XXIII, XXIIIб).

В связи с вышеизложенным нам представлялось интересным изучить аналогичную реакцию на ближайшем гомотологе гераниевой кислоты - этиловом эфире 3,7-диметилнонадеи-3,7-овой-9 кислоты (XXIX), так как в этом случае была надежда на то, что удастся проследить за стереохимией начальной стадии циклизации. Реакция проводилась на индивидуальных изомерах транс-3,4-транс-7,8 (XXIXa) и цис-3,4-транс-7,8 (XXIXб) эфиров. Оказалось, что в данном случае из обоих изомеров XXIXa,б не только под действием $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{BF}_4$, как это имело место для XXII, но и со всеми другими изученными нами реагентами типа $\text{R}_n\text{SO}_2\text{BF}_4$ получаются только ациклические эфиры XXX а-д.



а) R=CH₃-, б) R=C₂H₅-, в) R=(CH₃)₂CH-,
г) R=(CH₃)₃C-, д) R=C₆H₅-.

Переход от реагентов типа RCOBF₄ к реагентам RCOsBF₆, которые на примере гераниевого эфира (XXII) приводили к реальному возрастанию^{Выход} циклических продуктов для всех R, в случае XXIX не вызывал изменения в ходе реакции, и независимо от природы R были получены только те же ациклические продукты XXX а-д. Более того, ациклический эфир получается и при проведении реакции с CH₃OCH₂⁺BF₄⁻ или CH₃OCH₂⁺sBF₆⁻.

Отсутствие циклических продуктов при реакции RMeX_{n+1} с XXIX в условиях, при которых для XXII наблюдается циклизация, очевидно, связано с повышенной легкостью отщепления протона из этильной группы в XXIX по сравнению с метильной группой в XXII, что неоднократно наблюдалось на различных моделях при изучении реакций элиминирования.

В В О Д И

I. Разработан новый общий метод непротонного инициирования реакции циклизации изопреноидов, позволяющий вводить в молекулу циклического продукта различные функциональные

заместители /RCO-, где R=CH₃-, C₂H₅-, (CH₃)₂CH-, (CH₃)₃C- и C₆H₅; CH₃OCH₂-, CH₃CHOC₂H₅-, C₆H₅S-, C₆H₅CH₂OCH₂-/.

При этом впервые применен для генерации карбокатионов I,3,5-тринитробензолсульфонат серебра.

2. Доказано, что при циклизации геометрических изомеров геранилацетона в условиях непротонного инициирования, образование бициклической системы протекает стереоспецифично, а введенный заместитель имеет экваториальную конфигурацию.

3. На примере фарнезилового эфира показано, что непротонное инициирование циклизации изопреноидов протекает в согласии с ранее установленными закономерностями протонной циклизации. Предлагаемый метод может быть использован для синтеза циклических продуктов, содержащих заместитель при C₃ кольца A.

4. Показано, что реакция гераниевого эфира под действием CH₃COBF₄ приводит к образованию ациклического продукта, под действием (CH₃)₃CCOBF₄ и C₆H₅COBF₄ - циклических продуктов, а под действием C₂H₅COBF₄ и (CH₃)₂CHCOBF₄ - к их смеси, в то время как реакция с RCOsBF₆ во всех случаях дает в основном циклические продукты.

5. Синтезированы этиловые эфиры 3,7-диметиладиен-3,7-овой-9 кислоты и показано, что их взаимодействие с реагентами типа RMeX_{n+1} приводит к исключительному образованию ациклических продуктов присоединения.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. М.З.Кример, В.А.Смит, А.В.Семеновский, Изв.АН СССР, Сер. хим., 1967, 1573.
2. М.З.Кример, В.А.Смит, А.В.Семеновский, В.С.Богданов, В.Ф.Кучеров, Изв.АН СССР, Сер.хим., 1968, № 4.
3. М.З.Кример, В.А.Смит, А.В.Семеновский, В.Ф.Кучеров, Изв.АН СССР, Сер.хим. (в печати).
4. М.З.Кример, В.А.Смит, А.В.Семеновский, В.Ф.Кучеров, Изв.АН СССР, Сер.хим. (в печати).
5. В.А.Смит, А.В.Семеновский, И.Г.Мурсакулов, М.З.Кример, В.Ф.Кучеров, Тезисы доклада на симпозиуме "Строение, реакционная способность и механизм превращений соединений с кратными связями и малыми циклами", Ленинград, Химия, 1967, стр.20.

Отдельные результаты работы докладывались на Всесоюзной конференции по химии природных и биологически активных веществ (Владивосток, 1965г.) и на Юбилейной сессии Ученого Совета ИОХ (Москва, 1967г.).

T-16659 от 25.12.1967 Зев.1823 Тип.200.
Ротопринт тип. ВИА.