

ADVANCES IN ORGANIC CHEMISTRY

METHODS AND RESULTS

VOLUME 5

Editors

RALPH A. RAPHAEL, The University, Glasgow, Scotland
EDWARD C. TAYLOR, Princeton University, Princeton, New Jersey
HANS WYNBERG, The University, Groningen, The Netherlands

1965

INTERSCIENCE PUBLISHERS A DIVISION
OF JOHN WILEY & SONS, NEW YORK — LONDON — SYDNEY

УСПЕХИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 5

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
канд. хим. наук Я. Ф. КОМИССАРОВА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
академика И. Л. КНУНЯЦА

МОСКВА 1968

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. ПАРКЕР

Очередной том серии по наиболее актуальным вопросам органической химии. Он включает три обзорные статьи, в которых освещены следующие вопросы: применение полярных апротонных растворителей в органической химии; химии циклических дитерпеноидов; определение внутримолекулярных водородных связей методом инфракрасной спектроскопии.

Книга предназначена для широкого круга химиков-органиков: работников научно-исследовательских институтов, заводских лабораторий, учебных заведений.

ВВЕДЕНИЕ

Некоторые полярные апротонные растворители обладают такими свойствами, которые позволяют рекомендовать их для применения в органической химии [1—5]. Наиболее важное свойство таких соединений—способность их растворять самые разнообразные полярные органические вещества, особенно это относится к таким растворителям, как диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА) и диметилсульфоксид (ДМСО). Сольволиз растворенных электрофильных соединений или протонирование растворенных соединений основного характера в подобных растворителях протекает медленнее, чем в водной или в спиртовой средах. Для некоторых полярных апротонных растворителей характерна очень высокая температура кипения и широкие температурные границы жидкого состояния; молярное понижение температуры замерзания, как правило, велико, и температурные границы жидкого состояния можно еще расширить, если вводить «инертные» растворимые соединения. Многие из рассматриваемых растворителей смешиваются с водой во всех отношениях, что может облегчить выделение нерастворимых в воде соединений.

Дейтерированные ДМСО и ДМФА широко применяются при определении спектров ЯМР; ДМСО прозрачен в пределах 300—1800 мкм [6]. Тетраметиленсульфон (сульфолан) имеет значительную молярную константу понижения температуры замерзания (66°/моль) [7], аналогичная константа ДМСО равна 4,36°/моль [8]. ДМСО и ДМФА, будучи хорошими растворителями очень многих соединений, в том числе и неорганических комплексов, с успехом применяются для полуколичественного определения молекулярного веса [9], если только они не реагируют с растворенными соединениями. Как было установлено [10, 11], ДМСО реагирует со многими комплексами переходных металлов.

В полярных апротонных растворителях могут быть с успехом осуществлены многие реакции [1, 12]. Так, например, в ДМФА,

Редакция литературы по вопросам химии

ДМАА и ДМСО легко протекают процессы циклизации, дегидратации, дегидрогалогенирования и некоторые реакции кислот Льюиса. В таких растворителях анионы гораздо легче вытесняют заместители у атома углерода [12] или водорода [13] и являются более сильными основаниями (по сравнению с льюисовыми основаниями), чем в протонных растворителях [1]. В апротонных растворителях не происходит образования водородной связи между анионом и растворителем (что наблюдается в протонных растворителях), поэтому анионы менее сольватированы и более реакционноспособны [1]. Многие полярные апротонные растворители сильно сольватируют только катионы [14] и обладают высокими константами диэлектри-

Таблица 1

Свойства диметилсульфоксида (ДМСО), диметилформамида (ДМФА), диметилацетамида (ДМАА) и ацетонитрила

	ДМСО	ДМФА	ДМАА [2]	CH ₃ CN [231]
Температура плавления, °С	18,55 [6]	—61 [2]	—20	—45
Температура кипения, 760 мм, °С	189 [6]	152,5 [2]	165,5	81,6
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4783 [6]	1,4272 [21]	1,4356 ^а	1,3416
Диэлектрическая проницаемость, 25°	48,9 [6] ^б	37,6 [2]	37,8	37,5
Дипольный момент, D	4,3 [6]	3,82 [2]	3,79	3,37
Ионизирующая сила, CH ₃ COOH = 1 [114] ^в	0,11	0,0029	—	0,0036
Полярность (значения Z) [232]	71,1	68,5	—	71,3
Удельный вес, 25°/4°	1,1000 [6]	0,9439 [61]	0,9448 ^г	0,7828
Вязкость, 25°, <i>спуз</i>	2,000 [18]	0,802 [61]	0,92	0,34
Поверхностное натяжение, 20°, <i>дин/см</i>	46,2 [6]	35,2 [2] ^а	—	38,5
Молярное понижение температуры замерзания	4,36 [8]	—	—	—
Температура вспышки (открытый сосуд), °С	95 [33]	67 [2]	77	13
Давление пара, 25°, мм	0,600 [33]	3,7 [2]	1,3	—
Гигроскопичность, %	70 [33] ^д	34 [2] ^е	—	—

^а При 25°.

^б При 20°.

^в Скорость ионизации при 75° метоксинефилтозилата (H₂O = 39, CH₃COOH = 1).

^г При 15,5°.

^д При 20°, 65%-ная относительная влажность.

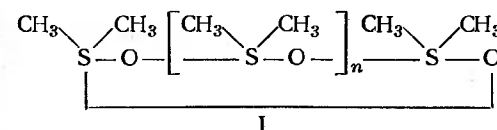
^е При 30°, 300 час, 50%-ная влажность.

ческой проницаемости, поэтому в таких растворителях усиливается электролитическая диссоциация и несольватированные свободные анионы, не будучи связанными в ионные пары, могут энергично участвовать в реакциях.

В этом обзоре доноры атомов водорода, например вода, метанол и формамид, рассматриваются как протонные растворители; растворители с константами диэлектрической проницаемости более 15, которые, хотя и содержат атомы водорода, но не способны выступать в роли доноров лабильных атомов водорода с образованием сильных водородных связей, рассматриваются как сильно полярные апротонные соединения. К числу таких обычных полярных апротонных растворителей относятся диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон-2, диметилсульфоксид, тетраметилсульфон (сульфолан), диметилсульфон, ацетон, нитрометан, ацетонитрил, нитробензол, двуокись серы, пропиленкарбонат. В обзоре рассматриваются преимущественно ДМФА, ДМАА и ДМСО, так как эти растворители доступны и широко применяются [2, 4]. Но следует помнить, что существует много других полярных апротонных растворителей, применение которых в отдельных частных случаях может быть предпочтительным. Некоторые физические константы обычных полярных апротонных растворителей приведены в табл. 1.

СТРОЕНИЕ ПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

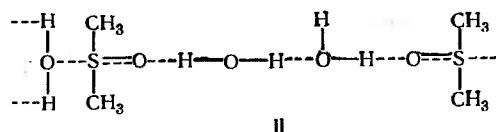
Сульфолан, ДМФА и ДМСО представляют собой сильно ассоциированные жидкости с аномально высокими значениями констант Трутона (33,4 [2] и 29,5 [6, 15] для ДМФА и ДМСО соответственно). Диметилсульфоксид имеет упорядоченную структуру, которая резко нарушается при температурах в пределах 40—60°, что подтверждается зависимостью показателя преломления, удельной теплоемкости, плотности и вязкости от температуры. В этом отношении ДМСО похож на воду, у которой, по мнению некоторых исследователей [16], при 37° происходят структурные изменения. Входящие в состав ДМСО атомы серы и кислорода располагаются в последовательности, указанной на схеме I:



Такая структура может разрушиться при нагревании и претерпеть изменение при наличии донора водорода [1, 8]. Криоскопические данные [8] показывают, что разбавленные растворы ДМСО в бензоле содержат звенья молекул сульфоксида. Связь между элементами

первого и второго рядов одной и той же группы, подобная связям в ДМСО, наблюдается и в легко полимеризующихся фосфонитрилах. Малое значение теплоты плавления сульфолана в сочетании с высоким значением его теплоты испарения позволяет предположить, что имеется лишь небольшое различие между упорядоченным жидким и твердым состоянием сульфолана [7].

При смешивании воды с такими сильными акцепторами водорода, как ДМСО или ДМФА, выделяется много тепла и в некоторых случаях гомогенный раствор становится вязким [17]. Вязкость ДМСО при 25° при прибавлении 0,68 моля воды возрастает от 2,00 до 3,74 *спуаз* (максимум) [18]; вязкость ДМАА при введении 0,735 моля воды возрастает от 0,961 до 4,03 *спуаз* (максимум) [19]. ДМСО, содержащий 0,66 моля воды, становится чрезвычайно вязким, но замерзает лишь при температуре жидкого азота [20]. Эти данные убедительно показывают, что межмолекулярная ассоциация в водных ДМАА и ДМСО выражена сильнее, чем в чистой воде, ДМАА или ДМСО [18—20], и объясняются нарушением структуры растворителя и образованием структур типа II с более прочными связями, чем в I.



РАСТВОРИМОСТЬ И СОЛЬВАТАЦИЯ

В таких растворителях, как ДМФА [2], ДМАА [2], ДМСО [4], сульфолан и, естественно, ацетон, растворяются очень многие соединения самого различного типа. Изучив растворяющую способность ДМФА, Геллер [21] пришел к выводу, что между молекулами ДМФА происходит лишь слабое взаимодействие, и поэтому возможно расположение молекул растворенного соединения между молекулами растворителя. Однако, если учесть рассмотренные выше данные, это объяснение едва ли применимо в случае ДМСО. Другая возможная причина высокой растворяющей способности полярных растворителей состоит в том, что так как их дипольные моменты велики и так как эти растворители поляризуются, то между полярным растворенным соединением и растворителем возникает сильное дипольное взаимодействие. Диэлектрическая проницаемость рассматриваемых растворителей высока, что также облегчает диссоциацию на ионы. Кроме того, лучшие полярные растворители принадлежат к числу сильных льюисовых оснований, содержащих «открытые» атомы основного характера, вследствие чего возможны сильная специфическая

сольватация катионов и полярных льюисовых кислот. Наконец, эти растворители являются сильными акцепторами водорода и поэтому они специфически и энергично взаимодействуют с такими полярными донорами водорода, как спирты; фенолы, амины, тиолы, углеводы и слабокислотные углеводороды.

Растворимость полярных соединений

Полярные соединения — например, спирты, альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры, олефины, хиноны, ароматические, гетероциклические и металлоорганические соединения, дисульфиды, диселениды, сера, неорганические комплексы, углеводы, протеины и стероиды — часто растворимы в ДМФА [2, 17], ДМАА [2, 17], сульфолане [17] и ДМСО [4, 17]. Парафины, насыщенные циклические соединения, неполярные газы, спирты и кислоты с длинной цепью очень мало растворимы в рассматриваемых растворителях [2, 4]. Поляризуемость растворенных веществ оказывает существенное влияние на растворимость неионных соединений в полярных апротонных растворителях.

Углеводы обычно растворяются в полярных растворителях, например крахмал растворим в ДМСО [22, 23]. Полисахариды частично осаждаются из растворов в ДМСО при прибавлении воды [22]. Кипящим ДМСО можно экстрагировать лигнин и углеводы из древесины и затем избирательно осадить лигнин, прибавляя воду [4, 24—26]. Карбоксиалкильные производные целлюлозы экстрагируются из сухой древесной массы сухим ДМСО [27], целлюлозу можно этерифицировать и полностью метилировать в ДМФА и ДМАА [2, 28].

К числу многих синтетических смол и пластических масс, растворимых в ДМФА [2, 3] и ДМСО [4, 33], относятся поливиниловый спирт [29], полиакрилонитрил [30], поливинилхлорид [31], полиамиды [32], фенолформальдегидные смолы [3], эпоксиолы [3], ацетат целлюлозы [33]. Такие растворы обычно обладают вязкостью, не препятствующей их практическому применению [3, 4].

Трипсин сохраняет активность по отношению к липидам в ДМСО [34]. Горячий ДМСО вызывает свертывание шерсти [35], он способен также извлекать кератин из птичьих перьев [36]. Имеются данные о том, что ДМСО более пригоден для сохранения клеток при низкой температуре, чем глицерин [37—40]. ДМСО как нетоксичный растворитель может с успехом применяться для внутривенных и внутрибрюшинных впрыскиваний водонерастворимых лекарственных средств [41].

Полярные и поляризуемые газы хорошо растворяются в ДМФА [2], ДМСО [4, 33] и ДМАА [2]. Ацетилен, двуокись серы, двуокись

азота, аммиак, хлористый водород и бутадиен можно отделить от менее растворимых и менее полярных газов (например, этана, метана, азота, водорода и кислорода) пропусканием смесей через ДМФА, ДМАА или ДМСО.

Кислоты Льюиса, например трехфтористый бор, галогены, четыреххлористый кремний, хлорсульфоновая кислота, некоторые алкилгалогениды, треххлористый фосфор, хлорокись фосфора, двухлористая сера, хлорангидриды кислот и уксусный ангидрид энергично реагируют с амидами [2] и ДМСО [4, 33] с образованием растворимых аддуктов, которые в некоторых случаях представляют собой ценные промежуточные соединения [42]. Иногда реакция кислот Льюиса и ДМФА [3] или ДМСО [43] протекает бурно.

При повышенных температурах соединения, растворенные в апротонных полярных растворителях, могут претерпевать сольволиз, ионизацию, дегидратацию, циклизацию, а также окисление или восстановление. Следует иметь в виду, что органические соединения в большинстве случаев не изменяются в указанных растворителях только при температурах, не превышающих 100°, хотя многие соединения сохраняются без изменений и при кипячении в высококипящих полярных апротонных растворителях [17].

Растворимость электролитов и сольватация ионов

Соли растворяются в растворителе только при условии сольватации ионной пары, сильной сольватации аниона, сольватации катиона и если «диссоциирующая или ионизирующая» способность растворителя (она обычно находит отражение в значении диэлектрической проницаемости) превосходит энергию кристаллической решетки соли.

Сольватация анионов

В связи с тем, что сольватация в апротонных полярных растворителях практически происходит без участия водородных связей, анионы в них по сравнению с катионами значительно менее сольватированы [1]. Однако большие поляризуемые анионы сольватируются несколько больше, чем малые анионы.

В протонных растворителях анионы сильно сольватированы, так как возможно образование водородных связей; и в таких растворителях анионы обычно более сольватированы, чем катионы, а малые анионы значительно больше сольватированы, чем большие анионы [1]. Кинетические [44] и спектроскопические [45] исследования анионов в смесях протонного и полярного апротонного растворителей показали, что образующиеся комплексы анионов с донорами водородных связей отличаются по составу от специфических комплексов 1 : 1 [46].

Сольватация катионов

Сольватация катионов служит основной причиной растворимости электролитов в полярных апротонных растворителях. Заугт [14] показал, что катионы сильно сольватированы в таких высокополярных растворителях со значительной электронной плотностью, локализованной на атоме кислорода, как ДМСО, ДМФА, SO_2 , ДМАА, 2-пиридоны, 2-пирролидоны, N-окиси пиридинов, окиси фосфорных соединений, тетраметилмочевина и другие замещенные амиды. Сирс и сотр. [47] показали, что ионы натрия и калия сольватируются в ДМФА и ДМСО в сольводинамические комплексы, эквивалентные по размерам иону тетрапропиламмония; следовательно, наблюдается сильное взаимодействие ионов натрия и калия с растворителем.

Угельштадт и сотр. [48] подчеркнули значение пространственных факторов для сольватации катионов. Экранирование атома кислорода основного характера частично объясняет уменьшение способности катиона к сольватации в ряду растворителей $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{OCH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$. Некоторые двух- и трехатомные простые эфиры, например диглим, и некоторые циклические простые эфиры, например тетрагидрофуран, хорошо сольватируют катионы определенных размеров, главным образом потому, что атомы кислорода находятся в благоприятном положении для максимального взаимодействия с катионом. Можно полагать, что некоторые пирразиды с аксиальными метоксильной или оксигруппой должны быть хорошими сольватирующими растворителями общего характера для катионов подходящего размера, например натрия [49]. Специфическая сольватация катионов растворителями, как лигандами, рассматривается ниже.

Катионы плохо сольватируются в таких, например, растворителях, как нитроалканы и алкилцианиды. Причина этого состоит в том, что, несмотря на высокий дипольный момент этих растворителей, в нитроалканах эффективный отрицательный заряд сильно делокализован, а в цианидах условия сольватации электронодонорным атомом неблагоприятны [1]. Было высказано предположение [1], что общая сольватация катионов уменьшается в ряду растворителей: $\text{ДМСО}, \text{ДМАА} > \text{ДМФА}, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{COCH}_3$, сульфолан $> \text{CH}_3\text{OH} \gg \text{CH}_3\text{CN}, \text{CH}_3\text{NO}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Однако необходимы дальнейшие исследования, чтобы этот ряд растворителей можно было считать достоверным.

Специфическое донорно-акцепторное взаимодействие между катионом и растворителем препятствует обобщению данных о сольватации катионов. Так, многие соли серебра лучше растворимы в ацетонитриле, чем в воде; иодистая медь растворяется в ацетонитриле и не растворяется в воде, так как ацетонитрил образует прочные комплексы с ионами серебра и закисной меди [50]. Актив-

ность иона серебра колеблется в широких пределах в зависимости от растворителя [51]. Опубликованы многие исследования донорных свойств таких оснований Льюиса, как ДМФА, ДМАА [52], ДМСО и N-окись пиридина по отношению к катионам [10, 11, 53], фенолу [54, 55], сильным кислотам [33, 56], двуокиси серы, галогенам и смешанным галогенам [57], трехфтористому бору [56] и хлорангидридам кислот [42]. Было установлено, что эти соединения энергично взаимодействуют, и были выделены некоторые аддукты [2, 4]. Определены различные термодинамические свойства таких кислотно-основных систем [55, 58], что позволяет оценить способность катиона к сольватации.

Соли лития образуют сольваты во многих полярных апротонных растворителях, например в ацетоне и ДМСО [6]. Такие растворы чрезвычайно вязки [17]; из солей лития в ацетоне образуются ионные пары в высокой концентрации [12]. Выделены сольваты иодида и бромида натрия с ДМФА, ДМСО, окисью триметилфосфина, N-окисью пиридина и ацетоном [59]. ДМСО образует устойчивые сольваты со многими соединениями переходных металлов, например с CuCl_2 , FeCl_3 , CrCl_3 , CoCl_2 , NiBr_2 , и AlCl_3 [4, 6, 10, 11]. Почти во всех случаях атом кислорода выступает донором, исключение составляют комплексы Pd(II) — ДМСО, где донором служит атом серы [11]. Прочность связи сопоставима с соответствующими связями в аквопроизводных [10]. Основность катиона дихлор-бис-этилендиаминкобальта(III) по отношению к Co(III) уменьшается в ряду растворителей: $\text{H}_2\text{O} > \text{ДМСО} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{ДМАА} > \text{ДМФА}$ [60]. Электролиты часто растворяются с сильной диссоциацией на ионы во многих полярных апротонных растворителях при концентрации $< 10^{-2}$ моль/л [1]. Ассоциация ионов влияет на поведение электролитов при концентрации $> 10^{-3}$ моль/л в полярных апротонных растворителях с диэлектрической проницаемостью < 30 , например в ацетоне [12]. Полярные апротонные растворители позволяют выяснить различие в силе электролитов, в то время как протонные растворители нивелируют разницу в силе различных электролитов [11]. Хлористый литий представляет собой слабый электролит в ДМФА при 25° ($K = 2,9 \cdot 10^{-2}$), бромистый калий и иодистый калий являются сильными электролитами в ДМФА [61].

Соли малых анионов (хлориды, фториды, гидроокиси) обычно значительно менее растворимы в полярных апротонных растворителях, чем соли больших анионов (например, иодиды, тиоцианаты и пикраты) [62]. Тетрафторборат нитрония устойчив, диссоциирован, хорошо растворим в тетраметилсульфоне [63]. Соли закисной меди хорошо растворимы в N-метилпирролидоне [64]. Фтористый калий растворим приблизительно на 3% в N-метилпирролидоне при $190\text{--}200^\circ$ [65]. Такой раствор является одним из немногих источников сильно основного, сильно нуклеофильного, слабо сольвати-

ванного и диссоциированного фторид-иона в практически приемлемой концентрации. Фтористый калий и фтористый цезий более пригодны для получения нуклеофильного фторид-иона в полярных апротонных растворителях, чем фтористый литий или фтористый натрий [65, 66]. В таких растворителях тетраалкиламмониевые соли относятся к наиболее растворимым электролитам, однако при нагревании солей с сильно основными анионами, например OH^- или F^- , катион может распадаться на olefin и амин [67].

СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ В ПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Реакции с механизмами $S_N 2$ и $S_N \text{Ag}$

Анионы в полярных апротонных растворителях в большинстве случаев менее сольватированы, чем в протонных растворителях, но в поляризуемом, заряженном, переходном состоянии проявляется тенденция к более или менее одинаковой сольватации обоими типами растворителей.

Из-за большого объема переходного состояния и рассредоточенности в нем заряда взаимодействие с протонными растворителями с образованием сильных водородных связей происходит в значительно меньшей степени, чем взаимодействие меньших по размеру анионов с этими растворителями. Вследствие этого бимолекулярные реакции анионов, протекающие через промежуточное образование большого поляризуемого активированного комплекса, содержащего этот анион, осуществляется в апротонных полярных растворителях гораздо быстрее, чем в протонных [12]. Некоторые примеры влияния водородных связей на скорость реакций нуклеофильного замещения в протонных растворителях приведены в табл. 2. При этом надо подчеркнуть следующее.

Скорость тормозящего влияния протонного растворителя возрастает с его способностью к образованию водородных связей. Особенно сильно тормозятся реакции с участием малых анионов (например, Cl^- , OCH_3^- , N_3^-), тогда как реакции больших поляризуемых анионов (например, пикратов, иодидов) меньше тормозятся при замене полярного апротонного растворителя на протонный [12, 62].

Влияние перехода от протонного к полярному апротонному растворителю на скорость реакции в общем случае одинаково для $S_N 2$ и $S_N \text{Ag}$ реакций диполь-ионного и ион-ионного взаимодействия [12], но реакции $S_N 2$ диполь-дипольного взаимодействия (например, пиридин или диметилсульфид с алкилгалогенидами) гораздо менее чувствительны к изменению структуры растворителя, если только при этом не изменяется заметно диэлектрическая проницаемость и ионная сила [68, 69]. Эти данные подтверждают, что раз-

Константы скорости реакции k_2 [(моль/л)⁻¹·сек⁻¹] и отношение скоростей S_N2 - и S_NAg -реакций $RX + Y = RY + X$: в протонных и полярных апротонных растворителях при 0°

Реагенты	Переменная величина							
	Y:	F ⁻	Cl ⁻	N ₃ ⁻	Br ⁻	SCN ⁻	Pic ⁻	(CH ₃) ₂ S [69]
CH ₃ I + Y [12]								
10 ¹ · k_2 ДМФА		>1	1,30	1,36	1,07	0,11	0,0036	0,00013
10 ⁵ · k_2 CH ₃ OH		0,007	0,01	0,30	0,18	2,0	1,8	0,14
k_2 ДМФА/ k_2 CH ₃ OH		>10 ⁶	1,3·10 ⁶	4,5·10 ⁴	5,5·10 ⁴	5,5·10 ²	20	10
CH ₃ X + N ₃ ⁻ [70]	X:	Cl	Br	I	(CH ₃) ₂ S ⁺ ₁₀			
10 ⁻⁴ · k_2 ДМФА/ k_2 CH ₃ OH		0,20	1,7	10				
n-NO ₂ C ₆ H ₄ X + N ₃ ⁻ [62]	X:		F	I				
10 ⁻⁴ · k_2 ДМФА/ k_2 CH ₃ OH			5,0	4,6				
n-NO ₂ C ₆ H ₄ X + -SC ₆ H ₅ [70]	X:		F	I				
10 ⁻⁴ · k_2 ДМФА/ k_2 CH ₃ OH			4,0	0,7				
CH ₃ I + Cl ⁻ [12], растворитель k_2 растворитель/ k_2 CH ₃ OH		CH ₃ OH 1	H ₂ NCHO 12	NHCH ₃ CHO 45	N(CH ₃) ₂ CHO 1,2·10 ⁶	N(CH ₃) ₂ COCH ₃ 7,4·10 ⁶		
CH ₃ I + Cl ⁻ [44] ^a	S:	H ₂ O 3,1	D ₂ O 2,8	CH ₃ OH 19,2	C ₆ H ₅ COOH 19,6	C ₆ H ₅ SH 40	C ₆ H ₅ OH 85,7	
k_2 ДМФА/ k_2 ДМАА + S								

^a В растворителе ДМАА + 1 молярное протонное соединение S. В чистом ДМАА $k_2 = 0,95$ (моль/л)⁻¹·сек⁻¹ при 0°.

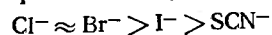
личная сольватация анионов в начальной стадии, а не в переходном состоянии, главным образом влияет на кинетику реакций, рассматриваемых в табл. 2 [12].

Различная сольватация переходных состояний вызывает небольшие отклонения в отношении k_2 апротонный/ k_2 протонный растворитель в реакциях с S_N2 механизмом, проходящих с участием одинаковых нуклеофильных, но различных остающихся групп [12, 70]. Так, реакции с замещением атома иода по S_N2 -механизму примерно в 50 раз более чувствительны к тормозящему эффекту замены полярного апротонного растворителя протонным, чем реакции с замещением атома хлора. Это объясняется тем, что в переходном состоянии хлор с частичным отрицательным зарядом более сольватирован, т. е. более стабилизирован водородными связями, чем иод в аналогичном переходном состоянии. В реакциях S_NAg отношение k_2 апротонный/ k_2 протонный растворитель остается одинаковым при замещении атомов фтора, хлора и иода на тиофенолят- и азид-ион [71]. Эти данные могут служить дальнейшим доказательством, что переходные состояния в реакциях S_N2 и S_NAg существенно различны, т. е. что в реакциях с механизмом S_N2 стадия расщепления связей значительно резче выражена в переходном состоянии, чем в реакциях с механизмом S_NAg .

В работах [73, 74] приводится следующий ряд нуклеофильности по отношению к атомам углерода, основанный на константах нуклеофильности, выведенных Свейном и Скоттом [72]: $CN^- > I^- > SCN^- > C_6H_5NH_2 > N_3^-$, $Br^- > Cl^- > F^-$.

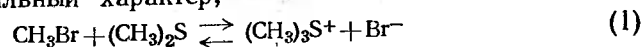
Этот ряд сохраняет силу лишь для анионов, сольватированных протонным растворителем, и зависит больше от сольватации малых анионов [12, 74, 75], чем от поляризуемости, основности по отношению к водороду или от способности приспособить валентные электроны к требованиям переходного состояния [73, 76]. Протонные растворители оказывают различное влияние [1] на этот ряд нуклеофильных реагентов, так как малые, слабо поляризуемые анионы больше стабилизируются при переходе от полярного апротонного растворителя к протонному. Таким образом, протонные растворители выравнивают основность по отношению к водороду, но позволяют различать нуклеофильность по отношению к атому углерода [77]. Скорость реакций S_N2 в случае нуклеофилов анионного характера возрастает в 10³ — 10⁷ раз при замене протонного растворителя полярным апротонным, тогда как скорость реакций нейтральных нуклеофилов [(CH₃)₂S, C₅H₅N] при такой замене мало меняется [1]. Следовательно, сопоставления, основанные на структуре или на типе заряда нуклеофильных агентов без учета характера растворителя, лишены смысла. Ряд нуклеофильных реагентов $I^- > SCN^- > Br^- > Cl^-$ в протонных растворителях [72] часто рассматривается как строгое доказательство роли поляризуемости

в качестве фактора, определяющего нуклеофильность [73, 76]. Однако в полярных апротонных растворителях, когда поведение несольватированного аниона становится гораздо более ясным, ряд нуклеофильности приобретает следующий вид [12, 75]:



Очевидно, необходима переоценка некоторых идей, касающихся нуклеофильности [76].

Хотя равновесие в полярных апротонных растворителях достигается гораздо скорее, чем в протонных растворителях константы равновесия реакций S_N2 одинаковы в обеих группах растворителей, если вступающие и замещаемые группы не отличаются по величине, поляризуемости и типу заряда. Однако константа равновесия реакции (1), в которой исходный нуклеофильный реагент, имеющий нейтральный характер,

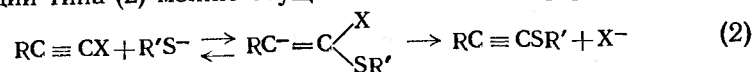


превращается в канион, равна 0,003 при 100° в ДМАА и 17 в смеси метанол — вода с такой же диэлектрической проницаемостью [69]. Такой результат объясняется тем, что бромид-ион гораздо больше сольватирован в смеси метанол — вода, тогда как остальные компоненты реакции одинаково сольватируются и в ДМАА, и в смеси метанол — вода.

Протонные соединения при концентрации 1 моль/л незначительно снижают скорость реакции анион — диполь с механизмом S_N2 в полярных апротонных растворителях [44, 46, 78]. Молекулы протонного и полярного апротонного растворителей являются специфическими акцепторами водорода, в то время как анионы служат обычными акцепторами [44, 45]. Поскольку полярный апротонный растворитель преобладает в реакционной смеси, он успешно конкурирует с анионом во взаимодействии с протонными молекулами. Как показано в табл. 2, вода, часто содержащаяся в гигроскопичных [33] полярных апротонных растворителях, является очень слабым донором водорода для водородных связей, но фенол относится к сильным донорам в таком типичном полярном апротонном растворителе, как ДМАА [44].

Нуклеофильное замещение у ацетиленового атома углерода

Реакции типа (2) можно осуществить в диметилформамиде [79].



В протонных растворителях промежуточное соединение образуется медленнее и скорее протонируется, чем теряет X.

Алкилирование амбидентных анионов

Кориблум и сотр. [80] показали, что вода, фенол и фторированные спирты способствуют С-алкилированию фенолята натрия, тогда как ДМФА и ДМСО благоприятствуют О-алкилированию. Способность атома кислорода в феноляте к образованию связи с атомом углерода снижается по двум причинам: 1) из-за ассоциации катиона с атомом кислорода в фенолят-ионе в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью и 2) из-за образования водородной связи с указанным атомом кислорода в растворителях, являющихся сильными донорами водорода. Атомы углерода в *орто*- и *пара*-положениях в фенолят-ионе, несущие частичный отрицательный заряд, приобретают резко выраженную способность конкурировать с атомом кислорода за электрофильный центр. Однако в апротонных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, например в ДМФА, ДМСО, атом кислорода в феноляте сравнительно «доступен» и поэтому значительно более реакционноспособен, чем атомы углерода в *орто*- или *пара*-положениях.

Реакции элиминирования α -галогенированных кетонов

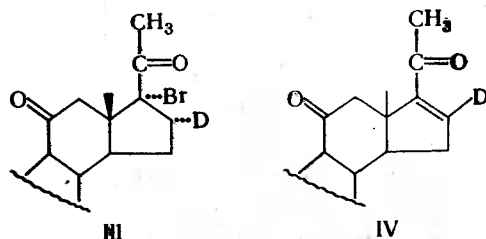
Из α -галогенкетон в полярных апротонных растворителях, содержащих ионы галогенидов или карбонатов, образуются олефины с почти количественным выходом [81]. Примеры таких реакций приведены в следующем разделе, здесь будет рассмотрен вопрос о механизме реакции [81, 82].

Обмен атомов галогенов в полярных апротонных растворителях протекает быстро [1, 12]. Поэтому было высказано предположение [12], что при вальденовском обращении может возникнуть наиболее благоприятная «копланарная ориентация» вступающих и отщепляемых групп, водорода и растворителя для элиминирования в переходном состоянии S_N2 или из продуктов инверсии в полярных апротонных растворителях, содержащих нуклеофильные реагенты.

Баннетт [82] привел убедительные доводы [83] в пользу предположения, что кинетика этих реакций может удовлетворительно объясняться механизмом $E2$. Винстейн и сотр. [84], Кевилл и Кромвелл [85] и Элиел [86] предложили механизм, связанный с замещением и элиминированием. Согласно предложенному ими механизму реакции, частичная атака S_N2 на атом углерода ослабляет связь углерод—галоген, но нуклеофилу трудно приблизиться к вторичному или третичному атому углерода и завершить образование переходного состояния S_N2 из-за пространственных эффектов. Будучи основанием в апротонных полярных растворителях, нуклеофил, а в некоторых случаях уходящая группа, направляется к наиболее

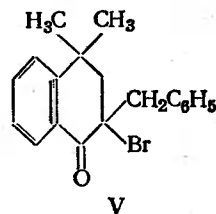
протонизированному атому водорода, т. е. к протону, находящемуся в β -положении; связывание последнего приводит к элиминированию уходящей группы (или нуклеофила) и образованию олефина в результате обычного *E2*-механизма [81].

В связи с рассмотрением механизма реакций элиминирования в полярных апротонных растворителях целесообразно остановиться на следующих реакциях. Дегидробромирование 3 α -ацетокси-16 α -дейтерий-17 α -бромпрегнандиона-11,20 (III) действием хлористого лития в ДМФА [87] ведет к образованию 3 α -ацетокси-16-дейтерий- Δ^{16} -прегнендиона-11,20 (IV). По-видимому, при этом происходит *транс-E2*-процесс, так как эимеризация III невозможна.



Шмитц и Джонсон [88] установили, что при действии карбоната кальция в ДМАА на 1 α -дейтерий-2 α -бромхолестанон-3 отщепляется аксиальный атом дейтерия с образованием Δ^1 -холестона-3. При этом происходит *цис*-элиминирование с участием 2 α -бромкетона по механизму, впервые предложенному Холишом [89], или же *транс*-диаксиальное элиминирование через стадию изомеризации в 2 β -бромкетон. Механизм реакции не заключается в *транс*-элиминировании 2 α -бромкетона или в *цис*-элиминировании 2 β -бромкетона.

2-Бензил-2-бром-4,4-диметилтетралон-1 (V) под действием хлористого или бромистого тетраэтиламмония в ацетонитриле [90]



превращается в 2-бензил-4,4-диметил-1-кето-1,4-дигидронафталин. Реакция протекает гораздо быстрее, чем можно было ожидать, исходя из того, что четвертичная аммониевая соль является единственным имеющимся электролитом, и при применении хлорида она идет быстрее, чем при применении бромида. Следовательно, на реак-

цию влияет основность аниона по отношению к атомам углерода или водорода.

Эти наблюдения не препятствуют установлению общего механизма элиминирования. Если связь отщепляемой группы слабее связи вступающей группы, то до перехвата любой из этих групп β -протон происходит *цис*-элиминирование. Если вступающая группа имеет более слабую связь с атомом углерода до перехвата α -протона, происходит *транс*-элиминирование. В случае очень реакционноспособных α -галогенкетонатов сам растворитель ведет себя как вступающая группа и вероятен процесс *цис*-элиминирования с участием более основной отщепляемой группы и β -атома водорода.

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Сила кислот и оснований

Полярные апротонные растворители позволяют дифференцировать, а протонные растворители выравнивают силу кислот АН [91]. Так, электропроводность 10^{-3} М галогеноводородных кислот возрастает в отношении 1 : 20 : 60 для хлористого, бромистого и иодистого водорода в ацетонитриле [92]; в выравнивающем растворителе — метаноле различие в силе этих трех галогеноводородных кислот не превышает 100% [91]. Если A^- малый анион, АН в полярном апротонном растворителе будет более слабой кислотой, чем в протонном растворителе со сравнимыми диэлектрической проницаемостью и основностью. Кольтгофф и сотр. [93] пришли к выводу, что при обсуждении вопроса о неодинаковой силе кислот в различных растворителях следует принимать во внимание, помимо основного характера растворителя и его диэлектрической проницаемости, образование и диссоциацию ионных пар, а также степень сольватации анионов. Соединения с водородными связями типа $АН_5^-$ обычно образуются [91] в таких растворителях, как нитрометан [94], нитробензол [95] и ацетонитрил [93].

Кольтгофф и Редди [96] отметили заметное различие в свойствах кислот и оснований в воде и в основном полярном апротонном растворителе с высокой диэлектрической проницаемостью типа ДМСО. Константа автопротолиза ДМСО равна $5 \cdot 10^{-18}$, по основности ДМСО лишь немного превосходит воду [96], но является более слабой кислотой, чем вода (ср. табл. 4). Сила некоторых кислот, лишенных заряда, показывает, что они отличаются в этом отношении от воды. Константа диссоциации пикриновой кислоты в ДМСО в 500 раз выше, чем в воде, а константа диссоциации бензойной кислоты в воде в 10^6 выше, чем в ДМСО. Кольтгофф и Редди [96] объясняют эти результаты необычайной устойчивостью пикрат-иона в ДМСО, но не видят причину «аномально малой диссоциации» карбоновых кислот

в ДМСО. Хотя пикрат-ион может сильно сольватироваться электронодонорными растворителями, возможно другое объяснение, заключающееся в том, что карбоксилат-анионы необычным образом стабилизируются в воде гораздо в большей мере, чем в ДМСО, вследствие образования водородной связи с атомом, отрицательный заряд которого локализован на атомах кислорода; между тем пикрат-ион может одинаково сольватироваться как в ДМСО, так и в воде, поскольку отрицательный заряд сильно рассредоточен в ароматической системе, вследствие чего водородные связи с водой реализуются слабо [11]. По-видимому, более правильно рассматривать карбоновые кислоты как необычно сильные в протонных растворителях из-за водородных связей с карбоксилат-анионом, а не как «аномально» слабые в полярных апротонных растворителях. Пикриновая кислота в ДМСО может быть более сильной кислотой ввиду того, что этот растворитель является более сильным основанием по отношению к водороду, чем вода.

Реакционная способность анионов по отношению к водороду

Основность анионов в полярных апротонных растворителях следует рассматривать скорее как реакционную способность анионов по отношению к водороду, чем как силу основания или диссоциацию сопряженной кислоты аниона. Наиболее сильное основание, которое может существовать в воде, это, конечно, сольватированный ион гидроксидов, но в полярных апротонных растворителях типа ДМСО или ДМФА возможны значительно более сильные основные системы. Указанные растворители представляют собой очень слабые кислоты, электролиты в этих растворителях умеренно диссоциированы, а анионы в них обладают высокой свободной энергией, так как они слабо сольватированы. Процессы замещения с переходным состоянием с рассредоточенным или уменьшенным отрицательным зарядом (по сравнению с начальным состоянием) протекают в полярных апротонных растворителях гораздо быстрее, чем в протонных [12]. Замещение у водорода анионами не является исключением. В апротонных растворителях со сравнительно низкой диэлектрической проницаемостью (< 25) свободная энергия анионного основания несколько понижена из-за агрегации с сопутствующим катионом, но в растворителях типа ДМСО могут существовать чрезвычайно реакционноспособные системы оснований.

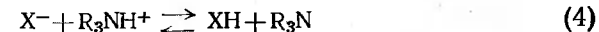
Хотя анион в полярном апротонном растворителе представляет собой гораздо более сильное основание, чем в протонном растворителе, не следует ожидать, что реакция аниона с незаряженной кислотой [уравнение (3)] в полярном апротонном растворителе будет протекать с высокими выходами продуктов реакции. На равновесие

реакции (3) не может заметно влиять замена протонного растворителя полярным апротонным, так как *оба* аниона, и исходный и образующийся, в полярных апротонных растворителях являются более



сильными основаниями. Однако, как и в случае многих органических реакций, быстро образуется термодинамически устойчивое производное B^- (например, карбанион) или же вслед за этим происходит рацемизация BH или обмен водорода на дейтерий, после чего может быть успешно использована повышенная скорость прямой и обратной реакции (3) в полярных апротонных растворителях.

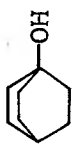
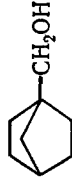
В реакциях с участием частиц с различным зарядом, например при взаимодействии аниона с катионной кислотой [см. уравнение (4)], замена протонного растворителя полярным апротонным благоприятствует прямой реакции больше, чем обратной, так как в результате такой замены анионные основания становятся более сильными, чем нейтральные основания в полярных апротонных растворителях. Так равновесие реакции (4) сильно смещается вправо в полярных апротонных растворителях. Равновесие реакции (1), которая является примером основности атома углерода, смещается, как и равновесие (4), с изменением природы растворителя



Основания алкоголатов в полярных апротонных растворителях

Крам и сотр. [13] установили, что катализируемый метилатом обмен водорода на дейтерий у атома углерода в α -положении к группам CN , $CONR_2$ или $COOR$ протекает в ДМСО в 10^9 раз скорее, чем в метаноле. Такое увеличение скорости реакции было объяснено [13] способностью метилат-иона сильно сольватироваться в метаноле; в ДМСО сольватация проявляется слабо. *трет*-Бутилат калия в ДМСО замещает некоторые карбанионы в 10^{12} раз быстрее, чем метилат калия в метаноле [13, 97]. Крам и сотр. [13, 97] отметили, что во многих органических реакциях расщепление связи углерод—водород является стадией, определяющей скорость реакции в целом, и предсказали, что *скорость* многих таких реакций можно значительно повысить, заменив обычные гидроксилсодержащие растворители на ДМСО (а также ДМФА, ДМАА, диметилсульфон и др.). Катализируемые основаниями реакции элиминирования (например, образование карбена, соединений типа дегидробензола, олефина, ацетиленов), некоторые процессы конденсации и прототропные перегруппировки должны быть изучены с точки зрения возможности повышения скорости и выходов. Многие предположения

Таблица 3
Реакции *трет*-бутилата калия (B^-) и карбаниона натрийдиметилсульфинила (D^-) в ДМСО при $< 100^\circ$

Исходное соединение	Основание	Образующееся соединение ^а	Литература
$C_3H_5COCH_3$	D^-/CO_2	$C_6H_5COCH_2COOH$	110
$(C_6H_5)_2CH_2$	B^-/O_2	$(C_6H_5)_2CHOH$	98
$C_6H_5CH_2Cl$	D^-	<i>транс</i> - $C_6H_5CH=CHC_6H_5$	109
C_6H_5CHO	$B^-/30^\circ$	$C_6H_5CH(OH)CH_2SOCH_3$ ^б	109, 98
C_6H_5CHO	$B^-/60^\circ$	$C_6H_5CH=CHSOCH_3$ ^б	98
C_6H_5Cl	D^-	$C_6H_5CH_2SOCH_3$ ^в	109
C_6H_5Cl	B^-	$C_6H_5OC_4H_9$ <i>трет</i>	13
α -Пиколлин	B^-/O_2 ^г	α -Пиколовая кислота	99
$RCOCH_3 + R'COOR$	D^-	$RCOCH_2COR' + R''O-$	205
$C_6H_5C \equiv CH$	D^-/CO_2	$C_6H_5C \equiv CCOOH$	110
$CH_3CH_2P^+(C_6H_5)_3$	$D^-/(C_6H_5)_2CO$	$(C_6H_5)_2C=CHCH_3$	109
$CH_2=C(CH_3)CH_2C_6H_5$	B^-	$(CH_3)_2C=CHC_6H_5$	100
$R_2C=NNH_2$	B^-	R_2CH_2	104, 105
	OCH_3 ^д	 + 	228
$CH_3(CH_2)_8CH_2OSO_2C_6H_5$	B^-	$CH_3(CH_2)_8CH=CH_2$ (24%)	111
$C_6H_{11}OTs$	—	Циклогексен	111
$C_6H_{11}OTs$	B^-	$CH_3(CH_2)_8CH_2OC_4H_9$ <i>трет</i> (67%)	111
$[(CH_3)_2CH]_2SO$	B^-	$CH_3CH=CH_2$	229

^а Во всех случаях выхода более 50%.

^б При действии B^- в ДМСО образуется более нуклеофильный D^- .

^в Через промежуточный дегидробензол.

^г В ДМФА.

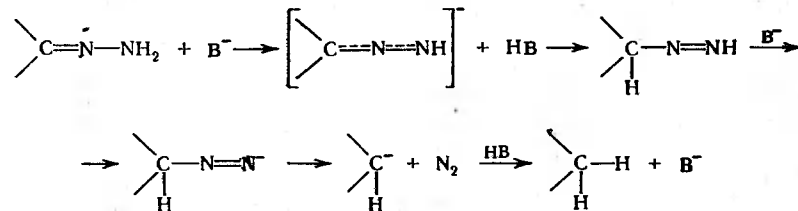
^д В *N*-метилпирролидоне при 180° .

такого рода в дальнейшем оправдались, что видно из примеров, приведенных в табл. 3.

трет-Бутилат калия в ДМСО и ДМФА при комнатной температуре резко катализирует процессы самоокисления [98, 99] замещенных толуолов, пиколина, пиррола, дифенилметана, трифенилметана, флуорена и ксантена в соответствующие спирты, кетоны или карбоновые кислоты с высокими выходами. Ароматические амины в тех же условиях превращаются в производные азобензола [98].

Олефины, например метилпентены, в присутствии *трет*-бутилата калия в ДМСО при $40-70^\circ$ легко изомеризуются с высокой степенью избирательности [100, 101]. Указанный реагент превращает *экзо*-циклические двойные связи в C_4 , C_5 , C_6 , C_7 и C_8 циклических системах при 50° в *эндо*-циклические двойные связи; реакция протекает быстрее в соединениях с небольшими циклами [102]. Сопряжение — изомеризация полиненасыщенных жирных кислот значительно ускоряется при применении *трет*-бутилата калия в ДМФА или ДМСО, а не в *трет*-бутаноле [103], так как медленная стадия реакции заключается в нуклеофильном замещении аллильного протона.

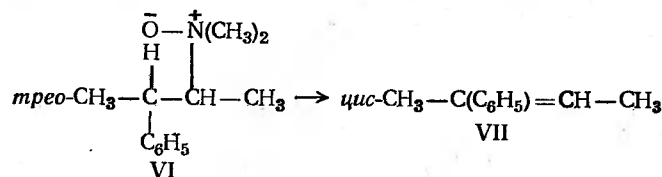
Гидразоны альдегидов и кетонов реагируют с возогнанным *трет*-бутилатом калия в сухом ДМСО при 25° , в результате реакции выделяется азот и образуется углеводород с выходом 60—90% [104, 105]. Подробно описана методика этой значительно улучшенной модификации метода восстановления по Кижнеру — Вольфу [104]. Гидразоны бензофенона, бензальдегида и циклогексанона при этом превращаются в углеводороды, вероятно, в соответствии с приведенным ниже механизмом [104]. Семикарбазон холестен-4-она-3 при действии *трет*-бутилата калия в ДМСО превращается в холестен-4 с выходом 65% без изомеризации в холестен-3 [105].



Анион *трет*-бутилата калия в ДМСО и ДМФА является очень реакционноспособным; имеется ряд других аналогичных реагентов с широким спектром реакционной способности, позволяющих избавиться от побочных реакций. Так, рекомендуется применять в качестве растворителей смеси *трет*-бутанола и ДМСО [98] или ДМСО и толуола [105]. В первой смеси реакционная способность *трет*-бутилата калия понижена вследствие сольватации *трет*

BuO^- трет-бутиловым спиртом; во второй смеси снижение диэлектрической проницаемости способствует образованию менее реакционноспособных ионных пар.

Отщепление олефинов от окисей третичных аминов по методу Копа в ДМСО протекает вполне стереоспецифично [104] и в 10^6 раз скорее, чем в воде. Так, при нагревании окиси *трео*-N,N-диметил-3-фенил-2-бутиламина (VI) в ДМСО образуется *цис*-2-фенилбутен-2 (VII) [104], это, вероятно, объясняется тем, что кислород N-окиси меньше сольватируется в полярном апротонном растворе и поэтому более реакционноспособен, чем в воде.



Триэтилфосфонацетат и этилат натрия в ДМФА является очень избирательным реагентом для воздействия на центральную боковую цепь в положении 3 3-кетостероидов. Из 3-холестанона при этом образуется ацетат 3-этилхолестанилидина с выходом 94%; получен только один изомер, карбонильные группы в положениях 6, 7 и 17 не затрагиваются [106].

Галогенид-ионы как основания

Фторид-ион представляет собой сильное основание, если он не стабилизирован водородными связями; в ДМФА, ДМСО, сульфолане и N-метилпирролидоне фторид-ион связывает протон даже от первичных галогенидов с образованием олефинов [17, 65]. При нагревании в апротонных растворителях фтористый тетраэтиламмоний разлагается на этилен и фтористый водород [67]. Высокохлорированные соединения с тремя или более атомами углерода при действии фтористого калия в полярных апротонных растворителях при высокой температуре подвергаются дехлорированию и дегидрохлорированию [65].

Карбанионы и гидрид натрия

Как показал Заугг и сотр. [107], основания, образующиеся при растворении гидрида натрия во многих полярных апротонных растворителях или в смеси последних с инертным растворителем, превращают соединения с активной метиленовой группой в соответствующие карбанионы. Эти карбанионы можно алкилировать действием подходящих алкилгалогенидов [108]. К числу полярных апротонных соединений, которые применялись в качестве растворителей

без добавок или в смеси с бензолом, относятся моноглим, ДМФА, ДМСО, N-метилпирролидон-2 и N,N-диметилэтиленмочевина; последние два соединения позволяют получать алкилированные метиленовые соединения с максимальным выходом [108].

Кори и Чайковский [109] показали, что гидрид натрия в ДМСО вызывает образование сильно основного и сильно нуклеофильного диметилсульфинил-аниона, который, по мнению Прайса и Уайтинга [110], принадлежит к числу наиболее ценных новых реагентов в органической химии последних лет. Его натриевая соль $\text{Na}^+\text{---CH}_2\text{SOCH}_3$, так называемый димсилнатрий [110], в ДМСО эквивалентна щелочному раствору $[\text{H}^-] = 30$ или более [110]. Некоторые очень слабые кислоты (ср. табл. 4) можно быстро и легко титровать димсилнатрием в присутствии трифенилметана в качестве индикатора, дающего темно-красное окрашивание вследствие образования трифенилметилкарбаниона [110].

Таблица 4

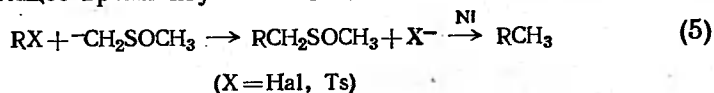
Некоторые кислоты, протонирующие диметилсульфинил-анион в ДМСО [109, 110], и приближенные значения pK_a ряда кислот в различных растворителях [230]

Кислота	pK_a [230]	Кислота	pK_a
CH_3NO_2	10	$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	—
Циклопентадиен	15	$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	—
CH_3OH	16	Циклогексанон	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	20	Холестерин	—
Инден	21	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CH}$	21	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	23		
$\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$	40		
ДМСО	41		

Димсилнатрий готовят растворением порошкообразного гидрида натрия в ДМСО при $65\text{--}70^\circ$ в атмосфере азота при перемешивании в течение 45 мин. Реактив разлагается при температуре выше 80° ; 2 M растворы можно сравнительно долго хранить при комнатной температуре, если не допускать попадания воздуха [109]. Анион $\text{CH}_2\text{SOCH}_3^-$ по отношению к углероду и водороду представляет собой основание, и поэтому в некоторых системах происходит замещение как у углерода, так и у водорода. Если надо избегать замещения у атома углерода, следует отдать предпочтение объемистому иону трет-бутилата в ДМСО, так как этот реактив более реакционно-

способен по отношению к водороду, чем к атому углерода, испытывающему пространственные затруднения [111], а по основности не отличается заметным образом от диметилнатрия. При применении *трет*-бутилата в ДМСО в качестве основания замещение у первичного атома углерода конкурирует с процессом элиминирования, который становится преобладающим, если отщепляемая группа связана с вторичным или третичным атомом углерода [111].

Диметилсульфинил-анион имеет преимущества перед литийметилом или метилмагнийгалогенидом в реакциях типа (5). Эта реакция в настоящее время изучается [17].



Некоторые реакции *трет*-бутилата-иона и диметилсульфинилкарбаниона в полярных апротонных растворителях приведены в табл. 3. Во всех случаях выходы превышают 50%; реакции протекают легко при температуре ниже 100°, часто при комнатной температуре.

Реакционная способность сольватированного протона

Серная кислота в сульфолане характеризуется более сильными кислотными свойствами, чем в воде [7]. Пауэлл и Уайтинг допускают, что в системе сульфолан — HBF_4 значения H_0 находятся в пределах от —4 до —8 [112]. Эти авторы установили, что *транс*- Δ^4 -окталин под действием HBF_4 в смеси бензола и уксусной кислоты (1 : 2) превращается в Δ^9 -окталин. Протон в нитрометане очень активен [95], протонированный ацетонитрил рассматривается как «сверхкислота» [113]. Нейтральные индикаторы в ацетонитриле примерно в 10^4 раз более сильные основания, чем в воде, по отношению к незаряженным кислотам [113].

ПОЛЯРНЫЕ АПРОТОННЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ КАК СРЕДА ДЛЯ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В табл. 5 приведены реакции, которые в полярных апротонных растворителях протекают быстрее и с лучшими выходами, чем в обычных растворителях. В каждом случае один из реагентов представляет собой анион; реакции по механизму относятся к бимолекулярным. Роль растворителя заключается преимущественно в повышении реакционной способности анионов, слабо сольватированных по сравнению с переходным состоянием в полярных апротонных раство-

рителях; имеются и другие преимущества, например, если растворители легко смешиваются с водой, и можно легко выделить нерастворимые в воде продукты реакции. В этих растворителях реакционную смесь можно нагревать примерно до 250°; смесь полярных апротонных растворителей остается жидкой при температуре сухого льда, хотя, впрочем, растворимость исходных реагентов заметно падает при низкой температуре. ДМФА и ДМАА можно выделить из нейтральных водных растворов перегонкой, так как они не образуют азеотропных смесей.

В работе Фейнберга и сотр. [114] обсуждается вопрос об ионизирующей способности некоторых протонных и полярных апротонных растворителей. S_N1 -ионизация в полярных апротонных растворителях не велика, так как обе ионизованные группы слабо сольватированы: анион из-за того, что не может образовывать водородные связи с растворителем, катион (ион карбония) из-за хорошо экранированного заряда. Однако механизм типа S_N1 допускается при замене хлора в комплексах платины(II) в ДМСО, нитрометане, ацетонитриле, ДМФА, ацетоне и этаноле [115]; трифенилметилхлорид в значительной мере ионизирован в двуокиси серы, которая сильно сольватирует катионы [116].

Самым лучшим источником анионов для реакций в полярных апротонных растворителях могут, по-видимому, быть литиевые или тетраалкиламмониевые соли, так как они очень хорошо растворимы. Преимущество четвертичных солей аммония состоит в том, что в некоторых случаях их можно применять без выделения; с другой стороны, при равном весе литиевых солей концентрация аниона окажется значительно более высокой. Хорошо перемешиваемые суспензии тщательно измельченных сухих натриевых или калиевых солей являются удовлетворительными источниками нуклеофилов при синтезе арил- и алкилфторидов в ДМФА, ДМСО и N-метилпирролидоне [65, 66], при получении четырехфтористой серы в ацетонитриле [117], алифатических нитрилов в ДМФА [118]. Если катион образует комплекс с растворителем, возможно получение раствора, содержащего значительные количества аниона, что наблюдается в растворах серебряных солей в ацетонитриле, закисных медных солей в ДМФА [119] или N-метилпирролидоне [64].

Небольшие количества воды мало влияют на апротонные свойства полярных апротонных растворителей [44]. ДМФА на резком прямом солнечном свете в заметной мере превращается в диметиламин [120]. Полярные апротонные растворители легко очистить пропусканием через молекулярные сита типа 5А [13, 114, 121].

Некоторые реакции, приведенные в табл. 5, заслуживают более подробного рассмотрения.

Реакции, которые целесообразно проводить в полярных апротонных растворителях а

Реакция: $RX + CN^- \rightarrow RCN + X^-$

RCN	X	Растворитель	Литература
Нитрилы и динитрилы алифатических кислот	NaI, CH_3SO_2O	ДМФА, ДМАА, ДМСО, СЛ	118, 147—150 12, 192
Нитрилы ароматических кислот	Br	ДМФА, МП	64, 119, 151
3 α -Цианохолестан	TsO	ДМФА, ДМСО	158

Реакция: $RX + R'_2N^- \rightarrow NRR'_2 + X^-$

NRR'_2	X	Растворитель	Литература
Производные фталевой кислоты	NaI	ДМФА, ДМАА	2, 160, 161, 193
Пространственно затрудненные N-алкиламины	I	ДМФА	194
N-Алкилпирриды	NaI	ДМФА	195
N-Алкилуретаны	Br	ДМФА	196
N-Алкилнафтилимиды	NaI	ДМФА	197
10-Пропилфентиазин	Br	ДМФА	198
Алкилизоцианаты	Cl	ДМФА	199
Алкилнитраты	NaI	ДМФА, ДМАА, CH_3CN	200

Реакция: $RX + N_3^- \rightarrow RN_3 + X^-$

RN_3	X	Растворитель	Литература
Алкил- и арилиазиды	NaI	ДМФА, ДМАА, ДМСО	12, 62

Азидостирола

Азидоуглеводы

Холестерилиазиды

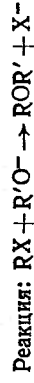
Прегненазиды

NaI
TsO
TsO
TsOДМФА
ДМФА
ДМФА, ДМСО
ДМСО201
156
157, 158
155Реакция: $RX + Hal^- \rightarrow RHal + X^-$

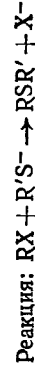
RHal	X	Растворитель	Литература
Алкил- и арилгалогениды	NaI	Полярный апротонный	12, 62
Ароматические галогенонитросоединения	NaI	ДМФА, ДМСО, CH_3CN , СЛ, ДМС	66, 142, 139
2-Фторпирридины	Cl	ДМФА, ДМСО	139
Полифторсоединения	Cl	МП	65
3 α -Галогенохолестаны	TsO	МП, ДМФА, ДМСО	158
17 α -Галогенотестостероны	TsO	МП, ДМФА, ДМСО	158
SF ₄	Cl	CH_3CN , СЛ	117, 202
Фторолефины	Cl	$(CH_3)_2CO$, $HCONH_2$	67, 141
CF ₃ SCl	Cl	СЛ, CH_3CN	140, 203

Реакция: $R_3C^- + R'X \rightarrow R_3CR' + X^-$

R_3CR'	X	R_3C^-	Растворитель	Литература
Алкены	Br	$HC \equiv C^-$	ДМФА, ДМАА, ДМСО	123, 204
Алкилмалонитрил	NaI	$-CH(CN)_2$	ДМСО	227
Алкилированные соединения с активной метиленовой группой	NaI	R_3C^-	ДМФА, ДМСО, N-окиси, P-окиси	107, 108, 126, 110, 195
Симметричные β -дикетоны	ONH ₃	$RCOCH_2$	ДМСО	205



ROR'	X	Растворитель	Литература
Диарилловые эфиры	F	ДМФА, ДМСО	45, 69
Ариалкиловые эфиры	F, Br	ДМСО, ДМФА, ДМАА	45, 206
Диалкиловые эфиры	Hal	ДМФА, ДМСО	17, 78
Алкилгликозиды	Hal	ДМФА	163
α -Алоксн- γ -лактоны	Hal	ДМФА	207
Алкиловые эфиры целлюлозы	I	ДМФА	208
Сложные эфиры углеводов	OR	ДМСО	209, 210
Ацетаты стероидов	TsO	МП	158
Бензиловые эфиры	Cl	ДМФА, ДМСО	211
Бензоаты альдоз	TsO	ДМФА	212
Эфиры альдитола	Hal	ДМФА	213



RSR'	X	Растворитель	Литература
Диарилтиозфиры	Cl	ДМФА, ДМСО	69
Ариалкилтиозфиры	Hal	ДМФА, ДМСО	45
Арил- и алкилтиоцианаты	Hal	ДМФА	12, 62
Ацетиленовые тиозфиры	Hal	ДМФА	79
Бензиловые тиозфиры	TsO	ДМФА	167
Тиогливоды	TsO	ДМФА, ацетон	164, 165

Пиридиновые тиозфиры
Перфторалкилсульфида и дисульфиды
Алкилтиопурины
2-Галогеноацетаты изотомочевины

NO ₂	ДМФА	214
TsO	ДМСО	215
Cl	ДМФА	162
Hal	ДМФА	216, 217

Реакции присоединения

Полученные соединения	Исходные реагенты	Растворитель	Литература
трис-Карбаматы	Целлюлоза + RNCO	ДМФА	218
Полимеры	Cl ⁻ + CH ₂ = CHCN	ДМФА	145
5-Замещенные тетразола	N ₃ + RCN	ДМФА, ДМСО	219
Винилсульфида	RS ⁻ + RC $\equiv$ CR	ДМФА	220
Полламинды	CN ⁻ + RNCO	ДМФА, ДМАА	146
Пурин-8-тиолы	CS ₂ + Диаминопиримидины	ДМФА	221
Бензотиадиазолы	SO ₂ + α -Фенилендиамин	ДМФА	222
Фторалкилиди	KF + I ₂ + Фторолефин	CH ₃ CN	223
Ацетиленовые карбоновые кислоты	RC $\equiv$ C ⁻ + CO ₂	ДМСО	110
Эпоксисоединения	(CH ₃) ₂ SOCH ₂ + R ₂ CO	ДМСО	224
Циклопропаны	(CH ₃) ₂ SOCH ₂ + α , β -Не-насыщенный кетон	ДМСО	224
Ацетиленовые карбиноль	HC $\equiv$ C ⁻ + R ₂ CO	ДМСО	225
Цианодитиоформаты	CN ⁻ + CS ₂	ДМФА	226

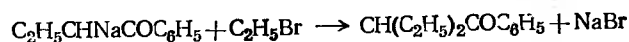
^a Принятые сокращения: ДМФА — диметилформамид; ДМАА — диметилацетамид; ДМСО — диметилсульфоксид; ДМС — диметилсульфон; Cl — сульфат; MP — пиридин; Ts — *p*-толуолсульфон.

Алкилирование карбанионов: $R_3C^- + R'X \rightarrow CR_3R' + X^-$

Карбанионы можно получить из слабо кислотных углеводородов действием сильных оснований — гидрида натрия в ДМФА [107, 108] или «димилнатрия» $NaCH_2SOCH_3$ в ДМСО [109, 110]. В отсутствие кислорода карбанионы сравнительно устойчивы в указанных очень слабо кислотных растворителях.

При алкилировании енолятов [122], ацетилов [123] и других карбанионов [124, 125] в инертном растворителе, например бензоле, ксилоле, диоксане или тетрагидрофуране, наблюдается поразительное ускорение реакции и повышение выходов при добавлении некоторого количества полярного апротонного растворителя. Заугг и сотр. [14, 108] полагают, что добавка разрушает ионные агрегаты, которые образуются в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, с высвобождением очень слабо сольватированных реакционноспособных анионов. В качестве добавок пригодны только растворители, которые хорошо сольватируют катионы (т. е. молекулы с высокой π -электронной плотностью, предпочтительно на атоме кислорода) [14]; протонные растворители не пригодны, так как они протонируют карбанионы. Из изученных добавок лучшими оказались диметилсульфоксид, «третичные» амиды и окиси фосфорных, сернистых и азотистых соединений [108]. Опубликованы результаты некоторых кинетических исследований [126].

Полярные апротонные растворители не единственные эффективные добавки при алкилировании. Анионы енолов гладко алкилируются в моно- и диэтиленгликоле [127] и гораздо быстрее в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, чем в бензоле [126], вероятно, потому, что в этих растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью ионные пары не образуются, а карбанионы, хотя и устойчивы, слабо сольватированы (следовательно, мало активны). Приведенная ниже реакция протекает на 75% в течение 3 мин в диметилевого эфире диэтиленгликоля, тогда как в эфире для этого требуется 234 час [127].

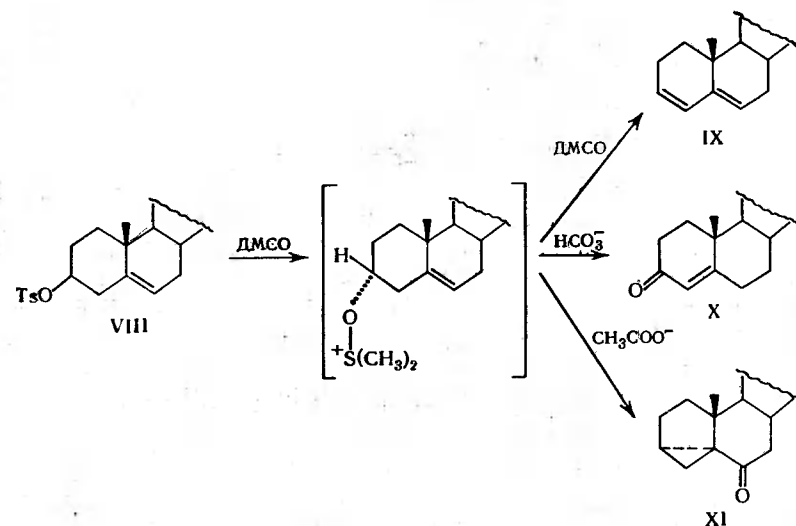


Дегидрогалогенирование: $B: + RCH_2CH(R')X \rightarrow RCH = CHR' + BH^+ + X^-$

Вопрос о механизме реакции дегидрогалогенирования в полярных апротонных растворителях уже обсуждался в предыдущем разделе. Галогенид-ионы в полярных апротонных растворителях обладают сильными как основными, так и нуклеофильными свойствами; многие полярные апротонные растворители, например ДМФА, ДМСО, сильно сольватируют катионы и выступают как

акцепторы водорода. Галогенид-ион основного характера облегчает элиминирование по механизму $E2$; образование водородных связей типа $H \cdot NaI$, $(DMFA)_2H^+$ и $DMFA \cdot HNaI$, например в ДМФА, препятствует обратному присоединению протона к образовавшемуся олефину. По этим соображениям галогенид-ионы в ДМФА, ДМСО и ацетоне являются хорошими дегидрогалогенирующими агентами.

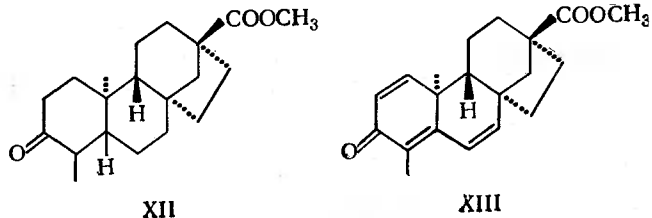
Гольш [89] одним из первых применил галогенид-ионы в ДМФА для получения олефинов, в частности в синтезе ацетата кортизона методом дегидрохлорирования действием хлористого лития в ДМФА. Он установил, что раствор хлористого лития в ДМФА и формамиде (протонном растворителе) не обладает дегидрогалогенирующими свойствами. В качестве других примеров можно указать дегидробромирование производных кафестола бромистым литием в ДМФА [128], образование двойной связи в положении Δ^{14} из 17α -бромэстрона-16 под действием хлористого лития в ДМФА [129], образование Δ^2 - и Δ^3 -ментенов из ментилтозилатов в ДМСО, гексаметилфосфамиде¹, ДМФА [130]. Как показали Гутарел и сотр. [131], из 3β -тозилосихolestена-5 (VIII) в ДМСО образуется немного холестерина и несколько других соединений, некоторые из которых приведены на схеме; их выход зависит от примененного основания.



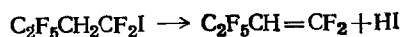
Высказано предположение, что холестеадиен-3,5 (IX) образуется в результате *транс*-диаксиального элиминирования.

¹ Так называемое гексаметаполе.— Прим. перев.

При действии карбоната кальция в ДМАА на 1,4-дибром-5 α -холестанон-3 образуется холестадиен-1,4-он-3 [132]. Розиг, Джефрис и Уайт [133] ввели три атома брома в дитерпеноидное производное метиловый эфир 3-оксо-19-норбейерановой-17 кислоты (XII). Обработка трибромида в течение 18 час бромистым литием в ДМФА при 100° привела к получению триена (XIII) с прекрасным выходом



3 α -Ацетокси-20-бромбиснорхоланаль-22 был подвергнут дегидробромированию действием ДМФА и хлористого лития [134]; 3 β -ацетокси-20-бром-5 α -хлорбиснорхоланаль-22 избирательно дегидробромируется в одном ДМФА, а при прибавлении хлористого лития отщепляются как хлористый, так и бромистый водород [135]. Можно применять и другие галогениды металлов, к числу эффективных растворителей относится также диметилацетамид [136]. Дегидрогалогенирование 2-хлор-2-метилциклогексана хлористым литием в ДМФА описано в «Синтезах органических препаратов» [137]. Элиминирование иодистого водорода из иодида



в диметилформамиде или диметилсульфоксиде при действии LiCl, KF, NaBr, ICl, KSH, NaCN, NaNO₂ или NaSC₆H₅ в качестве основания или нуклеофильного реагента протекает гладко и с высокими выходами [138]. Наиболее эффективны соли галогенидов, так как они не реагируют с образующимся гептафторпропиленом и не замещают атомов фтора в винильном положении.

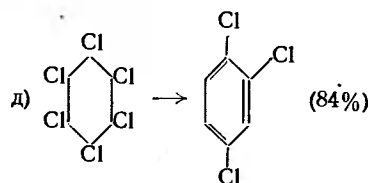
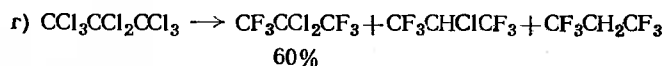
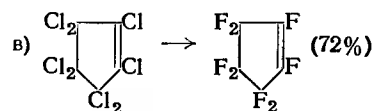
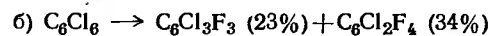
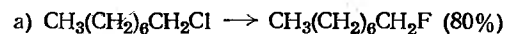
Фтористые соединения: $\text{RX} + \text{F}^- \rightarrow \text{RF} + \text{X}^-$

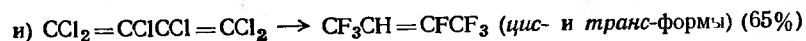
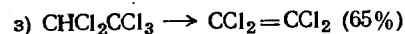
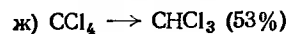
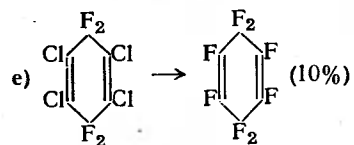
Фторид-ион в полярных апротонных растворителях характеризуется сильными нуклеофильными и основными свойствами [1, 65]. Реакция элиминирования конкурирует с замещением фторид-ионом, что не наблюдается при синтезе соединений, не способных к элиминированию, например при получении CH₃F [17], SF₄ [117], AgF [66, 139], CF₂=CClCF₃ [67] и CF₃SCl [140] из соответствующих хлоридов, бромидов, иодидов или нитросоединений. Реакции обмена чувствительны к влаге и не происходят в гидроксилсодержащих растворителях [66].

Фториды металлов растворимы в формамиде; фторид-ион в формамиде является сильно нуклеофильным [67, 141]. Хотя формамид принадлежит к протонным растворителям, он представляет собой более слабый донор водорода, чем гидроксильные растворители [12, 62], поэтому фторид-ион менее сольватирован и, следовательно, более реакционноспособен в формамиде, чем в воде.

Влияние растворителя и сопутствующего катиона на обмен фторидов изучены Фингером и сотр. [66, 139, 142] и Туллоком и Кофманом [143]. Фтористый натрий обычно неэффективен, но фтористый калий в N-метилпирролидоне [65] или в диметилсульфоне [142] при хорошем перемешивании вполне пригоден для введения фтора обменной реакцией.

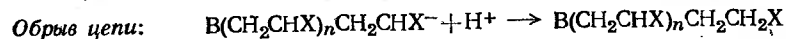
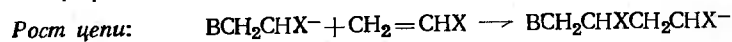
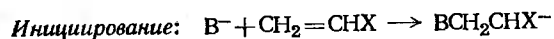
Мейнард [65] получил высокофторированные соединения из высокохлорированных соединений с тремя и более атомами углерода действием сухого фтористого калия в полярных апротонных растворителях при 200°. При этом в качестве удобных растворителей были использованы N-метилпирролидон и диметилсульфон, но могут также применяться ДМФА, формамид, сульфолан и этиленкарбонат. Диглим, ацетонитрил и нитробензол оказались неэффективными растворителями. Реакция не всегда сводится к простому замещению атомов хлора. На начальных стадиях происходит дехлорирование и дегидрохлорирование исходного соединения, за этим часто следует присоединение фтористого водорода; таким образом замещаются все атомы хлора, за исключением атомов хлора, испытывающих сильные пространственные затруднения. Реакции можно проводить в стеклянных сосудах. Обменной реакцией с фтористым калием в N-метилпирролидоне при 200° получены следующие соединения (в скобках указан выход в процентах).





Анионная полимеризация

Винильные соединения полимеризуются в присутствии сильных оснований (B^-), цепь растет в отсутствие протонодонорных растворителей. Процессы полимеризации с участием скорее анионов, чем свободных радикалов, включают следующие стадии:

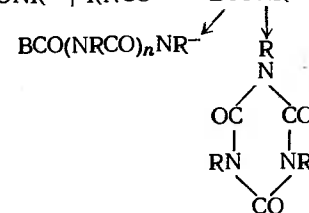
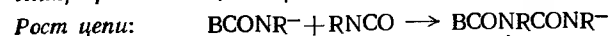
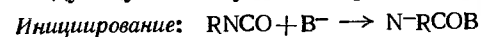


Неудивительно, что полярные апротонные растворители являются лучшей средой для анионной полимеризации. Они не могут быть донорами протонов; исходные и образующиеся соединения растворимы в них, стадия роста цепи протекает быстро; карбанионы слабо сольватированы, не находятся в ионной паре, и поэтому высоко реакционноспособны; обычные инициаторы [хлорид- и цианид-ионы (B^-)] в таких растворителях обладают основными и нуклеофильными свойствами. К числу хорошо известных примеров такого рода [144] относятся получение орлона из акрилонитрила в диметилформамиде, сульфолане или α -метокси-N,N-диметилацетамиде с цианид-ионом в качестве инициатора и получение продукта сополимеризации хлористого винила и акрилонитрила в ацетоне в присутствии хлорида или цианида в качестве инициатора.

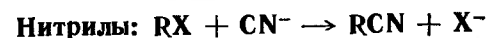
Баффорд и сотр. [145] установили, что акрилонитрил полимеризуется в диметилформамиде при иницировании хлоридом, нитратом или перхлоратом лития (эффективность падает в приведенной последовательности). Хлорная кислота подавляет полимеризацию. Инициаторы и анионы, участвующие в росте цепи, обладают в диметилформамиде сильными нуклеофильными свойствами в отсутствие доноров водородных связей.

Высокомолекулярные соединения типа полиамидов лучше всего получать при низких температурах. Шашуа и сотр. [146] предло-

жили следующую схему полимеризации изоцианатов:



При низкой температуре (-50°) образуется требуемый линейный полимер, при повышенной температуре получается только циклический тример — эфир изоциануровой кислоты. Применение диметилформамида и его смесей с диметилацетамидом или диглимом в присутствии цианида натрия или натрия нафталида в качестве инициатора приводит к получению полимера с высокими выходами. В указанных растворителях полимеризация протекает и при низкой температуре, вероятно вследствие высокой нуклеофильности инициаторов и промежуточного соединения BCONR^- . Как и можно было ожидать, формамид, поскольку он протонный растворитель, препятствует полимеризации, а кислоты вызывают обрыв цепи.



Цианид-ион реагирует с иодистым метилом в диметилформамиде более чем в $5 \cdot 10^5$ раз скорее, чем в воде [12]. Первичные и вторичные алкилгалогениды [147] или метансульфонаты [118] и, вероятно, также *n*-толуолсульфонаты реагируют быстро и гладко с цианидами щелочных металлов в диметилсульфоксиде [148, 149], диметилформамиде [148], диметилацетамиде [150], сульфолане [147] и диметилсульфолане [147] с образованием нитрилов (выход 60—90%). Реакция тщательно изучена Фридманом и Шехтером [147]; изоцианиды в процессе реакции не образуются, даже неопентил- и неофилгалогениды реагируют без перегруппировки, из *трет*-бутилхлорида образуется только изобутилен, что показывает, как трудно вводить *трет*-бутильные соединения в реакции с $\text{S}_\text{N}2$ -механизмом. Вместо цианистого калия лучше применять цианистый натрий, так как он более растворим; диметилсульфоксид растворяет цианистый натрий лучше, чем другие полярные апротонные растворители. Однако применение взвесей цианидов щелочных металлов в менее ионизирующих полярных апротонных растворителях, например в ДМФА, приводит к получению нитрилов с хорошими выходами

[118]. Ароматические нитрилы можно получать с высоким выходом из соответствующих бромидов с применением цианида закисной меди в ДМФА [119], ДМСО [151] или N-метилпирролидоне [64].

Синтез нитросоединений: $RX + NO_2^- \rightarrow RNO_2 + X^-$

Как показали Корнблум и сотр. [152], из нитрит-ионов и 1-иодоктана в ДМФА через 2,5 час при комнатной температуре образуется 1-нитрооктан с выходом 57%; в этаноле выход лишь 39% и даже через 108 час остается 5% неизмененного иодоктана. Указанные авторы установили [153], что флороглюцин (очень склонный к образованию водородных связей) заметно понижает скорость реакции, а в некоторых случаях полностью ее подавляет. Скорость реакции в диметилсульфоксиде и в нитрометане такая же, как в ДМФА, и поддается измерению при -20° ; при этом образуются нитросоединения, а не изомерные нитриты.

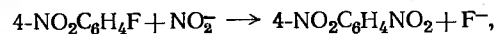
Поскольку нитрит-ион в полярных апротонных растворителях представляет собой сильное основание, возможен отрыв подвижных атомов водорода, содержащихся в образующемся нитросоединении, например [154]:



Из *трет*-бутильных соединений образуется изобутилен [152].

Нитрит лития является наиболее растворимым нитритом щелочных металлов; нитрит натрия растворим в диметилсульфоксиде и лучше, чем нитрит калия, растворим в диметилформамиде. Выходы в первом из указанных растворителей несколько ниже, чем в последнем [153].

Некоторые сильно взрывчатые нитро- и динитроалканы, как и нитроэтилен, могут быть, несомненно, получены реакцией алкилгалогенидов с нитритом. Некоторые реакции с механизмом S_NAg легко протекают в ДМСО или ДМФА, например:



но *орто*-замещенные арилгалогениды при действии нитрит-ионов в ДМФА превращаются в фенолы [17].

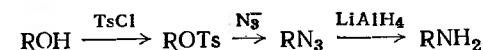
Синтез галогеноидных соединений: $RX + Hal^- \rightleftharpoons RHal + X^-$ или $AgX + Hal^- \rightleftharpoons AgHal + X^-$ ($Hal = F, Cl, Br, I, SCN, N_3$)

S_N2 -Реакции иодистого метила в полярных апротонных растворителях протекают с фторид-ионом примерно в 10^7 раз, с хлорид-ионом в 10^6 раз, с бромид- и азид-ионами в $5 \cdot 10^4$ раз, с тиоцианат-ионом в 10^2 раз скорее, чем в воде или спиртах [1, 12].

Поэтому с учетом условий, благоприятствующих растворимости, обмен атомов галогенов обычно вполне успешно осуществляется в полярных апротонных растворителях, если только термодинамические факторы способствуют реакции [77]. Основность по отношению к атому углерода в отличие от нуклеофильности по отношению к атому углерода в полярных апротонных растворителях [17, 77] соответствует ряду: $N_3^- > F^- > Cl^-$, $SCN^- > Br^- > I^-$; другими словами, иодид-ион замещается у атомов углерода в ароматическом кольце и у насыщенного атома углерода всеми галогеноидными (псевдогалогенными) ионами. Реакции алкилиодидов с механизмом S_N2 протекают быстрее, чем такие же реакции других алкилгалогенидов, и наиболее чувствительны к замене протонного растворителя полярным апротонным [12]. Иодид и тозилат относятся к числу групп, которые наиболее легко замещаются при алкилировании.

Катализируемое медью(I) замещение галогена в ароматическом ряду анионами, включая другие атомы галогенов, протекает гладко в ДМФА, ДМСО и N-метилпирролидоне при $110-180^\circ$ [151] и часто с почти количественными выходами. Механизм реакции может быть свободно-радикальным и, несомненно, не сводится просто к механизму S_NAg .

Замещение азид-ионом в ДМФА или ДМСО по механизму S_N2 представляет собой удобный метод перехода от спирта к первичному амину с обращением конфигурации [155]:



Этот метод был использован для получения аминсахаров [156] и стероидных алкалоидов — галофилламина и холамина [155]. При реакции 3-тозилата Δ^5 -прегнена с азидом натрия в метаноле образуется 3 β -азид и изостероидное производное, а в ДМСО при 80° — исключительно 3 α -азид [155]. Из 3 β -тозилхолестена-5 и азид натрия в ДМСО или ДМФА получен с выходом 16% 3 α -азидохолестен-5, выделены также 3 β -азидо- и изостероидное производные, образующиеся, вероятно, по S_N1 -механизму [157].

Хенбест и Джексон [158] применили апротонные растворители для введения галогеноидных ионов в стероиды в положение C_3 и C_{17} . Так, из *n*-толуолсульфоната 3 β -холестанола и нуклеофильных реагентов (CN^- , N_3^- , Br^- , Cl^- , CH_3COO^-) в N-метилпирролидоне, метилэтилкетоне, ДМФА и ДМСО получены 3 α -замещенные холестераны с выходом выше 70%. Изомерный 3 α -тозилат замещается труднее, однако выход 3 β -замещенных холестеранов может достигать 50%. При этом пространственная перегруппировка у C_{17} затруднена, и из тозилата тестостерона получены 17 α -азидо-, бром-, хлор- и фтор-производные. Во всех случаях выходы намного выше, чем в протонных растворителях; обычно отдают предпочтение N-метилпирроли-

дону в качестве растворителя. Растворители амидного строения и ДМСО способствуют как элиминированию, так и замещению; поэтому в случае соединений, склонных к легкому элиминированию (например, тестостеронов) рекомендуется в качестве растворителя применять метилэтилкетон.

Легкость образования алкил- и арилизидов при реакции с азидом натрия в ДМФА по механизму S_N2 [12, 62] расширяет сферу применения реакций азидов; например, фотолиз азидов с успехом использован Бартоном в синтезе конессина [159].

Фталимидный синтез

В 1950 г. была опубликована первая работа, посвященная фталимидному синтезу [160], а в 1959 г. синтез фталимидопроизводных по Габриэлю в диметилформамиде был уже подробно изучен [2]. 1,4-Дифталимидобутан, использованный для получения путресцина, можно синтезировать из 1,4-дихлорбутана в ДМФА (содержащем поташ для образования фталимида калия) с выходом 88%, в бензиловом спирте с выходом 47%, в этиленгликоле с выходом 51% и в ксилоле с выходом 22%. При применении ДМФА возможно понижение температуры реакции, образующиеся соединения можно легко выделить выливанием смеси в воду [161].

Синтез соединений, содержащих кислород и серу

В ДМФА в присутствии поташа 6-меркаптопурин реагирует с алкилгалогенидами значительно скорее, чем в водной среде; растворитель способствует образованию реакционноспособного тио-аниона [162]. Алкилирование направлено исключительно к атому серы; выходы высоки. В определенных условиях в полярных апротонных растворителях легко происходит N-алкилирование имидазольного кольца пуринов [162].

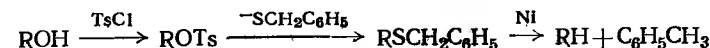
Алкилгалогениды быстро и гладко реагируют с натриевой солью сахара в ДМФА с образованием алкильного производного сахара [163]; в протонных растворителях или в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью выходы низки. Быстрым взаимодействием типа $RSe^- + R'I \rightarrow RSeR' + I^-$ в ДМФА или ДМСО синтезированы с высокими выходами многие алкиларил-, диалкил- и диарилловые эфиры, сульфиды и селениды [17, 45].

В ДМФА можно получить эфиры целлюлозы высокой степени чистоты. Из многих предложенных объяснений одно заключается в том, что указанный растворитель затрудняет образование водородных связей между цепями целлюлозы, что облегчает более быстрое проникновение реагентов в зону реакции [28]. Такие представления согласуются с наблюдениями о способности ДМФА выступать в роли

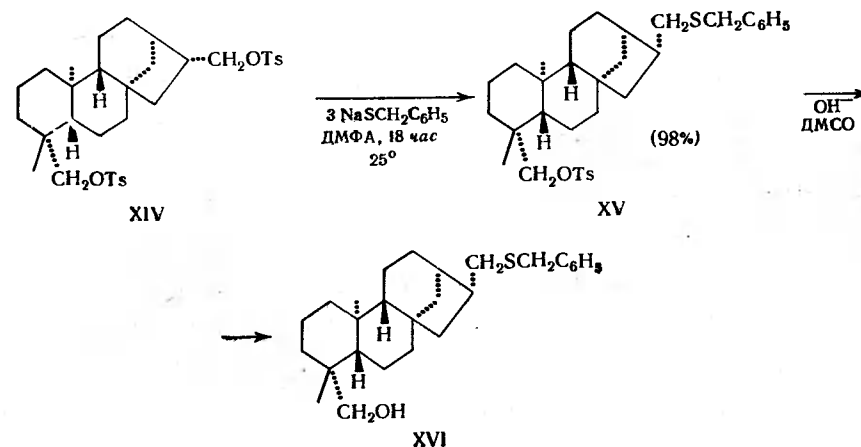
хорошего акцептора водорода [54]. Такие полярные апротонные растворители, как ДМФА, ДМАА и ДМСО, будучи хорошими акцепторами водорода, могут найти применение при изучении других сложных систем с водородными связями.

Тиопиранозы с атомами серы в цикле получены из тозилатов пиранозы взаимодействием (механизм S_N2) с тиоцианатом калия в ацетоне [164], с тиосульфатом натрия в ДМФА или с тиолацетатом калия в ДМФА [165].

Последовательность реакций, ведущих к замещению гидроксила атомом водорода



[166], позволяет получать углеводород, соответствующий изучаемому спирту, что бывает полезным при установлении строения. Вторую стадию можно в ДМФА провести с большим успехом, чем в протонных растворителях типа метанола или этиленгликоля [167]. Приведенная ниже схема иллюстрирует применение этой реакции [168].



При взаимодействии избытка бензилмеркаптида натрия в ДМФА с производным 16 α -каурана (XIV) в течение 5 час при 100° в атмосфере азота образуется с выходом 97% дитиозфир. Эту стадию не следует проводить в спиртах даже при высокой температуре. Обработка дитиозфира никелем Ренея ведет к получению 16 α -каурана. Тозилят (XV), очень устойчивый к гидролизу в обычных условиях, легко омылить в соединении XVI, нагревая при 100° с 10%-ным раствором едкого кали в ДМСО, содержащем 8% воды [168].

Многие карбоновые кислоты можно этерифицировать, действуя избытком иодистого метила и бикарбоната натрия в ДМАА при ком-

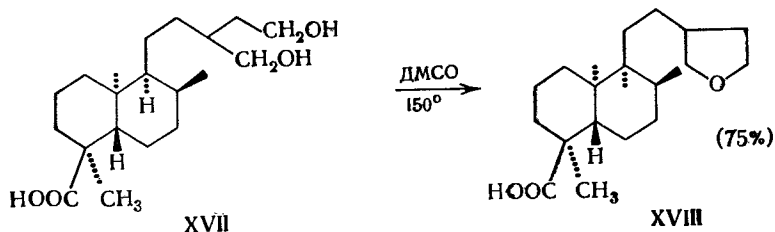
натной температуре. Таким путем можно получать более чистые метиловые эфиры кислот, чем при применении диазометана или диметилсульфата [169].

ПОЛЯРНЫЕ АПРОТОННЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ КАК РЕАГЕНТЫ

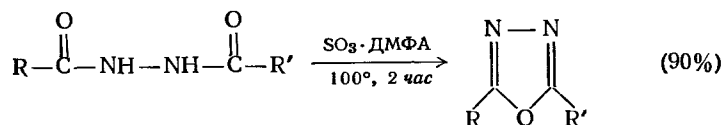
Описано много реакций, в которых полярные апротонные растворители не только служат реакционной средой, но играют более активную роль.

Дегидратация

При нагревании 1,4-диолов в ДМСО при 150° образуются производные тетрагидрофурана с отличными выходами [170]. Эта реакция была использована для установления строения дитерпеновой кислоты, которая после гидрирования в соединение XVII нагреванием в ДМСО в течение 18 час при 155° была превращена с выходом в 75% в кислоту XVIII, принадлежащую к числу полиальтовых кислот [168].



Комплекс серного ангидрида с ДМФА представляет собой очень эффективный реагент для дегидратации с образованием циклических соединений [171], например для синтеза 1,3,4-оксадиазолов [172]:



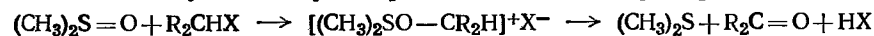
Из вторичных и третичных бензиловых спиртов, а также из третичных алифатических спиртов можно нагреванием в ДМСО при 160—185° в течение 9—16 час получить соответствующие олефины с выходами 70—85% [173]. При нагревании указанных спиртов в отсутствие растворителя олефины не образуются. В процессе реакции в качестве промежуточного соединения образуется сольватированный ион карбония или же происходит замещение и элиминирование, подобно тому как это наблюдается при дегидрогалогенировании в полярных апротонных растворителях. Циклогексанол, *трет*-

бутанол и 3-метилбутанол-2 не дегидратируются в кипящем ДМСО [173].

Стероиды частично дегидратируются действием ацетата натрия в ДМФА. При действии этого реагента на гитоксигенин образуется 16-ангидрогитоксигенин с 87%-ным выходом [174].

Окисление

Диалкилсульфиды в ДМСО при 160—175° окисляются в сульфоксиды [175]. Бензил- и ацилгалогениды, α-галогеноэфиры и первичные тозилаты в ДМСО, содержащем соду, при 25—150° окисляются в соответствующие альдегиды с выходом 60—95% [176—178]. Неопентилтозилат и аналогичные соединения, испытывающие пространственные затруднения, не окисляются в альдегиды или же выход альдегидов низок [176]. Хансбергер и Тин [179] предполагают, что ДМСО действует как нуклеофильный агент, например:



Галогеноводородная кислота в ДМСО, в чистом виде или образующаяся из *трет*-бутилгалогенидов в ДМСО, является полезным агентом для галогенирования [180]. Так, из 2-аминофлуоренона и 48%-ной бромистоводородной кислоты в ДМСО получен 3-бром-2-аминофлуоренон с выходом 85%, тогда как при прямом бромировании выход ниже [180].

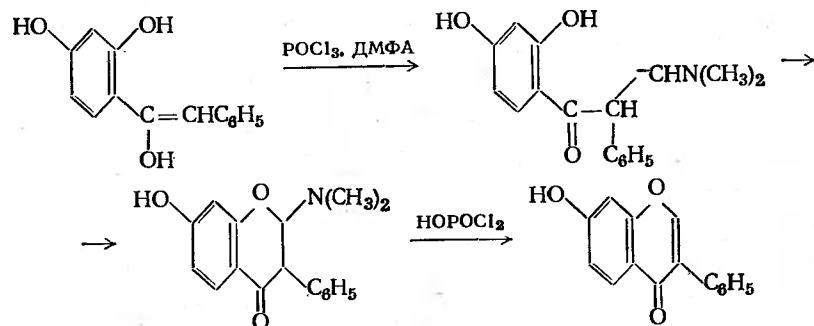
Меркаптиды окисляются кислородом в дисульфиды в полярных апротонных растворителях примерно в 300 раз скорее, чем в протонных растворителях [181]. Одна из причин этого заключается в том, что в полярном апротонном растворителе меркаптид меньше сольватируется и легче теряет электрон.

Реакции кислот-оснований Льюиса

Кислоты Льюиса образуют комплексы с ДМФА, ДМАА и ДМСО [2, 4]. Эти сильно поляризованные комплексы [182] обычно представляют собой более реакционноспособные кислоты по сравнению с исходными и могут привести к образованию продуктов распада растворителя [42]. Диметилсульфоксид реагирует энергично с галогеноангидридами кислот с образованием моногалогенодиметилсульфидов; при этом возможны взрывы [43].

Сульфокислоты и карбоновые кислоты при комнатной или более низкой температуре превращаются в галогеноангидриды под действием фосгена, тионил- или сульфурилгалогенидов в ДМФА или ДМАА. Даже трихлоруксусная кислота может быть переведена в хлорангидрид действием тионилхлорида в ДМФА. Вероятно, действующим реагентом служит $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CHCl}]^+\text{Cl}^-$ [183, 184].

Для формилирования можно применять комплекс хлорокиси фосфора с диметилформамидом $[(CH_3)_2N-CHOROSCl_2]^+Cl^-$ и комплекс тионилхлорида с диметилформамидом [2, 185, 186]. Так с почти количественным выходом получены изофлавоны [187], например:



Комплекс тионилхлорида с ДМФА превращает при 60° амиды в нитрилы с хорошими выходами [188], а комплекс трехфтористого бора с ДМФА представляет собой эффективный катализатор процессов полимеризации [189]. Комплекс серного ангидрида с диметилформамидом устойчив и удобен в обращении, он вызывает сульфирование при низких температурах [2, 190]. Серный ангидрид в нитрометане при 0° превращает ароматические соединения в ангидриды сульфокислот [191].

ЛИТЕРАТУРА

1. Parker A. J., Quart. Rev. (London), **1962**, 163.
2. A Review of Catalytic and Synthetic Applications of DMF and DMAC, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Delaware, 1959.
3. DMF Product Information, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Delaware, 1958.
4. Dimethyl Sulfoxide, Reaction Medium and Reactant, Chemical Products Division, Crown Zellerbach Corporation, Camas, Washington, 1962.
5. Technical Information on DMSO, Crown Zellerbach Corporation, Camas, Washington, 1962.
6. Schaefer H. L., Schaffernicht W., Angew. Chem., **72**, 618 (1960).
7. Burwell R., Langford C., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3799 (1959).
8. Kentamaa J., Lindberg J. J., Nissema A., Suomen Kemistilehti, **B34**, 98 (1961).
9. Schwyzer R., Sieber P., Helv. Chim. Acta, **41**, 2190 (1958).
10. Selbin J., Bull. W. E., Holmes L. H., J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 219 (1961).
11. Cotton F. A., Francis R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2986 (1960).
12. Parker A. J., J. Chem. Soc., **1961**, 1328.
13. Cram D. J., Rickborn B., Kingsbury C. A., Habersfield P., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3678 (1961).
14. Zaugg H. E., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2903 (1960).
15. Douglas T. B., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2001 (1948).

16. Feates F. W., Ives D. J. G., J. Chem. Soc., **1956**, 2798.
17. Parker A. J., неопубликованные данные.
18. Lindberg J. J., Lauren R., Finska Kemistsamfundets Medd., **71**, 37 (1962).
19. Peterson R. C., J. Phys. Chem., **64**, 184 (1960).
20. Drinkard W., Kivelson O., J. Phys. Chem., **62**, 1494 (1958).
21. Геллер Б. Е., ЖФХ, **35**, 1090 (1961).
22. Everett W. W., Foster J. F., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3459 (1959).
23. Everett W. W., Foster J. F., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3464 (1959).
24. Hossain S., Pulp Paper Mag. Can., **59**, 127 (1958).
25. Lindberg J. J., Paperi Pau, **42**, 193 (1960).
26. McPherson J. A., Acta Chem. Scand., **12**, 779 (1958).
27. Murray L., Ward K., пат. США 2987434 (1961).
28. Blume R. C., Swezey F. H., Tappi, **37**, 481 (1954).
29. Miyamichi K., Katayama M., Kobunshi Kagaku, **17**, 672 (1960); Chem. Abstr., **55**, 24090 (1961).
30. Abadie-Maumert F. A., Papeterie, **81**, 187 (1959).
31. Adelman R. L., Klein I. M., J. Polymer Sci., **31**, 77 (1958).
32. Capps D. B., пат. США 2806829 (1957).
33. Ranky W. O., Nelson D. C., Organic Sulfur Compounds, N. Kharasch, ed., Pergamon, 1961, Chap. 17.
34. Lukton A., Donohugh H., Bettelheim F. A., Nature, **191**, 565 (1961).
35. Koenig N. H., O'Connell R. A., Textile Res. J., **30**, 712 (1960).
36. Moshy R. J., пат. США 2993794 (1961).
37. Porterfield J. S., Ashwood-Smith M. J., Nature, **193**, 548 (1962).
38. Lovelock J. E., Bishop M. W. H., Nature, **183**, 1394 (1959).
39. Pyle H. M., Boyer H. F., Vox Sanguinis, **6**, 199 (1961).
40. Walker P. J., Ashwood-Smith M. J., Ann. Trop. Med. Parasitol., **55**, 93 (1961).
41. Ashwood-Smith M. J., Intern. J. Radiation Biol., **3**, 41 (1961).
42. Lappert M. F., Smith J. K., J. Chem. Soc., **1961**, 3224.
43. Heininger S. A., Dazzi J., Chem. Eng. News, **35**, 87 (1957).
44. Parker A. J., Australian J. Chem., **16**, 585 (1963).
45. Brody D., Parker A. J., J. Chem. Soc., **1963**, 4061.
46. Cavell E. A., Speed J. A., J. Chem. Soc., **1961**, 226.
47. Sears P. G., Wilhoit R., Dawson L. R., J. Phys. Chem., **59**, 373 (1955).
48. Ugelstad J., Rokstad O. A., Skarstein J., Acta Chem. Scand., **17**, 208 (1963).
49. Jackman L. M., частное сообщение.
50. Kolthoff I. M., Coetzee J. F., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1852 (1957).
51. Ремик А., Электронные представления в органической химии, изд. ИЛ, М., 1950, гл. 10.
52. Zackrisson M., Acta Chem. Scand., **15**, 1784 (1961).
53. Carlin R. L., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3773 (1961).
54. Pimentel G. C., McClellan A. L., The Hydrogen Bond Freeman, San Francisco, 1960.
55. Joesten M. D., Drago R. S., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2037 (1962).
56. Hadzi D., J. Chem. Soc., **1962**, 5128.
57. Drago R. S., Wenz D. A., J. Am. Chem. Soc., **84**, 526 (1962).

58. Drago R. S., Wenz D. A., Carlson R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1106 (1962).
59. Zaugg H., частное сообщение.
60. Watts D. W., Tobe M. L., частное сообщение.
61. Price J. E., Sherrington P. J., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1795 (1961).
62. Miller J., Parker A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 117 (1961).
63. Olah G. A., Kuhn S. J., Flood S. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4571 (1961).
64. Newman M. S., Boden H., *J. Org. Chem.*, **26**, 2525 (1961).
65. Maynard J. T., *J. Org. Chem.*, **28**, 112 (1963).
66. Finger G. C., Kruse C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6034 (1956).
67. Miller W. T., Fried J., Goldwhite H., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3091 (1960).
68. Parker A. J., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4398.
69. Parker A. J., Mac Y. C., неопубликованные данные.
70. Parker A. J., McDonald R., Coniglio B., неопубликованные данные.
71. Parker A. J., Coniglio B., Giles D., неопубликованные данные.
72. Swain C. G., Scott C. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 141 (1953).
73. Hine J., *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1956.
74. Gould E. S., *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, New York, 1959.
75. Winstein S., Savedoff L. G., Smith S. G., Stevens I. D. R., Gall J. S., *Tetrahedron Letters*, **1960**, 24.
76. Edwards J. O., Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 16 (1962).
77. Parker A. J., *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 371.
78. Murto J., *Suomen Kemistilehti*, **B34**, 92 (1961); *Chem. Abs.*, **58**, 7803a (1963).
79. Ziegler G. R., Welch C. A., Orzech C. E., Kikkawa S., Miller S. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1648 (1963).
80. Kornblum N., Berrigan P. J., Le Noble W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1141 (1963).
81. Banthorpe D. V., *Elimination Reactions*, Elsevier, New York, 1963.
82. Bunnett J. F., *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, **1**, 225 (1962).
83. Capon B., Rees C. W., *Ann. Rept. Prog. Chem. (Chem. Soc. London)*, **59**, 223 (1962).
84. Winstein S., Darwish D., Holness N. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2915 (1956).
85. Kevill D. M., Cromwell N. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3812 (1961).
86. Eliel E. L., Ro R. S., *Tetrahedron*, **2**, 353 (1958).
87. Wendler N. L., Taub D., Kuo H., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5701 (1960).
88. Schmitz F. J., Johnson W. S., *Tetrahedron Letters*, **1962**, 647.
89. Holysz R. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4432 (1953).
90. Coppens G., Kevill D., Cromwell N. H., *J. Chem.*, **27**, 3299 (1962).
91. Janz G. J., Danyluck S. S., *Chem. Rev.*, **60**, 209 (1960).
92. Janz G. J., Danyluck S. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3854 (1959).
93. Kolthoff I. M., Bruckenstein S., Chantooni M. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3927 (1961).
94. Pocker Y., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1292.

95. Hammett L. P., Looy H. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3872 (1959).
96. Kolthoff I. M., Reddy T. B., *Inorg. Chem.*, **1**, 189 (1962).
97. Cram D. J., Kingsbury C. A., Rickborn B., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3688 (1961).
98. Russell G. A., Janzen E. G., Becker H. D., Smentowski F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2652 (1962).
99. Bartok W., Rosenfeld D. D., Schriesheim A., *J. Org. Chem.*, **28**, 410 (1963).
100. Schriesheim A., Rowe C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3160 (1962).
101. Price C. C., Snyder W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1773 (1961).
102. Schriesheim A., Muller R. J., Rowe C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3164 (1962).
103. Ugelstad J., Jenssen B., Mork P. C., *Acta Chem. Scand.*, **16**, 323 (1962).
104. Cram D. J., Sahyun M. R. V., Knox G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1734 (1962).
105. Grunden M. F., Henbest H. B., Scott M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 1855.
106. Rose A. K., Dahill R. T., *Tetrahedron Letters*, **1963**, 959.
107. Zaugg H. E., Dunnigan D., Michaels R., Swett L., Wang T., Sommers A., De Net R., *J. Org. Chem.*, **26**, 644 (1961).
108. Zaugg H. E., Horrom B. W., Borgwardt S., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2895 (1960).
109. Corey E. J., Chaykowski M., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 866 (1962).
110. Price G. G., Whiting M. C., *Chem. Ind. (London)*, **1963**, 775.
111. Snyder C. H., *Chem. Ind. (London)*, **1963**, 121.
112. Powell J. W., Whiting M. C., *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 412.
113. Kolthoff I. M., Coetzee J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6110 (1957).
114. Fainberg H., Smith S. G., Winstein S., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 618 (1961).
115. Pearson R. G., Gray H. B., Basolo F., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 787 (1960).
116. Pocker Y., *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 386.
117. Tullock C. W., Smith W. C., Muettterties E. L., Hasek W. R., Fawcett F. S., Engelhardt V. A., Cofman D. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3165 (1959).
118. Newman M. S., Otsuka S., *Org. Chem.*, **23**, 797 (1958).
119. Friedman L., Schechter H., *J. Org. Chem.*, **26**, 2522 (1961).
120. Bolton R., Miller J., Parker A. J., *Chem. Ind. (London)*, **1963**, 492.
121. Prue J. E., Sherrington P. J., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1796 (1961).
122. Marshall F. J., Cannon W. N., *J. Org. Chem.*, **21**, 245 (1956).
123. Rutledge T. F., *J. Org. Chem.*, **24**, 840 (1959).
124. Nelson N. A., Garland R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6313 (1957).
125. Burgstahler A. W., Aiman C. E., *J. Org. Chem.*, **25**, 489 (1960).
126. Zaugg H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 837 (1961).
127. Zook H. D., Russo T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1258 (1960).

128. Djerassi C., Cais M., Mitscher L. A., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2386 (1959).
129. Johns W. F., J. Org. Chem., **28**, 1616 (1963).
130. Nace H. R., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5428 (1959).
131. Jarreau F., Tchoubar B., Coutarel R., Bull. Soc. Chim. France, **1962**, 887.
132. Green G. F. H., Long A. G., J. Chem. Soc., **1961**, 2532.
133. Jefferies P. R., Rosich R., White D. E., Tetrahedron Letters, **1963**, 1793.
134. Pederson R. L., Johnson J. L., Holysz R. P., Ott A. C., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1115 (1957).
135. Chamberlin E. M., Tristram E. W., Utne T., Chamerda J. M., J. Am. Chem. Soc., **79**, 456 (1957).
136. Chamerda J. M., Chamberlin E. M., Tristram E. W., nat. CIIA 2833790 (1958).
137. Cason J., ed., Organic Syntheses, Vol. 37, Wiley, New York, 1957, p. 10.
138. Hauptschein M., Oesterling R. E., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2868 (1960).
139. Finger G. C., Starr L. D., Dickerson D. R., Gutowsky H. S., Hammer J., J. Org. Chem., **28**, 1666 (1963).
140. Tullick C. W., nat. CIIA 2884453 (1959).
141. Fried J. H., Miller W. T., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2078 (1959).
142. Starr L. D., Finger G. C., Chem. Ind. (London), **1962**, 1328.
143. Tullock C. W., Coffman D. D., J. Org. Chem., **25**, 2016 (1960).
144. Крам Д., Хэммонд Дж., Органическая химия изд. «Мир», М., 1964.
145. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R., Proc. Roy. Soc. (London), **A241**, 364 (1957).
146. Shashoua V. E., Sweeny W., Tietz R. F., J. Am. Chem. Soc., **82**, 866 (1960).
147. Friedman L., Schechter H., J. Org. Chem., **25**, 857 (1960).
148. Cava M. P., Little R. L., Napier D. R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2257 (1958).
149. Smiley R. A., Arnold C., J. Org. Chem., **25**, 257 (1960).
150. Copelin H. B., nat. CIIA 2715137 (1955).
151. Bacon R. G. R., Hill H. A. O., Proc. Chem. Soc., **1962**, 113.
152. Kornblum N., Larson H. O., Blackwood R. K., Mooberry D. P., Olveto E. P., Graham G. E., J. Am. Chem. Soc., **78**, 1497 (1956).
153. Kornblum N., Powers J. W., J. Org. Chem., **22**, 455 (1957).
154. Kornblum N., Blackwood R. K., Powers J. W., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2507 (1957).
155. Goutarel R., Cave A., Tan L., Le Boeuf M., Bull. Soc. Chim. France, **1962**, 646.
156. Reist E. J., Spencer R. R., Baker B. R., Goodman L., Chem. Ind. (London), **1962**, 1794.
157. Jones D. M., Chem. Ind. (London), **1962**, 179.
158. Henbest H. B., Jackson W. R., J. Chem. Soc., **1962**, 954.
159. Barton D. H. R., Morgan L. R., Proc. Chem. Soc., **1961**, 206.
160. Sheehan J. C., Bolhofer W. A., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2786 (1950).
161. Vassel B., nat. CIIA 2757198 (1956).
162. Johnston T. P., Holum L. B., Montgomery J. A., J. Am. Chem. Soc., **80**, 6265 (1958).
163. Rice H. L., Pettit G. R., J. Am. Chem. Soc., **76**, 302 (1954).

164. Schwarz J. C. P., Yule K. C., Proc. Chem. Soc., **1961**, 417.
165. Addley T. J., Owen L. N., Proc. Chem. Soc., **1961**, 418.
166. Grussner A., Jaeger E., Hellerbach J., Schneider V., Helv. Chim. Acta, **42**, 2431 (1959).
167. Jefferies P. R., Henrick C., Aust. J. Chem., **17**, 915 (1964).
168. Jefferies P. R., Henrick C., Chem. Ind. (London), **1963**, 1801.
169. Jefferies P. R., Rosich R. S., Parker A. J., неопубликованные данные.
170. Gillis B. T., Beck P. E., J. Org. Chem., **28**, 1388 (1963).
171. Baltazzi E., Davis E. A., Chem. Ind. (London), **1962**, 929.
172. Baltazzi E., Wysocki A. J., Chem. Ind. (London), **1963**, 1080.
173. Traynelis V. J., Hergenrother W. L., Livingston J. R., Valicenti J. A., J. Org. Chem., **27**, 2377 (1962).
174. Russell J. H., Schindler O., Reichstein T., Helv. Chim. Acta, **43**, 167 (1960).
175. Searles S., Hayes H. R., J. Org. Chem., **23**, 2028 (1958).
176. Kornblum N., Jones W. J., Anderson G. J., Powers J. W., Larson H. O., Levand O., Weaver W. M., J. Am. Chem. Soc., **79**, 6562 (1957).
177. Major R. T., Hess H. J., J. Org. Chem., **23**, 1563 (1958).
178. Kornblum N., Jones W. J., Anderson G. J., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4113 (1959).
179. Hunsberger I. M., Tien J. M., Chem. Ind. (London), **1959**, 88.
180. Fletcher T. L., Namkung M. J., Hsi-Lung Pan, Chem. Ind. (London), **1957**, 660.
181. Wallace T. J., Schriesheim A., Bartok W., J. Org. Chem., **28**, 1311 (1963).
182. Hall H. K., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2717 (1956).
183. Bosshard H. H., Zollinger H., Angew. Chem., **71**, 375 (1959).
184. Bosshard H. H., Zollinger H., Helv. Chim. Acta, **42**, 1653 (1959).
185. Campaigne E., Archer W. L., J. Am. Chem. Soc., **75**, 989 (1953).
186. Ziegenbein W., Lang W., Chem. Ber., **93**, 2743 (1960).
187. Kagal S. A., Madhavan Nair P., Venkataraman K., Tetrahedron Letters, **1962**, 593.
188. Marvel C. S., Martin M. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 6600 (1958).
189. Campbell T. W., J. Polymer Sci., **28**, 87 (1958).
190. Wolf from M. L., Shenhan T. M., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1764 (1959).
191. Christensen N. H., Acta Chem. Scand., **15**, 1507 (1961).
192. Lawton E. A., McRichtie D. D., J. Org. Chem., **24**, 26 (1959).
193. Billman J., Cash R. V., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1944 (1954).
194. Kuehne M. E., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1492 (1961).
195. Schudy D. P., Collins A., J. Org. Chem., **24**, 556 (1959).
196. Dannley R. L., Sukin M., J. Org. Chem., **22**, 268 (1957).
197. Devereux M. A., Donahoe H. B., J. Org. Chem., **25**, 457 (1960).
198. Zaugg H. E., Swett L., Stone G. R., J. Org. Chem., **23**, 1389 (1958).
199. Himel C. M., Richards L. M., nat. CIIA 2866801 (1958).
200. Ferris A. K., McLean K. W., Marks I. G., Emmons W. D., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4078 (1953).
201. Smolinsky G., J. Org. Chem., **27**, 3557 (1962).

202. Tullock C. W., Fawcett F. S., Smith R. D., Cofman D. D., J. Am. Chem. Soc., 82, 539 (1960).
203. Sheppard W. A., Harris J. F., J. Am. Chem. Soc., 82, 5106 (1960).
204. Blumenthal J. H., пат. США, 3028423 (1962).
205. Bloomfield J. J., J. Org. Chem., 27, 2742 (1962).
206. Cram D. J., Rickborn B., Knox G. R., J. Am. Chem. Soc., 82, 6412 (1960).
207. Stacy G. W., Cleary J. W., Cortatouski M., J. Org. Chem., 22, 765 (1957).
208. Barth F. W., Timell T. E., J. Am. Chem. Soc., 80, 6320 (1958).
209. Huber W. F., Tucker N. B., пат. США 2812324 (1957).
210. Bricknell K., Newman E. C., англ. пат. 859305 (1961).
211. Feekte F., пат. США 2830078 (1958).
212. Reist E. J., Goodman L., Baker B. R., J. Am. Chem. Soc., 80, 5775 (1958).
213. Wolfrom M. L., Juliano B. O., Toy M. S., Chaney A., J. Am. Chem. Soc., 81, 1446 (1959).
214. Profft E., Rolle W., J. Prakt. Chem., 11, 22 (1960).
215. Oesterling R. E., пат. США, 3006964 (1961).
216. Speziale A. J., Hamm P. C., J. Am. Chem. Soc., 78, 5580 (1956).
217. Speziale A. J., J. Org. Chem., 23, 1231 (1958).
218. Piki J., пат. США, 2668168 (1954).
219. Finnegan W. G., Henry R. A., Lofquist R., J. Am. Chem. Soc., 80, 3908 (1958).
220. Truce W. E., Heine R. F., J. Am. Chem. Soc., 81, 592 (1959).
221. Balsiger R. W., Fikes A. L., Johnston T. P., Montgomery J. A., J. Org. Chem., 26, 3386 (1961).
222. Smith W. T., Wen-Yean Chen, J. Org. Chem., 27, 676 (1962).
223. Krespan C. G., J. Org. Chem., 27, 1813 (1962).
224. Corey E. J., Chayowski M., J. Am. Chem. Soc., 84, 3782 (1962).
225. Blumenthal J. H., пат. США, 2996552 (1961).
226. Bahr G., Schleitzer G., Chem. Ber., 88, 1771 (1955).
227. Bloomfield J. J., J. Org. Chem., 26, 4112 (1961).
228. Wilt J. W., Schneider C. A., Chem. Ind. (London), 1963, 685.
229. Hoffmann J. E., Wallace T. J., Argabright P. A., Schriesheim A., Chem. Ind. (London), 1963, 1243.
230. Cram D. J., Chem. Eng. News, 41, 92 (1963).
231. Riddick J. A., Toops E. E., Jr., Organic Solvents (Technique or Organic Chemistry, Vol. 7, 2nd ed.) Interscience, New York, 1955.
232. Kosower E., J. Am. Chem. Soc., 80, 3253 (1958).

ХИМИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИТЕРПЕНОИДОВ

Р. МАК-КРИНДЛ, К. ОВЕРТОН

ВВЕДЕНИЕ

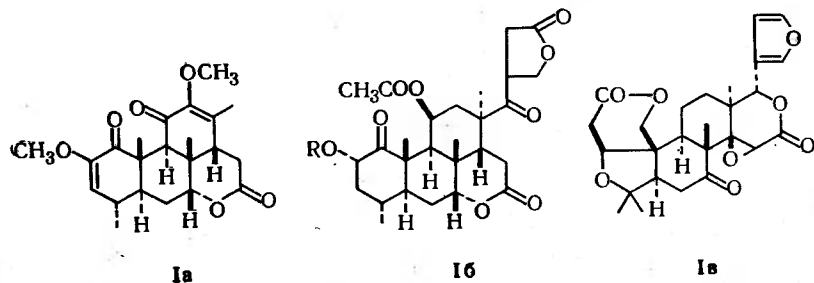
Этот обзор посвящен химии дитерпеноидов. Прежде всего в этой области химии следует отметить поразительное возрождение биогенетического изопренового правила Ружички, последовавшее в результате многих разнообразных проверок [101, 191, 191a], и существенное расширение этого правила Уенкертом [230]. Многие обстоятельства придали этой проблеме особое значение. Крупную роль сыграли биосинтетические исследования Берча [26, 28], Аригони [4, 5, 49, 191a] и их сотрудников. Эти работы, хотя и проводились в ограниченном масштабе (указанные авторы изучали метаболиты плесени розенонолактон (CXIII) [125], гибберелиновую кислоту (CLXIX) [159, 217] и плевромутилин (LXXII) [5]), оказались тем не менее решающими. Эти работы (более подробно они обсуждаются ниже) подтвердили во всех подробностях постулированный биогенез скелета лабдана, его дальнейшие превращения и последующие перегруппировки. Строение ряда других дитерпеноидных производных (розенонолактона, гиббереллиновой кислоты и плевромутилина), образующихся в результате вторичных перегруппировок, также согласуется с биогенетическим изопреновым правилом. В качестве примеров дитерпеноидов можно привести клеодин (XLIV) [19, 179], каскариллин (LV) [29, 203] и грейанотоксины (CLXXXVI) [141, 146]. Более того, в тех случаях, когда конфигурация установлена рентгеноструктурным анализом или химическими методами, результаты полностью совпадают с предсказанными. Следует, однако, подчеркнуть, что в этих случаях формальное совпадение с правилом в настоящее время не находит подтверждения в биохимических опытах.

С изопреновым правилом связана небольшая группа соединений с *транс* — *син*-конфигурацией, которые не образуются в результате циклизации, ведущей к первым двум кольцам, и поэтому отклоняются от биогенетического изопренового правила. К этой группе соединений относятся эпериуевая кислота (XXIV), римуен, розенонолактон (CXIII), гиббереллиновая кислота (CLXIX) и кафестол

(CLXIII). Скотт и сотр. [199] с помощью рентгеноструктурного анализа и изучения кругового дихроизма установили, что предполагавшаяся ранее конфигурация у С-9 в кафестоле неверна и что розенонолактон и гиббериллиновая кислота по структуре отвечают биогенетическому изопреновому правилу. В настоящее время эпериновой кислоте приписывают нормальную *транс* — *анти*-конфигурацию основного скелета [113a], структура римуена (СХХII) была также недавно пересмотрена [74a], и в результате было устранено казавшееся несоответствие.

Следует также остановиться на успехах, достигнутых в химии дитерпеноидов после опубликования последних обзоров [17, 167, 223]. Пимаровая кислота (см. стр. 69) на протяжении десятилетий была объектом противоречивых исследований, в настоящее время она надежно изучена: установлено ее строение и детали конфигурации. Группа алкалоидов гарриа (ср. СХХХVII), а также атизин (СХХХVIII) и родственные соединения на основе опытных данных [175] отнесены к группе каурина, принадлежащей к числу тетрациклических дитерпеноидов, из которых они могут быть, вероятно, получены (см. стр. 82). Их абсолютная конфигурация была установлена на основании сопоставления атизина с подокарповой [3] и абиеиновой [12] кислотами. Рентгеноструктурное исследование [187] производных ликоктонина (СХХХIX) и аконитина (СХL) показало, что группа аконитовых алкалоидов C_{19} (биогенетически производных [75, 228] предшественников типа атизина) по конфигурации относится к ряду (—)-каурина (CLI).

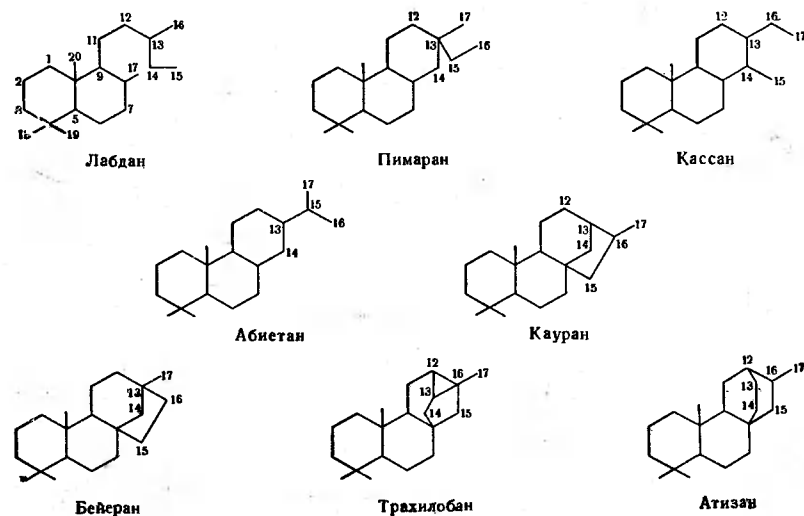
В самое последнее время было установлено, что структура группы соединений C_{20} , родственной квассину (Ia) и включающей неоквассин, чапарин [84, 108] и глаукарубин [184], следует рассматривать как дитерпеноидную, а не как деканортритерпеноидную [37a, 1a]. Особенно существенны результаты рентгеноструктурного анализа [184a] конфигурации C_{25} -соединения симаролида [16], до некоторой степени родственного лимонину (Iв) [6] и другим соединениям группы квассина; абсолютная конфигурация симаролида выводится из эуфола.



В дальнейшем дитерпеноиды классифицируются на основе их строения. В пределах каждой группы подробнее рассматриваются представители, заслуживающие особого интереса, а остальные дитерпеноиды приведены в конце обзора в табличной форме.

СТРУКТУРНОЕ РОДСТВО ДИТЕРПЕНОИДОВ

В этом обзоре рассматриваются только дитерпеноиды, углеродный скелет которых соответствует одному из восьми основных типов (а) — (з) (см. рис. 1) или может быть получен из них в результате вторичных перегруппировок в соответствии с биогенетическим изопреновым правилом. Поэтому вне рамок обзора остаются такие



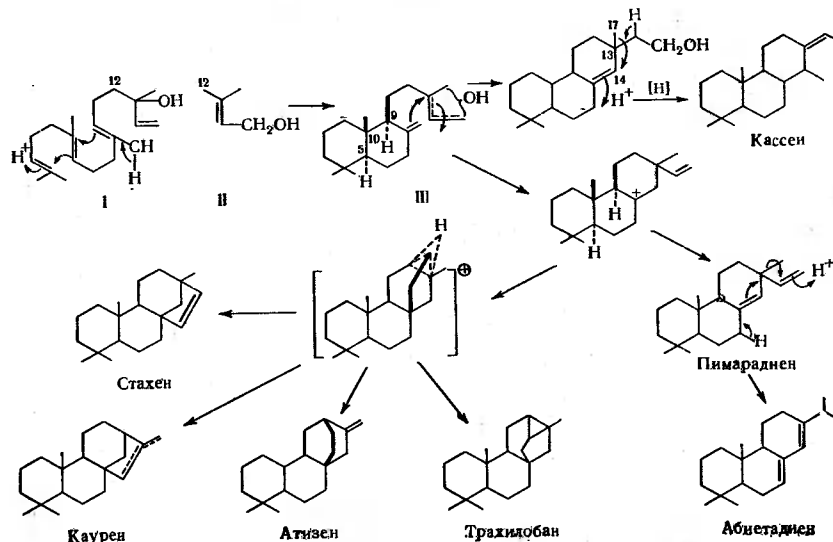
Р и с. 1. Основные типы скелетов дитерпеноидов.

вещества, как рианодол [14, 229], эремолактон [27], бифлорин [74], цембрен [83a] и родственные соединения, а также группа квассина.

Все ди-, три-, тетра- и пентакарбодиклические дитерпеноиды в принципе можно рассматривать как производные [191, 230] геранилгераниола (I) или гераниллиналиоола (II), образующиеся через промежуточный бициклический спирт III типа лабдана (рис. 2). Сразу же следует отметить, что во всех случаях относительная конфигурация у атомов углерода 5, 9 и 10, как показано на примере соединения III, согласуется с результатами совпадающего антипараллельного 1,2-присоединения. На рис. 2 показано, как получить основной углеродный скелет алкалоидов лабдана, пимарана, касса-

на, абьетана, каурана, бейерана, трахилобана и атизана (см. рис. 1). Гераниллиналоол встречается в природе [85], но пока в области дитерпенов нет подробных биохимических исследований, напоминающих изучение способов образования и циклизации сквалена [186].

Однако глубокая правильность постулированных представлений убедительно подтверждается результатами исследований методом

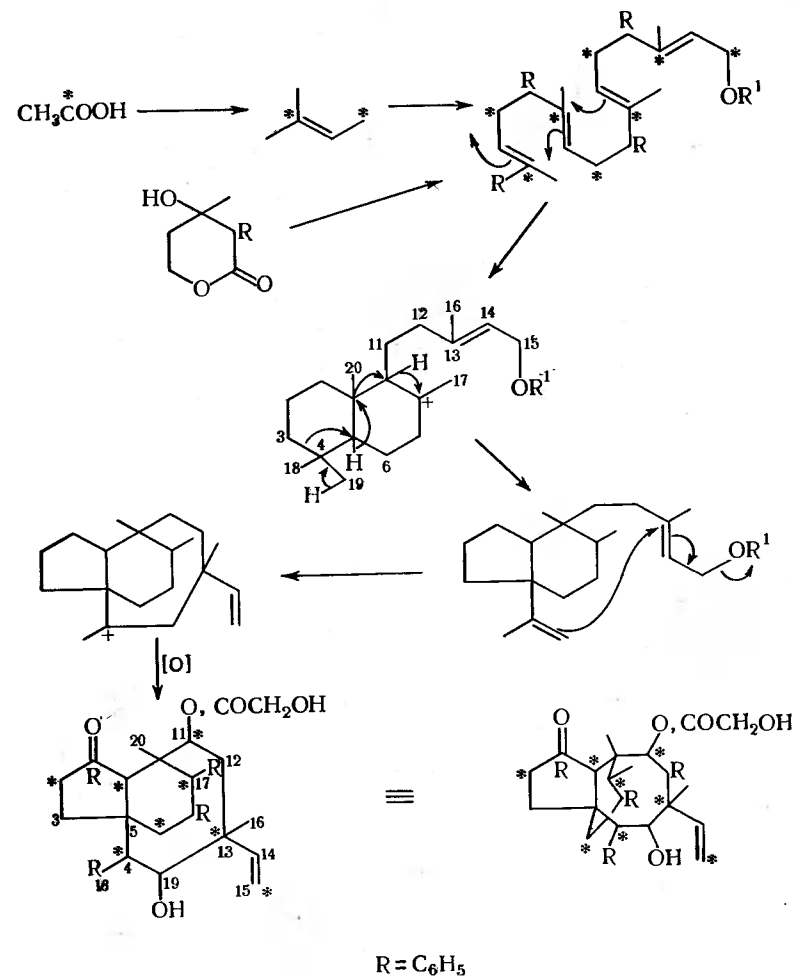


Р и с. 2. Биогенез дитерпеноидов.

меченых атомов трех метаболитов плесени: плевромутилина (LXXII) [26, 191a], розенонолактона (CXIII) [28, 49] и гибберелиновой кислоты (CLXIX) [28], все они относятся к дитерпеноидам с усложненным, перестроенным углеродным скелетом. Биогенез этих метаболитов плесени представлен на рис. 3, 4 и 5.

НУМЕРАЦИЯ

При изучении литературы была выявлена необходимость в единой образной системе нумерации дитерпеноидов. Недавно принятые системы (см., например, [43, 80, 116, 136]) характеризуются отказом от старой нумерации, основанной на исходном фенантрене, и принятием стероидных обозначений для колец А и В. В развитие этих принципов на рис. 1 приведена нумерация семи основных типов углеродных скелетов, установленная после консультации с рядом



Р и с. 3. Биогенез плевромутилина.

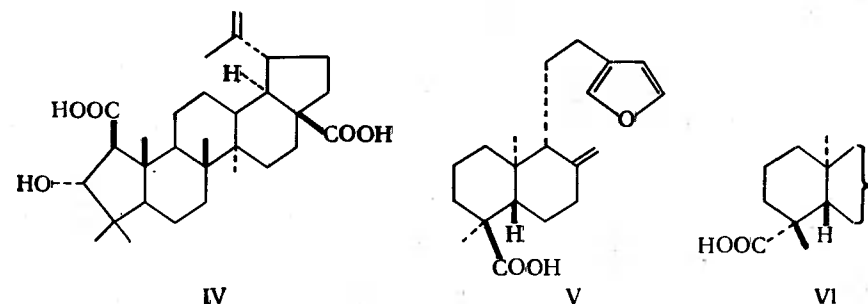
заинтересованных ученых. При этом имелись в виду следующие цели: удобство запоминания системы нумерации, легкий переход от одного углеродного скелета к другому, легкость приспособления нумерации к перестроенному углеродному скелету без дополнительных сложных правил. Насколько эти задачи успешно решаются, можно судить на примерах нумерации клеродина (XLIV), гиббереллиновой кислоты (CLXXXIX) и греанотоксина (CLXXVI).

БИЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИТЕРПЕНОИДЫ

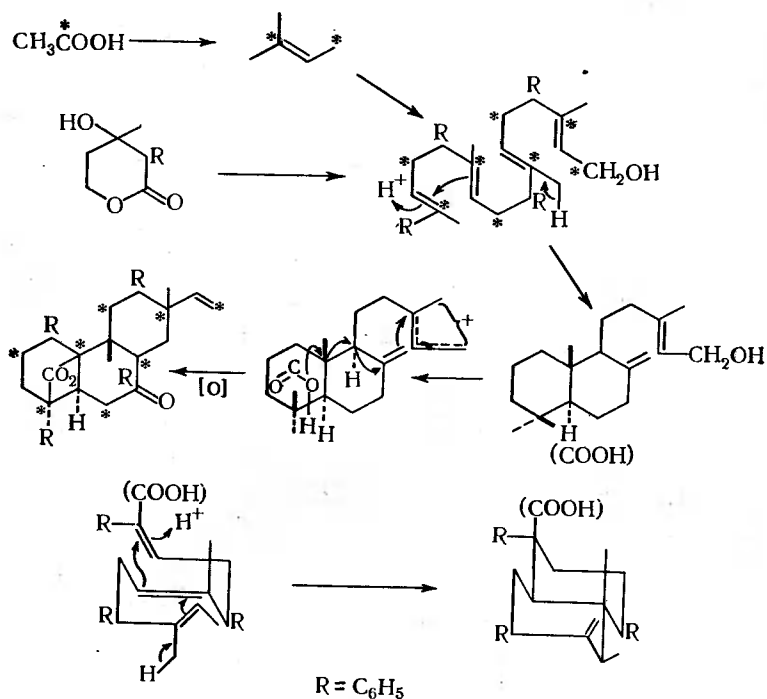
Группа лабдана

Интерес к основным соединениям группы лабдана — маноолу (X), склареолу (XI) и лабданоловой кислоте (XXI) — вызывает конфигурация у C-13. Коленсенон (XVIII), маноиловид с суженным кольцом А, в биогенетическом отношении родствен тритерпеноиду — цеанотовой кислоте (IV) [171].

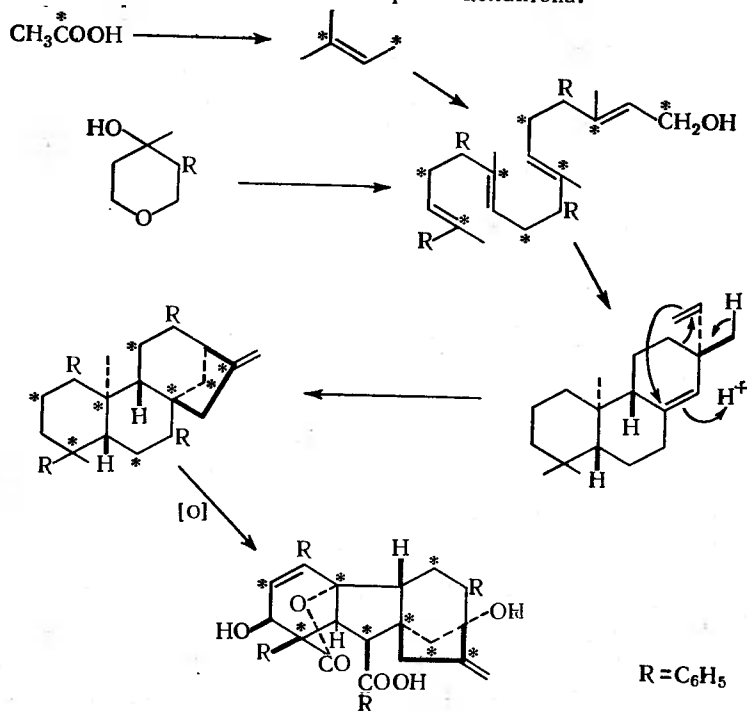
В полиальтовой (V) [113] и даниелловой (VI) [123] кислотах четыре концевых атома углерода боковой цепи образуют β-замещенное фурановое ядро. То же наблюдается в случае сциадина (XXX) и родственных ему соединений, маррубинина (XLIII), каскариллина (LV) и горького действующего начала корней коломбо (LX). К интересным вариантам близкого строения относятся дигидрофурановая система в клеродине (XLIV) и бутенолид в андрографолиде (XXV).



Некоторые представители этой группы характеризуются антиподной 10α-метильной конфигурацией, к ним относятся копаловая (VII) [176], полиальтовая (V), даниелловая (VI) кислоты и андрографолид (XXV). Введение кислорода у C-3 наблюдается сравнительно редко, например в случае андрографолида, каскариллина, 3-оксоманоилоксида (VIII) [157] и окисленных в положении 3 сандаракопимарадиена (IX) [157] и коленсенона (XVIII). Известны случаи введения кислорода во все положения, за исключением C-16.

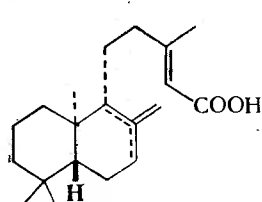


Р и с. 4. Биогенез розенолактона.

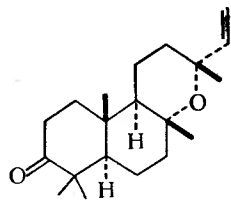


Р и с. 5. Биогенез гиббереллиновой кислоты.

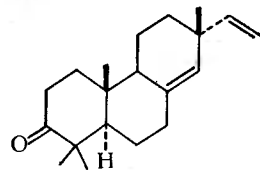
и С-17. К наиболее интересным представителям этой группы относятся соединения с перестроенным углеродным скелетом, например клеродин (XLIV), каскариллин (LV) и плевомутилиин (LXXII).



VII



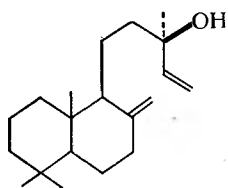
VIII



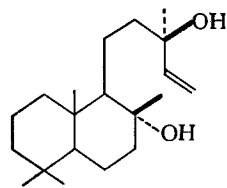
IX

Соединения с нормальным скелетом лабдана

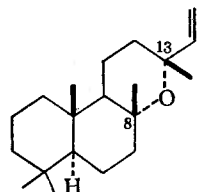
Манол, склареол и родственные им соединения. Строение манола (X), склареола (XI) и манойлоксида (XII) обсуждается в обзорных работах [168, 206, 212]. Абсолютная конфигурация манола и склареола у С-13, основанная на не прямых методах установления конфигуративных отношений, оставалась в достаточной мере неясной и многократно пересматривалась [24, 25, 53]. Однако удалось добиться прямой корреляции [216] превращением склареола в лактон γ -окси- γ -метилгексановой кислоты (XIII), полученный также из R(—)-линалоола (XIV), конфигурация которого недавно установлена [76]; эти данные подтверждают 13(R)-конфигурацию манола и склареола.



X

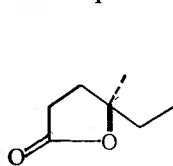


XI

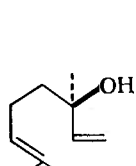


XII

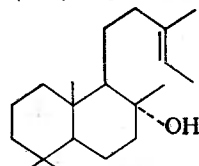
Конфигурация манойлоксида (XII) у С-8 установлена [131] на основании гидрогенолиза в 8 α -оксилабден-13 (XV) и у С-13 — в ре-



XIII



XIV

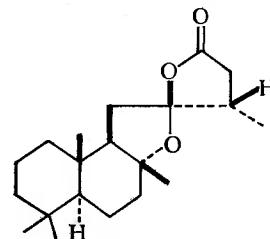


XV

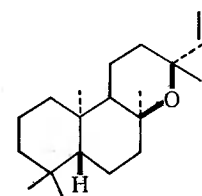
зультате изучения масс-спектров «обломков» молекулы XII и 13-эписоединения. Конфигурация у С-13, установленная менее надежно, поскольку было сделано допущение, что тетрагидропирановое ядро находится в конформации кресла, подтверждена результатами независимых исследований.

13-Эпиконфигурация наблюдается [111] также у природного 12 α -окси-13-эпиманойлоксида и родственного лактона (XVI) [112]; выделен и антипод (XVII) 13-эпиманойлоксида [80]. Необычное положение 2-кетогруппы в оксоманойлоксиде, впервые предложенное Грантом [115], подтверждено [98, 117, 130] с помощью ряда независимых методов. 3-Оксоманойлоксид встречается в природе [157].

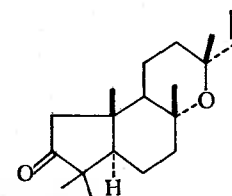
Коленсенон (XVIII), выделенный [116] из *Dacrydium colensoi*, представляет собой А-нордитерпеноидный кетон. Сужение кольца А, которое ведет к образованию тритерпеноидной β -оксикислоты, цеанотовой кислоты (IV) [171], в дальнейшем в результате промежуточных стадий окисления и декарбоксилирования завершается образованием циклопентанона.



XVI



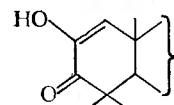
XVII



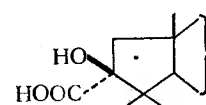
XVIII

Строение и конфигурация [116] коленсенона вытекают из частичного синтеза коленсанона из дигидро-2-оксоманойлоксида. Самоокисление коленсенона ведет к образованию оксофенола (XIX), который в результате бензильной перегруппировки превращается в оксикислоту с суженным циклом (XX). При расщеплении диола, полученного действием алюмогидрида лития, образуется коленсанон.

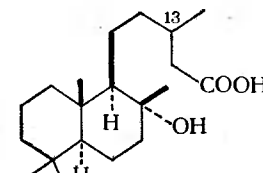
Лабданоловая кислота. Строение лабданоловой кислоты (XXI) [73] и конфигурация у всех центров, за исключением



XIX



XX



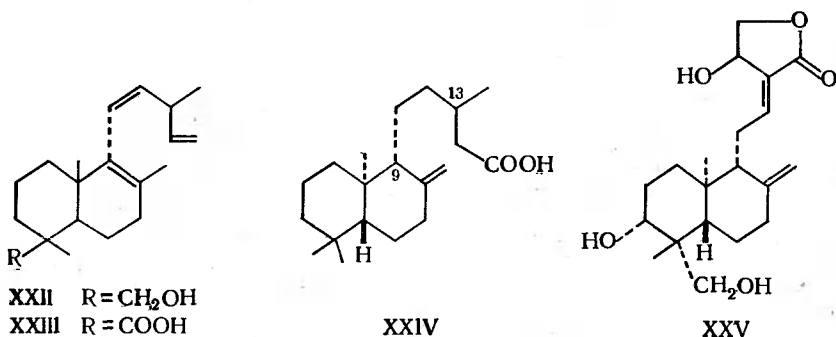
XXI

C-13, установлена надежно. (R)-Конфигурация у C-13 предложена Ледерером [30] и Барлтропом [24] и их сотрудниками на основании разности в молекулярном вращении; такие данные казались убедительными, так как в инфракрасном спектре и метилового эфира лабданоловой кислоты, и синтетического эфира 13-эпилабданоловой кислоты не было обнаружено полос поглощения, характерных для внутримолекулярной водородной связи. Однако недавно обнаруженная [15] внутримолекулярная водородная связь в метиловом эфире лабданоловой кислоты ставит под сомнение (R)-конфигурацию у C-13.

Эллиотинол. Согласно опубликованным данным, эллиотинол [190] и родственная природная эллиотиновая кислота [145] имеют соответственно строение XXII и XXIII. Но Лоуренс (R. V. Lawrence), выделивший эллиотиновую кислоту *Pinus elliotti*, основываясь на дополнительных данных Милтона Соффера (Milton Soffer), считает, что эллиотинол обладает скелетом лабдана.

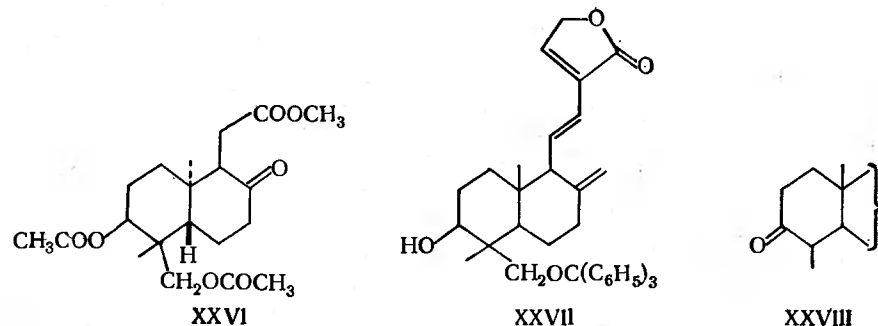
Эперуевая кислота (XXIV), для которой была предложена [89] конфигурация антипода лабден-8(20)-овой-15 кислоты у всех центров, за исключением C-9, на самом деле отличается конфигурацией у C-13 [113a].

Андрографолид. Ранние химические исследования, рассмотренные в обзоре [64], показали, что андрографолид содержит три оксигруппы, винилиденовую группу и α,β -ненасыщенный лактон. Образование 1,2,5,6-тетраметилнафталина при дегидрировании показывает, что андрографолид представляет собой бициклический дитерпеноид с оксигруппой у C-3. Строение XXV для андрографолида вытекает из следующих опытных данных.



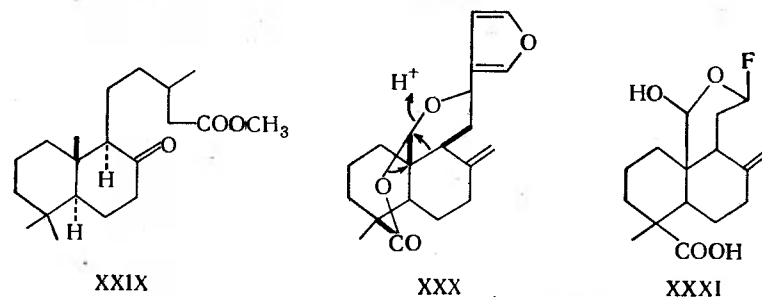
В результате окисления триацетиладрографолида озоном или перманганатом калия и последующего метилирования продукта окисления был получен диацетат кетозфира (XXVI). Восстановление боргидридом натрия полученной из него кислоты и дальнейшая

лактонизация ведут к γ -лактону. При тритилировании андрографолида в пиридине образуется ангидротритиловый эфир (XXVII), который после окисления трехокисью хрома в пиридине и кислотного гидролиза превращается в норкетон XXVIII с выделением формальдегида в результате ретроальдольного расщепления диольной



системы кольца А. Положение третьей гидроксильной группы и природа $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидной системы основаны [65] на спектрах ЯМР триацетилангидроандрографолида. В частности, спиновое расщепление показывает, что метиленовая группа, соседняя с изолированным винильным протоном, не связана с атомом углерода, соединенным с кислородом.

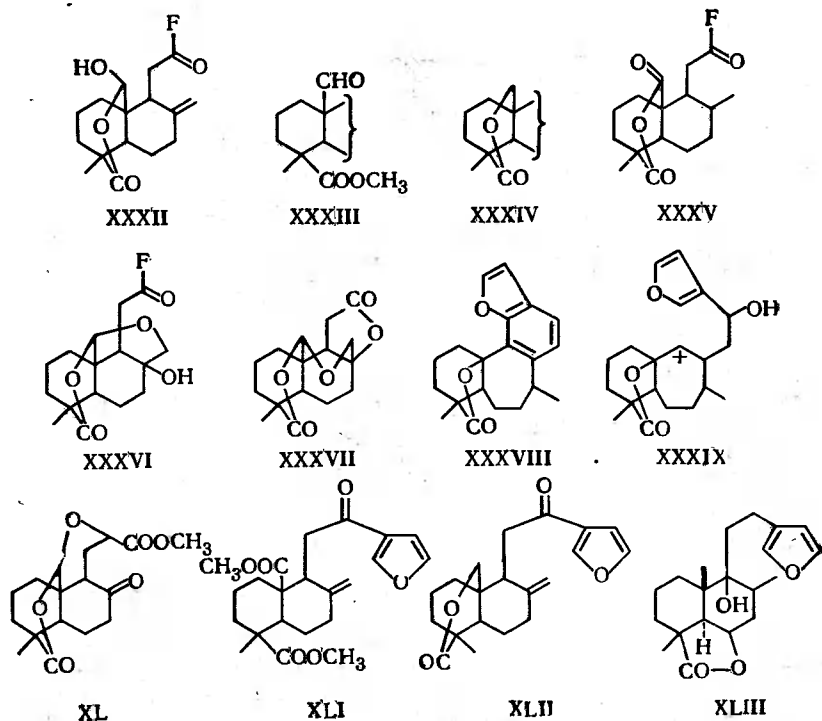
Дисперсия оптического вращения [64] кетозфира XXVI указывает на сильный положительный эффект Коттона, подобный наблюдаемому в случае 2-кето-5 α -стероидов, и на то, что кетозфир XXVI энантиомерен кетозфиру XXIX из лабданоловой кислоты. Эти данные указывают на антиподную конфигурацию [64, 66] андрографолида (XXV).



Сциадин и родственные соединения. Недавно описаны три интересных дитерпеноида (вероятно, антиподы), родственные полиальтовой (V) и даниелловой (VI) кислоте с окисленными атомами C-12 и C-18 (ср. каскариллин, стр. 65).

Сциадин (XXX) [218] содержит β -замещенное фурановое ядро, винилиденную группу, лактонную группировку и еще один атом кислорода в виде простой эфирной группы. Сциадиновая кислота (XXXI), полученная действием спиртового раствора едкого кали на сциадин, превращается при окислении в кетолактол (XXXII), β -фурилкетон. Под действием диазометана XXXII переходит в альдегидозфир (XXXIII) и восстанавливается боргидридом натрия в кетолактон (XXXIV). При окислении дигидросциадиновой кислоты образуется дополнительно кетоангидрид (XXXV), который, согласно его инфракрасному спектру, является как бы производным глутарового ангидрида. Окисление сциадиновой кислоты XXXI щелочным раствором перманганата приводит к эфиру оксилактона XXXVI, представляющему собой β -кетофуран, при озонлизе которого образуется диалактон (XXXVII), являющийся как δ -, так и γ -лактоном.

Эти данные проливают свет на строение полиальтовой и даниелловой кислот и позволяют приписать сциадину строение XXX. При действии сухого хлористого водорода на сциадин образуется инте-



ресный продукт превращения — ангидросциадин (XXXVIII) бензофурановой структуры (подтверждено ультрафиолетовым спектром и превращением в производное салицилового альдегида); ангидросциадин образуется в результате превращений: XXX $\rightarrow$ XXXIX $\rightarrow$ XXXVIII.

Тетраноркетозфир XL, полученный озонлизом сциадина, подобно соответствующему соединению из мангола, имеет отрицательную кривую Коттона, что указывает на β -метильную конфигурацию у C-10 в сциадине.

Строение встречающихся в природе диметилового эфира сциадиновой кислоты (XLI) [149] и сциадинона (XLII) [149] подтверждается их родством со сциадином.

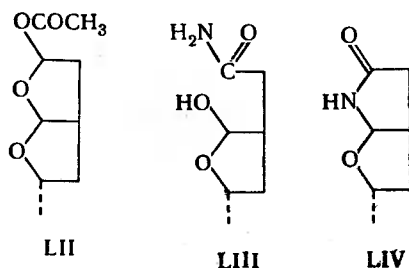
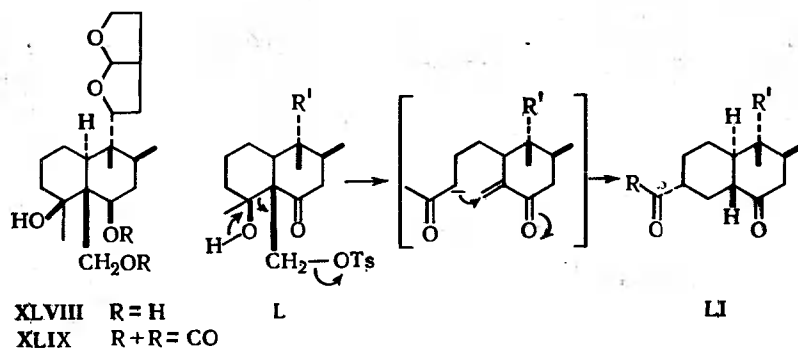
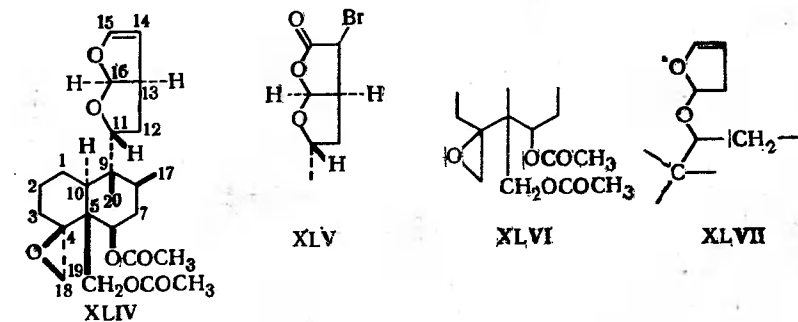
Строение маррубина (XLIII) служило предметом длительных исследований [169, 210, 215]. Его конфигурация (см. XLIII) во многом остается неясной [62, 63].

Соединения с перестроенным скелетом лабдана

Клеродин (XLIV) выделен из *Clerodendron infortunatum*. Строение и конфигурация клеродина установлены на основании рентгеноструктурного анализа производного клеродина бромлактона (XLV); еще до получения этих результатов частичная структура XLVI и XLVII была установлена с помощью данных химического анализа и спектров ЯМР [19].

Дигидрофурановая система может быть каталитически восстановлена, эпоксидная группа расщепляется алюмогидридом лития с одновременным удалением обоих ацетатных остатков. Полученный дезацетилтетрагидроклеродин (XLVIII) реагирует с этиловым эфиром хлормуравьиной кислоты в пиридине с образованием циклического карбоната XLIX, что указывает на *цис*-положение двух гидроксильных групп, ацетилированных в клеродине. Относительное расположение 1,3-гликольной системы и эпоксидной группы вытекает из приведенной ниже интересной последовательности реакций. Дезацетилтетрагидроклеродин (XLVIII) легко переводится в первичный *n*-толуолсульфонат, при окислении которого образуется ожидаемый кетон (I), тотчас же превращающийся в дикетон (LI, R = CH₃) даже при хроматографировании на окиси алюминия. Отсюда следует частичная структура XLVI, вероятно включенная в два шестичленных кольца.

Частичная структура XLVII может быть выведена следующим образом. Клеродин растворяется в уксусной кислоте при комнатной температуре с образованием гемацетального сложного эфира LII. Свободный гемацеталь был окислен хромовой кислотой в γ -лактон ($\lambda_{\text{макс}}$ 1795 см⁻¹), цикл раскрывался действием аммиака с образованием амида (LIII). Однако в уксусной кислоте вместо



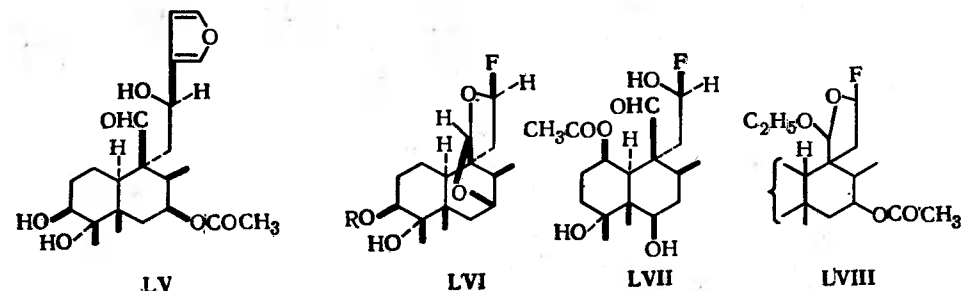
γ -лактона образуется лактам (LIV), следовательно, атом углерода, несущий лактонный алкильный атом кислорода, связан с другим атомом кислорода. Частичная структура XLVII полностью подтверждена спектрами ЯМР производных клеродина, содержащих дигидрофурановое ядро.

Абсолютная конфигурация клеродина, изображенная в виде XLIV, установлена с помощью кривой дисперсии оптического вращения кетокислоты (LI, R = OH), которая энантиомерна по отношению к 6-кето-*транс*-А/В стероидам, и подтверждена рентгено-

структурным анализом кристаллов [179]. Образование углеродного скелета клеродина из предшественника лабдана с нормальной 10 β -метильной конфигурацией теоретически возможно.

Каскариллин. Строение и конфигурация каскариллина в виде LV или в энантиомерной форме установлены рентгеноструктурным анализом [203] иодацетата (LVI, R = COCH₂I) соответствующего ацетала. Ранее на основании результатов исчерпывающего распада и спектроскопических данных, подкрепленных биогенетическими соображениями, отдавали предпочтение [29] формуле LVII.

Наиболее важные выводы в химии каскариллина основаны на его легком превращении в устойчивый ацеталь (LVI, R = H) последовательным действием слабых оснований и кислоты. С другой стороны, спиртовой раствор хлористого водорода переводит каскариллин в этилацеталь LVIII; при гидролизе и окислении этого ацетала образуется дикетон, не принадлежащий к числу α - или



β -дикетонов, способных к енолизации. Дальнейшее ограничение возможностей расположения кислородных функций в каскариллине связано с его восстановлением гидридами в пентаол, устойчивый к действию периодата натрия.

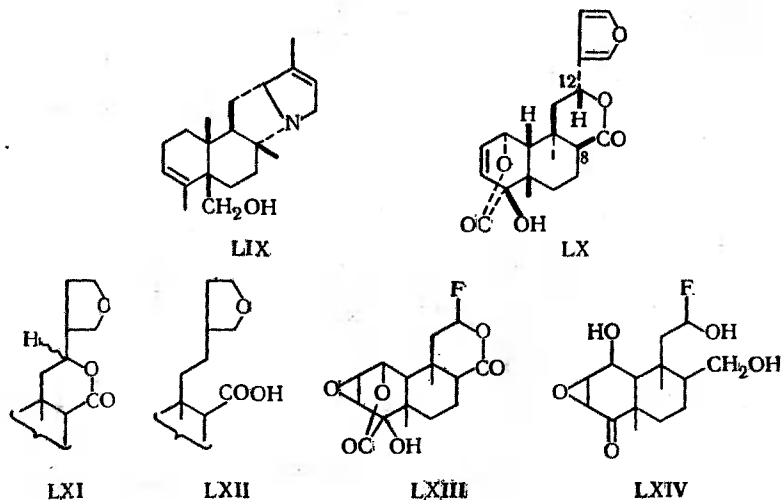
Телепогин. Строение и конфигурация телепогина (LIX), выделенного из травы *Thelepogon elegans*, было установлено [106] рентгеноструктурным анализом его иодметилата; телепогин обладает углеродным скелетом лабдана, в котором аксиальная метильная группа C-4 мигрирует к C-5. Это перемещение не связано, как в случае клеродина, с переходом гидрид-иона от C-5 к C-10.

Колумбин и родственные соединения. Корни коломбо содержат [21], помимо главного дитерпеноидного компонента колумбина¹ (LX) (или его энантиомера), четыре изомерных соединения, а именно хасмантин, пальмарин, ятеорин и изоятеорин, которые представляют собой эпоксиколумбины и различаются между собой конфигурацией у углеродных атомов 8 и 12.

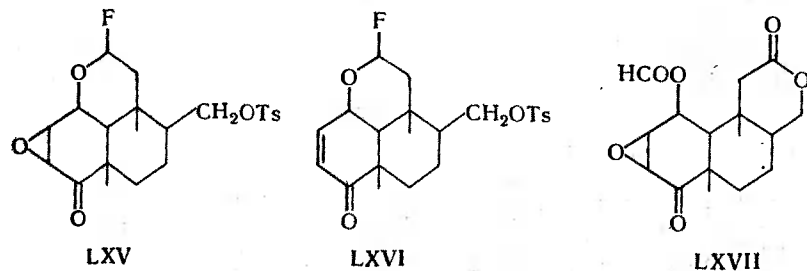
¹ Тиноспорин идентичен [67] колумбину.

Хасмантин и пальмарин, ятеорин и изоятеорин представляют собой пары эпимеров (по С-8). Пальмарин и изоятеорин эпимерны по С-12, так как при их гидрировании образуются различные тетрагидролактоны (LXI), но одна и та же гексагидрокислота (LXII).

Расположение эпоксигрупп и отношение изомерных эпокси-колумбинов к колумбину было установлено [16] превращением изоятеорина и изоколумбина (8-эпиколумбина) в обычное производное. Восстановление изоятеорина (LXIII) алюмогидридом лития с последующим расщеплением образовавшегося гемацетала

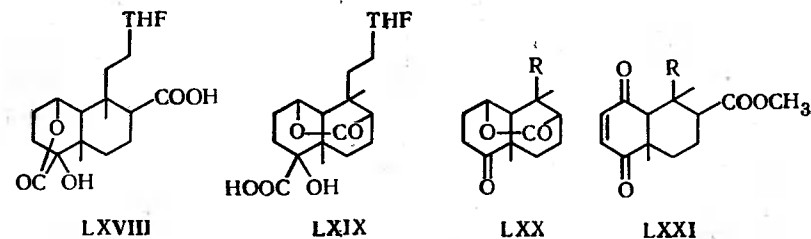


периодатом и гидролиз в мягких условиях приводит к получению триоксикетона (LXV). Ангидро-*n*-толуолсульфонат (LXVI), полученный действием *n*-толуолсульфохлорида в пиридине, был восстановлен дихлоридом хрома в α,β -ненасыщенный кетон (LXVII), который при гидрировании дает дигидропроизводное, полученное также из дигидроизоколумбина аналогичной последовательностью



ряда реакций; эти исследования явились завершающим этапом в установлении строения и конфигуративных отношений всех горьких действующих начал корней коломбо. Расположение эпоксидных групп в пальмарине было надежно установлено на основании тщательного анализа спектров ЯМР кетоформата (LXVII) с широким использованием спинного расщепления.

Конфигурация колумбина и родственных соединений неожиданно включает А/В *цис*-сочленение. При гидролизе октагидроизоколумбиновой кислоты (LXVIII) образуется изолактон (LXIX), окисление которого двуокисью свинца в уксусной кислоте приводит к норкетону (LXX). Оксикетоэфирное производное норкетона превращается при окислении хромовой кислотой и селенистым ангидридом (эпимер по С-10?) в смесь эфиров 1,4-ендиона (LXXI). Вывод о *цис*-сочленении колец А/В в колумбине, вытекающий из этих данных, выдвигает проблемы значительного биогенетического интереса.

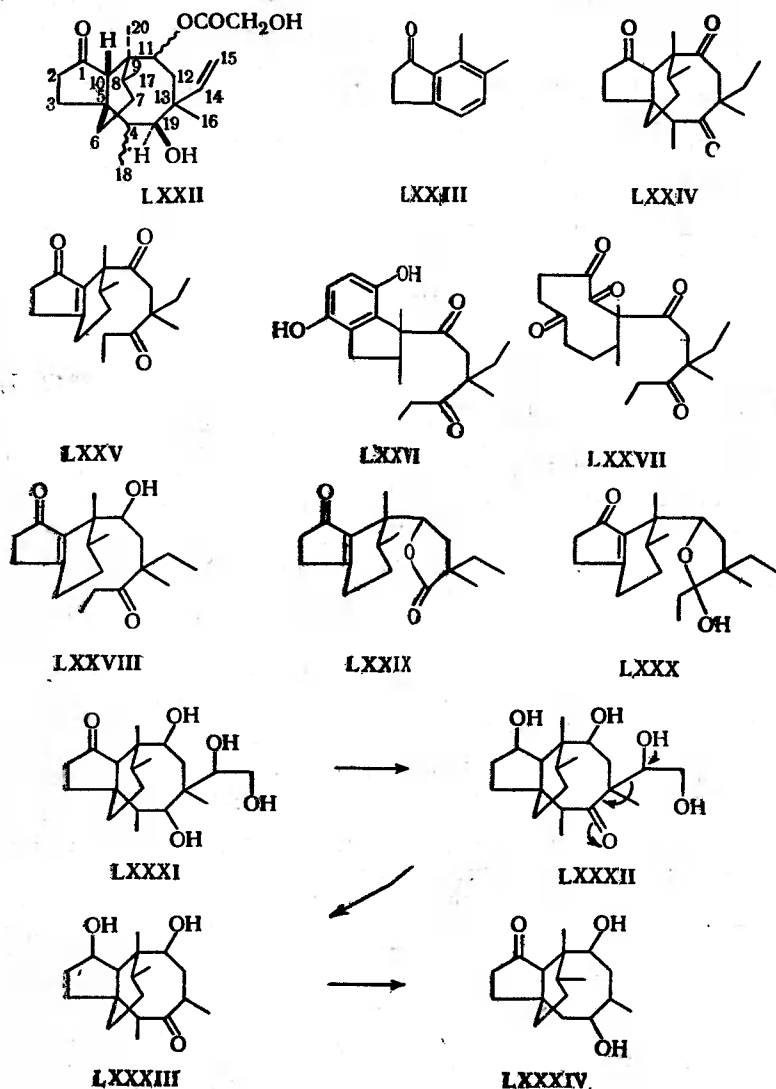


Плевромутилен. Опыты по расщеплению плевромутилена [5] позволили выяснить его строение. Эти исследования, относящиеся к наиболее изящным, выполненным в последние годы в области дитерпеноидов, вызывают особый интерес с биогенетической точки зрения, что, по-видимому, не было ясно в начальной стадии работы.

Плевромутилин LXXII представляет собой эфир гликолевой кислоты и содержит трициклический диол мутилин, в состав которого входят карбонильная и винилиденная группы. Дитерпеноидная природа плевромутилина вытекает из легкого включения уксусной и мевалоновой кислот в его молекулу.

Дегидрирование мутилина селеном приводит к диметилинданому (LXXIII), что позволяет выяснить наличие 1-инданоновой системы и расположение двух метильных групп в мутилине. Трикетон (LXXIV) легко претерпевает обратимое присоединение по Михаэлю с образованием циклопентенона (LXXV), дегидрирование которого ведет к исходному LXXIII. Поэтому можно сделать вывод, что третье карбонильное ядро расщепляется при образовании LXXV. Озонолиз циклопентенона (LXXV) ведет к гидрохиноновому производному (LXXVI) через промежуточный пента-

кетон (LXXVII). При окислении дикетоспирта (LXXVIII) вместо ожидаемого триона образуется γ -лактон (LXXIX), от которого отщепляются два атома углерода, вероятно, через промежуточный полукеталь (LXXX). В результате действия четырехокси осмия на мутилин и обработки продукта реакции LXXXI щелочью отщепляется гликолевый альдегид и образуется кетодиол (LXXXIV).

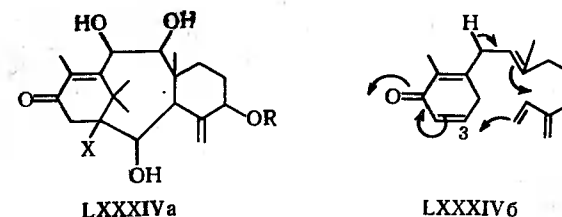


Такое направление, несомненно, объясняется промежуточной *транс*-аннулярной реакцией Канницаро с дальнейшими дезальдолизацией и реакцией, противоположной канницеризации, что иллюстрируется переходом LXXXI $\rightarrow$ XXXIV. Эти и другие *транс*-аннулярные реакции, наблюдаемые в химии плевомутилина, позволяют выяснить конфигурацию у атомов углерода в положениях 4, 5, 9 и 11, что в сочетании с другими полученными данными дает возможность предложить для плевомутилина формулу LXXII.

Выводы предварительных биогенетических исследований (26, 191a) плевомутилина совпадают с предполагаемым образованием его из предшественника лабдана, как это показано на рис. 3.

Таксидин-I и -II. Таксин, ядовитое действующее начало европейского обычного тисового дерева *Taxus baccata*, содержит эфиры моно- β -диметиламино- β -фенилпропионовой кислоты двух полиолов — таксидина-I (LXXXIVa, X = OH) и таксидина-II (LXXXIVa, X = H). Японские разновидности тисового дерева содержат триацетат таксидина-II, этерифицированного указанной аминокислотой.

Недавно выполненные исследования трех лабораторий [101a, 175b, 225a] привели к выводу, что строение обоих таксидинов соответствует LXXXIVa. Их можно формально получить путем расщепления связи C₉ — C₁₀ в лабдане и циклизации концевго атома углерода в боковой цепи с образованием связи с атомом углерода в кольце в положении 3, как это показано в формуле LXXXIVb.



ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИТЕРПЕНОИДЫ

Группа пимарана

Группа соединений пимарана включает смоляные кислоты — пимаровую (LXXXV), сандаракопимаровую (LXXXVI) и изопимаровую (XCI), — строение и конфигурация которых полностью установлены, главным образом благодаря блестящим дополняющим друг друга исследованиям Эдвардса и Айреланда и их сотрудников. Как было недавно показано, кислота Укита представляет

собой смесь сандаракопимаровой и изопимаровой кислот, поэтому после удаления криптопимаровой и изопимаровой кислот остаются только три идентифицированные пимаровые кислоты. Эпимер по С-13 в изопимаровой кислоте не встречается. Углеводород римуен, который до недавнего времени был объектом многих противоречивых исследований, как в настоящее время доказано [74a], имеет скелет 13-эпирозенонолактона.

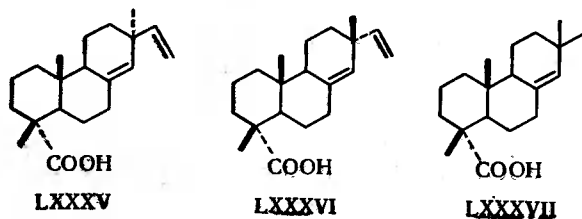
Кассаиновая кислота (С) из подгруппы вьюкапенной кислоты (CV) содержит несколько измененный скелет пимарана, в котором С-17 метильная группа мигрирует от С-13 к С-14 (см. рис. 1). Лактон пикросальвин с ароматическим кольцом С (СХII) является интересным представителем этой группы.

Более глубокие перегруппировки скелета наблюдаются в случае розенонолактона (СХIII) и родственных соединений. Их биосинтез (см. рис. 4), напоминающий вызываемое кислотами *in vitro* превращение дигидропимаровой кислоты в γ -лактоны (см. стр. 76), с одной стороны, результаты опытов с мечеными предшественниками и стереохимия перестроенного скелета, с другой стороны, находится в полном согласии со строением СХIII.

Соединения с нормальным скелетом пимарана

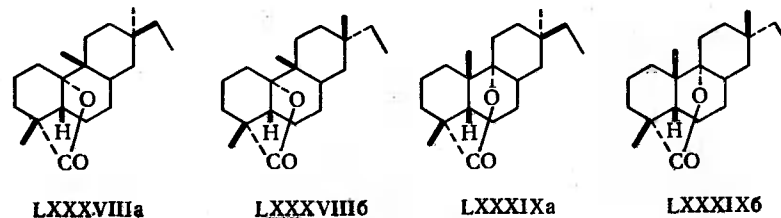
Пимаровая, сандаракопимаровая и изопимаровая кислоты. Строение и конфигурация пимаровой кислоты [208] (ранее декстропимаровой¹), сандаракопимаровой кислоты [96] и изопимаровой кислоты [209] (ранее изодекстропимаровой¹) надежно установлены.

Ранние исследования структуры пимаровой кислоты, рассмотренные в обзоре [208], привели к формуле LXXXV. Пимаровая и сандаракопимаровая (LXXXVI) кислоты отличаются [96] только по конфигурации у С-13. Такой вывод вытекает из результатов избирательного окисления винилиденной группы четырехокисью осмия, расщепления периодатом и восстановления альдегида по методу Кижнера — Вольфа: из пимаровой и сандаракопимаровой кислот образуется одна и та же норкислота (LXXXVII).



¹ Уейкерт [233] предложил опустить лишнюю смысла приставку декстро.

Поскольку при обработке пимаровой, и изопимаровой кислот концентрированной серной кислотой образуется абиетиновая кислота [233], конфигурация у атомов С-4, С-5 и С-10 в обеих кислотах должна быть одинаковой. Но в то же время дигидропимаровая и дигидроизопимаровая кислоты превращаются под действием серной кислоты в две различные пары γ - и δ -лактонов (LXXXVIII и LXXXIX). Так как из асимметричных атомов углерода только



атомы С-4 и С-13 остаются незатронутыми, пимаровая и изопимаровая кислоты должны быть эпимерны по С-13. Но различие заключается не только в этом, так как пимаровая и сандаракопимаровая кислоты эпимерны по С-13.

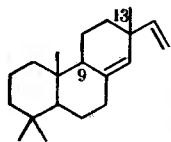
Различие состоит еще и в том [94], что пимаровая и изопимаровая кислоты эпимерны также по С-9. Такой вывод был сделан на основании того, что при действии четырехокиси осмия на пимаровую и изопимаровую кислоту, при их окислении периодатом и восстановлении образуются две различные норкислоты; это было подтверждено масс-спектрами [52] и инфракрасными спектрами [51].

То, что вывод оказался неверным и изопимаровая кислота не родственна ни одному из четырех возможных пимарадиенов (ХС), различающихся конфигурацией у С-9 и С-13, было показано [72, 139] независимыми синтезами¹ всех четырех рацемических соединений. Ни одно из этих соединений не идентично диену, полученному из изопимаровой кислоты.

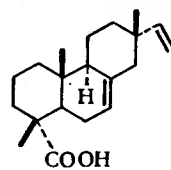
Было сделано предположение [138], что изопимаровая кислота представляет собой изомер сандаракопимаровой кислоты с перемещенной двойной связью (СХI), так как обе дигидрокислоты при обработке хлористым водородом в хлороформе [95] превращаются в один и тот же $\Delta^8(9)$ -изомер. Это предположение подтверждается спектром ЯМР изопимарадиена [72] и кетона (СХII), полученного [11] гидроборированием и окислением метилового эфира дигидроизопимаровой кислоты, содержащего три протона рядом с карбонильной группой. Вывод, что карбонильная группа в СХII находится у С-7, а не у С-11, основан на сравнении спек-

¹ Эти синтезы служат подтверждением стереохимии $9\alpha\text{H}$ [96] в пимаровой и сандаракопимаровых кислотах.

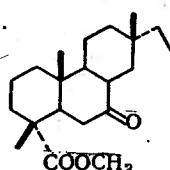
тров ЯМР лактамов (CXIII и CXIV), полученных фотолизом азидов дигидропимаровой и дигидроизопимаровой кислот.



XC

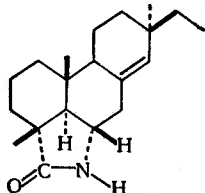


XCI

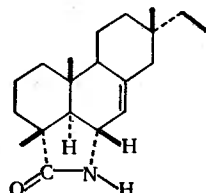


XCII

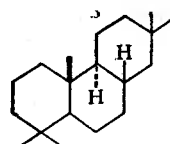
Расположение 9aH в изопимаровой кислоте подтверждено [138] превращением изопимаровой кислоты, а также смеси синтетических рацемических эпимерных по C-13 альдегидов [139], обладающих *транс* — *анти*-скелетом (и родственных сандаракопимарадиену и пимарадиену), в один и тот же углеводород C₁₈ (XCV) с применением реакций, которые не могут быть проведены по C-9.



XCIII



XCIV



XCV

Остается обсудить конфигурацию у C-13 в трех кислотах. Известно, что конфигурация одинакова в сандаракопимаровой и изопимаровой кислотах и эпимерна в пимаровой кислоте.

Уенкер [233] попытался установить различие между пимаровой и изопимаровой кислотами, исходя из остроумного предположения относительно их конформации. В случае дигидропимаровой и дигидроизопимаровой кислот наблюдается равновесие между кислотами и неодинаковыми относительными количествами δ-лактонов (LXXXIX). Поскольку переход от γ-лактона (LXXXVIII) к δ-лактону (LXXXIX) сопровождается конформационной инверсией у C-13 (а δ-лактон более устойчив), то, если объемистая этильная группа изменяет свое положение от аксиальной конфигурации в γ-лактоне, процентное содержание δ-лактона должно быть более высоким. Этот вывод, по-видимому, правильный, и изопимаровая кислота (которая дает более высокое процентное содержание δ-лактона) соответствует формуле XCI; однако приведенные значения (95 ± 0,6 и 96,4 ± 0,8%) не позволяют уловить различие в свойствах указанных кислот. Используя правило вращения Бозе —

Чаттерджи, Бозе [31] пришел к выводу, что пимаровая и сандаракопимаровая кислоты эпимерны по C-13 и что пимаровая кислота характеризуется 9aH и 13a метильной конфигурацией. Эти предположения были полностью подтверждены стереоспецифическими синтезами рацемических пимарадиена и сандаракопимарадиена [139]; и если принять также во внимание уже имеющиеся данные о строении изопимаровой кислоты, то строение и конфигурацию двух указанных родственных кислот можно считать установленными. Конфигурация у C-13 в пимаровой кислоте была подтверждена результатами независимых частичных синтезов из соответствующих стероидов [32, 103].

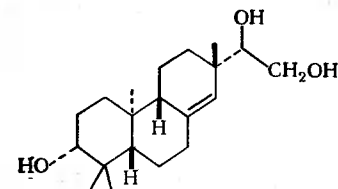
Криттиопимаровая кислота [10, 219] содержит преимущественно сандаракопимаровую кислоту, которая может быть загрязнена изопимаровой кислотой.

Миропиновая кислота идентична изопимаровой кислоте [50].

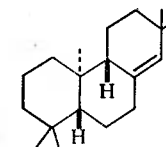
Кислота Укита (неоизопимаровая кислота), выделенная из ягод можжевельника, до недавнего времени рассматривалась как индивидуальная четвертая пимаровая кислота. Однако с помощью газо-жидкостной хроматографии метилового эфира этой кислоты [219] было показано, что на самом деле кислота Укита представляет собой смесь сандаракопимаровой и изопимаровой кислот (3:1).

Дарутигенол (XCVI), агликон дарутозида, горькое действующее начало *Siegesbeckia orientalis*, — единственный известный пимараноидный дитерпен с 10a метильной конфигурацией.

Дарутигенолу приписывается строение и конфигурация XCVI [86, 87], поскольку он превращается в норпимарен (XCVII), полученный также из пимаровой кислоты. Данные молекулярного вращения убедительно показывают, что дарутигенол энантиомерен с пимаровой кислотой по C-13. Конфигурация C-16 остается неустановленной.



XCVI



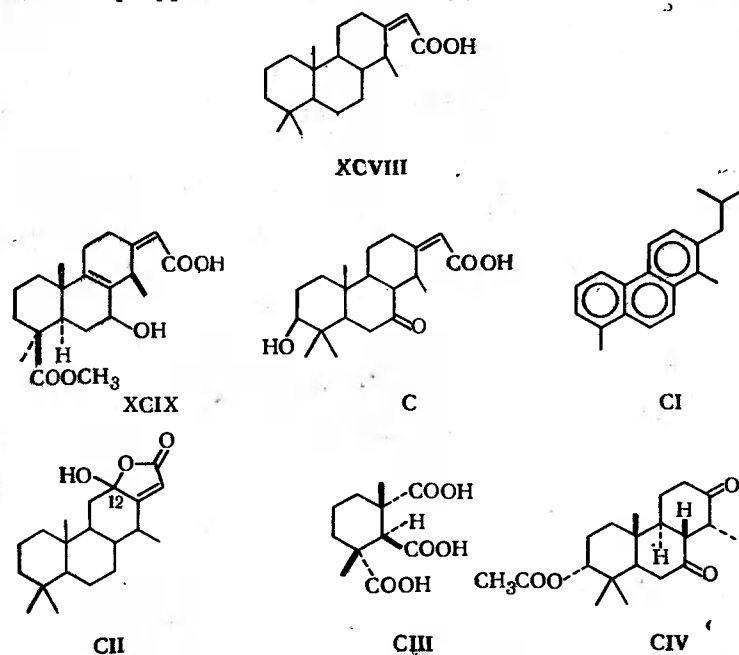
XCVII

Соединения с перестроенным скелетом пимарана

Группа кассана: кассавая кислота и родственные соединения. Из *Erithrophleum guineense* и *E. couminga* выделено семь алкалоидов [83]. Все они представляют собой эфиры β-моно- или ди-N-ме-

тилэтанолamina и ряда окисленных по С-20 α, β -ненасыщенных карбоновых кислот типа кассеновой кислоты (XCVIII). Кроме того, из *E. fordii* недавно выделена [8] свободная эритрофлеадиеноловая кислота (XCIX).

Наиболее изученный представитель этой группы — кассановая кислота, полученная кислотным гидролизом алкалоида кассаина. Хамбер и Тейлор [137] предложили для нее строение С, показав синтетическим путем, что углеводород $C_{20}H_{22}$, ранее полученный обработкой метилового эфира кассановой кислоты метилмагний-йодидом и последующими дегидратацией и дегидрированием, характеризуется строением CI. Этот вывод был подтвержден [153] частичным синтезом кассановой кислоты из метилового эфира вьюкапеновой кислоты (см. ниже). Окисление вьюкапенана надфталеовой кислотой, восстановление цинком в уксусной кислоте образовавшегося оксилактона (CII) и отщепление карбонильной группы от С-12 приводят к метилowому эфиру кассановой кислоты. Одновременно были установлены *транс*-сочленение колец А/В и абсолютная конфигурация соединений группы кассеовой кислоты



окислением метилового эфира тетрагидровинатикоевой кислоты, С-4-эпимера метилового эфира тетрагидровьюкапеновой кислоты, в трикарбоновую кислоту известной конфигурации (CIII).

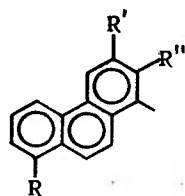
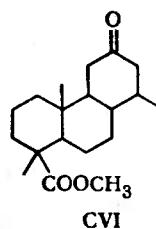
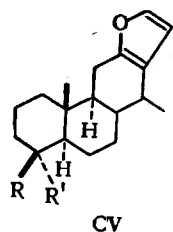
Положение кетогруппы в кассеовой кислоте относительно боковой цепи с вьюшенным расположением [225] установлено при проведении озонлиза ацетата метилового эфира в дикетон (CIV); дикетон эпитеризуется на окиси алюминия и может быть превращен в ендийон-1,4 ($\lambda_{\text{макс}}$ 267 мкм), от которого в свою очередь можно перейти к насыщенному диону восстановлением цинком. Строение неустойчивого насыщенного дикетона и ендийона-1,4 установлено полным синтезом их рацематов, причем путь синтеза подтверждает предполагаемую конфигурацию.

Положение кислородсодержащих функциональных групп установлено независимо [11, 109] введением меченой метильной группы и последующим дегидрированием.

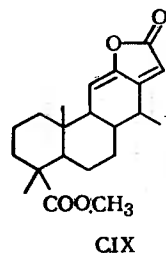
Родственные кассаидиновая, кассановая, эритрофламовая, куминговая, кумингидовая, эритрофлеевая и эритрофлеадиеноловая кислоты представлены в табл. 2 (см. стр. 99).

Винатикоевая и вьюкапеновая кислоты. Строение и конфигурация винатикоевой кислоты, выделенной из ядровой древесины *Plathymenia reticula* Berth. в виде метилового эфира [152, 153, 214], отвечает формуле CV ($R = CH_3$, $R' = COOH$). Наличие фуранового ядра, предполагаемое в соответствии с данными ультрафиолетового спектра и с инертным характером третьего атома кислорода, было подтверждено образованием аддукта с малеиновым ангидридом. Распад диноркетоевара (CVI) и дегидрирование привели к 1,8-диметилфенантрону (CVII). Если положение кетона мечено исходным метилмагнийгалогенидом, в результате дегидрирования образуется триметилфенантрон (CVIII). Введенная метильная группа указывает на связь фуранового атома кислорода с С-12 и, следовательно, на связь фуранового атома углерода с С-11 или С-13. После дегидрирования лактона (CIX) был получен триметилфенантрон (CX), что указывает на связь фуранового ядра с атомами С-12 и С-13. Для установления положения карбоксильной группы тоже был использован метод дегидрирования. После восстановления алюмогидридом лития в соответствующий спирт, дегидратации и перегруппировки под действием пятихлористого фосфора и последующего дегидрирования был получен этилметилфенантрон (XCI). Наконец, на основании скорости гидролиза и реакции с фенилмагниийодидом с образованием дифенилкарбинола в условиях, при которых метилowый эфир подокарповой кислоты с аксиальной карбоксильной группой не реагирует, установлено, что последняя в CV занимает экваториальное положение.

Вьюкапеновая кислота, выделенная в виде метилового эфира из ядровой древесины *Voicacaroa americana*, представляет собой С-4-эпимер винатикоевой кислоты (CV, $R' = COOH$, $R = CH_3$) [150], что подтверждается превращением обоих эфиров в одно и то же 4,4'-диметильное соединение (см. также [153]).

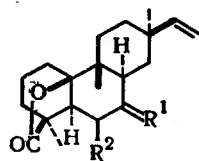
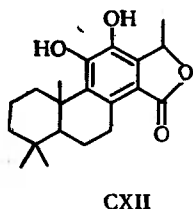


- CVII $R = CH_3; R' = R'' = H$
 CVIII $R = R' = CH_3; R'' = H$
 CX $R = R'' = CH_3; R' = H$
 CXI $R = CH_2CH_3; R' = R'' = H$

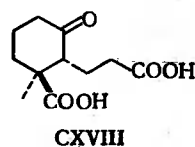
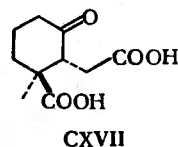
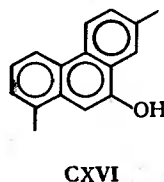


Пикроксалвин выделен из *Salvia officinalis*, это первый представитель дитерпеноидов группы кассана с ароматическим кольцом С, для него было предложено строение CXII [40].

Розенонолактон и родственные соединения. Розенонолактон (CXIII) [175] и родственные резололактон (CXIV) [126] и дезокси-розенонолактон (CXV) [236] являются метаболитами *Trichothecium roseum* Link.



- CXIII $R^1 = O; R^2 = H$
 CXIV $R^1 = H_2; R^2 = OH$
 CXV $R^1 = H_2; R^2 = H$



Для установления строения розенонолактона имеют значение следующие данные. Инфракрасный спектр розенонолактона говорит о наличии винильной группы, неконденсированного циклогексанона и γ -лактона. При дегидрировании селеном образуется 1,7-диметилфенантрол-9 (CXVI), откуда следует, что карбонильная группа находится у С-7 в пимарановом скелете [125]. Восстановление розенонолактона алюмогидридом лития [119] приводит к триолу, устойчивому к действию иодной кислоты и дающему диацетат. Эти данные в сочетании с обоснованным предположением о наличии перестроенного пимаранового скелета (ср. LXXXVIII) позволяют сделать вывод, что розенонолактон имеет строение CXIII. То обстоятельство, что дезокси-розенонолактон нельзя причислить к соединениям, родственным любому γ -лактону из пимаровой или изопимаровой кислот, показывает, что лактонная группировка и метильная группа у С-9 в розенонолактоне находятся в *цис*-положении. При действии щелочи розенонолактон изомеризуется по С-8 в изорозенонолактон. Карбонильная группа в этом изосоединении испытывает большие пространственные затруднения, что указывает [119] на *цис*-сочленение колец В и С.

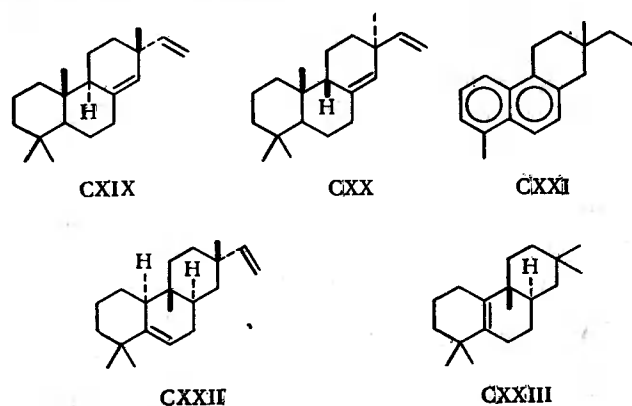
Абсолютная конфигурация розенонолактона и родственных соединений (CXIII — CXV) [236] установлена сопоставлением с *транс*-кислотой (CXVII), полученной после эпимеризации, образовавшейся вначале *цис*-кислоты, из кольца А розенонолактона и кислоты (CXVIII) с известной абсолютной конфигурацией, имеющих почти одинаковые кривые отрицательного эффекта Коттона. Этот вывод подтвержден восстановлением кислоты CXVII в дезоксидикислоту установленной конфигурации.

С биосинтетической точки зрения розенонолактон [28, 49] представляет собой дитерпеноид, в котором метильная группа мигрировала от С-10 к С-9; этот процесс может сопровождаться образованием кольца С и замыканием цикла в γ -лактоне, причем окисление происходит на неустановленной стадии (см. рис. 4, стр. 56). Включение [28, 49] $CH_3C^{14}OOH$ или 2- C^{14} -мевалового лактона в розенонолактон вполне согласуется с указанным предположением, что находит отражение в наблюдаемой конфигурации, если считать, что предшественник лабдана имеет «нормальную» конфигурацию.

При применении 2- C^{14} -мевалового лактона [28, 49] были получены интересные результаты: меченый атом остается в сохраняющейся метильной группе при С-4, лактонная карбонильная группа не затрагивается. Следовательно, два концевых атома углерода в ациклическом исходном соединении по своему поведению резко различаются, что сохраняется при образовании первых двух колец.

Результаты рентгеноструктурного анализа дибромрозололактона [200] подтвердили строение и конфигурацию XXIV, выявлен-

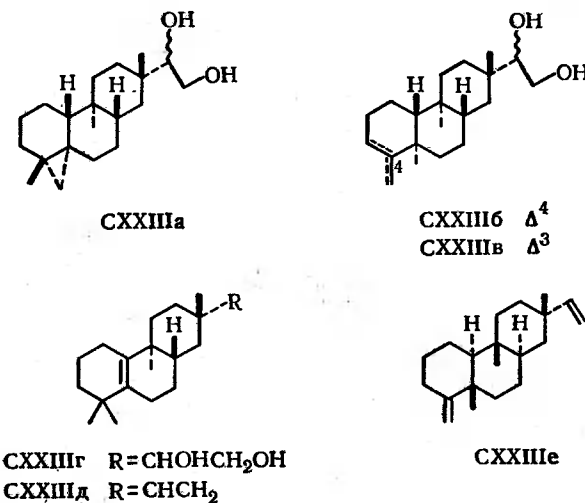
ные ранее на основании химических данных и, кроме того, показали пространственное расположение при С-13 (α -метильная группа)



Римуен. Строение римуена, выделенного из эфирного масла новозеландского дерева *Dacrydium cupressinum*, оставалось до последнего времени важной неразрешенной проблемой в химии дитерпенов. Вначале предполагалось [46, 232], что строение римуена соответствует CXIX или CXX, но это предположение оказалось ошибочным, так как ни один из четырех синтезированных Айрелендом и сотр. [72, 139] пимарадиенов подобного строения, стереоизомерных по С-9 и С-13, не идентичен римуену. Поэтому трудно объяснить описанное [46] превращение дигидроримуена в 1,2,8-триметилфенантрен последовательным эпексидированием, реакцией с метилмагнийгалогенидом и дегидрированием. Данные о превращении сандаракопимаровой кислоты в римуен [197] были в дальнейшем опровергнуты [72, 232].

Кроме того, следует принять во внимание следующие дополнительные соображения. Частичное дегидрирование дигидроримуена [46] приводит к тетрагидрофенантрено (CXXI), полученному также из пимаровых кислот. Продолжительная обработка кипящей муравьиной кислотой римуена, очищенного методом газо-жидкостной хроматографии, не дает изофиллокладен [74a], как было ранее описано [41].

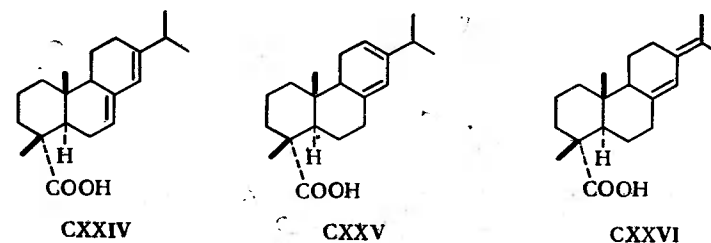
На основании всех имеющихся данных и соображений биогенетического характера для римуена можно предложить перестроенный пимарановый скелет (CXXII). Это предположение было подтверждено [74a] превращением римуена и эритроксидиола Y (CXXIIIб) в соответственно норууглеводород CXXIII и антипод. Положение двойной связи в цикле подтверждено масс-спектрометрическим анализом.



Эритроксидиола. Недавно из *Erythroxylon monogynum* были выделены два соединения с модифицированным скелетом розана. В результате изомеризации природных диолов X (CXXIIIa), Y (CXXIIIб) и Z (CXXIIIв) под действием кислот в качестве главного продукта реакции образуется диол (CXXIIIг). Этот диол и розенолактон были превращены соответственно в диен (CXXIIIд) и его антипод. Долабрадиен (CXXIIIе) из *Thujopsis dolabrata* имеет конфигурацию антипода диола Y (CXXIIIб) [за исключением (?) С-13] [153a].

Группа абиетана

Диеновые кислоты — абиетиновая (CXXIV), неоабиетиновая (CXXVI), левопимаровая (CXXV) и палюстровая (CXXVII) — составляют главную группу смоляных кислот (см. группу пимарана, стр. 69). Остальные соединения группы абиетана содержат фенольное ядро С, оксигруппа расположена у С-12. Эдвардс [2] высказал предположение, что введение кислорода к С-12 согласуется с образованием в этих соединениях кольца С из бициклического



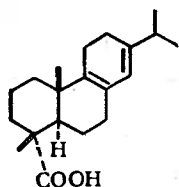
ского предшественника. Нимбиол (СХХХII) содержит на два атома углерода меньше, в подокарповой кислоте (СХХХIV) изопропильная группа полностью отсутствует.

Еще более интересна в структурном отношении группа соединений, родственных тотаролу (СХХХV), которая не подчиняется изопреновому правилу. Высказаны два предположения [144, 234] об образовании этих соединений из изопреноидного предшественника.

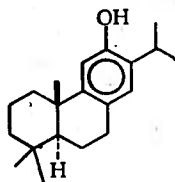
Соединения с нормальным абиетановым скелетом

Смоляные кислоты группы абиетана. Абиетиновая кислота (СХХХIV), от которой происходит название этой группы трициклических дитерпеноидов, была впервые выделена из *Pinus abies*. Но в действительности она представляет собой вторичную смоляную кислоту, образующуюся из природной левопимаровой кислоты (СХХХV) при нагревании или под действием кислот. Обе эти кислоты — главные составные части живицы, полученной из хвойных деревьев. Неоабиетиновая кислота (СХХХVI) — это природная смоляная кислота, ее можно также получить нагреванием абиетиновой кислоты.

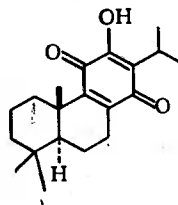
Химия этих кислот подробно рассматривается в монографиях, посвященных терпенам [207, 213]. Установлена абсолютная конфигурация всех трех кислот [197], которые по пространственному расположению при С-5 и С-10 родственны пимаровым кислотам; 9αН-конфигурация рассматривается в работах [54, 197]. Больше того, карбоксильная группа при С-4, как и в пимаровых кислотах, экваториальна (α). Недавно [197] к рассматриваемой группе причислена четвертая родственная смоляная кислота — палюстровая (СХХХVII), выделенная из *Pinus palustris*. Таким образом, все смоляные кислоты как абиетанового, так и пимаранового типа конфигуративно родственны между собой и возможно имеют общего предшественника.



СХХVII



СХХVIII



СХХIX

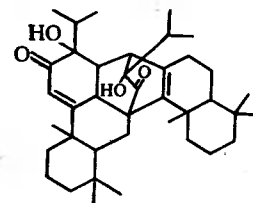
Ферругинол и родственные соединения. Представители группы абиетана не кислотного характера родственны ферругинолу

(СХХХVIII). Все они содержат фенольное ядро С с гидроксильной группой в положении 12; исключение составляет хинон роилеанон (СХХХIX) [93] и родственные ему соединения (см. табл. 2). Ферругинол [58], 6,7-дегидроферругинол [36] и 7-оксоферругинол (саджиол) [35] по конфигурации родственны абиетиновой кислоте так же, как и хинокол (3-оксоферругинол) [70] и хинокон (3-оксоферругинол).

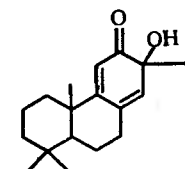
α-Дикетон ксантоперол (6,7-диоксоферругинол) характеризуется [37, 233] более прочным А/В *цис*-сочленением. А/В *транс*-соединение [37], получаемое из можжевельника в меньших количествах, было изомеризовано действием оснований в ксантоперол.

Мейтенон. Димер мейтенона (СХХХХ) [144] обладает многими интересными свойствами. Его биогенез, возможно, заключается в окислении ферругинола (СХХХVIII) в оксидиклогексадиенон (СХХХХI), который, подобно простым α-оксидиклогексадиенам, образующимся при окислении фенолов, может подвергаться димеризации в СХХХХ.

Наиболее интересная реакция мейтенона [144] состоит в его пиролизном распаде до 12-окситотарола (12-окси-СХХХХV), соответствующего дезизопротильного соединения и чистого пропилена.



СХХХХ



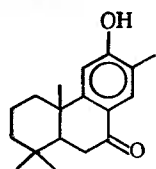
СХХХХI

Нимбиол и подокарповая кислота. Оба указанных фенольных соединения, строго говоря, не относятся к дитерпеноидным соединениям, так как не содержат требуемого числа атомов углерода. Тем не менее по своей структуре они несомненно родственны группе абиетана.

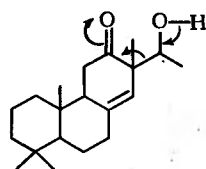
Нимбиол (СХХХХII), который встречается [201] в *Melia azadirachta* вместе с 7-оксоферругинолом, может образоваться [201, 235] в результате гидратации и. ретроальдолизации 12-оксопимарадиена (СХХХХIII) (см. направление стрелок).

Удаление изопропильной группы из скелета абиетана с образованием подокарповой кислоты (СХХХХIV) [58] труднее объяснить; однако до некоторой степени оно объясняется в работе [236]. Следует отметить, что подокарповая кислота по расположению

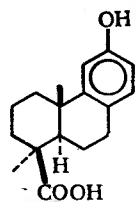
карбоксильной группы отличается от всех других смоляных кислот.



CXXXII



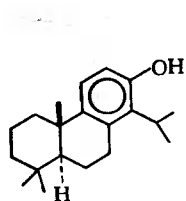
CXXXIII



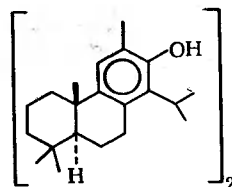
CXXXIV

Соединения с перестроенным скелетом абиетана

Тотарол и родственные соединения. Тотарол (CXXXV) и родственные соединения [71] не относятся к изопреноидам. Однако фенольная гидроксильная группа в них находится во всех случаях по соседству с замещаемой изопропильной группой (см. табл. 2). То обстоятельство, что тотаролон-3 и хинокцион (3-оксоферругинола) содержатся в *Tetraclinis articulata* [69] и что конфигурации [68] тотарола и абиетиновой кислоты близки, позволяет сделать вывод, что ферругинол может быть биогенетическим родоначальником тотарола [144, 234].



CXXXV



CXXXVI

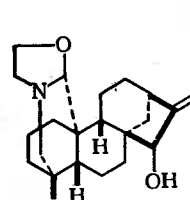
Димерный подототарин (CXXXVI) был выделен [57] из *Podocarpus totara* и получен синтетически [102] окислительной конденсацией тотарола.

ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИТЕРПЕНОИДЫ

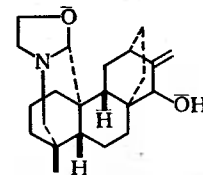
Тетрациклические дитерпеноиды представляют большой интерес по двум причинам. Во-первых, к ним относятся три класса дитерпеновых алкалоидов, представленных гарифолином (CXXXVII), атизином (CXXXVIII) и ликоктонином (CXXXIX). Химия этих соединений не будет подробно рассматриваться, так как она составляет большую область, которой посвящена прекрас-

ная обзорная работа [237]. Однако химия дитерпеноидов была бы неполна без рассмотрения этого типа соединений, так как углеродный скелет атизина и ликоктонина (соединений, которые могут служить убедительной иллюстрацией биогенетического изопренового правила) часто встречается среди природных соединений, лишенных азота.

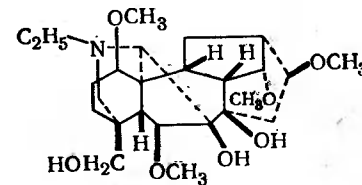
Во-вторых, уже ранее отмечалось образование соединений типа каурана (филлокладана), атизана, бейерана и трахилобана из общего бициклического предшественника (см. стр. 52). Полностью установленная конфигурация ликоктонина (CXXXIX) и аконитина (CXL) хорошо согласуется с их образованием [75, 228] из предшественника типа атизина (например, переходами



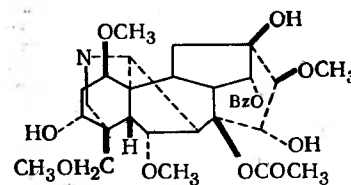
CXXXVII



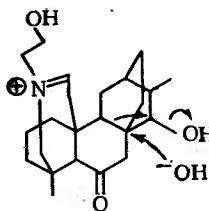
CXXXVIII



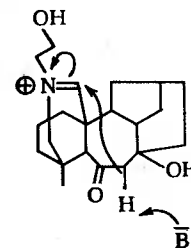
CXXXIX



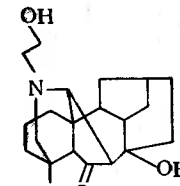
CXL



CXLI



CXLII



CXLIII

CXXXVIII → CXLI → CXLII → CXLIII → CXXXIX). (+)-Филлокладен (CXLIV), изофиллокладен (CXLV) и филлокладанол составляют отдельную небольшую группу. (—)-Каурен (CLI)

[(+)-каурен также встречается в природе] является родоначальником большой группы алкалоидов, включающей соединения с перестроенными скелетами стевiola (CLVIII), кафестола (CLXIII) и алкалоидов гарриа, а также с перестроенными скелетами алкалоидов гиббереллинов (CLXIX), грейанотоксинов (CLXXVI), енмеина (CXСIII) и ликоктонина (СХХХIX). Особый интерес вызывают модификации с окисленным кольцом В в гиббереллинах, енмеине и пергидроазуленовой системе грейанотоксинов.

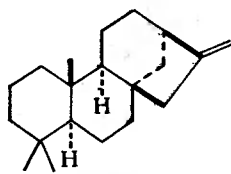
Группы бейерана (ср. СХСVIII) и трахилобана (ср. ССI) по своей конфигурации скорее родственны (—)-каурену, чем (+)-филлокладену, другими словами, они содержат 10 α -метильную группу.

Группа филлокладена — каурена

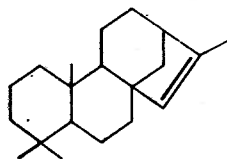
Соединения с нормальным углеродным скелетом каурана

Филлокладен. Тетрациклические углеводороды филлокладен (CXIV) и изофиллокладен (CXLV) выделены из многих эфирных масел. Источники этих соединений и их химия начального периода рассмотрены в монографиях по терпенам [205, 211]. Принятое в настоящее время строение филлокладена и изофиллокладена было предложено Брандтом [34] на основании следующих соображений.

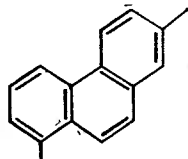
Филлокладен (CXIV) содержит дизамещенную двойную связь (озонлиз дает формальдегид и C₁₉-кетон), которая при действии кислот перемещается в тризамещенное положение с образованием изофиллокладена (CXLV). Дегидрирование филлокладена приводит к пимантрону (CXLVI) и ретену (CXLVII). При окислении изофиллокладена (CXLV) перманганатом образуется C₂₀-кетокислота с метильной группой, которую можно восстановить и дегидрировать в 1-метил-7-этилфенантрен (CXLVIII); после обработки метилового эфира указанной кислоты метилмагнийгалогенидом и дегидрирования образуется ретен (CXLVII).



CXIV



CXLV

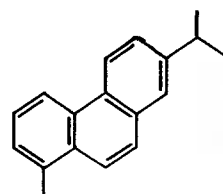


CXLVI

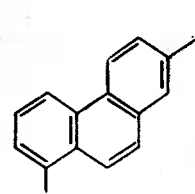
Строение филлокладена и изофиллокладена, предложенное Брандтом, было подтверждено [33] инфракрасными спектрами, указавшими на наличие в филлокладене винилиденовой группировки,

связанной с пятичленным кольцом с одной соседней метиленовой группой, и на наличие одной гемеиальной диметильной группы и одной метильной группы, расположенной между двумя шестичленными кольцами. В изофиллокладене были обнаружены тризамещенная двойная связь и одна дополнительная метилвинильная группировка.

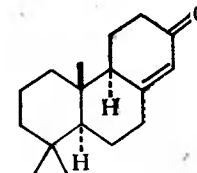
Конфигурация филлокладена (CXIV) была предложена [43, 45] на основании представлений Уенкерта [230] о биогенезе тетрациклических дитерпеноидов. А/В *транс*-сочленение и такая же, как в абиетиновой кислоте, абсолютная конфигурация при углеродных атомах 5 и 10 вытекают из превращения [118] изофиллокладена в подокарпен-8(14)-он-13 (CXLIX), являющийся производным манoola, и из описанного превращения [41] римуена (см. стр. 78) в изофиллокладен и абиетадиен-8(14),12. Применение правила октанта к наблюдаемой кривой Коттона в случае кетозфира (CL) позволяет [105] полностью установить конфигурацию CXIV, удовлетворяющую также требованию А/В *транс*-сочленения. Эти выводы были в дальнейшем подтверждены полным синтезом [224] (±)-филлокладена.



CXLVII



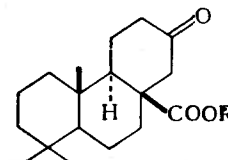
CXLVIII



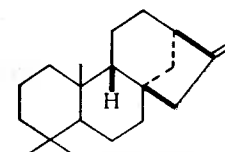
CXLIX

Каурен. (—)-Каурен (CLI), лежащий в основе большинства выделенных до сих пор тетрациклических дитерпеноидов, был впервые получен [132, 133] из масла, содержащегося в листе новозеландской сосны *Agathis australis*. (+)-Каурен содержится [48] в *Podocarpus ferrugineus*.

Каурен обладает свойствами [44] стереоизомера филлокладена. Так, при дегидрировании каурена образуются пимантрен и ретен



CL

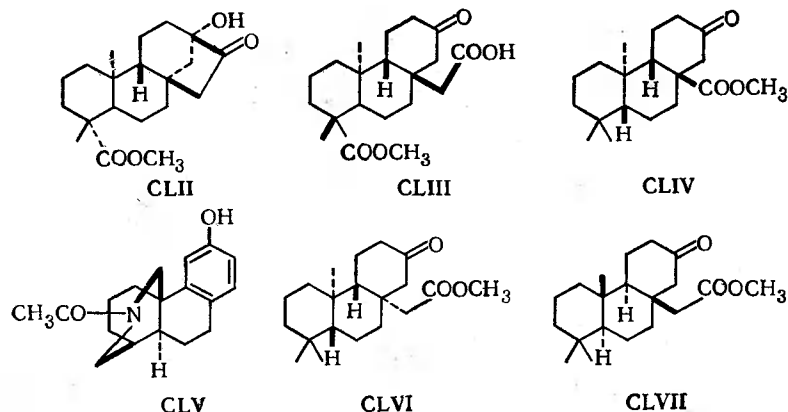


CLI

с выделением формальдегида, при озоноллизе образуется C_{16} -циклопентанон (подтверждено инфракрасным спектром), при действии кислот — изокаурен (криптомерен), что по данным инфракрасных спектров соответствует переходу филлокладена в изофиллокладен.

Конфигурация каурена сначала обсуждалась [45] в связи с пространственным расположением филлокладена на основе предположения Уенкерта, что оба углеводорода являются производными предшественников примарадиена-8(14),15. β -Сочленение пятичленного кольца D в (—)-каурене получило подтверждение в превращении [92] стевииола (CLVIII) в (—)- α -дигидрокаурен (об абсолютной конфигурации кольца D в стевииоле см. стр. 87) с применением методов, которые не влияют на пространственное расположение при C-10, C-8 и C-13, вследствие чего под сомнением остается только конфигурация при C-9. Этот вопрос [90] был решен в пользу 9β H-конфигурации в стевииоле и (—)-каурене при применении правила октанта к кетонам CLII и CLIII из стевииола и к кетону CLIV из (—)-изокаурена.

Абсолютная конфигурация каурена была впервые вполне достоверно установлена [3] превращением подокарповой кислоты в фенол (CLV), энантиомерный фенолу, полученному из атизина. Так, ввиду наличия связи атизина с гаррифолином, с одной стороны, и гаррифолина [175] с (—)-кауреном, с другой, можно приписать (—)-каурену абсолютную конфигурацию CLI. Этот вывод был более прямым путем подтвержден [81] превращением (—)-каурена и (+)-филлокладена в энантиомерные кетозифы (CLVI и CLVII), а также полным синтезом ($\pm$)-каурена [22]. Совсем недавно [12] была выяснена непосредственная конфигурационная связь атизина и абетиновой кислоты.



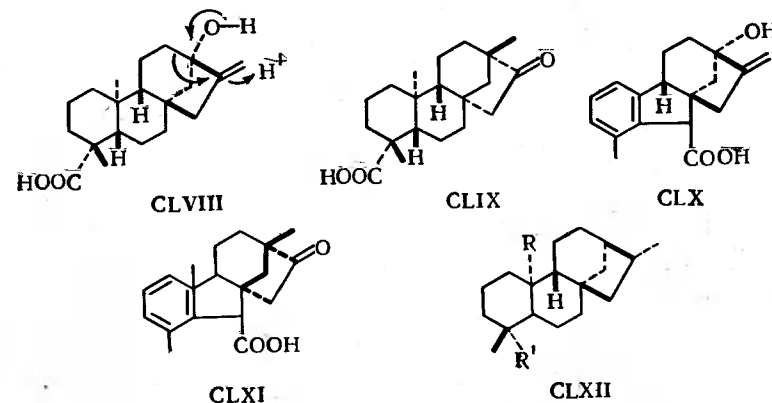
Как в настоящее время выяснено [43, 90], мирен (миропин) из *Podocarpus ferrugineus* представляет собой смесь (+)-каурена с филлокладеном.

Стевиол. Это соединение занимает центральное положение в химии тетрациклических дитерпеноидов, так как его конфигурация является переходной от каурена к алкалоидам группы гарриа — атизина.

При ферментативном гидролизе стевииозида из *Stevia rebaudiana* Bertoni образуется [174] агликон стевииол (CLVIII), тогда как гидролиз в разбавленной кислоте ведет к получению изостевииола (CLIX). Изостевииол представляет собой циклопентанонмонокарбоновую кислоту и как насыщенное соединение должен быть тетракарбоциклическим; при его дегидрировании образуется пимантрен. В соответствии с данными инфракрасных и ультрафиолетовых спектров стевииол содержит винилиденную группу.

Если допустить, что при превращении стевииола в изостевииол (см. CLVIII, стрелки) не происходит глубокой перестройки углеродного скелета, то можно полагать, что циклопентанон в изостевииоле и пятичленное кольцо в стевииоле связаны, по аналогии с филлокладеном, соответственно с углеродными атомами 8 и 13.

Строение и конфигурация стевииола подтверждаются [92] при изучении химии гиббереллиновой кислоты (см. стр. 89). При озоноллизе аллогиббереллиновой кислоты (CLX) образуется норкетон, у которого кривая Коттона не отличается от кривой кетонорстевииола, полученного действием озона на стевииол. Минеральные

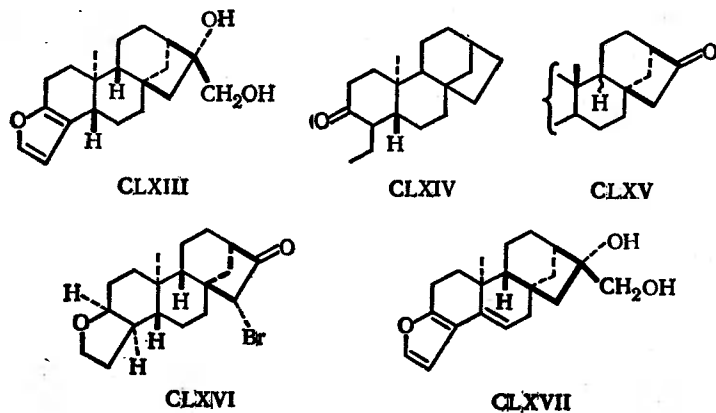


кислоты превращают аллогиббереллиновую кислоту в гиббереллиновую кислоту (CLXI) (переход, полностью аналогичный перегруппировке стевииола в изостевииол). Кривые Коттона в случае гиббереллиновой кислоты и изостевииола идентичны; таким обра-

зом, вызываемая кислотой перегруппировка двух родов соединений обусловлена одинаковыми изменениями в строении и конфигурации.

Превращение [92] стевииола и каурена в обычное производное (см. стр. 86) и установленная независимым способом [159, 217] конфигурация гиббереллиновой кислоты позволяют сделать вывод о пространственном расположении углеродного скелета стевииола. Конфигурация при C-9 (β H) уже обсуждалась в разделе, посвященном каурену (см. стр. 85). Поэтому остается выяснить положение и стереохимию карбоксильной группы в стевииоле. То, что карбоксильная группа связана с C-4, вытекает из превращения [175, 175a] гаррифолина (CXXXVII) и стевииола (CLVIII) в стеван В [(—)- β -дигидрокаурен] (CLXII, $R = R' = \text{CH}_3$) соответственно через стадию образования спиртов CLXII ($R = \text{CH}_2\text{OH}$, $R' = \text{CH}_3$) и CLXII ($R = \text{CH}_3$, $R' = \text{CH}_2\text{OH}$). Неидентичность двух указанных первичных спиртов показывает [175, 175a], что карбоксильная группа не может быть связана с C-10, и, следовательно, она присоединена к C-4. Аксиальная конфигурация (α) карбоксильной группы подтверждена [7] измерением рК стевииола и ряда его производных.

Кафестол и кавеол. Химия кафестола, главного компонента неомыляемой части масла из бобов кофе, в масштабе работ начального периода исследования этого дитерпеноида рассмотрена в монографии де Майо [170]. Кафестолу приписано строение CLXIII [23] или CLXIII с метильной группой, перемещенной от C-10 к C-5 [129]. В результате бромирования и восстановления кетона (CLXIV), производного кафестола, было выяснено, что ангулярная метильная группа расположена при C-10. Абсолютная конфигурация как антиподная стероидам при C-5 и C-10 установлена на основании кривой Коттона в случае кетона CLXIV.



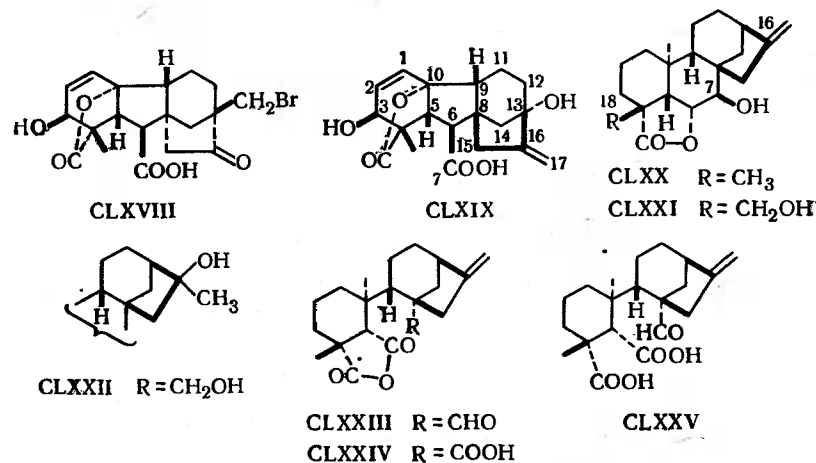
Правильный вывод о β -связи кольца D был сделан [105] на основании данных о совпадении кривых Коттона для норкетон (CLXV) из кафестола и филлокладена. Но тот же критерий привел [105] к неверно приписанной конфигурации при C-9 ($9\alpha\text{H}$).

Полная конфигурация кафестола (CLXIII) с $9\beta\text{H}$ и с нормальным *транс* — *анти*-скелетом была установлена [199] в результате рентгеноструктурного анализа бромэпоксиноркафестанона (CLXVI). Абсолютная конфигурация гликольной системы была выяснена независимым методом [104]. Кавеолу, меньшей составной части масла из бобов кофе, приписаны строения и конфигурация CLXVII [149a].

Соединения с перестроенным скелетом каурена

Гиббереллины. Химия этой биологически важной группы дитерпеноидов подробно рассмотрена в известных монографиях [39, 120]. Уже после выхода в свет этих монографий появились еще две важные работы в этой области.

Как показали рентгеноструктурные исследования [159], метиловый эфир бромгиббереллиновой кислоты обладает конфигурацией CLXVIII. Если допустить, что образование бромпроизводного близко напоминает превращение аллогиббериновой кислоты в гиббереллиновую, можно полностью установить строение и конфигурацию гиббереллиновой кислоты (CLXIX). Такое же пространственное расположение, но без указания положения водорода у C-9, было предложено ранее [217] на основании химических данных. Абсолютная конфигурация выведена [165] на основании ранее установленного расположения при C-3. Во втором цикле исследований



[78—80] были установлены строение и конфигурация шести новых метаболитов из *Gibberella fujikuroi*; некоторые из них образуются на промежуточных стадиях биосинтеза гиббереллинов. К этим метаболитам относятся лактоны 7-окси-CLXX, 7,18-диокси-CLXXI, 7,16,18-триоксикауренолид (CLXXII), ангидриды фуйенала (CLXXIII) и фуйеновой кислоты (CLXXIV), дикарбоновая кислота (CLXXV).

Кауренолиды, по-видимому, занимают узловое место в биосинтезе метаболита *Gibberella*; от них возможен переход к гиббереллинам с сужением кольца В или к фуйеналу, фуйеновой кислоте и дикарбоновой кислоте (CLXXV) с окислительным расщеплением (см. енмейн, стр. 92) кольца В. Метильная группа у С-20 не отщепляется, и, следовательно, С-19-карбоксильная группа не лактонизируется у С-10.

Биосинтетические исследования гиббереллиновой кислоты, значение которой уже отмечалось выше, приведены на рис. 5. Недавно было показано [78], что (—)-(17-С¹⁴)-каурен используется в *G. fujikuroi* в качестве предшественника гиббереллиновой кислоты.

Грейанотоксины. Из листьев *Leucothoe grayana* Мах были выделены три токсичных вещества — грейанотоксины I, II и III. Грейанотоксин I идентичен андромедотоксину (ацетиландромедолу), а грейанотоксин III идентичен дезацетиландромедотоксину (андромедолу), т. е. веществам, выделенным из *Rhododendron species*.

Строение грейанотоксинов было выяснено [140—142, 146, 147] японскими учеными двух лабораторий, они почти одновременно опубликовали свои предварительные результаты. Установление строения грейанотоксина II, в том числе методами распада, группой Накайима будет рассмотрено подробнее с целью иллюстрации обширных и изящных исследований, выполненных обеими школами.

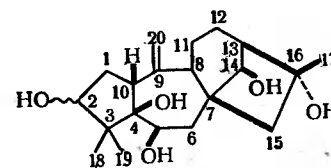
Грейанотоксин II (CLXXVI) — тетрациклическое соединение, он содержит пять гидроксильных и одну экзо-циклическую метиленовую группу. При окислении дигидропроизводного грейанотоксина II тетраацетатом свинца образуется кето-γ-лактол, превращающийся под действием хромовой кислоты и двуокиси селена в ендийон-1,4 (CLXXVII), что позволило выяснить частичную структуру (CLXXVIII) грейанотоксина II.

Продукт озонлиза грейанотоксина II при действии щелочи превращается в α,β-ненасыщенный кетон (CLXXIX), который при окислении трехокисью хрома в пиридине дает ендийон-1,4 (CLXXX), откуда можно вывести частичную структуру CLXXXI грейанотоксина II. Окисление грейанотоксина II тетраацетатом свинца приводит к β,γ-ненасыщенному кето-γ-лактолу (CLXXXII). После дальнейшего ацетилирования и окисления был получен енон-γ-

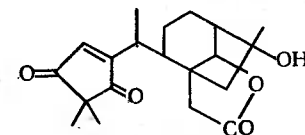
лактон CLXXXIII, последующий щелочной гидролиз и окисление привели к хромофору ендийона типа CLXXXIV (ср. ранее упомянутый CLXXVII), что позволило расширить частичную структуру CLXXXI до CLXXXV.

Ацетокси-γ-лактон (CLXXXIII) был озонном расщеплен до α,α-диметил-β-ацетоксиглutarовой кислоты (CLXXXVI) и кето-γ-лактона (CLXXXVII). Образование кислоты CLXXXVI указывает на наличие в молекуле грейанотоксина II диметилциклопентанового кольца. Кетолактон (CLXXXVII) был превращен обычными методами в лактонокислоту (CLXXXVIII), озонлиз которой привел к соединению CLXXXIX, который при действии щелочи превращается в кетокислоту (СХС). Продукт ароматизации кетокислоты (СХС) был идентифицирован сопоставлением с веществом, полученным встречным синтезом.

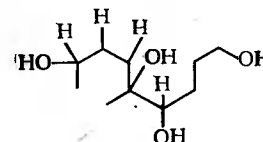
Эта цепь реакций позволяет приписать γ-кетолактону строение CLXXXVII. Этот вывод в сочетании с установленным строением



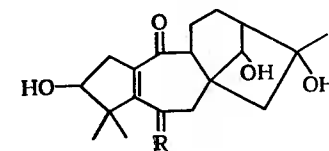
CLXXVI



CLXXVII

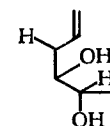


CLXXVIII

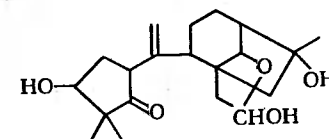


CLXXIX R = H, OH

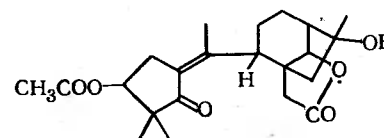
CLXXX R = O



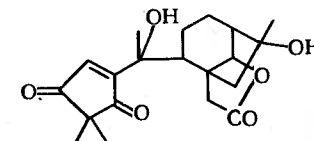
CLXXXI



CLXXXII

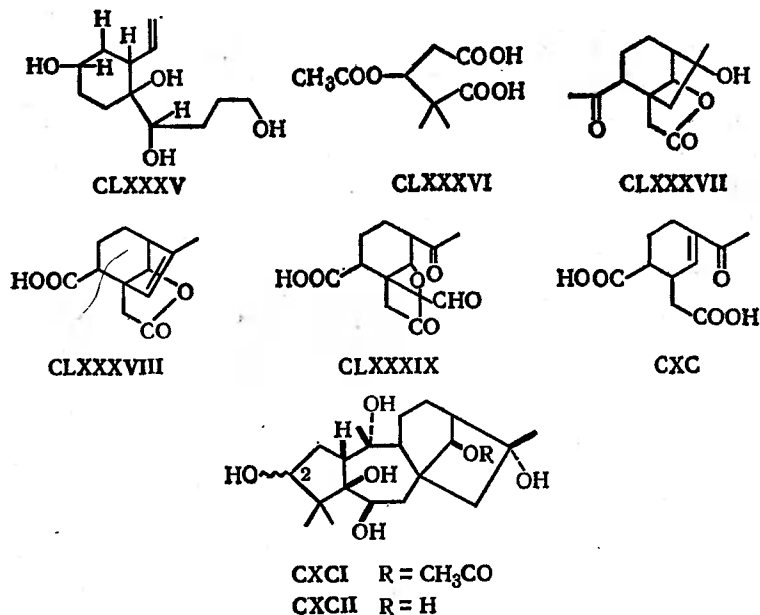


CLXXXIII



CLXXXIV

другого продукта озонлиза — (CLXXXVI) из енонлактона (CLXXXIII) и с ранее выведенной частичной структурой CLXXXV позволяет приписать грейанотоксину II строение CLXXXVI.



Грейанотоксины I и III родственны грейанотоксину II, что видно из следующих данных. Щелочной гидролиз грейанотоксина I приводит [147] к грейанотоксину III (CXCI), который можно в мягких условиях дегидратировать до грейанотоксина II. Больше того, при действии безводного сульфата меди в ацетоне как на грейанотоксин II (CLXXXVI), так и грейанотоксин III (CXCI) образуется одно и то же изопронилиденное производное.

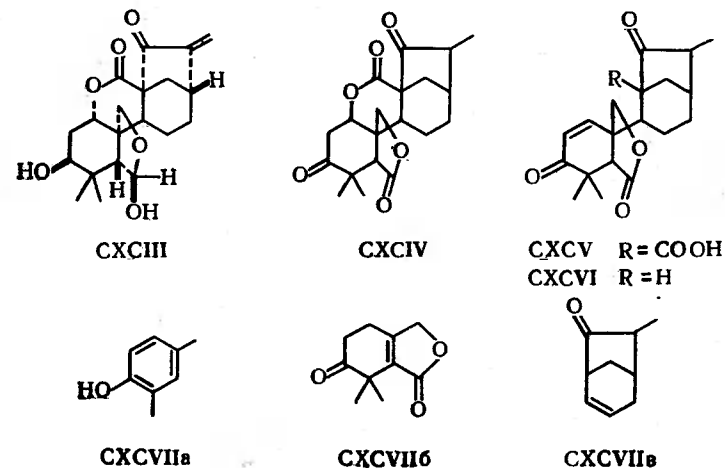
Таким образом, родство трех токсичных действующих начал надежно установлено и показано, что они обладают одинаковой абсолютной конфигурацией.

Родственную конфигурацию грейанотоксинов (CXCI) можно считать выясненной [148, 220]; только пространственное расположение гидроксильной группы при C-2 остается неопределенным.

Енмеин. Строение и конфигурация енмеина (изодонина), выделенного из *Isodon trichocarpus*, на основании подробных химических и спектроскопических исследований [156], а также результатов рентгеноструктурного анализа [137a] соответствуют формуле CXCI. Абсолютная конфигурация установлена методом

Прелога. Из многочисленных интересных превращений енмеина достаточно привести следующий пример.

В результате вызываемого щелочью β-элиминирования бис-дегидро-α-дигидроенмеин (CXCI) превращается в енон (CXCV), который при пиролизе декарбоксилируется в лактодикетон (CXCVI), пиролиз CXCVI приводит к соединениям CXCVIIa, б, в, что позволяет выяснить положение всех атомов углерода в енмеине.



Биогенез енмеина представляет собой интересный дополнительный случай расщепления связи C-6/C-7, наблюдаемого на примерах фуйенала (CLXXXIII) и фуйеновой кислоты (CLXXXIV).

Группа бейерана

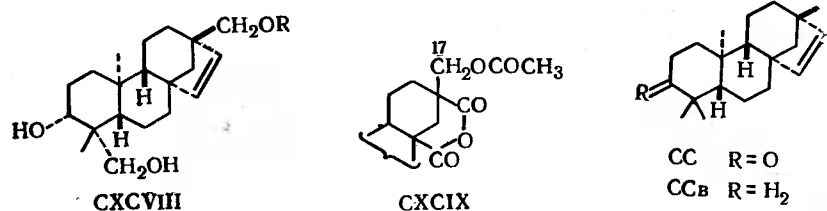
Бейерол. Бейерол, выделенный в виде моноэфира коричной кислоты (CXCVIII, R = C₆H₅CH = CHCO), содержит [143] три реакционноспособные гидроксильные группы и одну изолированную *цис*-дизамещенную двойную связь. Две гидроксильные группы включены в систему первично-вторичного 1,3-гликоля (ср. андрографолид), третья содержится в оксиметильной группе, связанной с четвертичным атомом углерода.

Дизамещенная двойная связь в триацетате бейерола расщепляется хромовой кислотой, причем образуется триацетоксиглутаровый ангидрид (CXCI), который гладко дегидрируется при действии селена в пимантрен (CXCVI). После избирательного окисления первичной спиртовой группы при C-17 в триоксидэфире, соответствующем ангидриду (CXCI) (1,3-гликоль защищен в виде

этилиденового производного), был получен моноэфир малоновой кислоты, который в пиридине легко декарбоксилируется.

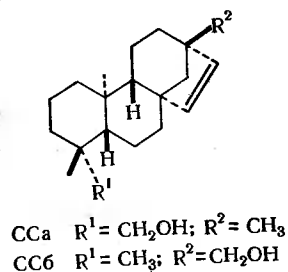
Имеются доказательства, что бейерол по структуре близок к изостевиолу (см. стр. 87); таким образом, бейерол является первым представителем нового класса тетрациклических дитерпеноидов; все эти дитерпеноиды, без исключения, можно получить исходя из пимарадиена (см. рис. 1).

Конфигурация бейерола иллюстрируется формулой CXCVIII [142a].



Стахенон и родственные соединения. Строение стахенона (CC) и родственных соединений, представителей групп бейерана, установлено [13], по существу, аналогичным образом. Как и в случае бейерола, измерения дисперсии оптического вращения указывают на *транс*-сочленение колец A/B и на 10 α -метильную группу. Установлена взаимосвязь бейерола и стахенона [142a].

Углеводород стахен (CC_B) и родственные спирты (CC_A и CC_B) были выделены [1756] из *Erythroxylon monogynum*, а антипод стахена углеводород хибан из *Thujaopsis dolabrata* [1536] (см. эритроксинолы и долабрадиен, стр. 79).

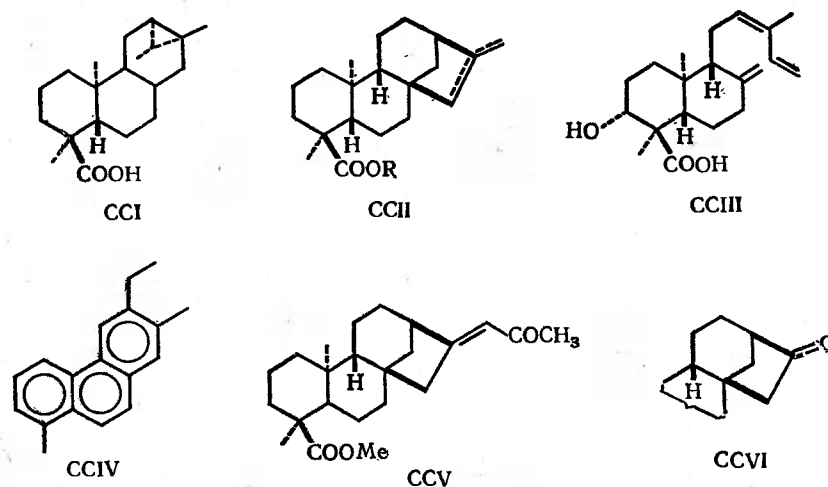


ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИТЕРПЕНОИДЫ

Группа трахилобана

Трахилобановая кислота и родственные соединения. В последнее время Уриссон и сотр. [136] выделили из смолы *Trachylobium verrucosum* шесть новых дитерпеноидов. Из них очень инте-

ресны четыре родственных соединения с углеродным скелетом трахилобана: трахилобановая кислота (CCI), производное с первичной спиртовой группой и 3 α -окси- и 3 α -ацетокситрахилобановая кислота. Таким образом было подтверждено существование природных соединений, относящихся к четвертому типу углеродных скелетов, которые можно вывести из неклассического иона карбония по Уенкерту (см. рис. 1). Кроме того, из указанного растения были также выделены кауриновая и изокауриновая кислоты (CCII) и бициклическая оксикислота (CCIII) [176a].

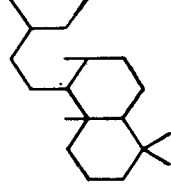


Строение и конфигурация трахилобановой кислоты (CCI) выяснены следующим образом. После дегидрирования 3 α -окситрахилобановой кислоты селеном получена смесь ароматических углеводов, из которой были выделены пимантрен, 1,7-диметил-6-этилфенантрен (CCIV) и 1-метил-6-изопропилфенантрен. Трахилобановая кислота является насыщенным соединением, поэтому она не поглощает в ультрафиолетовой области; она относится к числу пентациклических соединений, причем пятое кольцо, как показывает спектр ЯМР, циклопропановое. Прямая корреляция с (—)-кауреном возможна, так как при действии уксусного ангидрида и хлорной кислоты на эфир трахилобановой кислоты образуется метилвинилкетон (CCV), который при озонлизе превращается в норкетон (CCVI), получаемый также из природного эфира кауриновой кислоты (CCII). С другой стороны, эфир кауриновой кислоты может быть обычными способами превращен в (—)-каурен.

В результате обширных исследований были установлены строение и конфигурация всех шести соединений группы трахилобана; в предварительном отчете [136] приведены только краткие сведения.

Биперилические дитерпеноиды^а

Группа лабдана



Дитерпеноид	Мол. формула	Источник	Литература	Т. пл., °C	$[\alpha]_D$ (растворитель), град
Нормальный скелет лабдана					
Лабдан-8 α , 15-диол	$C_{20}H_{38}O_2$ CCX	<i>Aeonium lindleyi</i>	15	83—84	—10 (CHCl ₃)
Биформен	$C_{20}H_{32}$ CCXI	<i>Dacrydium biforme</i>	60		+12 (изооктан)
Мансол	$C_{20}H_{34}O$ X	То же	24, 135	53	+30 (C ₂ H ₅ OH)
Манойлоксид	$C_{20}H_{34}O$ XII	<i>Dacrydium colensoi</i>	131, 135	29	+20 (C ₂ H ₅ OH)
13-Эни (—) манойл-оксид (олеарилоксид)	$C_{20}H_{34}O$ XVII	<i>Gibberella fujikuroi</i>	80	98—99, 5	—37 (C ₂ H ₅ OH)
12 α -Окси-13-эпиманон-оксид	$C_{20}H_{34}O_2$	Турецкий табак	111	141—142	+44 (CHCl ₃)
2-Оксоманонилксид	$C_{20}H_{32}O_2$	<i>Dacrydium colensoi</i>	98, 134	76—77	+40 (C ₂ H ₅ OH)
3-Оксоманонилксид	$C_{20}H_{32}O_2$ VIII	<i>Xylia dolabriformis</i>	157	99—99, 5	+54 (CHCl ₃)
α_2 -Левантанол	$C_{20}H_{32}O_3$ XVI	Турецкий табак	112	145 н 165	—44 (CHCl ₃)
α -Левантенон	$C_{20}H_{30}O_3$ CCXII	То же	110	210	+60 (CHCl ₃)
β -Левантенон	$C_{20}H_{30}O_3$ CCXIII	»	110	208—209	—60 (CHCl ₃)
Коленсенон	$C_{19}H_{30}O_2$ XVIII	<i>Dacrydium colensoi</i>	116	99—100	+39
Склареол	$C_{20}H_{38}O_2$ XI	<i>Salvia sclarea</i>	21, 194	105, 5—106	—3 (CHCl ₃)
Абелон	$C_{20}H_{34}O$ CCXIV	<i>Abies pectinata</i>	181	63—65	20

Эллиоттинол	$C_{20}H_{32}O$ XXII	<i>Pinus ellioti</i>	190	14—15	+14
Лариксол	$C_{20}H_{32}O_2$ CCXV	<i>Larix europea</i>	122	101	+58
Торулозол	$C_{20}H_{34}O_2$ CCXVI	<i>Cupressus torulosa</i>	99	110—111	+31 (CHCl ₃)
Торулозал	$C_{20}H_{32}O_2$ CCXVII	То же	99	—	+29 (CHCl ₃)
Кативовая кислота	$C_{20}H_{34}O_2$ CCXVIII	Камедь сативо	114	80—82	—7
6-Оксокативная кислота	$C_{20}H_{32}O_3$	То же	124	114—115	+13 (CHCl ₃)
Эперуевая кислота	$C_{20}H_{34}O_2$ XXIV	<i>Eperua falcata</i>	89, 151	—	—7 (CHCl ₃)
Лабданоловая кислота	$C_{20}H_{38}O_3$ XXI	Камедь ладанника	73	—	—7
Копаловая кислота ^б	$C_{20}H_{32}O_2$ VII	Бразильский копал	176	—	+25 (CH ₃ OH)
Коммунуовая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$ CCXIX	<i>Juniperus communis</i>	9	228—230	+42 в (C ₂ H ₅ OH)
Эллиоттиновая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$ XXIII	<i>Pinus ellioti</i>	145	387—389 в	+42 (C ₂ H ₅ OH)
Агатооловая кислота	$C_{20}H_{32}O_3$ CCXX	Манильский копал	99	184—186	+42 (C ₂ H ₅ OH)
Бницклинская оксикислота	$C_{20}H_{30}O_3$ CCIII	<i>Trachylobium verrucosum</i>	176a	—	—
Гринделовая кислота	$C_{20}H_{32}O_3$ CCXXI	<i>Grindelia robusta</i>	164, 178	100—101	—102 (CHCl ₃)
Эпоксигринделовая кислота	$C_{20}H_{32}O_4$	То же	163	59—60	—82
6-Оксогринделовая кислота	$C_{20}H_{30}O_4$	»	163	73—74	—95
Пинифоловая кислота	$C_{20}H_{32}O_4$ CCXXII	<i>Pinus silvestris</i>	100	194—195	+26 (C ₂ H ₅ OH)
Даниелловая кислота	$C_{20}H_{28}O_3$ VI	<i>Daniellia oliveri</i>	123	129—130, 5	—58 (C ₂ H ₅ OH)
Полпальтовая кислота	$C_{20}H_{28}O_3$ V	<i>Polyalthia fragrans</i>	113	102	—46 (C ₂ H ₅ OH)
Агатовая кислота	$C_{20}H_{30}O_4$ CCXXIII	Манильский и каурский копал	192	203—204	+56 (C ₂ H ₅ OH)
Маррубин	$C_{20}H_{28}O_4$ XLII	<i>Marrubium vulgare</i>	55, 63	160	+36 (CHCl ₃)
Андрографол	$C_{20}H_{30}O_5$ XXV	<i>Andrographis paniculata</i>	64, 66	230, 231	—127 (CH ₃ COOH)

Дитерпеноид	Мол. формула	Источник	Литература	Т. пл., °С	$[\alpha]_D$ (растворитель), град
Сциадин	$C_{20}H_{32}O_4$ XXX	<i>Sciadopitys verticillata</i>	218	160	+10 (CHCl ₃)
Сциадинон	$C_{20}H_{32}O_4$ XLII	То же	149	207	-60 (CHCl ₃)
Диметиловый эфир сциадиновой кислоты	$C_{22}H_{36}O_6$ XLI	» »	149	122	-45 (CHCl ₃)
Перестроенный скелет лабдана					
Телепогин	$C_{20}H_{32}NO$ LIX	<i>Theleporogon elegans</i>	82, 106	184—185	
Клеродин	$C_{22}H_{34}O_7$ XLIV	<i>Clerodendron infortunatum</i>	19, 179	164—165	-47 (CHCl ₃)
Каскариллин	$C_{20}H_{32}O_7$ LV	<i>Croton eleuteria</i>	29, 203	~180 *	+45 (пиридин)
Колумбин	$C_{20}H_{32}O_6$ LX	<i>Jatropha palmata</i>	20, 177	253—258	+17 (пиридин)
Пальмарин	$C_{20}H_{32}O_7$ CCXXIV	То же	16	165—167	+30 (пиридин)
Изоятеорин (12-эпи-CCXXIV) †	$C_{20}H_{32}O_7$ LXIII	» »	21		
Хасмантин (8-эпи-CCXXIV)	$C_{20}H_{32}O_7$	» »	21	225—228	±0 (пиридин)
Плевромутилин	$C_{22}H_{34}O_5$ LXXII	<i>Pleurotus mutilus</i>	5	170—171	+20 (C ₂ H ₅ OH)
О-Циннамоилтаксидин I ^e	$C_{20}H_{36}O_7$ LXXXIVa R = C ₉ H ₇ O X = OH	<i>Taxus baccata</i>	21a	233—234	+285 (CHCl ₃)
О-Циннамоилтаксидин II ^e	$C_{20}H_{36}O_6$ LXXXIVa R = C ₉ H ₇ O X = H	То же	21a	He получен в чистом виде	
Триацетат О-цинамоилтаксидина II ^e	$C_{35}H_{42}O_9$	<i>Taxus cuspidata</i>	156a	265—267	+137 (CHCl ₃)

а Структурные формулы см. на стр. 56.

б Смесь изомеров с различным положением двойной связи.

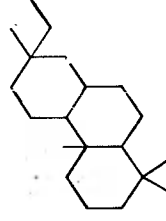
в Приведены температура плавления и $[\alpha]_D$ натриевой соли.

г Эпимеризуется по C-8 во время опыта.

х Зависит от скорости нагрева.

е Находится в растении в виде соответствующих О-β-диметиламино-β-фенилпропиолиновых эфиров.

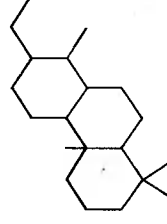
Таблица 2



Трициклические дитерпеноиды^а
Группа пимарана

Дитерпеноид	Мол. формула	Источник	Литература	Т. пл., °С	$[\alpha]_D$ (растворитель), град
Нормальный скелет пимарана					
Сандаракбимарадиен	$C_{20}H_{32}$	<i>Xylia dolabriformis</i>	157	40—41	-12 (CHCl ₃)
Сандаракопимарадиен-3-нон-3	$C_{20}H_{32}O$	То же	157	127—128	-20 (CHCl ₃)
Сандаракопимарадиен-3-нон-3	$C_{20}H_{30}O$	» »	157	59—60	-56 (CHCl ₃)
Сандаракопимарадиен-диол-3, 18	$C_{20}H_{32}O_2$	» »	157	152—153	-19 (CHCl ₃)
Пимараналь (криптопинон)	$C_{20}H_{30}O$ CCXXV	<i>Pinus sylvestris</i>	18	50—52	—
Даругитенол ^б	$C_{20}H_{34}O_3$ XCVI	<i>Siegesbeckia orientalis</i>	86, 188	160	-11 (C ₂ H ₅ OH)
Изопимаровая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$ XCI	<i>Pinus spp.</i>	1, 138	162—164	±0
Пимаровая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$ LXXXV	То же	103, 128, 139	211—212	+60 (C ₂ H ₅ OH)
Сандаракопимаровая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$ LXXXVI	<i>Callitris quadrivalvis</i>	96, 139	169	-20 (C ₂ H ₅ OH)
12 α-Оксисандаракопимаровая кислота	$C_{20}H_{30}O_3$	То же	2	269—270	-11 (C ₂ H ₅ OH)

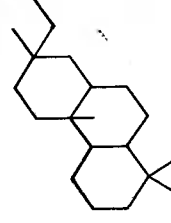
Датерпеионд	Мол. формула	Источник	Литература	Т. пл., °С	$[\alpha]_D$ (растворитель), град
Кислота Укита (неоизопимаровая кислота)		См. стр. 72	219		
Криптопимаровая кислота		См. стр. 72	219		
Миропиновая кислота		См. стр. 72	50		



Перестроенные скелеты пимарана
Группа кассана

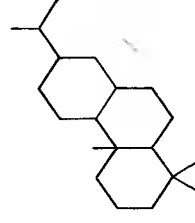
Винагиксовая кислота в	$C_{20}H_{28}O_3$ CV ($R' = COOH$)	<i>Plathymenia reticulata</i>	152	153—154	+73 ($CHCl_3$)
Вуякапиновая кислота в	$C_{20}H_{28}O_3$ CV ($R = COOH$)	<i>Vouacaroia americana</i>	150, 153	228—230	+108 (CCl_4)
Кассаидиновая кислота г	$C_{20}H_{32}O_4$ CCXXVI	<i>Erythrophleum quinese</i>	97	275—277	-100 (C_2H_5OH)
Кассаева кислота г	$C_{20}H_{30}O_4$ C	То же	225	203	-126 (C_2H_5OH)
Кассамова кислота г	$C_{21}H_{30}O_5$ CCXXVII	» »	166	217—219	-62 (C_2H_5OH)
Эритрофлеадиеноловая кислота	$C_{21}H_{28}O_5$ XCIX	<i>Erythrophleum fordii</i>	8	—	—
Эритрофламмовая кислота г (3-оксикассомовая кислота)	$C_{21}H_{30}O_6$	<i>Erythrophleum guinese</i>	166	218—220	-63 (C_2H_5OH)

Пикросальвин	$C_{20}H_{28}O_4$ CXII	<i>Salvia officinalis</i>	40	221—226 (с разл.)	
--------------	------------------------	---------------------------	----	----------------------	--



Группа розана

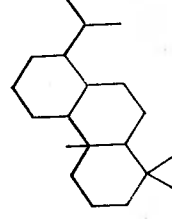
7-Деооксиризенонолактон	$C_{20}H_{32}O_2$ CXV	<i>Trichothecium roseum</i>	236	115—116	+57 ($CHCl_3$)
Розололактон	$C_{20}H_{30}O_3$ CXIV	То же	126	186	+6 ($CHCl_3$)
Розенонолактон	$C_{20}H_{28}O_3$ CXIII	» »	125, 236	214	-116 ($CHCl_3$)
Римуен	$C_{20}H_{32}$ CXXII	<i>Dacrydium cupressinum</i>	59, 72	55	+45 ($CHCl_3$)
Долабрадиен	$C_{20}H_{32}$ CXXIII e	<i>Thujaopsis dolabrata</i>	153a	—	-70
Эритроксидиол X	$C_{20}H_{34}O_2$ CXXIII a	<i>Erythroxylon monogynum</i>	746	124—126	+12 ($CHCl_3$)
Эритроксидиол Y	$C_{20}H_{34}O_2$ CXXIII б	То же	746	144—146	+87 ($CHCl_3$)
Эритроксидиол Z	$C_{20}H_{34}O_2$ CXXIII в	» »	746	136—138	-35 ($CHCl_3$)



Группа абиегана

Абиетниновая кислота д	$C_{20}H_{30}O_2$ CXXIV	Нормальный скелет абиегана			
Левопимаровая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$ CXXV	<i>Pinus spp.</i>	195, 196	174—175	-116 (C_2H_5OH)
		То же	193, 197	~150	-280 (C_2H_5OH)

Дитерпеноид	Мол. формула	Источник	Литература	Т. пл., °C	$[\alpha]_D$ (растворитель), град
Неоабнетиновая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$ CXXXVI	<i>Pinus spp.</i>	91	167—169	+159 (C_2H_5OH)
Палостровая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$ CXXVII	То же	197, 198	—	—
Ферругинол	$C_{20}H_{30}O$ CXXVIII	<i>Podocarpus ferruginea</i>	58, 189	175/3	+41 (C_2H_5OH)
6,7-Дегидроферругинол	$C_{20}H_{28}O$	<i>Juniperus communis</i>	36	—	-60 (C_2H_5OH)
Хинокиол	$C_{20}H_{30}O_2$ CXXVIII	<i>Tetractylis articulata</i>	70	240—242	+74
Хинокион	$C_{20}H_{28}O_2$	То же	70	191—192	+112 (C_2H_5OH)
Саджиол (7-оксоферругинол)	$C_{20}H_{28}O_2$	<i>Cryptomeria japonica</i>	35	297	+26 (C_2H_5OH)
Ксантоперол	$C_{20}H_{28}O_3$ CXXIX	<i>Juniperus communis</i>	37	255—270 (с разл.)	+133 (C_2H_5OH)
5-Эпиксантоперол	$C_{20}H_{28}O_3$	То же	37	207—210	—
Мейтенон	$C_{40}H_{60}O_4$ CXXX	<i>Maytenus dispersus</i>	144	197 (с разл.)	+115 ($CHCl_3$)
Ройлеанон	$C_{20}H_{28}O_3$ CXXIX	<i>Inula royleana</i>	93	181,5—183	+134 ($CHCl_3$)
7-Ацетоксиройлеанон	$C_{22}H_{30}O_5$	То же	93	212—214,5	-14 ($CHCl_3$)
7-Дегидроройлеанон	$C_{22}H_{28}O_7$	» »	93	—	—
Нимбиол	$C_{18}H_{26}O_2$ CXXII	<i>Melia azadirachta</i>	201	250—251	+32 ($CHCl_3$)
Подокарповая кислота	$C_{17}H_{22}O_3$ CXXXIV	<i>Podocarpus cupressinus</i>	58	194	+144 (C_2H_5OH при 578 ммк)



Перестроенный скелет абетана

Группа тотарола

Тотарол	$C_{20}H_{30}O$ CXXXV	<i>Podocarpus totara</i>	71, 202	132	+41 (C_2H_5OH)
Подотогарин	$C_{40}H_{58}O_2$ CXXXVI	То же	57	225—226 *	+76 *
18-Окситотарол	$C_{20}H_{28}O_2$	» »	56, 231	230—231	+42 (C_2H_5OH)
3-Оксототарол	$C_{20}H_{28}O_2$	<i>Tetractylis articulata</i>	71	188—189	+102 (C_2H_5OH)
18-Оксототарол	$C_{20}H_{28}O_2$	<i>Podocarpus Mannii</i>	221	185—187	+76 (CH_3OH)
18-Тотароловая кислота	$C_{20}H_{28}O_3$	То же	221	198 *	+124 (CH_3OH) *

а Структурные формулы см. на стр. 68.

б В виде гликозида (дарутозида).

в В виде метилового эфира.

г В виде β-моно- (или ди-)-метиламиноэтилового эфира.

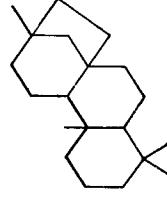
д Получен изомеризацией левопимаровой кислоты.

е В чистом виде не получен.

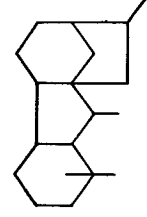
ж В виде метилового эфира.

з Приведены температура плавления и $[\alpha]_D$ метилового эфира.

Тетрациклические дитерпеноиды а
Группа филлокладана — каурана



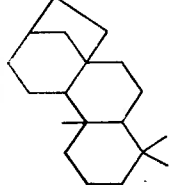
Дитерпеноид	Мол. формула	Источник	Литература	Т. пл., °С	$[\alpha]_D$ (растворитель), град
Нормальный скелет каурана					
(+)-Филлокладен	$C_{20}H_{32}$	CXLIV	34, 224	98	+16 (CHCl ₃)
(+)-Изофиллокладен	$C_{20}H_{32}$	CXLV	34	111—112	+23 (CHCl ₃)
(+)-Филлокладанол	$C_{20}H_{34}O$	CCXXX	155	182—183	+15 (CH ₃ OH)
(-)-Каурен	$C_{20}H_{32}$	CLI	22, 45	50—51	-80 (C ₂ H ₅ OH)
(+)-Каурен	$C_{20}H_{32}$		48	49	+101 (CHCl ₃)
(+)-Изокаурен (криптомерен	$C_{20}H_{32}$	CCXXXI	44	—	—
(-)-Кауранол	$C_{20}H_{34}O$	CCXXXII	80	214—216	-45 (CHCl ₃)
(+)-Кауранол	$C_{20}H_{34}O$		160	212	+48
(-)-Кауреновая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$	CCIIa	136	120—121 б	-61
(-)-Изокауреновая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$	CCIIб	136	128 б	±0
Стевиол в	$C_{20}H_{30}O_3$	CLVIII	7, 174	212—213	-95 (C ₂ H ₅ OH)
Кафестол	$C_{20}H_{28}O_3$	CLXIII	199	158—159	-101 (CHCl ₃)
Кавеол г	$C_{20}H_{24}O_3$	CLXVII		—	—



Перестроенный скелет каурана

Гиббериллыны					
<i>Gibberella fujikuroi</i>					
Гиббереллин А ₉	$C_{19}H_{24}O_7$	CCXXXIII	77	208—211	-12
Гиббереллин А ₄	$C_{19}H_{24}O_5$	CCXXXIV	154, 77	255; 214—215	-3
Гиббереллин А ₂	$C_{19}H_{28}O_6$	CCXXXV	120	256; 235—257	+12
Гиббереллин А ₅	$C_{19}H_{22}O_5$	CCXXXVI	161	260—261	-77
Гиббереллин А ₇	$C_{19}H_{22}O_5$	CCXXXVII	77	202	+20
Гиббереллин А ₁	$C_{19}H_{24}O_6$	CCXXXVIII	121	285; 255—258	+36
Гибберелиновая кислота	$C_{19}H_{22}O_6$	CLXIX	159	233—235	+92
Гиббереллин А ₆	$C_{19}H_{22}O_6$	CCXXXIX	162	222—225;	-28
Гиббереллин А ₈	$C_{19}H_{24}O_7$	CCXL	162	206—209	+13
7-Оксикауренолид	$C_{20}H_{28}O_3$	CLXX	78, 80	210—215	-25 (C ₂ H ₅ OH)
7,18-Диоксикауренолид	$C_{20}H_{28}O_4$	CLXXI	79, 80	187—188	-37 (C ₂ H ₅ OH)
7,16,18-Триоксикауренолид	$C_{20}H_{30}O_5$	CLXXII	79, 80	211—214	—
Фульеналь	$C_{20}H_{28}O_4$	CLXXIII	80	250—255	—
Фульеновая кислота	$C_{20}H_{28}O_5$	CLXXIV	80	169—170	-74 (ацетон)
Дикарбоновая кислота	$C_{20}H_{28}O_5$	CLXXV	80	205—206;	-59 (C ₂ H ₅ OH)
Грейанотоксин II	$C_{20}H_{32}O_5$	CLXXVI	80	222—224	—
			140, 147, 220	169—170	-43

Дитерпеноид	Мол. формула	Источник	Литература	Т. пл., °C	$[\alpha]_D$ (растворитель), град
Грейанотоксин III (аиромедол, деза- цетилаиромедоток- син)	$C_{20}H_{34}O_8$ CXCI	То же	140, 147, 220	224—227 (с разл.)	-17 (C_2H_5OH)
Грейанотоксин I (аиромедотоксин, ацетилаиромедол)	$C_{22}H_{38}O_7$ CXCI	» »	140, 147, 220	271 ^a	-9 (C_2H_5OH)
Енмени (изодонин)	$C_{20}H_{28}O_8$ CXCI	<i>Isodon trichocarpus</i>	156	274—275	-156 (ацетон)



Группа бейерана

Энантио-

Хибаи	$C_{20}H_{32}$ CCv	<i>Thujaopsis dolabrata</i>	1536	30	-50 ($CHCl_3$)
Стахен	$C_{20}H_{32}$ CCv	<i>Erythroxylon monogy-</i> <i>nium</i>	1756	29	+33 ($CHCl_3$)
Эритроксилл А	$C_{20}H_{32}O$ CCa	То же	1756	119—120	+39 ($CHCl_3$)
Эритроксилл В	$C_{20}H_{32}O$ CCb	» »	1756	122—123	+67 ($CHCl_3$)
Стахенон	$C_{20}H_{30}O$ CC	<i>Spirostachys africana</i>	13	35—36, 5	+22 ($CHCl_3$)
α -Кетол	$C_{20}H_{30}O_2$ CCXLI	То же	13	129	+30 ($CHCl_3$)
Диосфенол	$C_{20}H_{28}O_2$ CCXLI	» »	13	132	+49 ($CHCl_3$)
Бейерол е	$C_{20}H_{32}O_3$ CXCVIII	<i>Beyeria leschenaultii</i>	143	242—243	+61 (пиридин)

а Структурные формулы см. на стр. 83.

б Приведены температура плавления и $[\alpha]_D$ соответствующих метиловых эфиров.

в Встречается в виде гликозид стевнозида.

г В чистом виде не выделен.

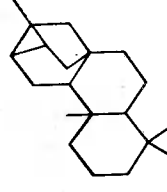
д Зависит от скорости нагрева.

е В виде моноэфира коричной кислоты.

Таблица 4

Пентациклические дитерпеноиды^a

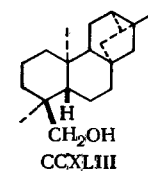
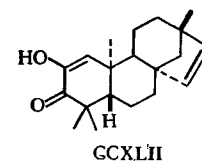
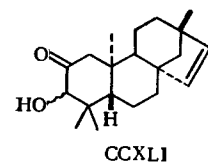
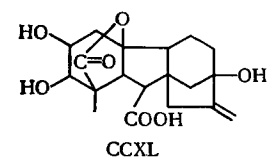
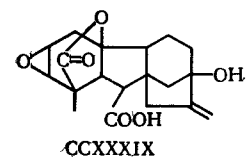
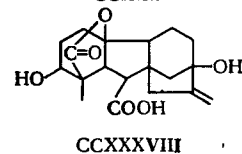
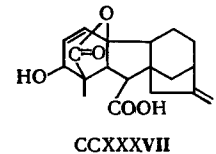
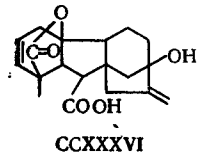
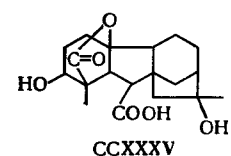
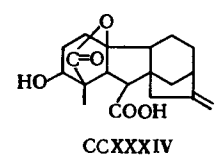
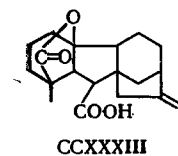
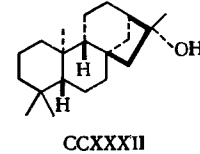
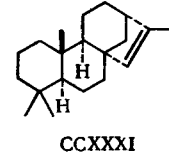
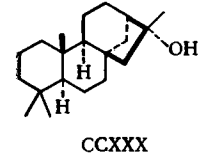
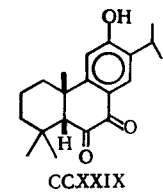
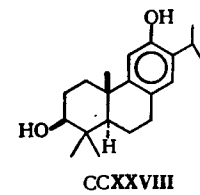
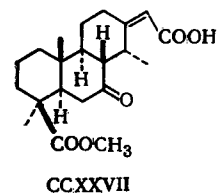
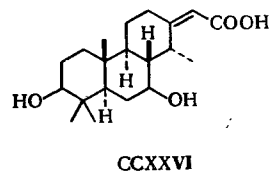
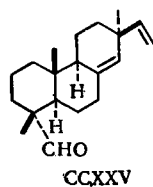
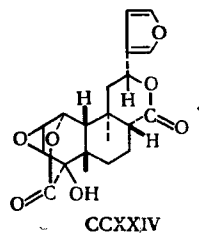
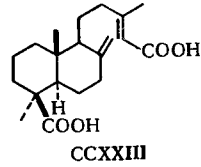
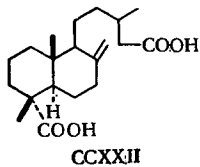
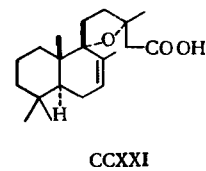
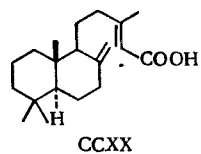
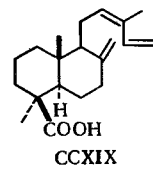
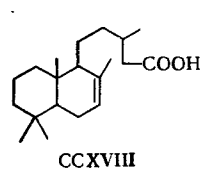
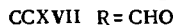
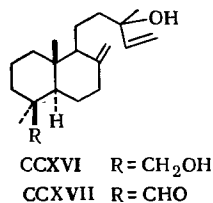
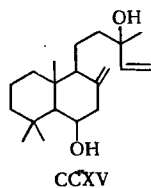
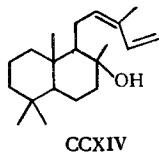
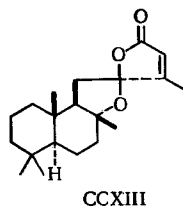
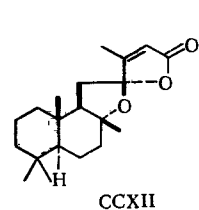
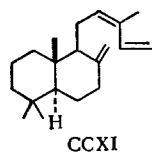
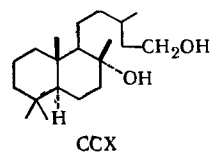
Группа трахилобана



Дитерпеноид	Мол. формула	Источник	Литература	Т. пл., °C	$[\alpha]_D$ (растворитель), град
18-Окситрахилобан	$C_{20}H_{32}O$ CCXLI	<i>Trachylobium verrucosum</i>	136	165	-42
Трахилобановая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$ CCI	То же	136	110—112 ^б	-41 ^б
3-Окситрахилобановая кислота	$C_{20}H_{30}O_3$	» »	136	160 ^б	-61 ^б
3-Ацетокситрахилобановая кислота	$C_{22}H_{32}O_4$	» »	136	134 ^б	-38 ^б

а Структурные формулы см. на стр. 94.

б Приведены температура плавления и $[\alpha]_D$ соответствующих метиловых эфиров.



ЛИТЕРАТУРА

1. Antkowiak W., ApSimon J. W., Edwards O. E., *J. Org. Chem.*, **27**, 1930 (1962).
- 1a. ApSimon J. W., Halsall T. G., *Fortschr. Chem. Org., Naturstoffe*, в печати.
2. ApSimon J. W., Edwards O. E., *Can. J. Chem.*, **39**, 2543 (1961).
3. ApSimon J. W., Edwards O. E., *Can. J. Chem.*, **40**, 896 (1962).
4. Arigoni D., *Biosynthesis of Terpenes and Sterols*, Ciba Foundation Symposium, Churchill, London, 1959, p. 231.
5. Arigoni D., *Gazz. Chim. Ital.*, **92**, 884 (1962).
6. Arigoni D., Barton H. R., Corey E. J., Jeger O., and colleagues, *Experientia*, **16**, 41 (1960).
7. Arya V. P., *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **21B**, 93 (1962).
8. Arya V. P., *J. Sci. Ind. Res. (India)*, **21B**, 342 (1962).
9. Arya V. P., Enzell C., Erdtman H., Kubota T., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 225 (1961).
10. Arya V. P., Enzell C., Erdtman H., Ryhage R., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 682 (1961).
11. Arya V. P., Mathieson D. W., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3623.
12. Ayer W. A., McDonald C. E., (in part) Iverach G. G., *Tetrahedron Letters*, **17**, 1095 (1963).
13. Baarschers W. H., Horn D. H. S., Johnson L. R. F., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4046.
14. Babin D. R., Forrest T. P., Valenta Z., Wiesner K., *Experientia*, **18**, 549 (1962).
15. Baker A. J., Eglinton G., Gonzalez A. G., Hamilton R. J., Raphael R. A., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4705.
16. Balasubramanian S. K., Barton D. H. R., Jackman L. M., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4816.
17. Barltrop J. A., Rogers N. A. J., «The Chemistry of the Higher Terpenoids», *Progress in Organic Chemistry*, Vol. 5, J. W. Cook, W. Caruthers, eds, Butterworths, London, 1961.
18. Barton D. H. R., Bruun T., Sørensen N. Y., *Acta Chem. Scand.*, **5**, 1356 (1951).
19. Barton D. H. R., Cheung H. T., Cross A. D., Jackman L. M., Martin-Smith M., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5061.
20. Barton D. H. R., Elad D., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2085, 2090.
21. Barton D. H. R., Overton K. H., Wylie A., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4809.
- 21a. Baxter J. N., Lythgoe B., Scales B., Scrowston R. M., Trippett S., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2964.
22. Bell R. A., Ireland R. E., Partyka R. A., *J. Org. Chem.*, **27**, 3741 (1962).
23. Bendas H., Djerassi C., *Chem. Ind. (London)*, **1955**, 1481.
24. Bigley D. B., Rogers N. A. J., Barltrop J. A., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4613.
25. Bigley D. B., Rogers N. A. J., Barltrop J. A., *Chem. Ind. (London)*, **1962**, 1570.
26. Birch A. J., Cameron D. W., Holzappel C. W., Rickards R. W., *Chem. Ind. (London)*, **1963**, 374.
27. Birch A. J., Grimshaw J., Turnbull J. P., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2412.
28. Birch A. J., Rickards R. W., Smith H., Harris A., Whalley W. B., *Tetrahedron*, **7**, 241 (1959).

29. Birtwistle J. S., Case D. S., Dutta P. C., Halsall T. G., Mathews G., Sabel H. D., Thaller V., *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 329.
30. Bory S., Lederer E., *Croat. Chem. Acta*, **29**, 157 (1957).
31. Bose A. K., *Chem. Ind. (London)*, **1960**, 1104.
32. Bose A. K., Harrison S., *Chem. Ind. (London)*, **1963**, 254.
33. Bottomley W., Cole A. R. H., White D. E., *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2624.
34. Brandt C. W., *New Zealand J. Sci. Technol.*, **B34**, 46 (1952).
35. Brandt C. W., Thomas B. R., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2442.
36. Bredenberg J. B.-S., *Acta Chem. Scand.*, **11**, 932 (1957).
37. Bredenberg J. B.-S., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 385 (1960).
- 37a. Bredenberg J. B.-S., *Chem. Ind. (London)*, **1964**, 73.
39. Brian P. W., Grove J. F., MacMillan J., *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe*, **18**, 350 (1960).
40. Brieskorn C. H., Fuchs A., *Chem. Ber.*, **95**, 3034 (1962).
41. Briggs L. H., Cain B. F., Cambie R. C., *Tetrahedron Letters*, **8**, 17 (1959).
43. Briggs L. H., Cain B. F., Cambie R. C., Davis B. R., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1840.
44. Briggs L. H., Cain B. F., Davis B. R., Wilms-hurst J. K., *Tetrahedron Letters*, **8**, 8 (1959).
45. Briggs L. H., Cain B. F., Davis B. R., Wilms-hurst J. K., *Tetrahedron Letters*, **8**, 13 (1959).
46. Briggs L. H., Cain B. F., Wilms-hurst J. K., *Chem. Ind. (London)*, **1958**, 599.
48. Briggs L. H., Cawley R. W., Loe J. A., Taylor W. I., *J. Chem. Soc.*, **1950**, 955.
49. Britt J. J., Arigoni D., *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 224.
50. Brossi A., Jeger O., *Helv. Chim. Acta*, **33**, 722 (1950).
51. Bruun H. H., Fischmeister I., Stenhagen E., *Acta Chem. Scand.*, **13**, 379 (1959).
52. Bruun H. H., Ryhage R., Stenhagen E., *Acta Chem. Scand.*, **12**, 789 (1958).
53. Büchi G., Biemann K., *Croat. Chem. Acta*, **29**, 163 (1957).
54. Burgstahler A., Ziffer W. H., Weiss U., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4660 (1961).
55. Burn D., Rigby W., *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2964.
56. Cambie R. C., Mander L. N., *Tetrahedron*, **18**, 465 (1962).
57. Cambie R. C., Simpson W. R. J., Colebrook L. D., *Chem. Ind. (London)*, **1962**, 1757.
58. Campbell W. P., Todd D., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 928 (1942).
59. Carman R. M., *Australian J. Chem.*, **16**, 225 (1963).
60. Carman R. M., Grant P. K., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2187.
61. Castine W. H., Wheeler D. M. S., Wheeler M., *Studies in the Chemistry of Marrubiin. 2nd International Symposium on the Chemistry of Natural Products*, Prague, 1962, Abstracts, p. 99.
63. Castine W. H., Wheeler D. M. S., Wheeler M., *Chem. Ind. (London)*, **1961**, 1832.
64. Cava M. P., Chan W. R., Haynes L. J., Johnson L. F., Weinstein B., *Tetrahedron*, **18**, 397 (1962).
65. Cava M. P., Weinstein B., Chan W. R., Haynes L. J., Johnson L. F., *Chem. Ind. (London)*, **1963**, 167.
66. Chan W. R., Willis C., Cava M. P., Stein R. P., *Chem. Ind. (London)*, **1963**, 495.

67. Chatterjee A., Adityachaudhury N., Ghosal S., *J. Indian Chem. Soc.*, **38**, 517 (1961).
68. Chow Y.-L., Erdtman H., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1852 (1960).
69. Chow Y.-L., Erdtman H., *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1291 (1962).
70. Chow Y.-L., Erdtman H., *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1296 (1962).
71. Chow Y.-L., Erdtman H., *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1305 (1962).
72. Church R. F., Ireland R. E., *J. Org. Chem.*, **28**, 17 (1963).
73. Cocker J. D., Halsall T. G., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4262.
74. Comin J. von, Goncalves de Lima O., Grant H. N., Jackman L. M., Keller-Schierlein W., Prelog V., *Helv. Chim. Acta*, **46**, 409 (1963).
- 74a. Connolly J., McCrindle R., Murray R. D. H., Overton K., *Tetrahedron Letters*, **30**, 1983 (1964).
- 74b. Connolly J., McCrindle R., Murray R. D. H., Overton K., *Tetrahedron Letters*, **28**, 1859 (1964).
75. Cookson R. C., Treveit M. E., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3121.
76. Cornforth R. H., Cornforth J. W., Prelog V., *Ann. Chem.*, **634**, 197 (1960).
77. Cross B. E., Galt R. H. B., Hanson J. R., *Tetrahedron*, **18**, 451 (1962).
78. Cross B. E., Galt R. H. B., Hanson J. R., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2944.
79. Cross B. E., Galt R. H. B., Hanson J. R., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3783.
80. Cross B. E., Galt R. H. B., Hanson J. R., (in part) Curtis P. J., Grove J. F., Morrison A., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2937.
81. Cross B. E., Hanson J. R., *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 17.
82. Crow W. D., *Australian J. Chem.*, **15**, 159 (1962).
83. Dalma G., in *The Alkaloids*, Vol. 4, R. H. F. Manske, H. L. Holmes, eds., Academic Press, New York, 1954, p. 265.
- 83a. Dauben W. G., Thiessen W. E., Resnick P. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2015 (1962).
84. Davidson T. A., Hollands T. R., de Mayo P., *Tetrahedron Letters*, **23**, 1089 (1962).
85. Demole E., Lederer E., *Bull. Soc. Chim. France*, **1958**, 1128.
86. Diara A., Asselineau C., Laszlo P., Pudles J., *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 99.
87. Diara A., Asselineau C., Lederer E., *Bull. Soc. Chim. France*, **1960**, 2171.
89. Djerassi C., Marshall D., *Tetrahedron*, **1**, 238 (1957).
90. Djerassi C., Quitt P., Mosettig E., Cambie R. C., Rutledge P. S., Briggs L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3720 (1961).
91. Djerassi C., Riniker R., Riniker B., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6362 (1956).
92. Dolder F., Lichti H., Mosettig E., Quitt P., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 246 (1960).
93. Edwards O. E., Feniak G., Los M., *Can. J. Chem.*, **40**, 1540 (1962).
94. Edwards O. E., Howe R., *Chem. Ind. (London)*, **1959**, 537.
95. Edwards O. E., Howe R., *Can. J. Chem.*, **37**, 760 (1959).
96. Edwards O. E., Nicolson A., Rodger M. N., *Can. J. Chem.*, **38**, 663 (1960).
97. Engel B. G., *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1127 (1959).
98. Enzell C., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 2053 (1960).
99. Enzell C., *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1303 (1961).
100. Enzell C., Theander O., *Acta Chem. Scand.*, **16**, 607 (1962).

101. Eschenmoser A., Ruzicka L., Jeger O., Arigoni D., *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1890 (1959).
- 101a. Eyre D. H., Harrison J. W., Scrowston R. M., Lythgoe B., *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 271.
102. Falshaw C. P., Johnson A. W., King T. J., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2422.
103. Fetizon M., Golfier M., *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 167.
104. Finnegan R. A., *J. Org. Chem.*, **26**, 3057 (1961).
105. Finnegan R. A., Djerassi C., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4342 (1960).
106. Fridrichsons J., McL. Mathieson A., *Acta Cryst.*, **16**, 206 (1963).
107. Galik V., Kuthan J., Petru F., *Chem. Ind. (London)*, **1960**, 722.
108. Geissman T. A., Ellestad G. A., *Tetrahedron Letters*, **1962**, 1083.
109. Gensler W. J., Sherman G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5217 (1959).
110. Giles J. A., Schumacher J. N., *Tetrahedron*, **14**, 246 (1961).
111. Giles J. A., Schumacher J. N., Mims S. S., Bernasek E., *Tetrahedron*, **18**, 169 (1962).
112. Giles J. A., Schumacher J. N., Young G. W., *Tetrahedron*, **19**, 107 (1953).
113. Gopinath K. W., Govindachari T. R., Parthasarathy P. C., Viswanathan N., *Helv. Chim. Acta*, **44**, 1040 (1961).
- 113a. Graham E. M., Overton K. H., неопубликованные данные.
114. Grant F. W., Zeiss H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1201 (1957).
115. Grant P. K., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 860.
116. Grant P. K., (in part) Carman R. M., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3740.
117. Grant P. K., Hodges R., *Chem. Ind. (London)*, **1960**, 1300.
118. Grant P. K., Hodges R., *Tetrahedron*, **8**, 261 (1960).
119. Green B. A., Harris W. B., Whalley W. B., Smith H., *Chem. Ind. (London)*, **1958**, 1369.
120. Grove J. F., *Quart. Rev. (London)*, **15**, 56 (1961).
121. Grove J. F., Jeffs R. W., Mulholland T. P. C., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1236.
122. Haeuser J., *Bull. Soc. Chim. France*, **1961**, 1490.
123. Haeuser J., Lombard R., Lederer F., Ourisson G., *Tetrahedron*, **12**, 205 (1961).
124. Halsall T. G., Moyle M., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1324.
125. Harris A., Robertson A., Whalley W. B., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1799.
126. Harris A., Robertson A., Whalley W. B., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1807.
127. Harris G. C., Sanderson T. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2081 (1948).
129. Haworth R. D., Johnstone R. A. W., *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1492.
130. Hodges R., *Tetrahedron*, **12**, 215 (1961).
131. Hodges R., Reed R. I., *Tetrahedron*, **10**, 71 (1960).
132. Hosking J. R., *Rec. Trav. Chim.*, **47**, 578 (1928).
133. Hosking J. R., *Rec. Trav. Chim.*, **49**, 1036 (1930).
134. Hosking J. R., Brandt C. W., *Chem. Ber.*, **68**, 286 (1935).
135. Hosking J. R., *Chem. Ber.*, **69**, 780 (1936).
136. Hugel G., Lods L., Mellor J. M., Theobald D. W., Ourisson G., *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 1974.
137. Humber L. G., Taylor W. I., *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1044.
- 137a. Itaka Y., Natsume M., *Tetrahedron Letters*, **20**, 1257 (1964).
138. Ireland R. E., Newbould J., *J. Org. Chem.*, **28**, 23 (1963).
139. Ireland R. E., Schiess P. W., *J. Org. Chem.*, **28**, 6 (1963).

140. Iwasa J., Kumazawa Z., Nakajima M., Chem. Ind. (London), 1961, 511.
141. Iwasa J., Kumazawa Z., Nakajima M., Agr. Biol. Chem. Tokyo, 25, 782, 793, 798 (1961).
142. Iwasa J., Kumazawa Z., Nakajima M., Botyu-Kagaku, 27, 22 (1962).
- 142a. Jefferies P. R., Rosich R. S., White D. E., Tetrahedron Letters, 1963, 1793.
143. Jefferies P. R., Rosich R. S., White D. E., Woods M. C., Australian J. Chem., 15, 521 (1962).
144. Johnson A. W., King T. J., Martin R. J., J. Chem. Soc., 1961, 4420.
145. Joye N. M., Jr., Lawrence R. V., частное сообщение.
146. Kakisawa H., J. Chem. Soc., Japan, 82, 1096, 1216 (1961).
147. Kakisawa H., Kurono M., Takahashi S., Hirata Y., Tetrahedron Letters, 2, 59 (1961).
148. Kakisawa H., Yanai M., Kozima T., Nakanishi K., Mishima H., Tetrahedron Letters, 6, 215 (1962).
149. Kaneko C., Tsuchiya T., Ishikawai M., Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 11, 271 (1963).
- 149a. Kaufmann H. P., Sen Gupta A. K., Chem. Ber., 96, 2489 (1963).
150. King F. E., Godson D. H., King T. J., J. Chem. Soc., 1955, 1117.
151. King F. E., Jones G., J. Chem. Soc., 1955, 658.
152. King F. E., King T. J., J. Chem. Soc., 1953, 4158.
153. King F. E., King T. J., Uprichard J. M., J. Chem. Soc., 1958, 3428.
- 153a. Kitahara Y., Yoshikoshi A., Tetrahedron Letters, 26, 1755, 1763 (1964).
- 153b. Kitahara Y., Yoshikoshi A., Tetrahedron Letters, 26, 1771 (1964).
154. Kitamura H., Takahashi N., Seta Y., Kawarada A., Sumiki Y., Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 23, 344 (1959).
155. Kondo T., Imamura H., Suda M., Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 24, 65 (1960).
156. Kuboto T., et al., Tetrahedron Letters, 20, 1243 (1964).
- 156a. Kurono M., Nakadaira Y., Onuma S., Sasaki K., Nakanishi K., Tetrahedron Letters, 1963, 2153.
157. Laidlaw R. A., Morgan J. W. W., J. Chem. Soc., 1963, 644.
159. McCapra F., Scott A. I., Sim G. A., Young D. W., Proc. Chem. Soc., 1962, 185.
160. McGimpsey J. R., Murray J., J. Appl. Chem. (London), 10, 340 (1960).
161. MacMillan J., Seaton J. C., Suter P. J., Tetrahedron, 11, 60 (1960).
162. MacMillan J., Seaton J. C., Suter P. J., Tetrahedron, 18, 349 (1962).
163. Mangoni L., Belardini M., Gazz. Chim. Ital., 92, 983, 995 (1962).
164. Mangoni L., Belardini M., Gazz. Chim. Ital., 93, 455 (1963).
165. Masamune S., J. Am. Chem. Soc., 83, 1515 (1961).
166. Mathieson D. W., Jaques B., Chapman G. T., Arya V. P., Engel B. G., Experientia, 16, 404 (1960).
167. de Mayo P., The Higher Terpenoids (The Chemistry of Natural Products, Vol. III), Interscience, New York, 1959.

168. de Mayo P., The Higher Terpenoids (The Chemistry of Natural Products, Vol. III), Interscience, New York, 1959, p. 32.
169. de Mayo P., The Higher Terpenoids (The Chemistry of Natural Products, Vol. III), Interscience, New York, 1959, p. 42.
170. de Mayo P., The Higher Terpenoids (The Chemistry of Natural Products, Vol. III), Interscience, New York, 1959, p. 46.
171. de Mayo P., Starratt A. N., Can. J. Chem., 40, 788 (1962).
173. Meguri H., Yakugaku Zasshi, 79, 1060 (1959).
174. Mosettig E., Nes W. R., J. Org. Chem., 20, 884 (1955).
175. Mosettig E., Quitt P., Beglinger U., Waters J. A., Vorbruegg H., Djerassi C., J. Am. Chem. Soc., 83, 3163 (1961).
- 175a. Mosettig E., Beglinger U., Dolder F., Lichti H., Quitt P., Waters J. A., J. Am. Chem. Soc., 85, 2305 (1963).
- 175b. Murray R. D. H., McCrindle R., Chem. Ind. (London), 1964, 500.
- 175b. Nakanishi K., Kurono M., Bhacca N. S., Tetrahedron Letters, 1963, 2161.
176. Nakano T., Djerassi C., J. Org. Chem., 26, 167 (1961).
- 176a. Ourisson G., частное сообщение.
177. Overton K. H., Weir N. G., Wylie A., Proc. Chem. Soc., 1961, 211.
178. Pannizi L., Mangoni L., Belardini M., Gazz. Chim. Ital., 92, 522 (1962).
179. Paul I. C., Sim G. A., Hamor T. A., Robertson J. M., J. Chem. Soc., 1962, 4133.
181. Пигулевский Г. В., Костенко В. Г., Костенко Л. Д., ЖОХ, 32, 656 (1962).
184. Polonsky J., Fouquey C., Gaudemer A., 19th International Congress of Pure and Applied Chemistry, London, July, 1963, Abstracts A., p. 330.
- 184a. Polonsky J., Robertson M., Sim G., Brown W. A. C., частное сообщение.
185. Polonsky J., Zyblier J., Bull. Soc. Chim. France, 1962, 1715.
186. Popjak G., Cornforth J. W., in Advances in Enzymology, Vol. 22, F. F. Nord, ed., Interscience, New York, 1960, p. 281.
187. Przybylska M., Marion L., Can. J. Chem., 37, 1843 (1959).
188. Pudles J., Diara A., Lederer E., Bull. Soc. Chim. France, 1959, 693.
189. Rao P. N., Raman K., Tetrahedron, 4, 294 (1958).
190. Roberts E. M., Lawrence R. V., American Chemical Society Meeting, Miami, 1957, Abstracts O, p. 21.
191. Ruzicka L., Proc. Chem. Soc., 1959, 341.
- 191a. Ruzicka L., Pure Appl. Chem., 6, 493 (1963).
192. Ruzicka L., Bernold E., Tallichet A., Helv. Chim. Acta, 24, 223, (1941).
193. Ruzicka L., Kaufmann St., Helv. Chim. Acta, 23, 1346 (1940).
194. Ruzicka L., Seidel C. F., Engell L. L., Helv. Chim. Acta, 25, 621 (1942).
195. Ruzicka L., Sternbach L., Jeger O., Helv. Chim. Acta, 24, 504 (1941).
196. Schaffner K., Viterbo R., Arigoni D., Jeger O., Helv. Chim. Acta, 39, 174 (1956).
197. Schuller W. H., Lawrence R. V., J. Am. Chem. Soc., 83, 2563 (1961).
198. Schuller W. H., Moore R. N., Lawrence R. V., J. Am. Chem. Soc., 82, 1734 (1960).

199. Scott A. I., Sim G. A., Ferguson G., Young D. W., McCapra F., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3197 (1962).
200. Scott A. I., Sutherland S. A., Young D. W., Guglielmetti L., Arigoni D., Sim G. A., Proc. Chem. Soc., **1964**, 19.
201. Sengupta P., Choudhuri S. N., Khastgir H. N., Tetrahedron, **10**, 45 (1960).
202. Short W. F., Wang H., J. Chem. Soc., **1951**, 2979.
203. Sim G., Halsall T. G., частное сообщение.
205. Simonsen J. L., Barton D. H. R., The Terpenes, Vol. III, Cambridge University Press, London, 1952, p. 340.
206. Simonsen J. L., Barton D. H. R., The Terpenes, Vol. III, Cambridge University Press, London, 1952, pp. 350, 360, 368.
207. Simonsen J. L., Barton D. H. R., The Terpenes, Vol. III, Cambridge University Press, London, 1952, p. 374 et seq.
208. Simonsen J. L., Barton D. H. R., The Terpenes, Vol. III, Cambridge University Press, London, 1952, p. 447.
209. Simonsen J. L., Barton D. H. R., The Terpenes, Vol. III, Cambridge University Press, London, 1952, p. 457.
210. Simonsen J. L., Barton D. H. R., The Terpenes, Vol. III, Cambridge University Press, London, 1952, p. 479.
211. Simonsen J. L., de Mayo P., The Terpenes, Vol. V, Cambridge University Press, London, 1957, p. 596.
212. Simonsen J. L., de Mayo P., The Terpenes, Vol. V, Cambridge University Press, London, 1957, pp. 598, 602.
213. Simonsen J. L., de Mayo P., The Terpenes, Vol. V, Cambridge University Press, London, 1957, p. 604.
214. Simonsen J. L., de Mayo P., The Terpenes, Vol. V, Cambridge University Press, London, 1957, p. 613.
215. Simonsen J. L., de Mayo P., The Terpenes, Vol. V, Cambridge University Press, London, 1957, p. 618.
216. Soucek M., Vlad P., Coll. Czech. Chem. Commun., **28**, 1211 (1963).
217. Stork G., Newman H., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5518 (1959).
218. Sumimoto M., Tetrahedron, **19**, 643 (1963).
219. Tahara A., Hoshino O., Ikekawa N., Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **10**, 995 (1962).
220. Tallent W. H., J. Org. Chem., **27**, 2968 (1962).
221. Taylor D. A. H., J. Chem. Soc., **1963**, 1553.
223. Tsutsui M., Tsutsui E. A., Chem. Rev., **59**, 1031 (1959).
224. Turner R. B., Ganshirt K. H., Tetrahedron Letters, **7**, 231 (1961).
225. Turner R. B., Herzog E. G., Morin R. B., Riebel A., Tetrahedron Letters, **2**, 7 (1959).
- 225a. Ueda K., Uyeo S., Yamamoto Y., Maki Y., Tetrahedron Letters, **1963**, 2167.
228. Valenta Z., Wiesner K., Chem. Ind. (London), **1956**, 354.
229. Valenta Z., Wiesner K., Experientia, **18**, 111 (1962).
230. Wenkert E., Chem. Ind. (London), **1955**, 282.
231. Wenkert E., Beak P., Tetrahedron Letters, **11**, 358 (1961).
232. Wenkert E., Beak P., J. Am. Chem. Soc., **83**, 998 (1961).
233. Wenkert E., Chamberlin J. W., J. Am. Chem. Soc., **81**, 688 (1959).
234. Wenkert E., Jackson B. G., J. Am. Chem. Soc., **80**, 211 (1958).
235. Wenkert E., Stenberg V. I., Beak P., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2320 (1961).
236. Whalley W. B., Green B., Arigoni D., Britt J. J., Djerassi C., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5520 (1959).
237. Wiesner K., Valenta Z., Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe, **16**, 26 (1958).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В СТЕРЕОХИМИИ

М. ТИЧИ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно много методов установления пространственного расположения атомов в молекулах. Кроме сложных и кропотливых методов, которые хотя и могут дать подробную картину геометрии молекулы, но все же остаются областью работ узких специалистов (как, например, методы дифракции электронов или рентгеновых лучей), можно отметить и более простые методы, которые позволяют установить взаимное пространственное расположение двух или нескольких атомов или групп. В благоприятных условиях с помощью таких методов можно выяснить пространственное расположение большей части молекулы или даже всей молекулы.

К сравнительно простым методам такого рода относится обнаружение внутримолекулярной водородной связи [1—11] в соединениях, содержащих определенные функциональные группы в подходящих положениях. Для образования внутримолекулярной водородной связи необходимо, чтобы функциональные группы приблизились друг к другу на расстояние по крайней мере 3,4 Å [1, 2], поэтому наличие внутримолекулярной водородной связи показывает, что в исследуемой молекуле это условие соблюдается¹.

Водородную связь можно обнаружить и количественно оценить методом инфракрасной спектроскопии [2, 13—15]; в последние годы для этой цели применяются также спектры ядерного магнитного резонанса [16—19]. Последний метод очень эффективен, особенно для количественных определений; но в настоящее время

¹ Известно несколько случаев, когда гидроксильная группа не вступает во взаимодействие с π -электронами двойной связи, хотя эти группы находятся на таком расстоянии, при котором взаимодействие в принципе возможно [12]. Обсуждение вопроса об отсутствии внутрикомплексных связей в 2-аминофеноле см. на стр. 152. Следовательно, отсутствие водородной связи не всегда служит строгим доказательством, что две группы, способные образовывать такую связь, удалены друг от друга на расстояние более 3,4 Å.

широкому применению метода ЯМР в значительной степени препятствуют экспериментальные трудности, связанные с применением сильно разбавленных растворов, с которыми приходится работать, чтобы избежать межмолекулярной ассоциации.

Число групп, которые могут участвовать в образовании водородной связи $A-H \cdots B$, достаточно велико. Самым обычным донором протонов ($A-H$) является гидроксильная группа, реже группа NH и только в виде исключения в такой роли выступают группы SH или CH . В то же время имеется много атомов или групп со свободной, неподеленной парой электронов, которые могут быть акцепторами протона (B) (табл. 1).

Таблица 1

Атомы и функциональные группы, способные образовывать водородные связи

Доноры протонов. $OH, COOH, NH, SH, CH$
Акцепторы протонов. $OH, OR, CO, COOR, NO_2$
$NH_2, NHR, NR_2, -N=N-, CN, N_3$
F, Cl, Br, I
SH, SR
кратная связь, ароматические системы, $C \equiv N$

Таким образом, образование внутрикомплексных связей можно проследить для большого числа соединений, многие из которых принадлежат к важным классам природных соединений, например полиоксисоединений, аминокспиртов, оксикислот и т. д.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Инфракрасная спектроскопия позволяет легко и надежно обнаружить водородный мостик; в благоприятных случаях при соответствующих допущениях возможна полуколичественная оценка относительного содержания водородных связей в молекуле. При последовательном разбавлении устраняется возможность межмолекулярной ассоциации и поэтому удается исследование только внутрикомплексных связей.

К системам, в которых внутримолекулярная водородная связь изучалась спектроскопически, относятся преимущественно также соединения, где донором протонов выступает гидроксильная группа; одна из причин этого заключается в том, что полосы гидроксильной группы в спектре можно очень легко распознать. Давно известно [20, 21], что поглощение валентных колебаний связи $O-H$ в неассоциированной (свободной) спиртовой или фенольной гидроксильной группе дает широкую полосу при $3600-3650 \text{ см}^{-1}$ в глав-

ном ряду и при примерно 7100 см^{-1} в первом оберitone. Частота свободной гидроксильной группы $\nu(OH)$ в известной мере зависит от индуктивного эффекта сильно полярных заместителей, расположенных по соседству с гидроксильной группой, а также от того, является ли оксигруппа первичной, вторичной или третичной [22, 23]. На частоту поглощения также влияют пространственные эффекты в молекуле; так, в циклогексанолах частота аксиальной гидроксильной группы на несколько единиц выше частоты экваториальной гидроксильной группы [23-25]. При применении приборов высокой разрешающей силы полоса свободной гидроксильной группы у некоторых первичных и вторичных спиртов выступает как частично расщепленный дублет в результате присутствия двух неэквивалентных $C-O$ -поворотных изомеров [26-30].

Гидроксильная группа, которая при образовании водородной связи выступает как донор протона, заметно отличается по спектральным свойствам от свободной группы. Установлено, что частота такой гидроксильной группы $\nu'(OH)$ смещается в сторону меньших значений. Если, как это часто бывает, соединение содержит гидроксильные группы, участвующие в образовании водородных связей, то рядом со свободными оксигруппами в спектре можно обнаружить полосы связанных и свободных гидроксильных групп¹. Разделение полос свободной и связанной гидроксильных групп обозначается символом $\Delta\nu(OH)$

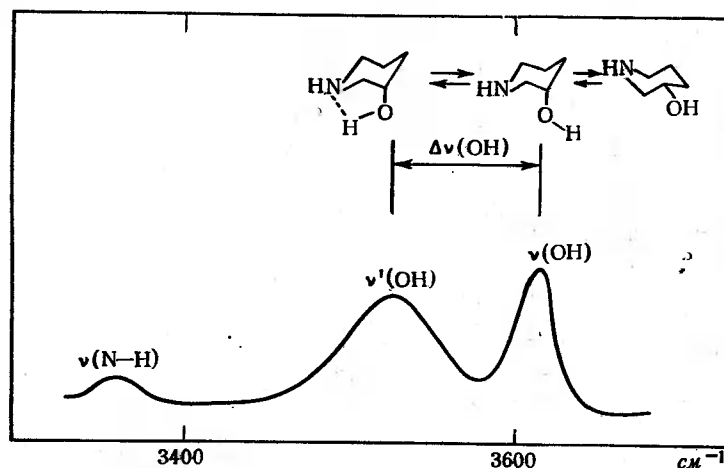
$$\Delta\nu(OH) = \nu(OH) - \nu'(OH)$$

Типичный спектр валентных колебаний гидроксильной группы в молекуле, содержащей водородную связь, представлен на рис. 1.

Обычно значение $\Delta\nu(OH)$ получают простым вычитанием значений, найденных в спектре. Но в некоторых случаях эта простая операция не приводит к успеху. Так, во вторично-третичных диолах вторичная спиртовая группа служит донором, а третичная оксигруппа — акцептором водорода, и, следовательно, простое вычитание не позволяет выяснить общую картину. Поэтому некоторые авторы [22] рекомендуют другой прием, заключающийся в вычитании экспериментально найденного значения $\nu'(OH)$ не из экспериментально установленного значения $\nu(OH)$, а из «стандартной» величины. Эта стандартная величина представляет собой частоту колебаний гидроксильной группы в соединении такой же структуры, как исследуемое, но не содержащем протоно-акцеп-

¹ Строго говоря, характер групп OH следует различать и в том особом случае, когда в образовании внутрикомплексной связи участвуют две гидроксильные группы: одна является донором протонов, другая — акцептором (см., например, конформации XVI-i и XVI-ii). Обычно гидроксильную группу, служащую акцептором, обозначают как «свободную», хотя это не вполне правильно.

торной группы; например, при исследовании циклогександиола стандартной величиной служит частота колебаний ОН-группы в циклогексаноле. Однако при этом не учитывается, что в вицинальных производных полярный акцептор протона может оказать влияние на свободную гидроксильную группу. Кроме того, в циклогексанолах следует принять во внимание, находится ли гидроксил в аксиальном или экваториальном положении; аналогичные факторы, менее ясно выраженные, следует учитывать и в других геометрически более сложных системах.



Р и с. 1. Инфракрасный спектр 3-оксипиперидина (концентрация: 0,005 моль/л, растворитель: тетрагидроэтилен) [68].

Применение стандартов для оценки $\Delta\nu(\text{OH})$ необходимо и в случае конформационно неоднородных молекул, в которых свободная и связанная гидроксильные группы находятся в различных конформациях.

Полосы связанных гидроксильных групп характеризуются значительно повышенной общей интенсивностью, большей полушириной и, как правило, также повышенным значением молярного поглощения [31] по сравнению с полосами свободных гидроксильных групп. Следовательно, невозможно точно оценить сравнительное содержание ассоциированных и неассоциированных группировок только на основании отношения молярного поглощения или общей интенсивности полос связанной $\nu'(\text{OH})$ и свободной $\nu(\text{OH})$ гидроксильных групп. В грубом приближении можно утверждать, что значения поглощения отражают сравнительное содержание связанных и свободных групп; значение $\Delta\nu(\text{OH})$ характеризует прочность самого водородного мостика [2, 32].

Если аминогруппа выступает донором протона (т. е. $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$), то полоса валентных колебаний связи $\text{N} - \text{H}$, которая лежит около 3400 см^{-1} , смещается в область более коротких волн подобно тому, как это наблюдается для гидроксильной группы [11, 33—38], но общая картина иногда бывает более сложной, чем в случае гидроксильной группы.

Образование водородной связи может быть в принципе изучено и на основе полос поглощения акцептора протона. Так, например, полосы карбонильной группы в кетоне или сложном эфире или же эфирном кислороде сложноэфирной группировки [39—42], действующих в качестве акцепторов протона, смещены относительно полос соответствующих свободных групп. Однако эти смещения менее характерны и количественно выражены слабее по сравнению с полосами донорных групп.

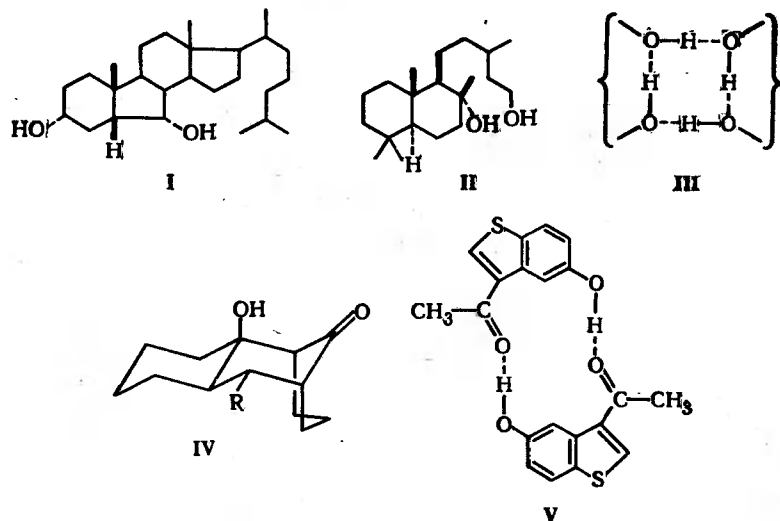
Условия и техника измерений

Спектроскопические определения, как правило, выполняются в приборах с решеткой или с призмами из кварца, LiF или CaF_2 , разрешающая сила у которых лучше, чем у призм из NaCl . В качестве растворителя чаще всего применяют четыреххлористый углерод и в отдельных случаях сероуглерод; оба эти растворителя практически не поглощают в области 3 мк (3300 см^{-1}). Но ни четыреххлористый углерод, ни сероуглерод непригодны при исследовании аминоспиртов, которые, хотя и в слабой мере, реагируют с указанными растворителями [43, 44]. Для исследования аминоспиртов рекомендуется применять тетрагидроэтилен [45], так как аминоспирты в этом растворителе вполне устойчивы в течение длительного времени при комнатной температуре. Аллерхенд и Шлейер [46] показали, что значение $\Delta\nu(\text{OH})$ до некоторой степени зависит от растворителя.

Обычно измерения выполняются при концентрации примерно 0,005 моль/л; такая концентрация считается достаточно низкой, чтобы исключить возможность межмолекулярной ассоциации¹ в соединениях, не принадлежащих к числу образующих исключительно прочные продукты ассоциации (карбоновые кислоты, амиды и др.). Однако в вопросе о допустимых концентрациях следует соблюдать осторожность, поскольку в последнее время наблюдалось несколько случаев межмолекулярной ассоциации спиртов при концентрации 0,005 моль/л. Такая «аномальная» межмолекулярная ассоциация (главным образом димеризация) наблюдалась

¹ Предельная концентрация первичных алифатических спиртов, при которой возможна межмолекулярная ассоциация, равна 0,017 моль/л [47]; для фенолов она равна 0,005 моль/л.

для некоторых диолов, например 5 β -В-норхолестан-3 α , 6 α -диола (I) [48] и лабдандиола-5,8 (II) [49]. Вероятно, внутрикомплексный димер стабилизируется водородными связями, как это показано на примере III. Некоторые производные 3-оксициклогексанона (IV) также проявляют тенденцию к «димеризации» при столь низкой концентрации, как 0,001 моль/л [50]. Соединение V содержит межмолекулярную водородную связь даже при концентрации 0,00024 моль/л [51].



Единственный надежный способ, позволяющий выяснить характер полосы связанной гидроксильной группы, состоит в определении зависимости молярного поглощения от концентрации. В случае внутримолекулярных водородных связей кривая зависимости поглощения от концентрации при экстраполяции до нулевой концентрации не проходит через начало координат.

Если отличить другие полосы (например, полосы, вызываемые обертоном колебания карбонильной группы) от полосы гидроксильных групп трудно, то их идентификация может быть выполнена методом дейтерирования [52]. При этом уменьшение или полное исчезновение первоначальной изучаемой полосы и появление новой полосы того же характера в области 2400—2700 см^{-1} (поглощение группы O—D) может служить доказательством наличия полосы, вызываемой связью O—H в исследуемом соединении.

Природа донора протона, акцептора протона и $\Delta\nu(\text{OH})$

Как уже отмечалось, чаще всего донором протона является гидроксильная группа. Смещение полосы поглощения связи $\text{NH} \dots \text{B}$ обычно меньше, чем в случае гидроксильной группы. Соответствующие связи $\text{SH} \dots \text{B}$ и $\text{CH} \dots \text{B}$ очень слабы и не отражаются на спектроскопических данных [53—58]. Поскольку в стереохимических работах практически рассматривается только связь $\text{OH} \dots \text{B}$, в дальнейшем обсуждаются только такие внутрикомплексные соединения, в которых в качестве донора протона выступает гидроксильная группа.

Прямое сопоставление значений $\Delta\nu(\text{OH})$ для соединений с различными акцепторами протонов не приводит к однозначным результатам, так как пространственные эффекты в сравниваемых соединениях не обязательно одинаковы. Убедительную, ясную картину может дать сравнение значений $\Delta\nu(\text{OH})$ орто-замещенных фенолов и транс-2-замещенных циклогексанолов, приведенных в табл. 2. Для сравнения в табл. 2 включены также значения $\Delta\nu(\text{OH})$ для 2-замещенных этанолов. Как видно из данных таблицы, величина $\Delta\nu(\text{OH})$, как и можно было ожидать, не всегда имеет один

Таблица 2

Значение $\Delta\nu(\text{OH})$ (см^{-1}) для различных акцепторов протонов в орто-замещенных фенолах, транс-2-замещенных циклогексанолах и 2-замещенных этанолах^а

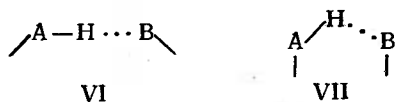
В			$\text{CH}_2\text{VCH}_2\text{OH}$
F	20	?	15
OH	44	32	30
C_6H_5	45	23	28
OCH_3	52	36	30
Двойная связь	54	45	40
Cl	63	20	32
Br	82	30	38
I	101	40	46
Тройная связь	114	41	36
NH_2	—	97	113
NHCH_3	?	135	124
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	244	144	131

^а Литературные ссылки см. таблицы, стр. 166.

и тот же порядок. Подробное сопоставление различных внутрикомплексных соединений с мостиками $O-H \cdots O$ и $O-H \cdots N$ проведено в работе [59].

Геометрия водородного мостика и значения $\Delta\nu(OH)$

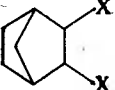
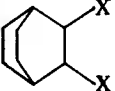
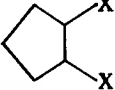
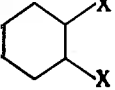
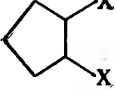
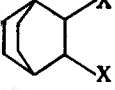
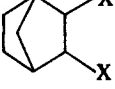
Водородный мостик может быть либо линейным (VI), либо нелинейным (VII), что наблюдается в случае большинства внутрикомплексных соединений, рассматриваемых в данном обзоре.



Существование нелинейных водородных связей типа VII в кристаллах было установлено методом дифракции рентгеновых лучей; ср. [2]. Водородный мостик оказывается более прочным, если три атома, участвующие в образовании водородной связи, расположены линейно и связь находится на одной линии с неподеленной парой электронов на валентной орбитали акцептора В [60]. Всякое отклонение от линейного расположения ослабляет водородный мостик. Водородная связь в пятичленном внутрикомплексном кольце, например, в таких вицинальных производных, как 1,2-дио́лы или 1,2-аминоспирты, обязательно расположена нелинейно и поэтому она слабая. При переходе от 1,2- к 1,3-, 1,4-замещенным соединениям мостики все более приближаются к линейным и, следовательно, должны становиться более прочными. Как было установлено, значения $\Delta\nu(OH)$, которые отражают прочность водородной связи, резко возрастают при таком переходе.

Подробный анализ геометрии водородного мостика в ряде дифункциональных производных был выполнен Баком [61] и Шлейером и сотр. [12]. В связи с этим интересно отметить зависимость значений $\Delta\nu(OH)$ от двугранного угла φ между связями $C-OH$ и $C-B$ в вицинальных соединениях и между связями $C_{(2)}-CH_2OH$ и $C_{(3)}-CH_2B$ в 1,4-производных (табл. 3). В случае вицинальных производных значения $\Delta\nu(OH)$ непрерывно падают по мере возрастания угла φ . Другая картина наблюдается у 1,4-производных [12] при замене функциональных групп группировками CH_2OH и CH_2B . Максимальные значения $\Delta\nu(OH)$ достигаются, когда величина угла φ лежит в пределах $60-120^\circ$. Действительно, подсчеты показывают, что значение φ , примерно равное 90° , является оптимальным для геометрии мостика: разрыв связи $O \cdots B$ сведен к минимуму, мостик линейен и расположен на одной линии с неподеленной парой электронов на валентной орбитали акцептора [12].

Таблица 3
Значения $\Delta\nu(OH)$ и угла φ для некоторых 1,2- и 1,4-дио́лов^a

Тип соединения	Конфигурация	Угол φ , град	$\Delta\nu(OH)$, см ⁻¹	
			1,2-дио́лы (X = OH)	1,4-дио́лы (X = CH ₂ OH)
	цис	~0	102	125 (эндо) 136 (экзо)
	цис	~10	82	133
	цис	$0 < \varphi < 60$	61	131
	цис	≤ 60	38	132
	транс	≥ 60	33	144
	транс	~120	0	159
	транс	~120	0	159
	транс	~120	0	139

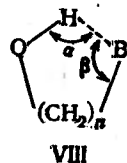
^a Данные таблицы заимствованы главным образом из работы [12]; другие ссылки см. таблицы, стр. 166.

Некоторые исследователи пытались найти количественную зависимость между $\Delta\nu(OH)$ и разрывом атомов, составляющих мостик, (d) или между $\Delta\nu(OH)$ и энтальпией водородной связи. При этом линейная зависимость $\Delta\nu(OH)$ от d была обнаружена только для

межмолекулярных водородных связей [2, 62, 63], но не для внутримолекулярных. Кун [64] вывел для диолов следующую эмпирическую зависимость значений $\Delta\nu(\text{OH})$ от $d_{\text{H}\cdots\text{O}}$, представляющего собой расстояние между атомом водорода донора и атомом кислорода акцептора:

$$\Delta\nu(\text{OH}) = \frac{-250^\circ}{d_{\text{H}\cdots\text{O}}} = -74 \text{ (см}^{-1}\text{)}. \quad (1)$$

Это уравнение было применено рядом авторов для сравнения расстояния между реагирующими атомами в серии соединений с близкой геометрией [65—67]. Приведенное уравнение не может, естественно, иметь общего характера, так как при этом не учтены факторы, влияющие на $\Delta\nu(\text{OH})$. Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ зависят не только от расстояния d , но также и от величины углов $\text{O} - \text{H} \cdots \text{B}(\alpha)$ и $\text{H} \cdots \text{B} - \text{C}(\beta)$; величина угла показывает, в какой степени выполнено условие копланарности с неподеленной электронной парой



акцепторного атома В (ср. VIII). В вицинальных соединениях на величину $\Delta\nu(\text{OH})$, кроме того, влияет взаимный индуктивный эффект функциональных групп. К сожалению, для оценки всех этих факторов нет достаточных опытных данных.

Аналогичным образом в случае внутримолекулярных водородных мостиков отсутствуют надежные данные для количественного сопоставления энтальпии и $\Delta\nu(\text{OH})$, хотя обычно большему значению $\Delta\nu(\text{OH})$ соответствует усиление водородной связи.

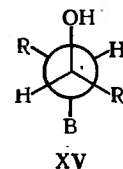
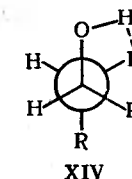
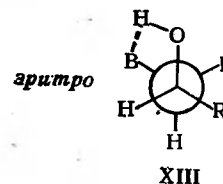
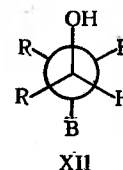
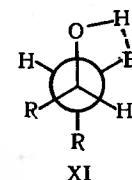
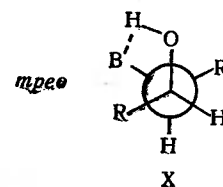
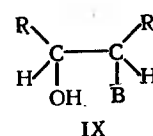
ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Соединения с открытой цепью

Вицинальные производные

Спектры *трео*(*dl*)- и *эритро*(*мезо*)-эпимеров вицинальных производных типа IX существенно различаются. В подавляющем большинстве случаев значения ϵ'/ϵ и $\Delta\nu(\text{OH})$ у *трео*-изомеров больше, чем у *эритро*-изомеров. Так, у стереоизомерных 4-аминооктанолов-5 для *трео*-изомера $\epsilon'/\epsilon = 3,5$ и $\Delta\nu(\text{OH}) = 159 \text{ см}^{-1}$, тогда как для *эритро*-изомера $\epsilon'/\epsilon = 1,8$, а $\Delta\nu(\text{OH}) = 127 \text{ см}^{-1}$ [70].

При рассмотрении взаимодействия с образованием скошенных поворотных изомеров (X — XV) можно сделать вывод, что в *трео*-изомере внутримолекулярный *син*-клинальный поворотный изомер



(X) находится в благоприятных условиях для образования водородной связи в отличие от антиперипланарного поворотного изомера¹ (XII), в котором отсутствуют внутримолекулярные связи. Противоположная картина наблюдается в случае *эритро*-изомера: наиболее благоприятный эффект оказывает взаимодействие с образованием скошенного антиперипланарного конформера (XV); оба *син*-клинальные конформера (XIII и XIV) находятся в менее выгодном положении. В результате этого наблюдается повышенная концентрация связанных форм и, следовательно, повышенное значение ϵ'/ϵ в *трео*-изомере.

Рассмотрение энергетических отношений в поворотных изомерах X, XI, XIII и XIV с водородными мостиками приводит к выводу, что функциональные группы ($\varphi < 60^\circ$) в *трео*-изомере легче приближаются друг к другу, чем в *эритро*-изомере, так как вращение в этом направлении в *эритро*-изомере также сближает между собой занимающие большой объем группы R и R'. И наоборот, вращение в противоположном направлении ($\varphi > 60^\circ$) происходит легче в случае *эритро*-изомера, так как при этом группы R и R' удаляются друг от друга. Поэтому можно предсказать, что

¹ Номенклатуру различных конформаций см. [69].

разрыв функциональных групп в внутрикомплексном поворотном изомере должен быть в *трео*-изомере несколько менее выражен, чем в *эритро*-изомере независимо от того, происходит ли при взаимодействии между функциональными группами их притяжение или отталкивание. Можно с уверенностью сказать, что из пары стереоизомеров *эритро*-форма характеризуется меньшим $\Delta\nu(\text{OH})$, чем *трео*-изомер¹.

Кун [71] показал, что в ряду диолов IX ($\text{B} = \text{OH}$) значения $\Delta\nu(\text{OH})$ и ϵ'/ϵ для *трео*-изомеров возрастают с увеличением объема алкильных групп (табл. 4). Если группы R объемисты, они имеют

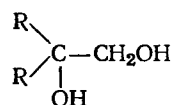
Таблица 4

Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ для *трео*-изомеров диолов [71]
 $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{R}$

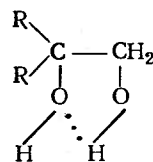
R	CH_3	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	<i>изо</i> - C_3H_7	<i>трет</i> - C_4H_9
$\Delta\nu(\text{OH}), \text{см}^{-1}$	49	53	81	95

тенденцию поворачиваться в разные стороны друг от друга, в результате гидроксильные группы больше сближаются (ср. поворотные изомеры X и XI). С другой стороны, в результате взаимодействия $\text{R} - \text{R}$ в *эритро*-изомерах обнаруживается тенденция к ослаблению прочности водородных мостиков; действительно, в соединении, где $\text{R} = \text{изопропильная}$ группа, полоса водородной связи очень слаба, а если $\text{R} = \text{трет-бутильная}$ группа, водородный мостик полностью отсутствует.

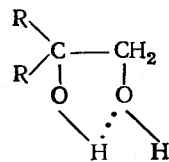
Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ в ряду диолов XVI указывают, что в результате влияния двух объемистых геминальных групп вращение гидроксильной группы ограничено. Спектры соединений, где $\text{R} = \text{метильная}$ или *этильная* группа, содержат три полосы гидроксильных групп: полосу первичного свободного гидроксильного (3640 см^{-1}), третичного свободного гидроксильного (3620 см^{-1}) и полосу связанной оксигруппы при 3585 см^{-1} [71]. Наличие полос двух свободных



XVI



XVI-i

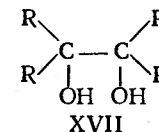


XVI-ii

¹ Эти представления приложимы к простым системам; в более сложных по структуре молекулах картина менее ясна. Действительно, найдены такие пары стереоизомеров [70], у которых *эритро*-формы характеризуются несколько большими значениями $\Delta\nu(\text{OH})$, чем *трео*-изомеры.

гидроксильных групп показывает, что соединения XVI существуют в виде двух конформаций XVI-i и XVI-ii. При $\text{R} = \text{изопропил}$ полоса свободной третичной гидроксильной группы очень слаба, при $\text{R} = \text{трет-бутил}$ спектр помимо полосы связанной гидроксильной группы содержит только полосу свободной первичной гидроксильной группы. Следовательно, соединение с *трет-бутильной* группой существует только в конформации XVI-ii. Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ возрастают с увеличением объема R: для метильной группы $\Delta\nu(\text{OH})$ равно 51 см^{-1} , а для *трет-бутильной* 97 см^{-1} . Таким образом, для молекул, содержащих объемистые группы R, предпочтительна конформация XVI-ii, в которой третичная спиртовая группа $\text{O} - \text{H}$ присоединяется к кислороду первичной оксигруппы, хотя на основании данных о полярности обеих гидроксильных групп можно было бы ожидать противоположного.

Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ были также использованы при изучении деформаций угла связи, вызванных накоплением объемистых заместителей [71]. В ряду диолов типа XVII значения $\Delta\nu(\text{OH})$ возрастают с увеличением объема заместителей и достигают необычно высокой величины (170 см^{-1} , если $\text{R} = \text{трет-бутил}$;



XVII

см. табл. 5). Увеличение напряжения в системе с возрастанием объема R компенсируется расширением угла связи $\text{R} - \text{C} - \text{R}$,

Таблица 5

Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ для диолов [71]

$$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \quad \text{R} \end{array}$$

R	CH_3	C_2H_5	<i>изо</i> - C_3H_7	<i>трет</i> - C_4H_9
$\Delta\nu(\text{OH}), \text{см}^{-1}$	46	62	96	170

что, в свою очередь, ведет к уменьшению угла связи $\text{C} - \text{C} - \text{O}$ и, следовательно, к большему сближению обеих гидроксильных групп. Также, по-видимому, объясняется и рост значений $\Delta\nu(\text{OH})$ в диолах XVI.

Соединения с неvicинальными функциональными группами

Как только что отмечалось, связь между конфигурацией и спектром для vicинальных производных сравнительно проста; в случае соединений, у которых функциональные группы больше удалены друг от друга, картина иногда более сложна. В 1,3-диолах и 1,3-аминоспиртах типа XVIII (B = OH и B = NH₂ соответственно) эпимеры характеризуются практически одинаковыми $\Delta\nu(\text{OH})$, но отличаются по значениям ϵ'/ϵ , причем у *трео*-изомеров это соотношение меньше, чем у *эритро*-форм (табл. 6).

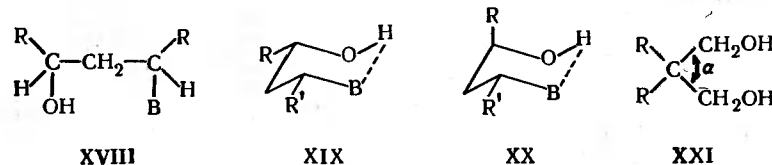
Таблица 6

Сравнение значений $\Delta\nu(\text{OH})$ и ϵ'/ϵ для некоторых 1,2- и 1,3-аминоспиртов

1,2-Аминоспирты			
соединение	конфигурация	$\Delta\nu(\text{OH})$, см ⁻¹	ϵ'/ϵ
2-Аминобутанол-3 [68]	<i>эритро</i>	117	1,4
	<i>трео</i>	141	1,9
1,2-Дифенил-2-аминоэтанол [73]	<i>эритро</i>	125	0,35
	<i>трео</i>	165	1,2
1,3-Аминоспирты			
соединение	конфигурация	$\Delta\nu(\text{OH})$, см ⁻¹	ϵ'/ϵ
2-Аминопентанол-4 [72]	<i>эритро</i>	245	8,1
	<i>трео</i>	246	5,7
1,3-Дифенил-3-аминопропанол-1	<i>эритро</i>	312	5,6
	<i>трео</i>	312	2,2

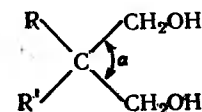
Эти результаты можно понять, если рассматривать оба внутрикомплексных изомера как конформеры в форме «квазикресла» (XIX и XX), которые отличаются только конформационным расположением групп R и R': в *эритро*-изомере (XIX) и R и R' «квазиекваториальны», тогда как в *трео*-изомере (XX) R- или R'-группа должна занять менее выгодное «квазиаксиальное» положение. Поэтому внутримолекулярные соединения из *трео*-изомера энергетически менее выгодны, чем и объясняется постоянно наблю-

даемое различие в ϵ'/ϵ . В аналогичных соединениях с открытой цепью 1,3-метиламино- и 1,3-диметиламиноспиртах типа XVIII (B = NHCH₃ и B = N(CH₃)₂ соответственно) наблюдается заметное различие в значениях $\Delta\nu(\text{OH})$ эпимеров [50].



Замещенные 1,3-диоли были использованы в качестве модельных соединений при изучении эффекта Торпа—Ингольда. Шлейер [65] определил значение $\Delta\nu(\text{OH})$ для соединений типа XXI и, применив уравнение (1), вычислил изменение в расстоянии между двумя гидроксильными группами и, следовательно, в величине угла α , образуемом связями C—CH₂OH. В соответствии с гипотезой Торпа—Ингольда [74, 75] угол α несколько уменьшается по мере увеличения объема групп R и R' (табл. 7).

Таблица 7

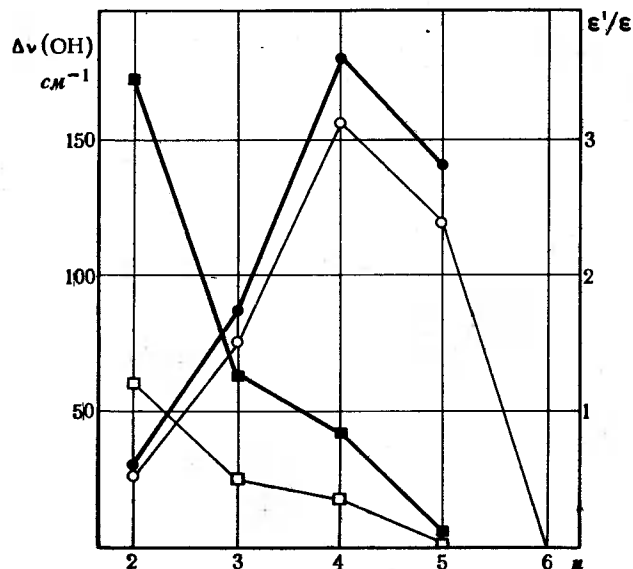
Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ и углов α в соединениях типа

Соединение			
$\Delta\nu(\text{OH})$, см ⁻¹	79	85	89
α , град	112	110,5	109,5

^a Подробнее о способе вычисления α по $\Delta\nu(\text{OH})$ см. оригинальную работу [65].

Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ возрастают при переходе от vicинальных к 1,4-дифункциональным производным, где достигают максимума, как это видно из зависимости $\Delta\nu(\text{OH})$ от n в 10-замещенных первичных спиртах BCH₂(CH₂)_{n-2}CH₂OH (рис. 2). Таким образом, в 1,4-производных ($n = 4$) молекула принимает конформацию, наиболее благоприятную для образования внутримолекулярной водородной связи.

Концентрация связанных гидроксильных групп, выражаемая отношением ϵ'/ϵ , непрерывно уменьшается при переходе от вициальных производных к соединениям, у которых функциональные группы все больше удаляются друг от друга; так, в спиртах, замещенных в положении 6, внутримолекулярный водородный мостик



Р и с. 2. Зависимость $\Delta\nu(\text{OH})$ и ϵ'/ϵ от длины цепи для α,ω -диолов ($\square$ и $\circ$ соответственно) и ω -метоксиспиртов ($\blacksquare$ и $\bullet$ соответственно); n — число атомов углерода между функциональными группами [77, 78].

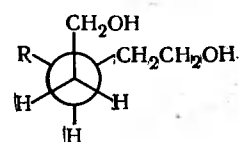
уже не может быть обнаружен [61, 64, 78]. Низкое числовое значение ϵ'/ϵ (т. е. малая концентрация водородных связей) в «высших» ω -замещенных спиртах объясняется неблагоприятной для образования больших внутрикомплексных циклов энтальпией и энтропией [79].

Бейтингер и Шлейер [78] на примере 1,5- и 1,6-диолов показали, что при введении заместителей в углеродную цепь увеличивается значение ϵ'/ϵ . Так, например, в пентандиоле-1,5 (табл. 8) взаимодействие свободных гидроксильных групп скорее благоприятствует образованию поворотного изомера XXIVa, а не внутрикомплексных соединений XXIIa и XXIIIa. В 1,5-диоле, в котором алкильная группа введена к атому C-3, внутрикомплексный поворотный изомер XXIIIb с точки зрения взаимодействия свободных гидроксильных групп почти эквивалентен поворотному изомеру XXIVb со свободными оксигруппами, вследствие чего чис-

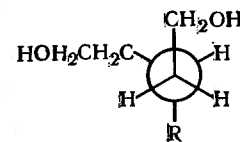
Таблица 8
Значение $\Delta\nu(\text{OH})$ и ϵ'/ϵ для 3-замещенных пентандиолов-1,5 [78]

Соединение	$\Delta\nu(\text{OH}), \text{см}^{-1}$	$(\epsilon'/\epsilon) \cdot 10^2$
Пентандиол-1,5	120	3,1
3-Метилпентандиол-1,5	128	11,1
3- <i>n</i> -Пропилпентандиол-1,5	128	20,0
3-Изопропилпентандиол-1,5	127	25,0
3- <i>трет</i> -Бутилпентандиол-1,5	128	33,3
3,3-Диметилпентандиол-1,5	136	20,0
3,3-Диэтилпентандиол-1,5	140	25,0

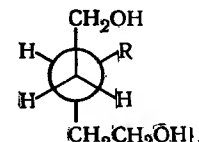
ленное значение ϵ'/ϵ в 3-алкилзамещенных диолах выше, чем в «незамещенном» 1,5-диоле. На основании аналогичных соображений можно понять, почему в 3-алкилгександиоле-1,6 имеется



XXIIa R = H
XXIIIb R = Alk



XXIIIa R = H
XXIIIb R = Alk



XXIVa R = H
XXIVb R = Alk

внутримолекулярный водородный мостик, а в гександиоле (табл. 9) его нет.

Таблица 9
Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ и ϵ'/ϵ для 3-замещенных гександиолов-1,6 [78]

Соединения	$\Delta\nu(\text{OH}), \text{см}^{-1}$	$(\epsilon'/\epsilon) \cdot 10^2$
Гександиол-1,6	—	—
3-Метилгександиол-1,6	108	4,0
3-Изопропилгександиол-1,6	140	14,3
3- <i>трет</i> -Бутилгександиол-1,6	137	12,5

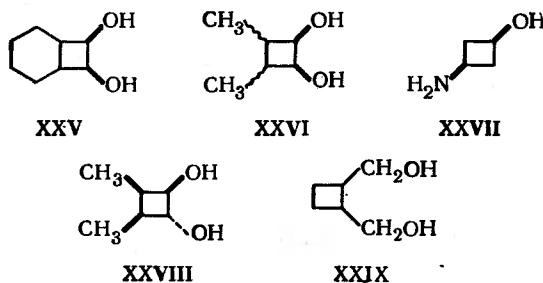
Известны случаи образования внутримолекулярной водородной связи между функциональными группами, разделенными большим

числом метиленовых групп в цепи. Примером может служить лобдандиол-5,8 (II) [49]; образованию водородного мостика способствует надлежащая ориентация четырех атомов углерода боковой цепи в результате их расположения по отношению к шестичленному циклу. У некоторых производных фенола отмечено взаимодействие структурно далеко отстоящих функциональных групп с образованием водородной связи (см. стр. 152).

Алициклические соединения

Производные циклобутана

О внутримолекулярных водородных связях в производных циклобутана имеется очень мало данных. Значения $\Delta\nu$ (ОН) для *цис*-1,2-циклобутандиолов XXV и XXVI равны соответственно 54 и 65 см^{-1} [80, 81], т. е. значительно меньше, чем для диолов, у которых две гидроксильные группы расположены в одной плоскости.



Низкие значения $\Delta\nu$ (ОН) у этих двух соединений, возможно, отражают «изогнутость» циклобутанового кольца [82, 83] или же являются просто результатом того, что вследствие искривления угла связи в плоскостном кольце обе связи С — ОН располагаются дальше друг от друга, чем в соединениях с «нормальными» углами связи [12]. Возможно, этим же объясняется то, что в *цис*-3-аминоциклобутаноле (XXVII) не было обнаружено внутримолекулярной водородной связи [84]. В *транс*-соединении XXVIII также не было найдено признаков внутримолекулярного водородного мостика [81].

Оба стереоизомерных 1,2-ди(оксиметил)циклобутана (XXIX) образуют внутримолекулярные водородные связи. Численное значение $\Delta\nu$ (ОН) у *транс*-изомера (137 см^{-1}) выше, чем у *цис*-изомера (127 см^{-1}), что согласуется с общими представлениями об образовании внутрикомплексного кольца в 1,4-диолах [12].

Производные циклопентана

Раньше всего следует рассмотреть производные циклопентана, у которых функциональные группы могут потенциально образовать пятичленное внутрикомплексное кольцо. В таких соединениях только *цис*-изомеры оказались способными к образованию внутримолекулярных водородных связей. Тем не менее образование водородного мостика допустимо и в случае *транс*-изомера, особенно если цикл существует в конформации конверта и одна из функциональных групп находится на «клапане»; при этом двугранный угол между функциональными группами в *транс*-положении должен быть равен примерно 70° [85].

Значения $\Delta\nu$ (ОН) для вицинальных изомеров значительно ниже, чем для соответствующих производных с полностью заслоненными функциональными группами (табл. 10). Это позволяет

Таблица 10

Значения $\Delta\nu$ (ОН) (см^{-1}) для *цис*-производных циклогексана, циклопентана, бицикло (2,2,2) октана и бицикло (1,2,2)гептана^а

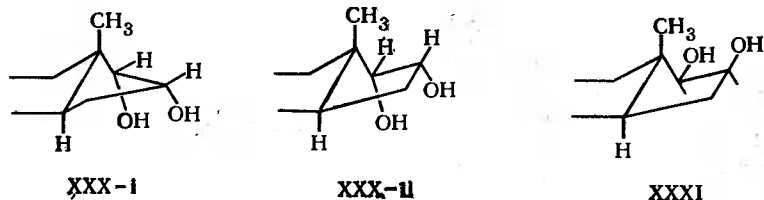
B = OH	39	61	83	103
B = NH ₂	127	175	279	?

^а Литературные ссылки см. таблицы, стр. 166.

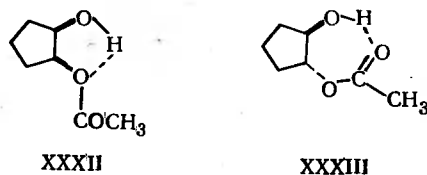
сделать вывод, что в рассматриваемых производных циклопентана двугранный угол между функциональными группами в *цис*-положении должен быть довольно большим.

Братчер и Бауэр [67] использовали значения $\Delta\nu$ (ОН) при рассмотрении конформации кольца D в стероидах. На основании значений $\Delta\nu$ (ОН) были вычислены двугранные углы ϕ между связями С — ОН и, следовательно, между связями атомов углерода в *цис*-андростандиолах-16,17. После сравнения этих значений с вычисленными для некоторых устойчивых конформаций циклопентанового кольца был сделан вывод, что кольцо D в 16 α , 17 α -диолах находится в конформации полукресла (XXX-i). Другая возможная конформация конверта XXX-ii, по-видимому, теряет устойчивость в результате взаимодействия 17 α -гидроксильной группы и атома водорода

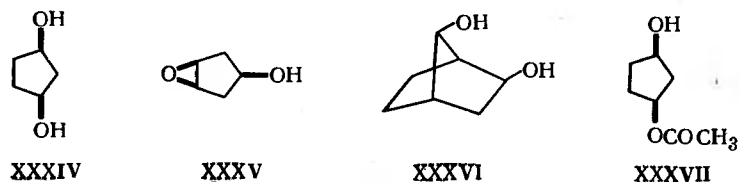
при С-14. И наоборот, для 16 β ,17 β -диола следует считать предпочтительной конформацию конверта¹ (XXXI).



Рассмотрим производные цикlopentана с вицинально расположенными заместителями, которые потенциально могут образовать семичленное внутрикомплексное кольцо. К числу таких соединений относятся моноацетаты XXXII и XXXIII. В этом случае как



цис-, так и *транс*-изомеры способны к образованию внутримолекулярных водородных связей. Исходя из частот колебаний групп О—Н и С=О, а также соображений о геометрии сложноэфирной группировки, Брюс и Файф [86] пришли к заключению, что из-за пространственных эффектов в образовании части внутрикомплексного кольца принимают участие кислород эфирной группы в *цис*-изомере (XXXII) и кислород карбонильной группы в *транс*-изомере (XXXIII). Тот интересный факт, что в *цис*-изомере функциональные группы остаются в значительной мере свободными, тогда как в *транс*-изомере преобладают водородные связи, был истолкован на основе пространственных влияний в рассматриваемых соединениях. Как показывают модели, водородный мостик может образоваться и в *цис*-1,3-дизамещенных цикlopentана, примером

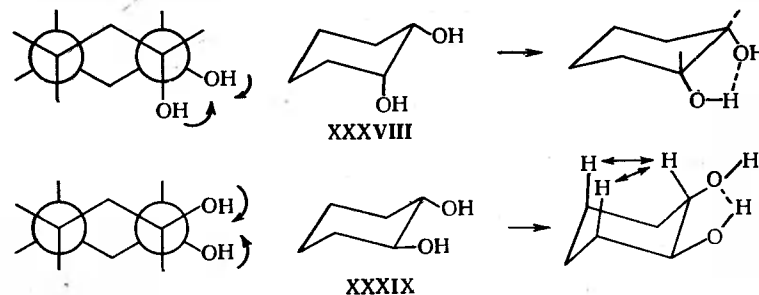


¹ Следует отметить, что Братчер и Бауэр применяли видоизмененное уравнение (1), поэтому их выводы верны лишь в той мере, в которой сохраняет силу уравнение (1).

служит *цис*-циклопентандиол-1,3 (XXXIV) [$\Delta\nu(\text{OH}) = 63 \text{ см}^{-1}$] и *цис*-3,4-эпоксидциклопентанол (XXXV) [$\Delta\nu(\text{OH}) \approx 63 \text{ см}^{-1}$] [87]; спектр 2-эзо-син-7-диокси(1,2,2)бициклогептана (XXXVI) также содержит полосу связанной гидроксильной группы [$\Delta\nu(\text{OH}) = 76 \text{ см}^{-1}$] [88, 89]. Как это ни странно, но в случае моноацетата *цис*-циклопентандиола-1,3 (XXXVII) внутримолекулярная водородная связь обнаружена не была [86].

Производные циклогексана

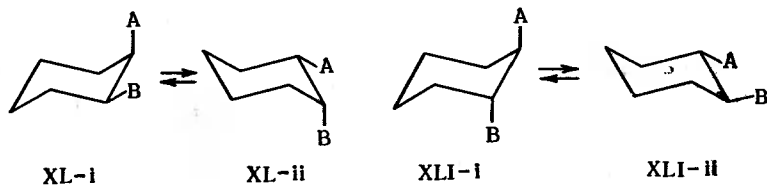
Вицинальные производные. В этом случае различие в значениях $\Delta\nu(\text{OH})$ *цис*- и *транс*-изомеров выражено значительно слабее, чем у соответствующих производных цикlopentана. Так, $\Delta\nu(\text{OH})$ *цис*-циклогександиола-1,2 равно 39 см^{-1} [64], *цис*-2-аминоциклогексанола равно 127 см^{-1} [45], тогда как значения $\Delta\nu(\text{OH})$ аналогичных *транс*-изомеров соответственно равны 32 и 93 см^{-1} . Кун [64] предположил, что различие в значениях $\Delta\nu(\text{OH})$ в случае *цис*- и *транс*-циклогександиолов-1,2 объясняется следующим. В идеальной конформации кресла расстояние между функциональными группами в *цис*- и *транс*-положениях должно быть одинаковым. Образование пятичленного внутрикомплексного кольца облегчается, если обе функциональные группы могут приблизиться одна к другой. Такое сближение должно вызвать у *цис*-изомера (XXXVIII) «вытягивание» кресла, а у *транс*-изомера (XXXIX) «стягивание». Можно думать, что «вытягивание» кресла требует меньше энергии и поэтому вицинальные группы в *цис*-изомере будут больше сближаться. Кол и сотр. [23] нашли, что водород аксиальной гидроксильной группы в большей степени, чем водород экваториальной



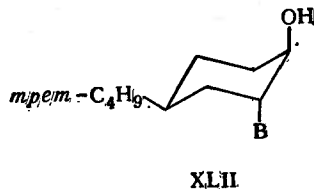
гидроксильной группы, склонен выступать донором при образовании внутримолекулярного водородного мостика. В результате взаимодействия 1,3-аксиальных заместителей аксиальная гидроксильная группа склонна принять такую поворотную конформацию, в которой связь О—Н направлена в сторону от кольца;

при этом, очевидно, облегчается образование водородной связи с вицинальной (экваториальной) гидроксильной группой [23]. Этой же причиной можно объяснить неодинаковую основность гидроксильных групп в экваториальном и аксиальном положениях.

цис- и *транс*-1,2-Замещенные циклогексаны могут существовать в виде двух конформеров (XL-i и XL-ii или XLI-i и XLI-ii), и поэтому интерпретация спектральных данных подобных соединений затруднительна. Это обстоятельство послужило одной из причин, вынудивших Зихера и сотр. [90] исследовать производные циклогексана (XL-i, XL-ii и XLI-i XLI-ii), однородные в конформационном отношении и представляющие собой индивидуальные конформеры. Указанные авторы приблизились к решению этой задачи, исследуя 4-*трет*-бутил-2-аминоциклогексанола, в котором *трет*-бутильная группа выступает как заместитель, способствующий упрочнению конформации.



В спектрах *транс*-изомеров XLII, где B = OH, NH₂, NHCH₃, Cl, Br, COOCH₃, CH₂COOCH₃, содержится полоса только свободной гидроксильной группы [90—92]; следовательно, *трет*-бутильная группа действительно закрепляет аксиальное расположение указанных заместителей, а также гидроксильной группы, даже несмотря на дополнительную стабилизацию внутрикомплексной связи конформера с диэкваториальными функциональными группами, например в XLIII-ii. В то же время спектр диметиламинопроизводного XLIII содержит полосу связанной гидроксильной



группы (ср. табл. 11), причем численное значение $\Delta\nu(\text{OH})$ для XLIII такое же, как у диэкваториального изомера XLIV [90]. Пока остается не ясным, обусловлена ли полоса связанной гидроксильной группы конформером в виде кресла XLIII-ii или конформером в виде ванны типа XLIII-iii. В спектре соответствующей

Таблица 11
Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ (см⁻¹) и ϵ'/ϵ (в скобках) для стереоизомерных 4-*трет*-бутил-2-аминоциклогексанолов и их N-метил- и N,N-диметилпроизводных [90]

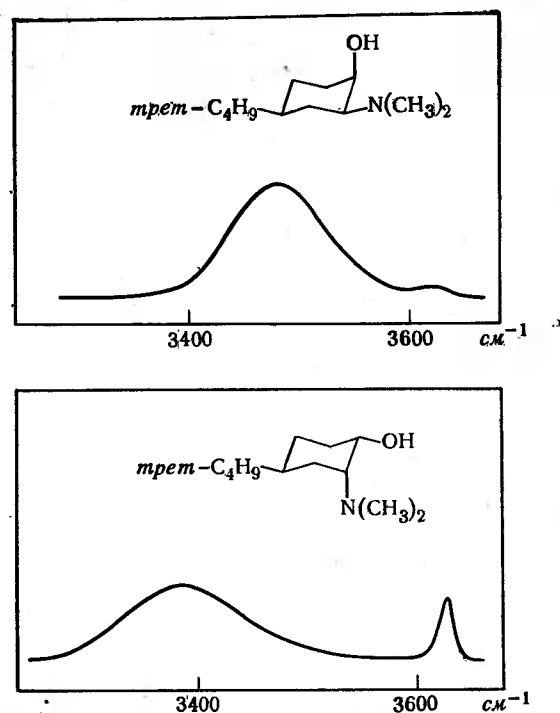
B	<i>цис</i>		<i>транс</i>	
NH ₂	130 (4,0)	135 (1,6)	97 (2,3)	—
NHCH ₃	153 (12,0)	152 (1,0)	122 (4,1)	—
N(CH ₃) ₂	142 (велико)	249 (1;0)	144 (велико)	149 (0,16)

Таблица 12
Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ для стереоизомерных 2,3-диолюв, производных *цис*- и *транс*-декалина [98]

Ряд <i>цис</i> -декалина			Ряд <i>транс</i> -декалина		
Конфигурация OH	Конформация OH	$\Delta\nu(\text{OH})$, см ⁻¹	Конфигурация OH	Конформация OH	$\Delta\nu(\text{OH})$, см ⁻¹
2 α , 3 α		45	2 α , 3 α		37
2 β , 3 β		33	2 α , 3 β		30
2 α , 3 β		30	2 β , 3 α		0

щего производного декалина (XLV) обнаружена только полоса свободной гидроксильной группы [90].

При изучении спектров *цис*-аминоспиртов XLVI и XLVII [90] было установлено ограниченное вращение аксиальных аминогрупп в этих соединениях. В аминоспирте XLVI, в котором аминогруппа находится в экваториальном положении, содержание

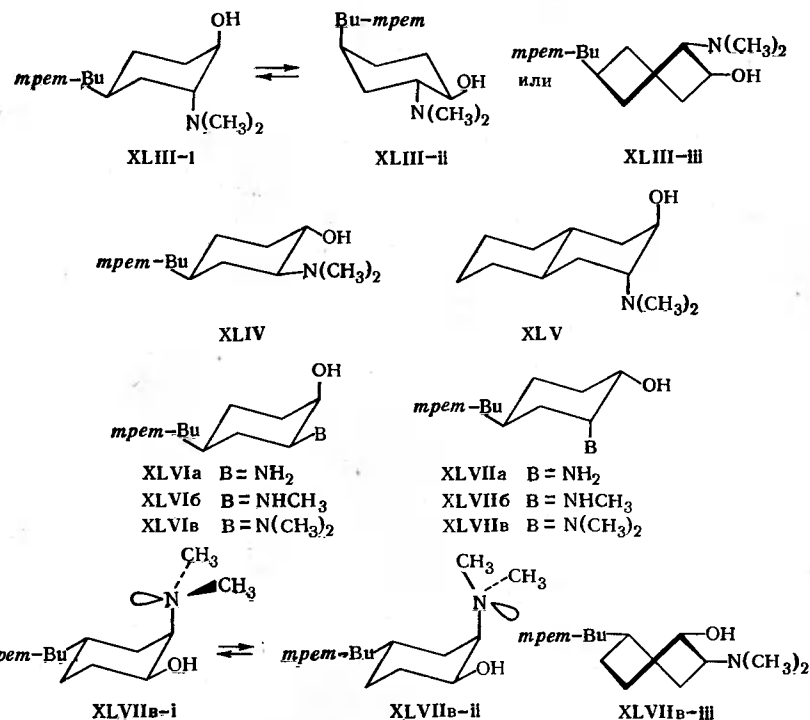


Р и с. 3. Инфракрасные спектры *цис*-4-*трет*-бутил-*цис*-2-диметиламиноциклогексанола (XLVIb) и *транс*-4-*трет*-бутил-*цис*-2-диметиламиноциклогексанола (XLVIIb) [90].

внутрикомплексных форм, определяемое значением отношения ϵ'/ϵ , как можно было ожидать, возрастает в порядке NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. В соединении XLVII с аксиальной аминогруппой содержание связанных форм несколько уменьшается в указанном порядке; кроме того, в диметиламинопроизводном XLVIIb полоса связанной гидроксильной группы смещается до аномально низкой частоты $\Delta\nu(\text{OH}) = 248 \text{ см}^{-1}$, что указывает на тесное сближение обеих функциональных групп (рис. 3). Следовательно, аксиальная аминогруппа предпочтительно находится в виде поворотной конфор-

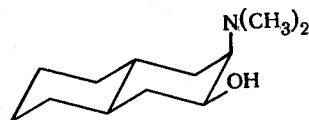
мации, в которой менее объемистая неподделенная электронная пара на валентной орбите направлена в сторону кольца и поэтому не может выступать в качестве акцептора при образовании водородной связи. Тенденция к предпочтительной поворотной конформации XLVIIb-i усиливается по мере замещения атомов водорода в аминогруппе: такое предпочтение слабо выражено в аминоспирте XLVIIa, более заметно в метиламинопроизводном XLVIIб и становится особенно сильным в диметиламиноспирте XLVIIв, который по грубой оценке, основанной на молекулярном поглощении свободной гидроксильной группы, существует примерно лишь на 30% во внутрикомплексной форме, тогда как другой *цис*-изомер XLVIb полностью содержит только водородные связи (рис. 3).

Аномальная частота связанной гидроксильной группы в соединении XLVIIb была объяснена наличием С — N-поворотного изомера XLVIIb-ii, в котором циклогексановое кольцо вытянуто,



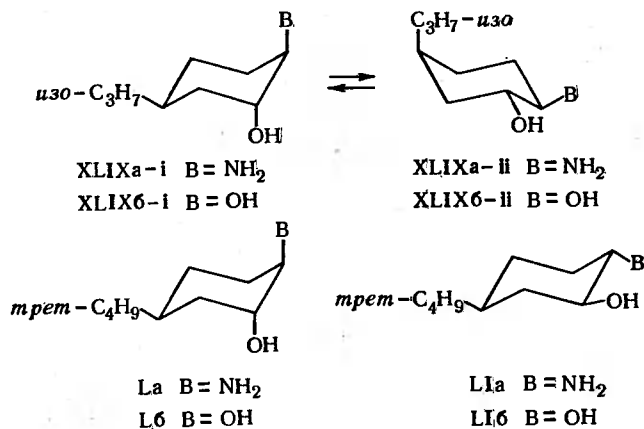
чтобы избежать очень сильного 1,3-взаимодействия двух атомов водорода в аксиальном положении и одной из метильных групп в диметиламинной группировке. Спектр аналогичного производного

декалина (XLVIII) практически идентичен спектру соединения XLVIIb, что рассматривалось как свидетельство в пользу предположения, что низкая частота колебаний свободной гидроксильной группы обусловлена не конформером в форме ванны (как XLVIIc-iii), поскольку такая конформация вряд ли может характеризоваться одинаковой геометрией и одинаковым содержанием энергии в циклогексановой и декалиновой системах [90].



XLVIII

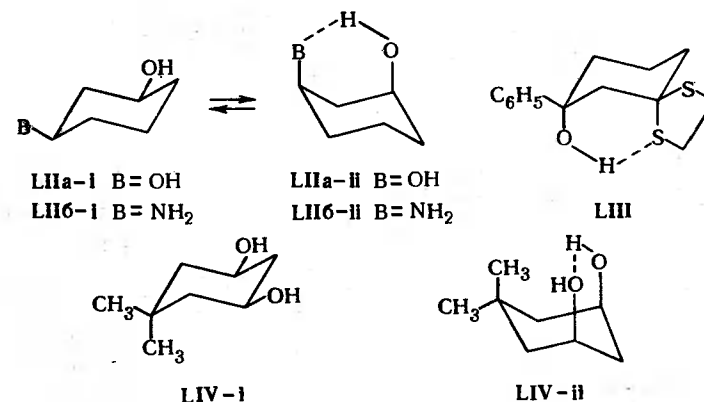
Конформационно однородные *трет*-бутильные соединения были использованы в качестве стандартов для изучения равновесия между двумя формами кресла в подвижных системах [93]. Такое «подвижное» соединение, как *транс*-2-амино-*транс*-5-изопропилциклогексанол (XLIXa), может существовать в виде смеси двух конформеров в форме кресла XLIXa-i и XLIXa-ii. Сравнивая значения ϵ' этого «подвижного» соединения (XLIXa) и соединений с фиксированными *трет*-бутильными группами (La и LIa), можно вычислить константу конформационного равновесия XLIXa-i $\rightleftharpoons$ XLIXa-ii. Вычисленная с учетом этой константы общая свободная энергия взаимодействия двух вицинальных экваториальных



групп составляет примерно 0,6 ккал/моль, т. е. допускает их сближение. Этот же прием был использован и в случае соответствующего диола XLIXb, где в качестве сравнимых стандартов были

применены L6 и LI6; свободная энергия взаимодействия между двумя вицинальными экваториальными гидроксильными группами оказалась равной 0,8 ккал/моль, следовательно, и в этом случае возможно их сближение.

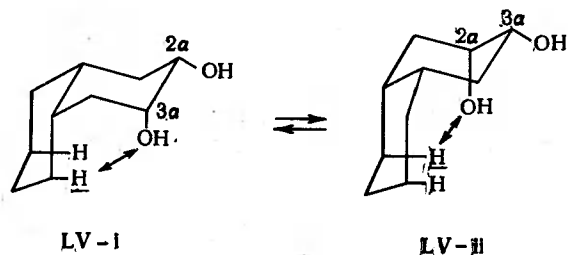
Невицинальные производные. В циклогексане, имеющем конформацию кресла между двумя аксиальными заместителями, в положениях 1 и 3 может образоваться внутрикомплексное кольцо. В спектрах *цис*-циклогександиола-1,3 (LIIa) [64] и *цис*-3-аминоциклогексанола (LIIb) [94] были обнаружены полосы и свободных, и связанных гидроксильных групп ($\Delta\nu(\text{OH})$ равно 75 и 256 см⁻¹ соответственно), что указывает на наличие диаксиального конформера LII-ii. В спектре соединения LIII также содержится полоса связанной гидроксильной группы [95, 96]. В то же время



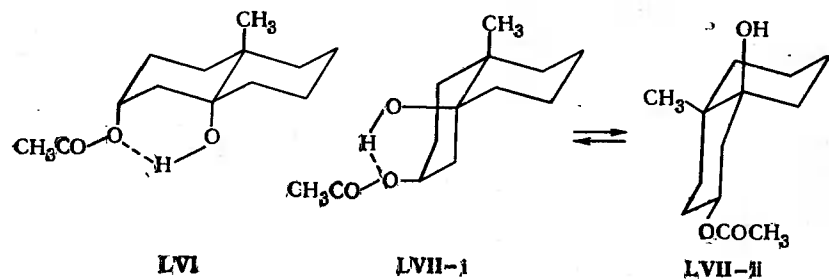
в спектре 5,5-диметил-*цис*-циклогександиола-1,3 (LIV) обнаружена только полоса свободной гидроксильной группы, и это не удивительно, так как внутрикомплексный конформер LIV-ii очень непрочен из-за взаимодействия аксиальной окси- и метильной групп в положениях 1 и 3 [97].

Производные декалина. Производные *транс*-декалина с вицинальными заместителями, если они имеют конформацию кресла, характеризуются вполне такими же значениями $\Delta\nu(\text{OH})$, как и соответствующие производные циклогексана. Однако исследование эпимерных *цис*-декалиндидиолов-2,3 показало, что 2 α ,3 α -диол (LV) имеет несколько большее значение $\Delta\nu(\text{OH})$ по сравнению с двумя другими диолами, у которых значения $\Delta\nu(\text{OH})$ сравнимы со значениями $\Delta\nu(\text{OH})$ моноциклических производных (табл. 12). В обоих конформерах LV-i и LV-ii одна из гидроксильных групп испытывает напряжение, возникающее вследствие взаимодействия между аксиальной гидроксильной группой и одним из атомов

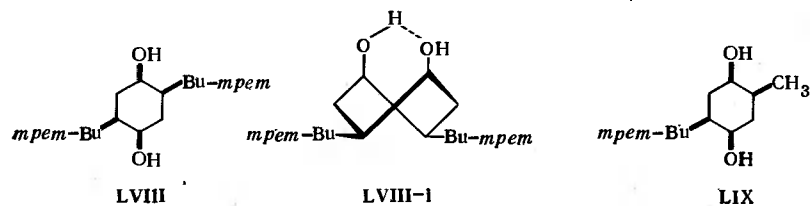
водорода другого кольца (в формулах подчеркнут). Это напряжение заставляет обе гидроксильные группы более тесно сблизиться [98].



Спектр производного *транс*-декалина LVI содержит только полосу связанной гидроксильной группы; в спектре аналогичного производного *цис*-декалина (LVII) обнаружены полосы связанной и свободной гидроксильных групп, что указывает на присутствие двух конформеров *цис*-декалина LVII-i и LVII-ii [99].

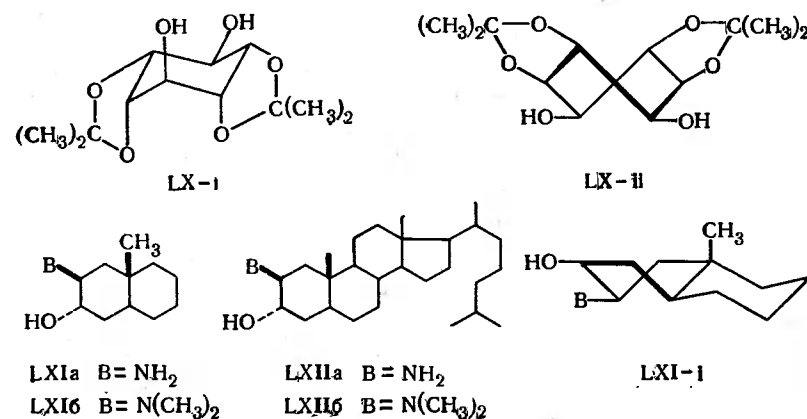


Конформация ванны. Известны лишь немногие достоверные случаи существования моноциклических соединений ряда циклогексана в значительной мере в форме ванны. Впервые существование таких конфигураций было надежно доказано Столовым [100] в результате спектроскопического определения внутримолекулярных водородных связей. Так, в *цис-цис*-2,5-ди-*трет*-бутилциклогексаноле-1,4 (LVIII) была обнаружена полоса связанной гидроксильной группы при 3480 см^{-1} , что в случае 1,4-*цис*-диолов возможно лишь при конформации ванны, как показано в формуле



LVIII-i. Аналогичная картина наблюдается и в случае других соединений типа LIX, где $R = \text{CH}_3$, *изо*- C_3H_7 , *трет*- C_4H_9 [101, 102].

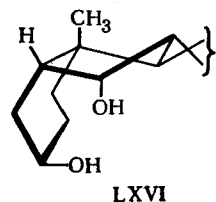
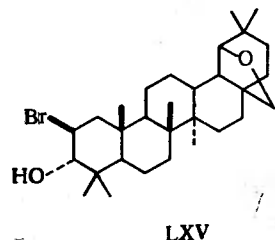
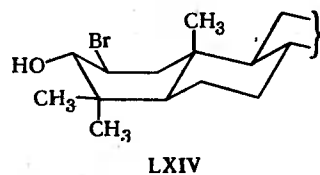
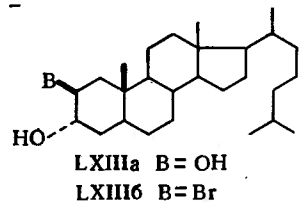
По данным Ангяла и Хоскинсона [103], дикетали некоторых инозитов также могут иметь конформацию ванны. Например, отсутствие полосы поглощения свободной гидроксильной группы в спектре 1,2; 4,5-ди-*О*-изопропилиденмукоинозита показывает, что для этого соединения не характерна конформация кресла (LX-i); численное значение частоты колебаний связанной гидроксильной группы $[3602\text{ см}^{-1}; \Delta\nu(\text{OH}) \sim 27\text{ см}^{-1}]$ согласуется с конформером в виде «искаженной ванны» LX-ii, в которой все заместители находятся в псевдоэкваториальном положении.



Зихер и сотр. [104] установили наличие конформеров в виде ванны у некоторых аминспиртов ряда декалина и холестерина типа LXI и LXII. В спектрах диаксальных норпроизводных XLV была обнаружена полоса только свободной гидроксильной группы. В то же время в спектрах соединений LXI и LXII содержатся полосы и свободной, и связанной гидроксильных групп; это наблюдается не только в случае диметиламинспиртов (LXIb и LXIIb), но и аминспиртов (LXIa и LXIIa). Наличие полосы связанной гидроксильной группы служит надежным подтверждением конформации ванны LXI-i. Сравнивая значения ϵ соединений LXIb и LXIIb и соединений XLV, указанные авторы установили, что LXIb примерно на 50% и LXIIb примерно на 70% имеет конформацию ванны. Наблюдаемое различие можно объяснить различной деформируемостью форм кресла в декалине и в кольце А холестерина.

В спектрах холестеран-2 β , 3 α -диола (LXIIIa) [92] и 2 β -бром-холестеран-3 α -ола (LXIIIb) [105—107] не обнаружены полосы связанной гидроксильной группы; следовательно, эти два соединения почти несомненно имеют только конформацию кресла. Однако

в спектрах в 2 β ,3 α -бромгидринов, производных 4,4-диметилхолестана, содержится широкая полоса связанной гидроксильной группы [107], что указывает на наличие конформера в виде ванны (LXIV). Аналогичным образом установлено присутствие такого конформера в тритерпеновом производном LXV [108]. В обоих случаях существованию формы кресла сильно препятствует 1,3-аксиальное взаимодействие между заместителями в положениях 4 β , 9 β и 2 β . Шорм и сотр. [109] нашли в спектре 5 β -В-норхолестан-3 α ,6 α -диола (I) полосу связанной гидроксильной группы при 3475 см^{-1} , что подтверждает принятую для этого соединения конформацию LXVI.



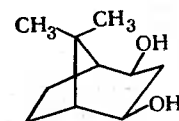
Фавр и Рихер [110] приписали соединению LXVII конформацию ванны (LXVII-i), основываясь на отсутствии полосы связанной гидроксильной группы в спектре этого соединения. Мостиковая форма кресла (LXVII-ii) едва ли возможна вследствие взаимодействия метильной и гидроксильной групп в положениях 1,3, подобно тому как это происходит и в случае соединения LIV.

Дрефал и Мартин [111] полагают, что наличие двух полос гидроксильной группы в спектре соединения LXVIII объясняется равновесием между формами кресла LXVIII-i и ванны LXVIII-ii.

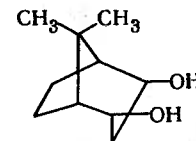
В спектрах простых, замещенных в положении 4 циклогексанолов, например *цис*-циклогександиола-1,4 [64], и 4-оксициклогексанолов [112] содержатся только полосы свободных гидроксильных групп. Однако узкая полоса при 3450 см^{-1} в спектре *цис*-4-аминоциклогексанола нуждается в истолковании [113].

Изучены бициклические системы, в которых шестичленное кольцо принимает форму ванны в результате влияния мостика в положениях 1,4. Как было установлено, значения $\Delta\nu(\text{OH})$ для

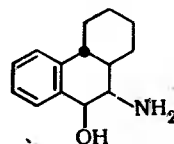
вицинальных *цис*-производных в форме ванны очень высоки; этого и следовало ожидать, поскольку функциональные группы находятся в частично заслоненном положении ($\varphi \sim 0^\circ$). В аналогичных вицинальных *транс*-изомерах ($\varphi \sim 120^\circ$) внутримолекулярные водородные связи не образуются. Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ как для



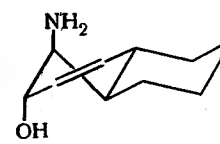
LXVII-i



LXVII-ii



LXVIII

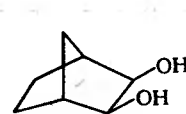


LXVIII-i

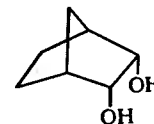


LXVIII-ii

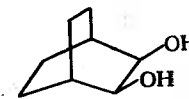
эндо-, так и *экзо-цис*-бицикло(1,2,2)гептандиола-2,3 (LXIX и LXX) соответственно равны 102 и 103 см^{-1} [114] и намного превышают $\Delta\nu(\text{OH})$ для *цис*-бицикло(2,2,2)-октандиола-2,3 (LXXI), равную 83 см^{-1} [115]; это различие можно объяснить тем, что «ванна» в бициклооктановом соединении может быть несколько «искажена», вследствие чего функциональные группы не вполне заслонены.



LXIX

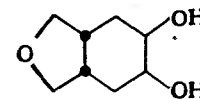


LXX

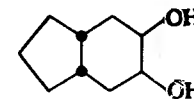


LXXI

Исходя из большого различия в значениях $\Delta\nu(\text{OH})$ у *цис*-циклогександиолов-1,2 в форме ванны и кресла (соответственно ~ 40 и 100 см^{-1}), Элиел и Пиллар [116] показали с помощью определенных $\Delta\nu(\text{OH})$, что шестичленное кольцо в 2-окса-*цис*-гидриндан-*цис*-диоле-5,6 (LXXII) имеет конформацию кресла. Грангер и сотр. [117, 118], изучавшие диоксипроизводные *цис*-гидриндана (LXXIII), пришли к аналогичным выводам (см. табл. 13).

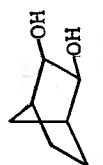
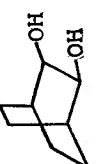
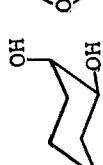
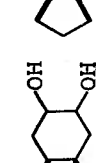
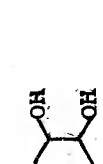


LXXII

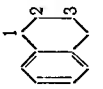
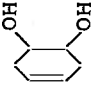


LXXIII

Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ для *цис*-диолов в конформациях ванны и кресла^а

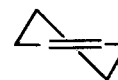
					
$\Delta\nu(\text{OH}), \text{см}^{-1}$ 103	102	84	39	30	$31\frac{1}{2}(44)$

^а Литературные ссылки см. таблицы, стр. 166.Таблица 14
Значений $\Delta\nu(\text{OH})$ (см^{-1}) для некоторых вицинальных производных тетралина и циклогексена

	1-OH 2-NH ₂	1-NH ₂ 2-OH	2-OH 3-NH ₂	1-OH 2-OH	2-OH 3-OH	
<i>цис</i>	147	161	95	43	32	32
<i>транс</i>	79	87	119	33	32	35

Производные циклогексена

При введении двойной связи или сочленении с ароматической системой геометрия шестичленного кольца, несомненно, изменится. Можно допустить, что копланарность четырех атомов углерода в циклогексеновой или тетралиновой системе должна вызвать конформацию кресла. Однако найденные для эписмерных циклогексен-4-диолов-1,2 [119] и вицинальных замещенных тетралинов [119] значения $\Delta\nu(\text{OH})$ хорошо соответствуют конформации полукресла (LXXIV) (табл. 14).



LXXIV

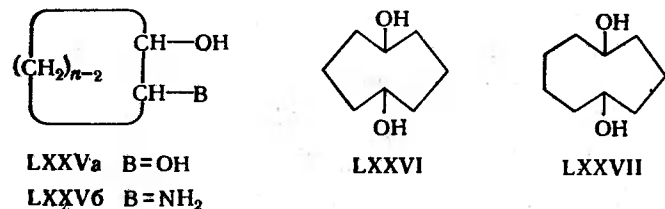
Приведенные в табл. 14 данные показывают, что различие в значениях $\Delta\nu(\text{OH})$ у *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-замещенных тетралинов несколько превышает найденное при исследовании производных циклогексана. В случае 2,3-дизамещенных циклогексена и тетралина *транс*-изомеры имеют такое же $\Delta\nu(\text{OH})$ или даже большее, чем *цис*-изомеры. Это на первый взгляд кажется странным, но на самом деле вполне совпадает с предсказанной конформацией полукресла, при которой разрыв водородной связи при участии *транс*-заместителей в положениях 2, 3 происходит в меньшей мере, чем в случае *цис*-заместителей в положениях 2, 3 [121].

Циклические системы с числом членов, превышающим шесть

Спектроскопическое исследование *цис*- и *транс*-циклоалкандиолов-1,2 (LXXVa), а также *цис*- и *транс*-2-аминоциклоалканолов (LXXVб) показало, как меняются значения $\Delta\nu(\text{OH})$ по мере увеличения цикла; в результате исследования были получены важные данные о пространственном строении этих соединений. В малых циклах значения $\Delta\nu(\text{OH})$ для *цис*-изомеров выше, чем для *транс*-изомеров, тогда как в средних и больших циклах наблюдается обратное (рис. 4). Такая «инверсия» происходит в случае десятичленного цикла диолов [122] и восьмичленного кольца в аминок спиртах [45]. Эти данные показывают, что в больших циклах *транс*-расположенные вицинальные заместители больше сближаются, чем *цис*-заместители.

К сожалению, данных о трансаннулярных водородных связях в больших циклах очень мало. Кун [122] не нашел признаков

образования таких связей в эпимерных циклооктандиолах-1,5 (LXXVI) и циклононандиолах-1,5 (LXXVII), что понятно, если



приписать этим соединениям конформации, предложенные Дуницом и сотр. [123]. Также не обнаружено внутримолекулярного взаимодействия в оксиметилциклопентене-4 (LXXVIII) [124].

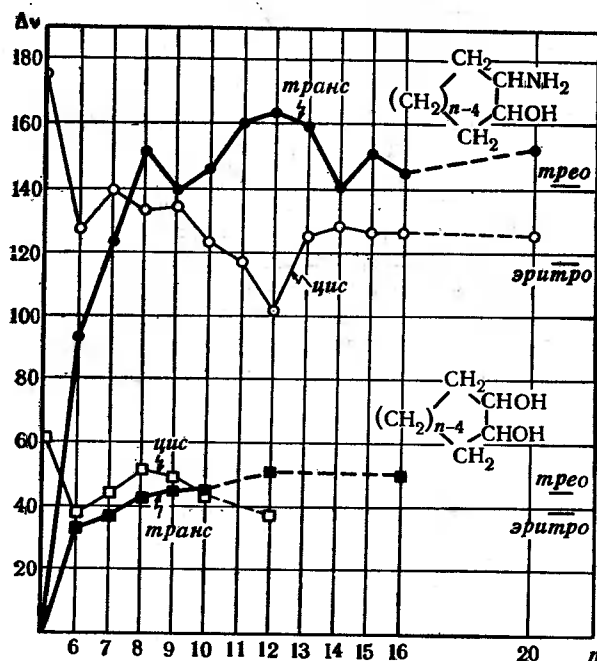
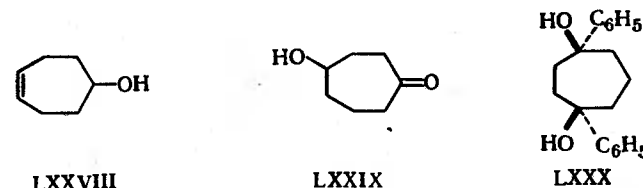


Рис. 4. Зависимость $\Delta\nu(\text{OH})$ от размеров цикла для *цис*- и *транс*-циклоалкандиолов-1,2 и *цис*- и *транс*-2-аминоциклоалканолов; обозначения *трео*- и *эритро*- относятся к 3-аминобутанолу-2 и бутандиолу-2,3; n — число атомов углерода в кольце [45, 122].

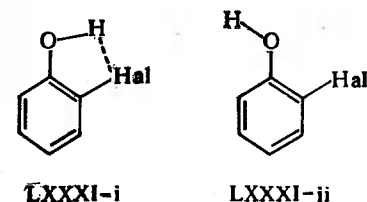
Ригоди и Курто [125] нашли в спектре циклогептанол-4-она-1 (LXXIX) полосу гидроксильной группы [$\Delta\nu(\text{OH}) = 20 \text{ см}^{-1}$], не зависящую от концентрации; эта полоса была приписана транс-

аннулярно связанной гидроксильной группе. Аналогичное толкование [126] было дано и полосе при 3470 см^{-1} в спектре *цис*-1,4-дифенилциклогептандиола-1,4 (LXXX).



Фенолы

2-Галогенофенолы относятся к числу соединений, у которых была впервые спектроскопически обнаружена внутримолекулярная водородная связь. Наличие двух полос гидроксильных групп Полинг [127] объяснил равновесием между *цис*-(LXXXI-i)

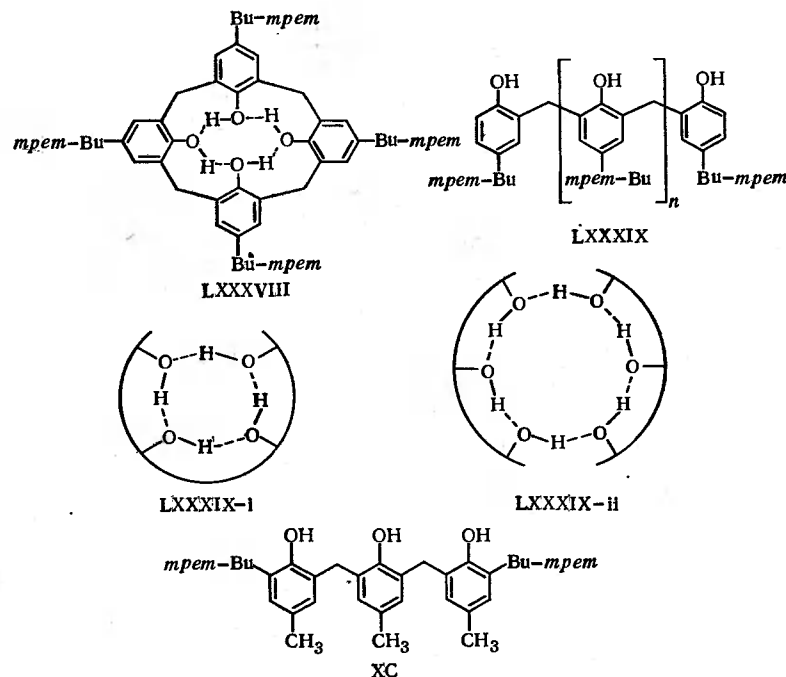


и *транс*-(LXXXI-ii) поворотными изомерами. По данным Бейкера [128], при переходе от фтора к иоду¹ величина отношения ϵ'/ϵ уменьшается, а $\Delta\nu(\text{OH})$ увеличивается (табл. 15).

Таблица 15
Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ и ϵ'/ϵ для 2-галогенофенолов [128]

Галоген	$\Delta\nu(\text{OH})$, см^{-1}	ϵ'/ϵ
F	20	—
Cl	58	0,56
Br	74	0,38
I	93	0,135

¹ Как, однако, недавно показали Сандорф и сотр. [129], прочность водородной связи в 2-галогенофенолах возрастает в ряду $\text{F} < \text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$: см. также [291].

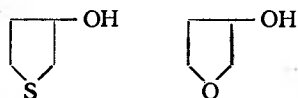


от концентрации и обусловленные образованием межмолекулярных продуктов ассоциации, что наблюдается даже при столь низких концентрациях, как 10^{-3} моль/л. Вполне вероятно, что эти продукты ассоциации представляют собой циклические димеры типа LXXXIX-ii; эта гипотеза находит подтверждение в том, что соединение ХС с *трет*-бутильными группами в *орто*-положениях не ассоциируется даже в сравнительно концентрированных растворах, поскольку объемистые *трет*-бутильные группы сильно мешают сближению концевых гидроксильных групп.

Гетероциклические соединения

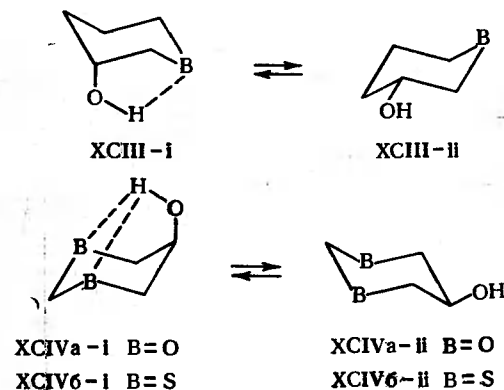
В некоторых гетероциклических системах возможно образование водородной связи между гетероатомом в кольце и гидроксильной группой, связанной с надлежащим атомом углерода в цикле.

В пятичленных гетероциклических соединениях внутримолекулярная водородная связь такого типа была обнаружена только в тиациклопентаноле-3 (ХСІ) [133] и некоторых его производных [134]; спектр оксациклопентанола-3 (ХСІІ) содержит только полосу свободной гидроксильной группы [135].

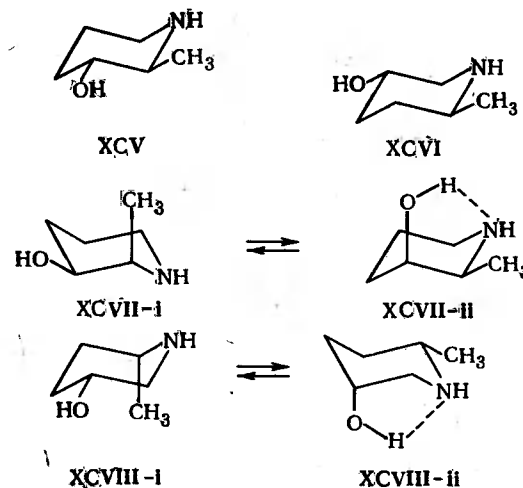


Из геометрии шестичленных гетероциклических соединений, имеющих конформацию кресла и содержащих оксигруппу в положении 3, следует, что только аксиальная гидроксильная группа может образовать внутримолекулярную водородную связь; как, например, в ХСІІІ-і и ХСІV-і. Ввиду того, что спектры пиперидинола-3 [68, 136], тетрагидропиранола-3 [135] и тиациклогексанола-3 [133] содержат две полосы гидроксильной группы [$\Delta\nu(\text{OH}) = 86, 16$ и 93 см^{-1} соответственно] можно прийти к заключению, что все три соединения представляют собой смеси оксиекваториального (ХСІІІ-іі) и оксиаксиального (ХСІІІ-і) конформеров. Спектры 1,3-диоксанола-5 (ХСІV) [135, 137] и 1,3-дитиациклогексанола-5 (ХСІVб) [133] также содержат две полосы гидроксильной группы [$\Delta\nu(\text{OH}) = 41$ и 95 см^{-1} соответственно]. На основании значений ϵ и ϵ' было вычислено, что в соединении ХСІVб аксиальный конформер (ХСІVб-і) энергетически ($\sim 0,4$ ккал/моль) более выгоден, чем экваториальный конформер, тогда как в соединении ХСІІІ (В = S) с одним гетероатомом в цикле более выгоден экваториальный конформер ХСІІІ-іі ($\sim 0,4$ ккал/моль) [133]. В этом случае можно видеть пример стабилизации аксиальной гидроксильной группы в результате обра-

зования водородной связи и уменьшения взаимодействия аксиальных заместителей в положениях 1,3.

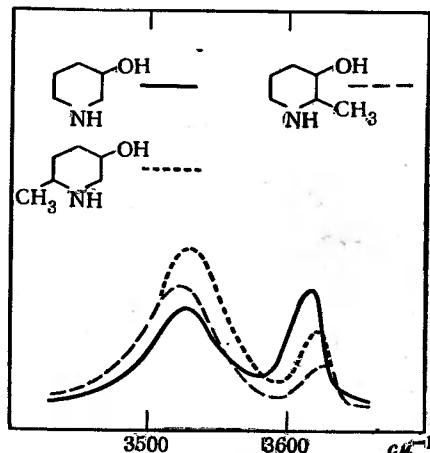


Изменение в конформационном равновесии в зависимости от заместителей было изучено на примере 3-оксипиперидиновой системы [92]. В спектрах *транс*-2-метилпиперидинола-3 и *транс*-6-метилпиперидинола-3 содержатся только полосы свободных гидроксильных групп, и, следовательно, эти соединения существуют только в диэкваториальных конформациях ХСV и ХСVІ. В то же время в спектрах *цис*-изомеров указанных соединений имеются две полосы оксигрупп и отношение ϵ'/ϵ в обоих случаях выше найденного для пиперидинола-3 (ХСІІІ, В = NH) (рис. 5). Повышенное содержание оксиаксиальных конформеров (ХСVІІ-іі и ХСVІІІ-іі) объяс-



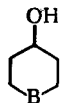
няется тем, что метильная группа предпочтительно занимает экваториальное положение.

Приведенные выше соображения основаны на допущении, что шестичленное кольцо гетероциклических соединений подобно циклогексановому кольцу имеет предпочтительно конформацию кресла.

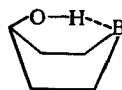


Р и с. 5. Инфракрасные спектры 3-оксипиперидина, *цис*-2-метил-3-оксипиперидина и *цис*-2-метил-5-оксипиперидина [92].

Действительно, в спектрах 1-метилпиперидинола-4 (XCIX, B = NCH₃) [136], тиациклогексанола-4 (XCIX, B = S) и тетрагидропиранола-4 (XCIX, B = O) [135] обнаружены только полосы



XCIX

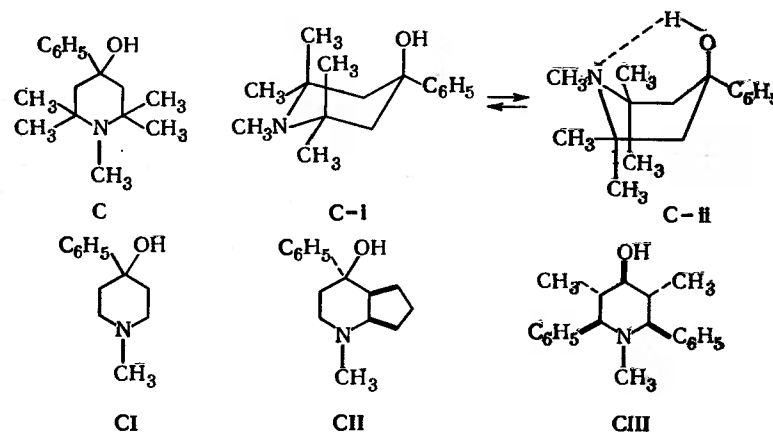


XCIX-i

свободных гидроксильных групп; следовательно, конформация ванны (XCIX-i) совершенно невозможна.

Однако, как было установлено, в некоторых случаях пиперидиновое кольцо может существовать в конформации ванны. Так, Лайл [143] нашел, что в спектре 1,2,2,6,6-пентаметил-4-фенилпиперидинола-4 (C) имеются полосы как свободной, так и связанной гидроксильных групп ($\Delta\nu(\text{OH}) = 205 \text{ см}^{-1}$), тогда как спектр 1-метил-4-фенилпиперидинола-4 (CI) содержит только свободную гидроксильную группу. Напряжение, возникающее как результат

присутствия трех аксиальных групп в конформации кресла (C-i), настолько велико, что молекула принимает форму ванны



(C-ii). Конформация ванны была также обнаружена в соединениях типа CII [144]. Конформация кресла в таких соединениях становится затруднительной из-за углового напряжения, возникающего в результате анелирования с пятичленным кольцом. Кроме того, сильная водородная связь в «ванне» в значительной степени способствует стабилизации (ср. соединение LXXIII аналогичного строения, которое, однако, существует в конформации кресла). Найденное значение $\Delta\nu(\text{OH})$ (39 см^{-1}) в спектре «гексаэкваториального» изомера 1,3,5-триметил-2,6-дифенилпиперидинола-4 (CIII), по-видимому, не настолько велико, чтобы сделать возможной для указанного соединения конформацию ванны [146].

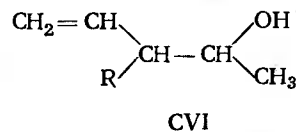
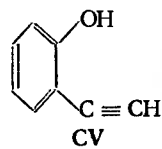
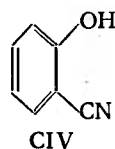
Соединения с гидроксилом и π -электронной системой

Гидроксильные группы вступают лишь в слабое взаимодействие с π -электронными компонентами кратных связей или ароматических систем¹.

Наличие двух полос гидроксильной группы в спектрах бутен-2-ола-3 [$\Delta\nu(\text{OH}) = 40 \text{ см}^{-1}$], бутин-1-ола-3- [$\Delta\nu(\text{OH}) = 42 \text{ см}^{-1}$]

¹ Кратные связи обычно не имеют характера заместителей, связанных со скелетом молекулы; эти связи, как правило, включены непосредственно в углеродный скелет. В предыдущих главах рассматривалась структурная классификация систем, в которых происходит образование внутрикомплексных связей между заместителями и не рассматривались случаи образования водородной связи между гидроксильной группой и π -электронами, поэтому стереохимии взаимодействия гидроксильной группы с кратными связями целесообразно посвятить отдельный раздел.

и родственных соединений [145, 147—150] указывает на существование равновесия между повторными конформерами со свободной и связанной гидроксильными группами. Спектр гомологичного пентен-2-ола-5 содержит только одну полосу свободной гидроксильной группы, тогда как в спектре соответствующего ацетиленового спирта (пентин-2-ола-5) имеются две полосы [$\Delta\nu(\text{OH}) = 50 \text{ см}^{-1}$] [145]. Образование водородной связи обнаружено в 2-оксибензонитриле (CIV) [151—153] и 2-оксифенилацетилене (CV) [$\Delta\nu(\text{OH}) = 114 \text{ см}^{-1}$] [154]. Из пространственных соображений вытекает вывод, что в соединении CIV возможно, скорее,

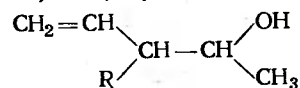


взаимодействие с π -электронами тройной связи, чем с неподеленной электронной парой атома азота.

Подобное исследование [150] диастереоизомерных ненасыщенных спиртов типа CVI показало, что отдельные диастереоизомерные пары имеют сходные значения $\Delta\nu(\text{OH})$ и что различить их (и приписать им определенные конфигурации) можно, если исходить из отношения ϵ'/ϵ (табл. 16) (см. также работу [300]).

Таблица 16

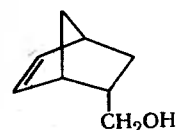
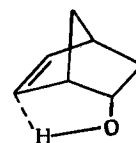
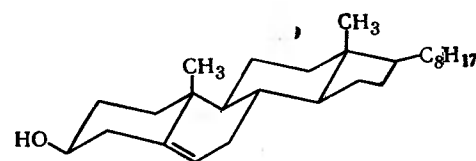
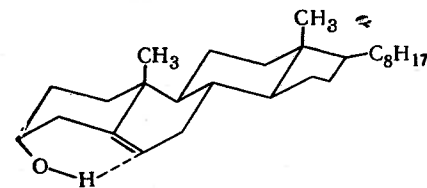
Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ (см^{-1}) и ϵ'/ϵ (в скобках) для спиртов [150] типа



R	CH ₃	C ₂ H ₅	изо-C ₃ H ₇	трет-C ₄ H ₉
трео	41 (0,90)	43 (1,0)	53 (1,1)	65 (0,50)
эритро	41 (0,40)	48 (0,45)	53 (0,40)	52 (0,35)

Как и следовало ожидать, в спектре эпихолестерина (CVII) содержится полоса связанной гидроксильной группы [$\Delta\nu(\text{OH}) = 30 \text{ см}^{-1}$], что не наблюдается в случае холестерина (CVIII) [30, 145, 155]. При исследовании соединения CIX было установлено образование внутримолекулярной водородной связи [145]; в спектре гомолога CX, как оказалось, содержится только полоса свободной гидроксильной группы [12]. В работе [12] приведено

несколько случаев, когда взаимодействие гидроксильной группы с кратной связью геометрически возможно,



но при проведении спектроскопических исследований никаких признаков существования такой связи обнаружено не было.

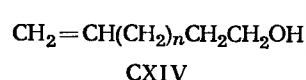
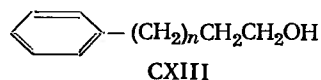
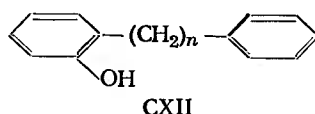
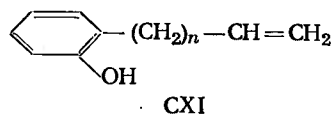
Оки и Ивamura [147, 156, 157] исследовали вопрос о том, как зависит образование внутримолекулярной водородной связи от величины внутрикомплексного кольца в соединениях типа CXI—CXIV (табл. 17). При переходе от алифатической спиртовой

Таблица 17

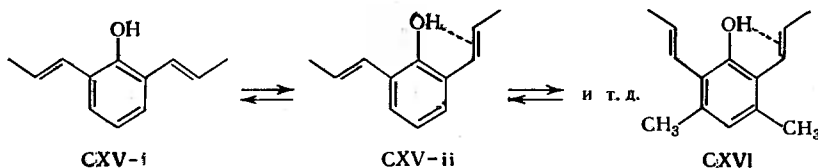
Значения $\Delta\nu(\text{OH})$ (см^{-1}) для некоторых ненасыщенных спиртов и фенолов

	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	n
	40	30 X = H; 0 X = n-NH ₂ ; 50	42 51 61	0
	—	—	—	1
	—	—	—	2
	—	—	—	3

группы к фенольному гидроксилу водородный мостик смещается на два атома углерода, что, вероятно, объясняется большей кислотностью фенолов и тем, что фенольная гидроксильная группа зафиксирована в положении, благоприятствующем образованию водородной связи. Возрастание электронной плотности в ароматическом кольце в соединениях типа CXIII в результате введения электронодонорных групп в *пара*-положение бензольного ядра также приводит к образованию водородных связей даже в гомологичных фенилпропанолах производных [156].

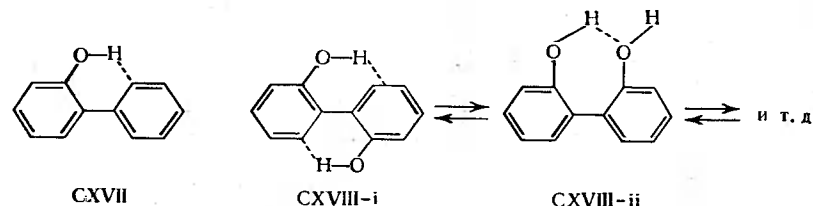


Оки и др. [158] доказали существование ограниченного вращения в 2-пропенилфенолах. В спектре 2,6-дипропенилфенола (CXV) обнаружены две полосы гидроксильной группы (3603 и 3546 см^{-1}), что указывает на свободное вращение *транс*-пропенильных групп (конформеры CXV-i, CXV-ii и т. д.). Однако спектр аналогично построенного 3,5-диметил-2,6-дипропенилфенола содержит только полосу связанной гидроксильной группы (3526 см^{-1}); следовательно, метильные группы в положениях 3 и 5 в значительной степени препятствуют свободному вращению пропенильных групп, что приводит к конформации CXVI.

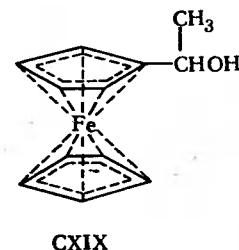


Спектр 2-оксибифенила [$\Delta\nu(\text{OH}) = 42\text{ см}^{-1}$] [157, 159—164] показывает, что это соединение существует в основном в виде внутрикомплексной конформации CXVII. 2,2'-Диоксибифенил также существует преимущественно в конформации CXVIII-i с мостиком между гидроксильной группой и «другим» фенольным ядром [$\Delta\nu(\text{OH}) = 43\text{ см}^{-1}$], а также в меньшей мере в конформации CXVIII-ii, содержащей водородную связь между двумя гидроксильными группами [$\Delta\nu(\text{OH}) = 103\text{ см}^{-1}$] [159, 161]. Причина преобладания конформации CXVIII-i, несмотря на то, что конфор-

мация CXVIII-ii содержит более сильную водородную связь, заключается, вероятно, в том, что гидроксильные группы



в CXVIII-ii «прижаться» друг к другу, что может привести к возникновению напряжения в системе. Внутримолекулярная водородная связь обнаружена [165] в ферроценильном производном CXIX:



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ КАК МЕТОД УСТАНОВЛЕНИЯ КОНФИГУРАЦИИ

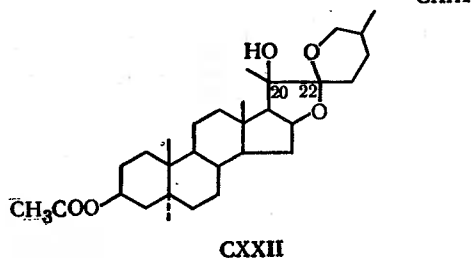
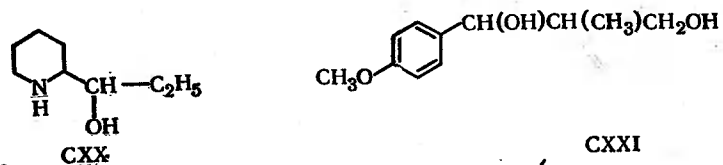
Определение внутримолекулярной водородной связи часто применялось как метод надежного установления конфигурации¹. Все более распространенным становится определять *трео*- и *эритро*-конфигурацию стереоизомеров, сравнивая значения ϵ'/ϵ или $\Delta\nu(\text{OH})$. Таким образом была, например, установлена конфигурация ряда ненасыщенных спиртов типа CVI [150]. Сопоставляя значения $\Delta\nu(\text{OH})$ стереоизомеров 2(1-оксипропил)пиперидина, Зихер и Тичи [68] приписали алкалоиду конгидрину (CXX) *эритро*-конфигурацию.

Портогез и Смиссман [167] приписали *трео*-конфигурацию тому из двух эписмерных 1(4-метоксифенил)-2-метилпропандиолов-1,3 (CXXI), которому соответствует большее значение ϵ'/ϵ .

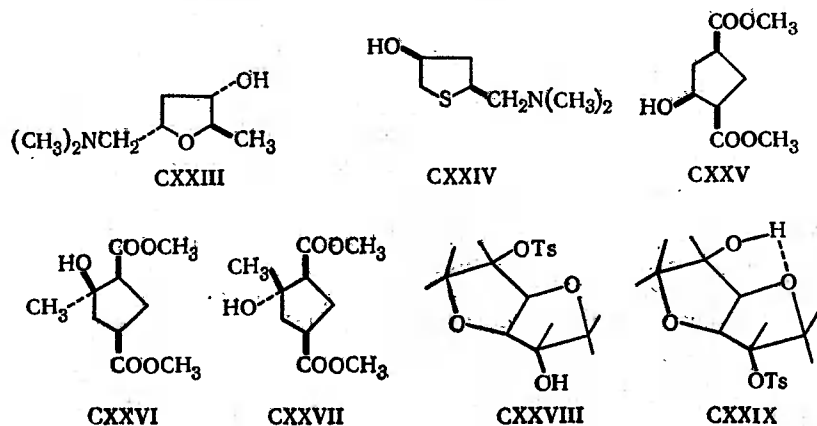
Уолл и Уоленс [168] пришли к выводу, что заместители у C-20 и C-22 в ацетате 20-окситиогенина (CXXII) находятся в *цис*-поло-

¹ Однако известно много примеров, когда этот метод не приводил к успеху; см., например, значения $\Delta\nu(\text{OH})$ для оксифиров кислот, упоминаемых в работе [166].

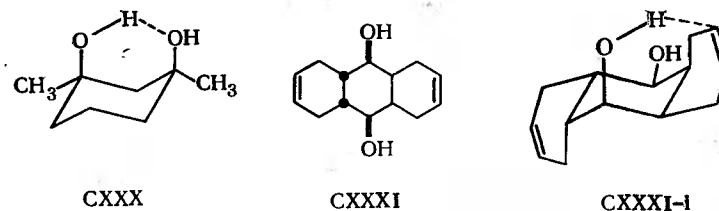
жении, так как в спектре этого соединения содержится полоса связанной гидроксильной группы $[\Delta\nu(\text{OH}) = 115 \text{ см}^{-1}]$. Аналогичным образом была установлена конфигурация аллонормускарина (СХХIII) [169] и его серусод ржащих аналогов, например



СХХIV [134]. Хирсъярви [170] выяснил расположение гидроксильной группы в метиловом эфире 5-оксиноркамфарной кислоты (СХХV), исходя из того, что в спектре кислоты была обнаружена полоса связанной гидроксильной группы (3468 см^{-1}); таким образом [171] была подтверждена конфигурация эфиров эпимерных 5-окси-5-метил-*цис*-норкамфарных кислот СХХVI и СХХVII. Определение водородной связи позволяет различить 2-О-тозил- (СХХVIII) и 5-О-тозиллизосорбид (СХХIX), так как водородный мостик может образоваться только в последнем случае [172].

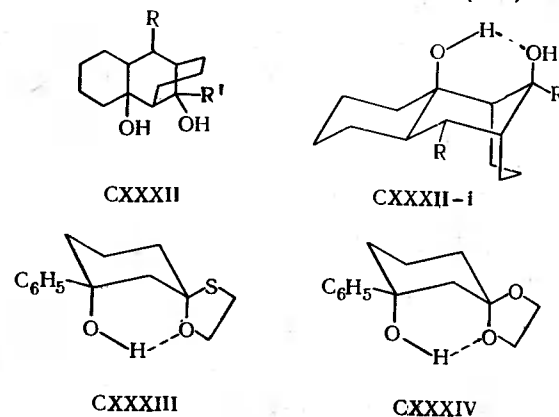


Поскольку в спектре одного из стереоизомеров 1,3-диметилциклогександиола-1,3 обнаружена полоса связанной гидроксильной группы, этому изомеру можно приписать *цис*-конфигурацию СХХХ [173]. Найденная внутримолекулярная полоса связанной гидроксильной группы (3584 см^{-1}) в соединении СХХХI позволила Хиллу и сотр. [174] предложить для этого случая указанную конфигурацию: в конформации СХХХI-*i* осуществлено взаимодействие гидроксильной группы и двойной связи. В аналогичном насыщенном соединении полоса связанной гидроксильной группы не обнаружена.



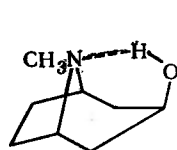
Конфигурацию соединения СХХХII (а также его конформацию СХХХII-*i*) удалось выяснить после того, как было установлено наличие водородной связи [175—177] между двумя гидроксильными группами:

Мертес [95, 96] установил конфигурацию соединения СХХХIII, сравнивая его спектр $[\Delta\nu(\text{OH}) = 91 \text{ см}^{-1}]$ со спектрами соединений СХХХIV $[\Delta\nu(\text{OH}) = 91 \text{ см}^{-1}]$ и LIII $[\Delta\nu(\text{OH}) = \sim 170 \text{ см}^{-1}]$.

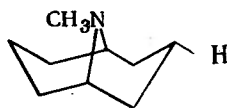


В последнее время были спектроскопически установлены конфигурации группы алкалоидов ряда пиперидина. Впервые метод был применен к классическому в настоящее время примеру пары тропин — псевдотропин; псевдотропину было приписано строение

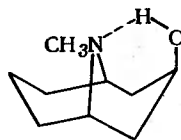
CXXXV, так как в его спектре была обнаружена полоса связанной гидроксильной группы [178]. Хотя вывод о наличии водородной связи оказался правильным, в дальнейшем [179, 180] было показано, что предложенное строение неверно, так как полоса связанной гидроксильной группы в псевдотропине обусловлена скорее образованием продуктов *межмолекулярной* ассоциации, чем внутримолекулярным водородным мостиком в CXXXV.



CXXXV



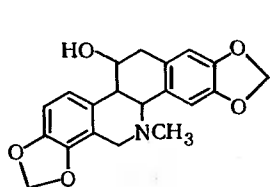
CXXXVI



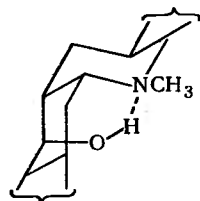
CXXXVII

Предложенные конфигурации N-метилгранатолина (CXXXVI) и N-метилпсевдогранатолина CXXXVII [181], основанные на обнаружении полос связанной гидроксильной группы, не были до сих пор подвергнуты критической проверке.

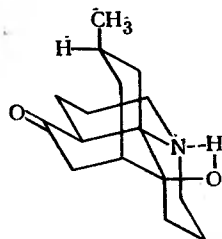
Спектроскопический метод нашел интересное применение в случае алкалоида хелидонина CXXXVIII. Найденная полоса очень сильно связанной гидроксильной группы [$\Delta\nu(\text{OH}) = 414 \text{ см}^{-1}$] может соответствовать только конформеру CXXXVIII-i; конфигурация у всех трех асимметрических центров была, таким образом, установлена одним-единственным измерением [182, 183]. Наличие полосы связанной гидроксильной группы в спектре алкалоида ликодолина (CXXXIX) также позволило установить его конфигурацию [184].



CXXXVIII



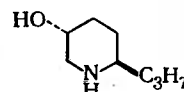
CXXXVIII-i



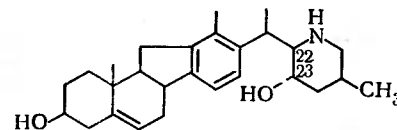
CXXXIX

Зихер и Тичи [68] установили конфигурации алкалоида псевдоконгидрина (CXL) и некоторых асимметрических центров в алкалоидах вератрамина (CXLI) [185] и карпаине (CXLII) [168]. Наличие полосы только свободной гидроксильной группы в спектрах первых двух алкалоидов служит надежным доказательством

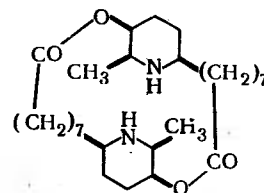
исключительно экваториального расположения гидроксильной группы и, следовательно, *транс*-конфигурации заместителей в псевдоконгидрине и заместителей у C-22 и C-23 в вератраmine. Метилловому эфиру карпаиновой кислоты (CXLI), образуемому при гидролизе карпаина (без инверсии при этом) была приписана полностью *цис*-конфигурация, так как спектр в области 3 мк практически не отличается от спектра *цис*, *цис*-2,6-диметилпиперидинола-3 (CXLIV).



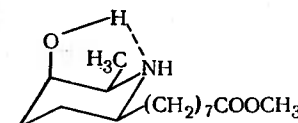
CXL



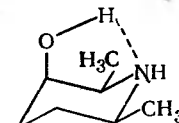
CXLI



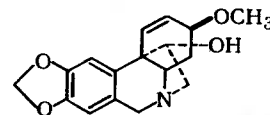
CXLII



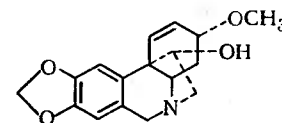
CXLIII



CXLIV



CXLV



CXLVI

Фейлс и Уайлдман [187, 188] установили расположение гидроксильной группы в алкалоидах со скелетом кринана и в структурно родственных соединениях методом определения внутримолекулярных водородных связей. Таким образом они выяснили конфигурацию гидроксильной группы у C-11 в гемантине (CXLV) и кринине (CXLVI). В спектрах обоих соединений обнаружены только полосы связанных гидроксильных групп (3590 см^{-1}); однако спектры соответствующих дигидропроизводных содержат только полосы свободных оксигрупп (3625 см^{-1}). Эти данные показывают, что водородная связь в указанных соединениях направлена к двойной связи, а не к ароматическому кольцу; поэтому конфигурация рассматриваемых соединений может быть установлена достаточно достоверно. Известны и многие другие примеры применения спектроскопического определения водородной связи для установления конфигурации различных соединений; см. [189—194].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель этого обзора состояла в рассмотрении типичных случаев применения спектроскопического метода определения внутримолекулярной водородной связи в стереохимии. Эта задача постоянно расширяется: в настоящее время наблюдается уклон в сторону количественного подхода, например определения конформационного равновесия, оценки энергетики водородных мостиков и т. д. Установление конфигурации этим методом стало обычным приемом.

Подводя итоги, можно сказать, что экспериментальная простота, малый расход материалов и легкая обработка спектроскопических данных должны позволить в будущем еще шире применить метод, несмотря на то что спектры ядерного магнитного резонанса являются серьезным конкурентом, особенно при получении количественных результатов.

ТАБЛИЦЫ ЧАСТОТ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ
ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ И ЗНАЧЕНИЙ $\Delta\nu(\text{OH})$

В таблицы включены свыше 1600 соединений на основании литературных данных до 1 декабря 1963 г. Соединения, у которых енольная гидроксильная группа участвует в образовании внутрикомплексных связей, не включены в таблицы.

Материал в таблицах изложен в такой последовательности:

Связь $\text{OH} \cdots \text{OH}$	вицинальные диолы 1,3-диолы 1,4-диолы 1,5-диолы 1,6- и высшие диолы
Связь $\text{OH} \cdots \text{O} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$	вицинальные алкокиспирты невицинальные алкокиспирты
Связь $\text{OH} \cdots \text{O} = \text{C}$	2-кетоспирты 3- и 4-кетоспирты и оксиальдегиды
Связь $\text{OH} \cdots \text{COOR}$	оксиэфиры кислот
Связь $\text{OH} \cdots \text{NH}_2$	вицинальные аминспирты невицинальные аминспирты
Связь $\text{OH} \cdots \text{NHR}$	вицинальные аминспирты невицинальные аминспирты
Связь $\text{OH} \cdots \text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$	вицинальные аминспирты невицинальные аминспирты
Связь $\text{OH} \cdots \text{N}_3$	азидоспирты

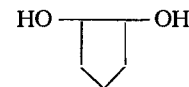
Связь $\text{OH} \cdots \text{Hal}$	вицинальные галогеноспирты невицинальные галогеноспирты
Связь $\text{OH} \cdots \text{NO}_2$	нитроспирты
Связь $\text{OH} \cdots \text{S}$	оксисульфиды и оксимеркаптаны
Связь $\text{OH} \cdots \text{CN}$	оксинитрилы
Взаимодействие $\text{OH} \cdots$ двойная связь	оксиолефины α -ненасыщенные спирты β -ненасыщенные спирты γ -ненасыщенные спирты
Взаимодействие $\text{OH} \cdots$ бензол	
Взаимодействие $\text{OH} \cdots$ тройная связь	оксиацетилены

Соединения перечисляются в соответствии с природой атомов углерода, к которому присоединена функциональная группа, и при необходимости подразделяются на следующие группы:

- производные с открытой цепью;
- алициклические производные, в том числе би- и полициклические соединения;
- фенолы;
- гетероциклические соединения, у которых гетероатом в цикле служит акцептором протона

Эта классификация не учитывает всю совокупность свойств соединений; так, 1,2-дифениламиноэтанол причислен к соединениям с открытой цепью и т. д. В некоторых случаях группа соединений дальше подразделяется на отдельные типы, например:

Алициклические производные, тип



В пределах каждой рубрики соединения перечисляются в соответствии с числом атомов углерода в молекуле. Для соединений приводится название и (или) структурная формула, частота колебаний свободной и связанной гидроксильных групп, значения $\Delta\nu(\text{OH})$ (см^{-1}) и литературные ссылки. Численное значение $\Delta\nu(\text{OH})$ приводится только в том случае, если спектр содержит полосу как свободной, так и связанной гидроксильных групп: $\Delta\nu(\text{OH}) = \nu'(\text{OH}) - \nu(\text{OH})$.

В таблицах приводятся только данные, относящиеся к внутримолекулярным водородным связям (например, концентрация ниже 0,03 моль/л или коэффициент молярной экстинкции не зависит

от концентрации). Измерения проводились в четыреххлористом углероде или тетрахлорэтилене и в отдельных случаях (отмечены звездочкой) — в сероуглероде.

Применяемые символы:

* измерение в сероуглероде

? значения $\nu(\text{OH})$ не приведены

а взаимодействие $\text{OH} \cdots \pi$

б взаимодействие $\text{OH} \cdots \text{N}$

в взаимодействие $\text{OH} \cdots \text{COOCH}_3$

г взаимодействие $\text{OH} \cdots$ циклопропановое кольцо

д взаимодействие $\text{OH} \cdots$ кислород эфирной группы

е взаимодействие $\text{OH} \cdots \text{S}$

ж взаимодействие 1,2-заместителей

з взаимодействие 1,3-заместителей

и взаимодействие 1,4-заместителей

к взаимодействие $\text{OH} \cdots \text{OH}$

л взаимодействие $\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}$

м взаимодействие $\text{OH} \cdots \text{F}$

н взаимодействие $\text{OH} \cdots \text{Cl}$

о взаимодействие $\text{OH} \cdots \text{Br}$

п взаимодействие $\text{OH} \cdots \text{I}$

р взаимодействие с ароматическим ядром

с взаимодействие с изолированной двойной связью

сл слабая полоса

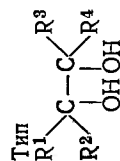
пл «плечо»

$\text{OH} \cdots \text{OH}$

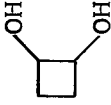
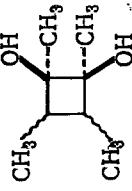
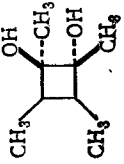
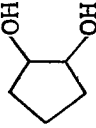
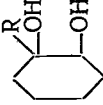
1,2-Диолы

Соединение

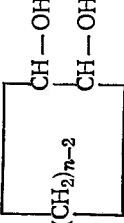
Производные с открытой цепью



Тип	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Конфигурация	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
H	H	H	H	H	—	3644 3645 3622 *	3612 3619 3598 *	32 26 24 *	64 74 200
CH ₃ CH ₃	H	H CH ₃	H H	H H	—	3644 3636 ?	3616 3603 ?	28 33 40	201 202 203
CH ₃	H	H	CH ₃	H	эритро	3614 * 3620 3640 3630	3588 * 3589 3591	26 * 51 39	200 71 64
CH ₃	H	H	CH ₃	H	трео	3633 3634 3633 3632	3599 3599 3588 3583	42 35 45 49	71 201 64 71
C ₃ H ₇	H	H	H	H	—	3635 3646	3590 3604	45 42	201 204

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
Циклические производные				
Тип 				
<i>цис</i> -1,2,3,4-Тетраметициклубутен-3-диол-1,2	3601	3546	55	81
<i>транс</i> -1,2,3,4-Тетраметициклубутен-3-диол-1,2	3610	—	—	81
	3623	3558	65	81
	3617	—	—	81
<i>цис</i> -Бицикло(4,2,0) октандиол-1,2	3623	3569	54	80
<i>цис</i> -Бензоциклубутандиол-1,2	—	3560	—	80
	—	(3600) a	—	80
<i>транс</i> -1,2-Дифенилциклубутандиол-1,2	3596	—	—	208
Тип 				
<i>цис</i> -Циклопентандиол-1,2	3633	3572	61	64
<i>транс</i> -Циклопентандиол-1,2	3635	3573	62	116
<i>цис</i> -Индандиол-1,2	3620	—	—	64
<i>транс</i> -Индандиол-1,2	3624	—	—	116
<i>цис</i> -Фенилциклопентандиол-1,2	3620	3579	41	140
	3624	—	—	140
	>3600	3542	—	
		(3600) a	—	
Андростандиол-16 β ,17 β	3638	3568	70	67
16-Эпиэстриол-3-метилловый эфир	3634	3559	75	67
17-Эпиэстриол-3-метилловый эфир	3639	3545	94	67
3 β -Алетоксандростандиол-16 α ,17 α	3634	3543	91	67
Тип 				

R	Конфигурация	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
H	цис	3626	3588	38	26
		3626	3587	39	64
		3623	3584	39	116
		3645	3606	39	117, 118
H	транс	3626	3588	38	122
		3631	3600	31	26
		3634	3602	32	64
		3634	3602	32	116
CH ₃	цис	3647	3615	32	117, 118
		3633	3600	33	122
		3628	3584	44	26
		3618	3597	21	26
C ₂ H ₅	транс	3628	3583	45	26
		3618	—	—	—
		3627	3600	27	26
		3629	3582	47	26
изо-C ₃ H ₇	цис	3625	—	—	26
		3623	3577	46	210
		3623	—	—	210
		3615пл.	3556 (3581) а	59	209
Циклогексил	цис	3623	3549	74	210
		3619	(3586) а	—	—
		—	3562	57	211
		—	(3590) а	—	—
Фенил	цис	—	—	—	—
		—	—	—	—
		3618пл.	3556 (3595) а	62	209
		3618пл.	3557 (3592) а	61	209
о-Хлорфенил	цис	3622пл.	3548 (3593) а	74	209
		3619пл.	3553 (3587) а	66	209
		3616пл.	3560 (3582) а	56	209
		3618пл.	3556 (3581) а	59	209
м-Хлорфенил	цис	3622пл.	3560 (3588) а	62	209
		3620пл.	3562 (3587) а	58	209
		—	3546 (3588) а	—	—
		3628	3597	31	209
п-Хлорфенил	цис	3600 *	3596	—	93
		3629	—	—	91
		3639	3583	—	92
		3637	3590	56	22
о-Метоксифенил	цис	3639	3583	49	22
		3637	3583	54	22
		3631	3590	41	22
		—	—	—	—
м-Метоксифенил	цис	—	—	—	—
		—	—	—	—
		3618пл.	3556 (3595) а	62	209
		3618пл.	3557 (3592) а	61	209
п-Метоксифенил	цис	3622пл.	3548 (3593) а	74	209
		3619пл.	3553 (3587) а	66	209
		3616пл.	3560 (3582) а	56	209
		3618пл.	3556 (3581) а	59	209
о-Толлил	цис	3622пл.	3560 (3588) а	62	209
		3620пл.	3562 (3587) а	58	209
		—	3546 (3588) а	—	—
		3628	3597	31	209
м-Толлил	цис	3600 *	3596	—	93
		3629	—	—	91
		3639	3583	—	92
		3637	3590	56	22
п-Толлил	цис	3639	3583	49	22
		3637	3583	54	22
		3631	3590	41	22
		—	—	—	—
о-Этоксифенил	цис	—	—	—	—
		—	—	—	—
		3618пл.	3556 (3595) а	62	209
		3618пл.	3557 (3592) а	61	209
транс-2-Окси-цис-4-изопропилциклогексанол	цис	3622пл.	3548 (3593) а	74	209
		3619пл.	3553 (3587) а	66	209
		3616пл.	3560 (3582) а	56	209
		3618пл.	3556 (3581) а	59	209
транс-2-Окси-транс-4-трет-бутилциклогексанол	цис	3622пл.	3560 (3588) а	62	209
		3620пл.	3562 (3587) а	58	209
		—	3546 (3588) а	—	—
		3628	3597	31	209
транс-2-Окси-цис-4-трет-бутилциклогексанол	цис	3600 *	3596	—	93
		3629	—	—	91
		3639	3583	—	92
		3637	3590	56	22
цис-2-Оксиментол	цис	3639	3583	49	22
		3637	3583	54	22
		3631	3590	41	22
		—	—	—	—
транс-2-Оксиментол	цис	—	—	—	—
		—	—	—	—
		3618пл.	3556 (3595) а	62	209
		3618пл.	3557 (3592) а	61	209
о-Метоксифенил	цис	3622пл.	3548 (3593) а	74	209
		3619пл.	3553 (3587) а	66	209
		3616пл.	3560 (3582) а	56	209
		3618пл.	3556 (3581) а	59	209
м-Метоксифенил	цис	3622пл.	3560 (3588) а	62	209
		3620пл.	3562 (3587) а	58	209
		—	3546 (3588) а	—	—
		3628	3597	31	209
п-Метоксифенил	цис	3600 *	3596	—	93
		3629	—	—	91
		3639	3583	—	92
		3637	3590	56	22
о-Толлил	цис	3639	3583	49	22
		3637	3583	54	22
		3631	3590	41	22
		—	—	—	—
м-Толлил	цис	—	—	—	—
		—	—	—	—
		3618пл.	3556 (3595) а	62	209
		3618пл.	3557 (3592) а	61	209
п-Толлил	цис	3622пл.	3548 (3593) а	74	209
		3619пл.	3553 (3587) а	66	209
		3616пл.	3560 (3582) а	56	209
		3618пл.	3556 (3581) а	59	209
о-Этоксифенил	цис	3622пл.	3560 (3588) а	62	209
		3620пл.	3562 (3587) а	58	209
		—	3546 (3588) а	—	—
		3628	3597	31	209
транс-2-Окси-цис-4-изопропилциклогексанол	цис	3600 *	3596	—	93
		3629	—	—	91
		3639	3583	—	92
		3637	3590	56	22
транс-2-Окси-транс-4-трет-бутилциклогексанол	цис	3639	3583	49	22
		3637	3583	54	22
		3631	3590	41	22
		—	—	—	—
цис-2-Оксиментол	цис	—	—	—	—
		—	—	—	—
		3618пл.	3556 (3595) а	62	209
		3618пл.	3557 (3592) а	61	209
транс-2-Оксиментол	цис	3622пл.	3548 (3593) а	74	209
		3619пл.	3553 (3587) а	66	209
		3616пл.	3560 (3582) а	56	209
		3618пл.	3556 (3581) а	59	209
о-Метоксифенил	цис	3622пл.	3560 (3588) а	62	209
		3620пл.	3562 (3587) а	58	209
		—	3546 (3588) а	—	—
		3628	3597	31	209
м-Метоксифенил	цис	3600 *	3596	—	93
		3629	—	—	91
		3639	3583	—	92
		3637	3590	56	22
п-Метоксифенил	цис	3639	3583	49	22
		3637	3583	54	22
		3631	3590	41	22
		—	—	—	—
о-Толлил	цис	—	—	—	—
		—	—	—	—
		3618пл.	3556 (3595) а	62	209
		3618пл.	3557 (3592) а	61	209
м-Толлил	цис	3622пл.	3548 (3593) а	74	209
		3619пл.	3553 (3587) а	66	209
		3616пл.	3560 (3582) а	56	209
		3618пл.	3556 (3581) а	59	209
п-Толлил	цис	3622пл.	3560 (3588) а	62	209
		3620пл.	3562 (3587) а	58	209
		—	3546 (3588) а	—	—
		3628	3597	31	209
о-Этоксифенил	цис	3600 *	3596	—	93
		3629	—	—	91
		3639	3583	—	92
		3637	3590	56	22

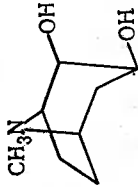
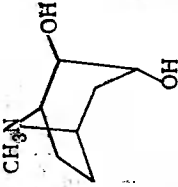
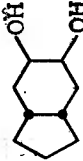
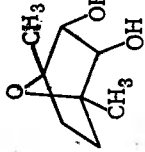
Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Латера- тура
<i>цис</i> -2-Оксинеоментол	3633	3583	50	22
<i>транс</i> -2-Оксинеоментол	3635	—	—	22
<i>цис</i> -2-Оксиизоментол	3629	3593	36	22
<i>транс</i> -2-Оксиизоментол	3635	3590	45	22
1-Оксикарвоментол	3628	3586	42	22
1-Оксиэокарвоментол	3618	3597	21	22
1-Оксиэокарвоментол	3619	3587	32	212
1-Оксиэокарвоментол	3624	—	—	22
1-Оксиэокарвоментол	3625	—	—	212
1-Оксиэокарвоментол	3618	3580	38	22
<i>цис</i> - <i>n</i> -Ментандиол-3,4	3623	3582	41	212
<i>транс</i> - <i>n</i> -Ментандиол-3,4	3627	3581	46	22
<i>цис</i> -Циклогексен-4-Диол-1,2	3629	—	—	22
<i>транс</i> -Циклогексен-4-Диол-1,2	3622	3590	32	119
Тип  (n > 6)	3630	3595	35	119
n		Конфигурация		
7	<i>цис</i>	3632	44	122
7	<i>транс</i>	3626	37	122

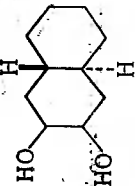
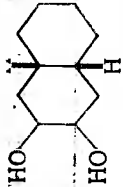
12-1314

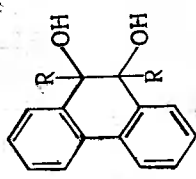
8	<i>цис</i>	3635	3584	51	122
8	<i>транс</i>	3628	3588	40	115
9	<i>цис</i>	3631	3588	43	122
9	<i>транс</i>	3628	3589	39	115
10	<i>цис</i>	3631	3582	49	122
10	<i>транс</i>	3632	3587	45	122
12	<i>цис</i>	3629	3585	44	122
12	<i>транс</i>	3620	3582	38	115
16	<i>цис</i>	3633	3588	45	122
16	<i>транс</i>	3629	3591	38	122
<i>цис</i> -1,1,4,4-Тетраметициклодекандиол-5,6	<i>цис</i>	3635	3584	51	122
<i>транс</i> -1,1,4,4-Тетраметициклодекандиол-5,6	<i>транс</i>	3631	3586	45	115
<i>цис</i> -1,1,4,4-Тетраметициклодекандиол-6,7	<i>цис</i>	3624	3591	—	—
<i>транс</i> -1,1,4,4-Тетраметициклодекандиол-6,7	<i>транс</i>	3632	3587	—	—
<i>цис</i> -1,1,4,4-Тетраметициклодекандиол-5,6	<i>цис</i>	3635	3585	50	122
<i>транс</i> -1,1,4,4-Тетраметициклодекандиол-5,6	<i>транс</i>	3630	3587	43	115
<i>цис</i> -1,1,4,4-Тетраметициклодекандиол-6,7	<i>цис</i>	3632	3587	—	—
<i>транс</i> -1,1,4,4-Тетраметициклодекандиол-6,7	<i>транс</i>	—	3565пл.	—	—
<i>цис</i> -1,1,4,4-Тетраметициклодекандиол-5,6	<i>цис</i>	3628	3585	43	115
<i>транс</i> -1,1,4,4-Тетраметициклодекандиол-5,6	<i>транс</i>	3630	3586	44	115

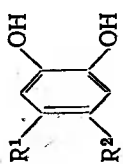
Бициклические и полициклические производные

<i>цис</i> -2-Оксагидриндандиол-5,6	3625	3595	30	116
<i>транс</i> -2-Оксагидриндандиол-5,6	3635	3601	34	116
<i>эндо-цис</i> -2,3-Диоксибицикло(2,2,1)гептан	3633	3531	102	114
<i>экзо-цис</i> -2,3-Диоксибицикло(2,2,1)гептан	3632	3529	103	114
<i>цис</i> -2,3-Диоксибицикло(2,2,2)октан	3630	3547	83	124
<i>транс</i> -2,3-Диоксибицикло(2,2,2)октан	3633	—	—	197

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
	— —	3557 (3440) δ	— —	— 213
	3628	(3462) δ	—	213
	3623 3623 3627	3579 3592 3594	44 31 33	117, 118 117, 118 117, 118
	3651	3558	93	214
цис, т. пл. 79° цис, т. пл. 134° транс, т. пл. 78° «аскаридол — гликоль»				

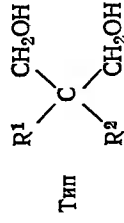
экзо, экзо-2,3-Диоксикамфан	3626 3641 3630 3625 3630 3631 3620 3628 3620 3608 3618 3615 3622 3630	3534 3545 3540 3540 3535 — — — — — 3575 3582 3590 3598	91 96 90 95 95 — — — — — 43 33 32 32	88 215 216 215 216 215 216 215 216 64 64 64 119 119
эндо, эндо-2,3-Диоксикамфан				
экзо, эндо-2,3-Диоксикамфан				
эндо, экзо-2,3-Диоксикамфан				
транс-1,2-Дигидронафталиндиол-1,2				
цис-1,2,3,4-Тетрагидронафталиндиол-1,2				
транс-1,2,3,4-Тетрагидронафталиндиол-1,2				
цис-1,2,3,4-Тетрагидронафталиндиол-2,3				
транс-1,2,3,4-Тетрагидронафталиндиол-2,3				
транс-Декагидронафталиндиолы-2,3:				
	3625 3630 3630	3588 3600 —	37 30 —	98 98 98
ис-Декагидронафталиндиолы-2,3:				
	3632 3625 3627	3587 3692 3597	45 33 30	78 98 98

R	Конфигурация	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
<i>n</i> -Толил	<i>транс</i>	—	(3568) ^а (3594сл.) ^а	—	80
<i>m</i> -Ксиллil	<i>цис</i>	—	3512 (3597) ^а	—	80
<i>m</i> -Ксиллil	<i>транс</i>	—	(3564) ^а (3596) ^а	—	80
Мезитил	<i>транс</i>	—	3549 (3594) ^а	—	80
α -Нафтил	<i>цис</i>	—	3525 (3593) ^п	—	80
α -Нафтил	<i>транс</i>	—	3544 (3568) ^а	—	80
 Тип					
H	<i>цис</i>	3605	3567	38	64
H	<i>транс</i>	3605	—	—	64

CH ₃	<i>цис</i>	?	?	27	308
CH ₃	<i>транс</i>	?	?	—	308
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>цис</i>	?	?	—	308
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>транс</i>	?	?	—	308
<i>n</i> -Толил	<i>цис</i>	?	?	47	307
<i>n</i> -Толил	<i>транс</i>	3595	3548	—	307
<i>m</i> -Ксиллil	<i>цис</i>	3552	—	56	307
<i>m</i> -Ксиллil	<i>транс</i>	3595	3539	—	307
α -Нафтил	<i>цис</i>	3595	—	—	307
α -Нафтил	<i>транс</i>	3595	3532	63	307
α -Нафтил	<i>цис</i>	3596	3560	36	307
Мезитил	<i>цис</i>	3594	3525	69	307
Дурил	<i>цис</i>	3594	3529	65	307
Фенолы					
Тип		R ³			
H	H	3616	3567	45	64
		3612	3568	44	221
		3612	3568	44	222
		3618	3570	48	223
		7060 *	6960 *	100 *	224
		10340	10205	135	225
Cl	H	3606	3564	42	222
Br	H	3605	3564	41	222
OCH ₃	H	3608	3561	47	222
CH ₃	H	3612	3569	43	222

R ¹	R ²	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
CH ₃	CH ₃	3616	3572	44	222
трет-C ₄ H ₉	H	3612	3570	42	222
C ₆ H ₅	H	3608	3567	41	222
Тригил	H	3608	3568	40	222
Пирогаллол		3618	3568	50	223
2,3-Диксинафталин		3610	3584	26	226

Производные с открытой цепью



R ¹	R ²	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
H	H	3645	3557	78	61
		3636	3558	78	64
		3637	3559	78	65
		3623	3571	52	76
		3641	3565	76	77
		3622 *	3555 *	67	200
		3636	3557	79	227
		3650	3590	60	228
H	CH ₃	3639	3554	85	65

CH ₃	CH ₃	3642	3554	88	65
H	C ₂ H ₅	3639	3545	94	227
		3639	3554	85	65
	н-C ₃ H ₇	3636	3567	69	65
	изо-C ₃ H ₇		(3614) ^r	(22) ^r	65
CH ₃	C ₂ H ₅	3639	3554	85	65
		3637	3552	85	65
	н-C ₄ H ₉	3641	3553	88	65
	изо-C ₄ H ₉	3638	3553	85	65
H	2-C ₄ H ₉	3639	3554	85	65
H	трет-C ₄ H ₉	3638	3553	85	65
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3638	3552	86	65
		3643	3553	85	65
CH ₃	н-C ₃ H ₇	3639	3545	90	227
	изо-C ₃ H ₇	3639	3545	94	227
CH ₃	н-C ₃ H ₇	3638	3550	89	65
	изо-C ₃ H ₇	3638	3551	87	65
H	н-C ₄ H ₉	3638	3550	88	65
H	изо-C ₄ H ₉	3638	3553	88	65
H	2-C ₄ H ₉	3638	3553	85	65
H	3-C ₄ H ₉	3638	3553	85	65
H	трет-C ₄ H ₉	3638	3554	84	65
CH ₃	н-C ₄ H ₉	3638	3554	84	65
CH ₃	изо-C ₄ H ₉	3638	3552	86	65
CH ₃	2-C ₄ H ₉	3638	3550	88	65
CH ₃	трет-C ₄ H ₉	3638	3550	88	65
C ₂ H ₅	н-C ₃ H ₇	3642	3552	86	65
		3642	3552	84	65

R ¹	R ²	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
C ₂ H ₅					
—(CH ₂) ₃ —	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	3640	3554	86	65
H	<i>н</i> -C ₆ H ₁₃	3640	3551	89	65
H	C ₆ H ₁₁	3638	3553	85	65
CH ₃	<i>н</i> -C ₃ H ₁₁	3638	3553	85	65
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₁₁	3640	3551	89	65
CH ₃	2-C ₃ H ₁₁	3640	3551	89	65
CH ₃	3-C ₃ H ₁₁	3639	3553	86	65
CH ₃	<i>трет</i> -C ₃ H ₁₁	3638	3551	87	65
C ₂ H ₅	<i>н</i> -C ₄ H ₉	3643	3559	84	65
C ₂ H ₅		3640	3550	90	65
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	3638	3546	92	227
C ₂ H ₅	2-C ₄ H ₉	3639	3549	90	65
<i>н</i> -C ₃ H ₇	<i>н</i> -C ₃ H ₇	3641	3556	85	65
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	3639	3549	90	65
H	<i>н</i> -C ₇ H ₁₅	3641	3556	85	65
CH ₃	C ₆ H ₁₁	3639	3554	85	65
C ₂ H ₅	<i>н</i> -C ₃ H ₁₁	3638	3551	87	65
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₁₁	3640	3551	89	65
C ₂ H ₅	2-C ₃ H ₁₁	3638	3547	91	65
C ₃ H ₅	3-C ₃ H ₁₁	3638	3552	86	65
C ₂ H ₅	<i>трет</i> -C ₃ H ₁₁	3638	3552	86	65
C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	3643	3568	75	65
C ₂ H ₅	<i>н</i> -C ₄ H ₉	3638	3552	86	65
<i>н</i> -C ₄ H ₉		3639	3550	89	65

Бутандиол-1,3

Пентандиол-2,4(α)

Пентандиол-2,4(β)

Пентантриол-1,3,5

2-Метилпентандиол-2,4

2,4-Дифенилбутандиол-1,3

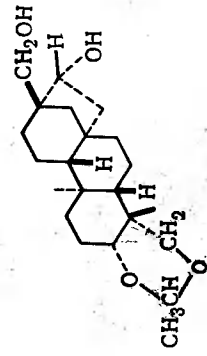
эритро-1-(*п*-Метоксифенил)-2-метилпропандиол-1,3*трео*-1-(*п*-Метоксифенил)-2-метилпропандиол-1,3

3628	3550	78	227
?	?	80	203
3626	3532	94	227
3626	3532	94	227
3633	3531	102	227
3614	3529	85	227
3617	3527	90	229
3622	3548	74	50
3628	3543	85	167
3628	3543	85	167

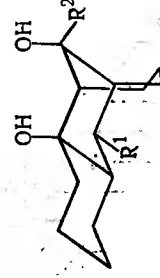
Моно- и полициклические производные

цис-Циклопентандиол-1,3
транс-Циклопентандиол-1,3
цис-Циклогександиол-1,3
транс-Циклогександиол-1,3
экто-2-*син*-7-Диоксибицикло(2,2,2)гептан
экто-2-*анти*-7-Диоксибицикло(2,2,2)гептан
цис-2,8-Диоксибицикло(3,2,1)октан
цис-1,3-Диметилциклогександиол-1,3
транс-1,3-Диметилциклогександиол-1,3
цис-1,1-Диметилциклогександиол-3,5
транс-1,1-Диметилциклогександиол-3,5
экто, *экто*-2,8-Диоксибицикло(3,2,1)октан-6
экто, *экто*-2,8-Диоксибицикло(3,2,1)октан

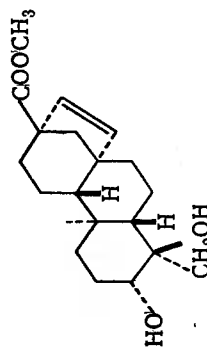
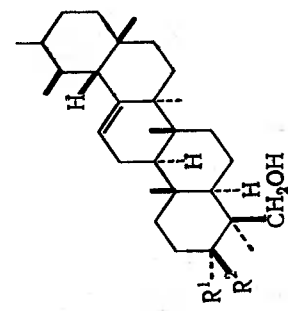
3619	3556	63	87
3625	—	—	87
3619	3544	75	64
3620	—	—	64
3621	3545	76	88
3620	3558	62	89
3645	—	—	89
3620	3520	100	88
3584	3497	87	173
3584	—	87	173
3621	—	—	97
3627	—	—	97
3621	3503	118	197
3632	3531	101	197

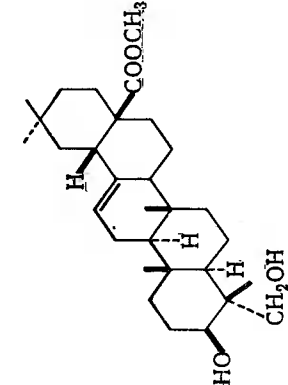
Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
1 β ,6-эпидо-Диметил-6-экто-9 α -диоксид-2,3-(1'-метокси-7',8'-дигидро-6',5'-нафто)- Δ^2 -бицикло (3,3,1) нонен	3607 3628пл.	3500	128	232
1 β ,6-эпидо-Диметил-6-экто-9 α -диоксид-2,3-(1'-метокси-5' β ,6' β ,7',8'-тетрагидро-6',5'-нафто)-бицикло(3,3,1)нонан	3609 3628пл.	3510 (3588) ^a	118 (30) ^a	232 232
1 β ,6-эпидо-Диметил-6-экто-9 β -диоксид-2,3-(1'-метокси-7',8'-дигидро-6',5'-нафто)- Δ^2 -бицикло (3,3,1)нонен	3618			
	3641	3582	59	241
Холестан-3 β ,5 α -диол	3627 3614пл.	—	—	42 42
Холестан-3 α ,5 β -диол	3620	3533	87	42
Холестан-3 β ,5 β -диол	3620	3521	99	42
Холестан-3 α ,5 α -диол	3625	3530	95	220
4 β -Азидокпростан-3 β ,5 β -диол	3621	3528	93	
Эргостадиеп-7,22-3 α ,5 α -диол		(3593) ^a	(28) ^a	42
Лумистадиеп-7,22-3 β ,5 β -диол	3621	3532 (3606) ^a	89 (15) ^a	42

Тип



R ¹		R ²				
H	H	3611	3498	113	175, 176	
CH ₃	H	3619	3500	119	177	
		3611	3498	113	175, 176	
		3618	3499	119	177	
	CH ₃	3607	3477	130	177	
	CH ₃	3610	3480	130	177	
	H	3620	3501	119	177	
	CH ₃	3609	3479	130	177	
	H	3619	3498	121	177	
	CH ₃	3610	3478	132	177	
	H	3619	3502	117	177	
	CH ₃	3610	3479	131	177	
			3622	3537	94	124
			3631	3548	77	124
			3625	3541	90	124
			3631			124
			<i>транс</i> -2-Оксиметил- <i>транс</i> -4- <i>трет</i> -бутилциклогексанол			
			<i>цис</i> -2-Оксиметил- <i>транс</i> -4- <i>трет</i> -бутилциклогексанол			
			<i>цис</i> -2-Оксиметил- <i>цис</i> -4- <i>трет</i> -бутилциклогексанол			

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
цис-1-Окси-2-оксиметилтетралин 1-(2-Оксипропил)-цис-2-о-толилциклогексанола	3617 3660	3555 3575	62 85	120 278
 Метилловый эфир 3 α ,19-ди- оксибейерен-15-овой-17 кислоты	3631	3555	76	241
 R ¹ = OH, R ² = H; урсен-12- 3 α ,24-диол R ¹ = H, R ² = OH; урсен-12- 3 β ,24-диол	3641 3629	— 3550	— 79	232 232

 Метилловый эфир гедера- генна	3628 3643	3532	111	232
---	--------------	------	-----	-----

Фенолы

2-Оксибензиловый спирт	3610	3448	162	233
2-Окси-5-метилбензиловый спирт	3604	3436	168	234
2-Окси-4,5-диметилбензиловый спирт	~3620	~3450	~170	159
2,6-бис-Оксиметил-4-метилфенол	~3625	~3465	~160	159
2,6-бис-Оксиметил-4-трет-бутилфенол	~3625	~3450	~175	159
1,8-Диоксинафталин	~3625	~3400	~225	159
	3610	~3430	~195	159
		3484	126	226

Производные с открытой цепью

Бутандиол-1,4	3636	3477	159	12
	3640	3480	160	61
	3634	3478	156	64
	3623	3460	163	76
	3640	3484	156	77
	?	?	170	203
	3635	3478	157	223

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
<i>цис</i> -Бутен-2-диол-1,4	3622 3628пл. 3626 3635пл.	3498	130	12
<i>транс</i> -Бутен-2-диол-1,4	3610 3638 3636	— 3464 3477 3534пл.	— 174 159 90	12 12 204 12
Бутин-2-диол-1,4	3623 3628пл. 3636	3480 3477 3534пл.	148 159 102	12
Пентандиол-1,4	3633 3635 3621	3466 3482	167 153	12
2-Метилбутандиол-1,4	3631пл. 3632 3632 3630 3614 (3610) г	3540 3466 3473 3458 3458	91 166 159 172 156	12 12 12 12 92
<i>мезо</i> -2,3-Диметилбутандиол-1,4	3620 3632 3626 3633	3476 3463 3476 3481	144 169 150 152	12 12 12
<i>dl</i> -2,3-Дизопропилбутандиол-1,4				
2,2,3,3-Тетраметилбутандиол-1,4				
2,5-Диметилгександиол-2,5				
2,2,3,3-бис-Диметилбутандиол-1,4				
<i>мезо</i> -2,3-Дизопропилбутандиол-1,4				
<i>dl</i> -2,3-Дизопропилбутандиол-1,4				
2,2,3,3-бис-Триметилбутандиол-1,4				

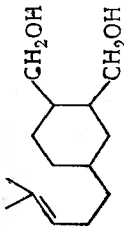
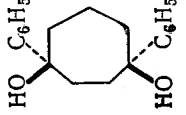
<i>мезо</i> -2,3-Ди- <i>трет</i> -бутилбутандиол-1,4	3631	3555сл.	78	12
<i>dl</i> -2,3-Ди- <i>трет</i> -бутилбутандиол-1,4	3629	3476	155	12
2,2,3,3-Тетразилбутандиол-1,4	3632	3515	114	12
		3436	196	
2,2,3,3-бис-Тетраметилбутандиол-1,4	3633	3509	123	12
<i>мезо</i> -2,3-Динеопентилбутандиол-1,4	3627	3468	165	12
<i>трет</i> -2,3-Динеопентилбутандиол-1,4	3627	3463	164	12
<i>мезо</i> -2,3-Дициклогексилбутандиол-1,4	3627	3476	151	12
<i>dl</i> -2,3-Дициклогексилбутандиол-1,4	3627	3460	167	12
	3623	3472	151	12

Алициклические производные

<i>цис</i> -1,2-Диметилциклобутен-3	3623			
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклобутан	3630пл. 3634	3498	125	12
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклобутан	3635	3507	127	12
<i>цис</i> -1,2-Диметил-3,3-диметилциклопропан	3619	3498	137	12
<i>транс</i> -1,2-Диметил-3,3-диметилциклопропан	3625	3512	107	12
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклопентан	3632	—	—	12
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклопентан	3634	3501	131	12
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	3633	3475	159	12
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	3634	3496	137	64
		3533	101	
		3502	132	12
		3479	152	64
		3534пл.	101	
		3491	144	12
		3551	87	
	3638	3472	166	12

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
<i>транс</i> -1,2-Диметилолциклогексен-4	3636	3534 3517 3496 3477 3536 3511 3522 3498 3484 3482	102 119 140 159 100 125 114 138 158 156	12 12 12 12 12 12 12 12 235
<i>цис</i> -1,2-Диметилол-4-метилициклогексан	3636			
<i>цис</i> -1,2-Диметилол-4-метилициклогексен-4	3636			
<i>транс</i> -1,2-Диметилол-4-метилициклогексен-4	3636			
<i>цис</i> -1,2-Диметилолциклопентан	3636			
<i>транс</i> -1,2-Диметилолциклопентан	3542 3638			
$\left\{ \begin{array}{l} \text{эндо-цис} \\ \text{экзо-цис} \end{array} \right\}$	3623 3623 3635	3498 3487 3496	125 136 139	12 12 12
$\left\{ \begin{array}{l} \text{эндо-цис} \\ \text{экзо-цис} \end{array} \right\}$	3625 3623 3636	3494 3487 3503	131 136 133	12 12 12
<i>цис</i> -1,2-Диметилолциклооктан	3636	3476 3540пл.	160 96	12
<i>транс</i> -1,2-Диметилолциклооктан	3634 3640 3642	3473 3480 3482	161 160 160	235 12 235

$\left\{ \begin{array}{l} \text{цис} \\ \text{транс} \end{array} \right\}$	3623 3636	3490 3477	133 159	12 12
$\left\{ \begin{array}{l} \text{эндо-цис} \\ \text{транс} \end{array} \right\}$	3623 3638	3485 3488	138 150	12 12
<i>цис</i> -1,2-Диметилол-4,5-диметилициклогексен-4	3631	3460	171	236
<i>цис</i> -1,2-Диметилол-4,5-диметилициклогексан	3633	3493	140	236
$\left\{ \begin{array}{l} \text{цис} \\ \text{транс} \end{array} \right\}$	3639	3505	134	12
$\left\{ \begin{array}{l} \text{цис} \\ \text{транс} \end{array} \right\}$	3635	3480 (3602сл.) ^a	155 (33) ^a	12
$\left\{ \begin{array}{l} \text{цис} \\ \text{транс} \end{array} \right\}$	3636 3636	3460 3509	176 127	236 236

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
				
цис	3636	3462	172	236
транс	3636	3509	127	236
цис-1,2-Диметил-3,4-дифенилциклобутан				
цис-Циклогександиол-1,4	3628	3509	119	12
транс-Циклогександиол-1,4	3629	—	—	64
$R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{CH}_3$	3630	—	—	64
$R^1 = \text{iso-C}_6\text{H}_7, R^2 = \text{CH}_3$	3628	3497	131	101
$R^1 = \text{трет-C}_6\text{H}_9, R^2 = \text{CH}_3$	3626	3492	134	101
$R^1 = \text{изо-C}_6\text{H}_7, R^2 = \text{изо-C}_6\text{H}_7$	3625	3490	135	101
$R^1 = \text{трет-C}_6\text{H}_9, R^2 = \text{трет-C}_6\text{H}_9$	3622	3492	130	101
$R^1 = \text{трет-C}_6\text{H}_9, R^2 = \text{трет-C}_5\text{H}_{11}$	3619	—	—	100, 102
$R^1 = \text{трет-C}_5\text{H}_{11}, R^2 = \text{трет-C}_5\text{H}_{11}$	3640	3480	160	100, 102
$R^1 = \text{трет-C}_6\text{H}_{11}, R^2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$	3618	—	—	102
1,2,3,4-Ди-О-изопропилиден-цис-инозит	3640	3480	160	102
$R^1 = \text{трет-C}_6\text{H}_{11}, R^2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$	3621	3491	130	101
	—	3442	—	103
	—	(3565) и	—	103
	3590	3470	120	126

3621	—	—	109
3616пл.	—	—	109
3623	—	—	109
3616пл.	—	—	109
3620	—	—	109
3620	3475	145	109
3617пл.	—	—	109
3620	3474	146	109

Фенолы

2,2'-Диоксидифенил	3603	3500	103	161
	~ 3610	(3560) а	(43) а	161
		~ 3470	~ 140	159
		(3560) а	(50) а	161
4,5-Диокси-2,7-диметилдибензофуран	3597	3448	149	161
3-(2-Оксифенил)-нафтол-2	3594	3490	104	161
		(3554) а	(40) а	161

ОН...ОН

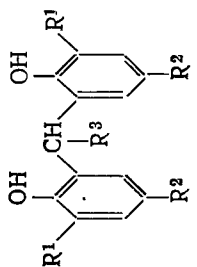
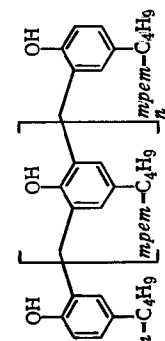
1,5-Диолы

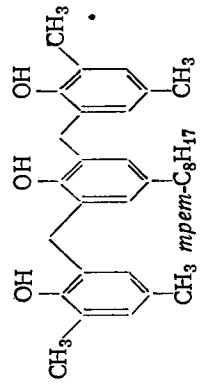
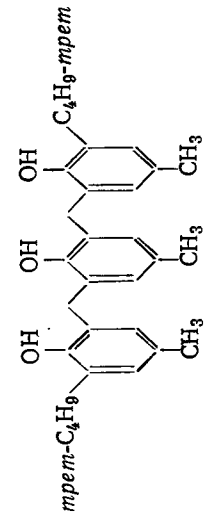
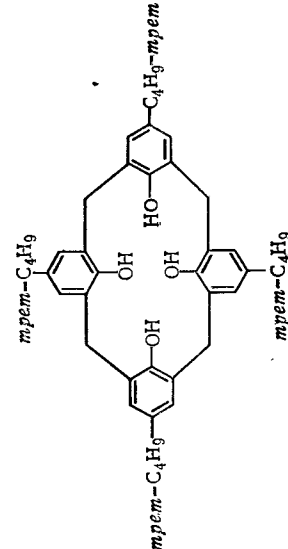
Неароматические соединения

3-Оксапентандиол-1,5	3634пл.	3493	141	78
		(3613) и	(21) и	78
3-Тиапентандиол-1,5	3632	3500пл.	132	78
		(3547) е	(85) е	78
3-Метил-3-азапентандиол-1,5	3634	3503	131	78

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
3-Этил-3-азалпентандиол-1,5 Пентандиол-1,5	3634 3639 3623 3641 3640 3639 3627	3492 3504 3521сл. — 3520сл. — —	142 135 102 — 120 — —	78 61 76 77 78 204
Гександиол-1,5	3636 3639 3620 3633пл. 3640	3504 3515сл. 3511сл. 3501 3504сл.	129 124 128 132 136	78 78 78 78
2-Метилпентандиол-1,5 3-Метилпентандиол-1,5 5-Метилгександиол-1,5	3636 3635 3636 3627	3508 3508 3498 —	128 128 128 —	78 78 78 122
2,2-Диметилпентандиол-1,5 3,3-Диметилпентандиол-1,5 3- <i>n</i> -Пропилпентандиол-1,5 3-Изопропилпентандиол-1,5 3-Метил-3-этилпентандиол-1,5 <i>цис</i> -Циклооктандиол-1,5 <i>транс</i> -Циклооктандиол-1,5 3- <i>трет</i> -Бутилпентандиол-1,5 3,3-Диэтилпентандиол-1,5 3,3-Тетраметилпентандиол-1,5 3,3-Пентаметилпентандиол-1,5 3-Метил-3-фенилпентандиол-1,5 3-Этил-3-фенилпентандиол-1,5	3636 3636 3636 3635 3636 3627 3627 3636 3636 3636 3635 3635 3635 3635	3508 3496 3498 3496 3503сл. 3496сл. — 3508 3496 3498 3496 3503сл. 3496сл. — — 128 140 138 139 132 139	128 140 138 139 132 139 — 128 140 138 139 132 139 — — 128 140 138 139 132 139	78 78 78 78 78 122 122 78 78 78 78 78 78 78

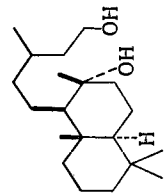
Фенолы

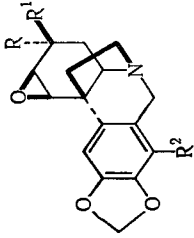
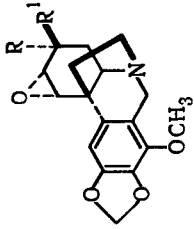
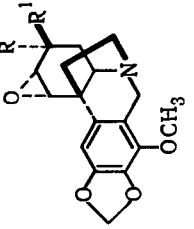
Тип	R^1	R^2	R^3	$\nu(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
	H	H	H	~ 3610	~ 135	159
	H	CH ₃	H	~ 3610	~ 140	159
	H	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	H	~ 3610	~ 135	159
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	3606	136	132
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	3623	126	239
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	—	—	239
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	—	—	239
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₆ H ₅	3636	139	239
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₆ H ₁₁	3636	127	239
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	<i>изо</i> -C ₈ H ₁₇	—	—	239
	CH ₃	<i>изо</i> -C ₈ H ₁₇	H	3610	142	239
	Диа-(2-окси-5- <i>трет</i> -бутил-6-метилфенил)метан	Диа-(2-окси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-6-метилфенил)метан	Диа-(2-окси-3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-6-метилфенил)метан	3672	200	240
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	—	—	240
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	3606	136	132
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	3596	202	132
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	—	—	132
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	—	—	132

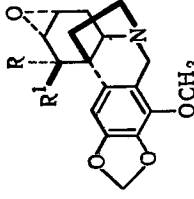
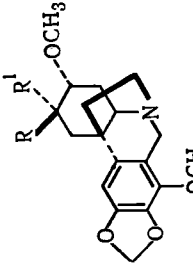
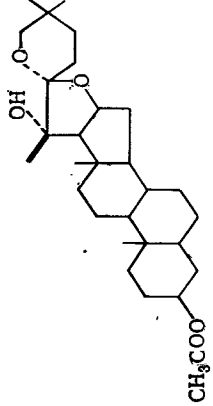
Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
	3606	(3520) 3400	206	132
	3622	3520пл. 3350	272	132
	—	3200	—	132

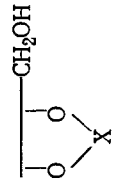
ОН...ОН

1,6- и высшие диолы

Гександиол-1,6	3638 3639 3623 3640 3636 3637 3640 3636 3627 3627 3635 3640 3623 3640 3623	— — 3484сл. — 3504сл. — — 3507сл. — — 3500 — 3413сл. — —	— — 139 — 132 — — 129 — — 135 — 210 — —	61 64 76 78 78 49 61 78 122 122 78 61 76 61 76
3-Метилгександиол-1,6 Гептандиол-1,7 Октандиол-1,8 3-Изопропилгександиол-1,6 <i>цис</i> -Циклонондриол-1,6 <i>транс</i> -Циклонондриол-1,6 3- <i>трет</i> -Бутилгександиол-1,6 Декадиол-1,10 Додекандиол-1,12 Октадекандиол-1,18	3636 3607пл.	3515	121	49
 Лабдан-8α,15-диол				

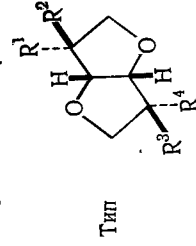
Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
$\text{R}^1 = \text{OH}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^4 = \text{OCH}_3$; эпизогемантин $\text{R}^1 = \text{OH}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{OCH}_3, \text{R}^4 = \text{H}$; α -изокринин $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OH}, \text{R}^3 = \text{OCH}_3, \text{R}^4 = \text{H}$; β -изокринин 	— — —	3567 3607 3570	— — —	189 189 189
$\text{R} = \text{OH}, \text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{H}$; флексинин $\text{R} = \text{OH}, \text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OCH}_3$; кринамидин $\text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{OH}, \text{R}^2 = \text{OCH}_3$; эликринимидин 	3630 3630 3624пл.	— — 3599	— — 25	188 188 188
$\text{R} = \text{OH}, \text{R}^1 = \text{H}$; эпоксиповеллин $\text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{OH}$; эпиэпоксиповеллин 	— 3628	3575 —	— —	188 188

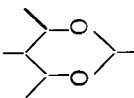
$\text{R} = \text{OH}, \text{R}^1 = \text{H}$; эпоксибуфанамин $\text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{OH}$; эпиэпоксибуфанамин 	— 3614	3568 —	— —	188 188
$\text{R} = \text{OH}, \text{R}^1 = \text{H}$; α -дигидроундулатин $\text{R} = \text{H}, \text{R}^1 = \text{OH}$; эпи- α -дигидроундулатин 	3630 3616пл. —	— 3582	— —	188 188
CH_3COO -20-Окситигогенинацетат 	—	3510	—	168

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
<i>Гетероциклические производные</i>				
Тетрагидрофуранол-2	3619	—	—	135
Тетрагидрофуранол-3	3628	—	—	135
<i>цис</i> -3,4-Диокситетрагидрофуран	3624	3585	39	140
<i>транс</i> -3,4-Диокситетрагидрофуран	3624	—	—	140
Тетрагидропиранол-2	3620	—	—	135
Тетрагидропиранол-3	3620	3604	16	135
2-Оксиметилтетрагидрофуран	—	3600	—	135
	3625	3590	35	152
Фурфуриловый спирт	3614	—	—	152
<i>цис</i> -3,4-Диокситетрагидропиран	3633	3583	50	140
<i>транс</i> -3,4-Диокситетрагидропиран	3633	(3608) κ	(25) κ	140
2-Оксиметилтетрагидропиран	—	3597	—	135
Тип 				
X				
Метилен	3646	3608	38	244
Изопропилиден	3647	3608	39	135
3'-Пентилиден	3645	3606	39	244
Циклопентилиден	3645	3600	45	244

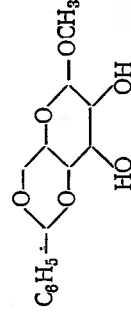
Циклогексилден
Циклогептилиден
Циклооктилиден
Дифенилметилден

14-1314



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
H	OH	H	OH	3624	3540	84	140
OH	H	H	OH	3627	3555	72	142
H	OH	OH	H	—	3540	—	140
H	OH	OH	OTs	3624	—	—	140
H	OTs	H	OH	—	3564	—	172
H	OH	H	O- <i>n</i> -Фенилазобензол	3624	—	—	142
H	O- <i>n</i> -Фенилазобензол	H	OH	—	3557	—	142
OH	OH	OH	OH	—	—	—	—
Тип 							
5-Окси-1,3-диоксан	3635	3594	41	135			
	3636	3593	43	137			

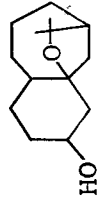
Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
<i>цис</i> -5-Окси-2-метил-1,3-диоксан	—	3593	—	135
<i>транс</i> -5-Окси-2-метил-1,3-диоксан	—	3592	—	137
4-Дезокси-1,3-О-метилен- <i>L</i> -эритрит	3633	3604	29	135, 137
<i>цис</i> -5-Окси-2-этил-1,3-диоксан	3644	3604	40	141
<i>транс</i> -5-Окси-2-этил-1,3-диоксан	—	3592	—	137
<i>транс</i> -5-Окси-2-этил-1,3-диоксан	—	3590	—	135
1,5-Дидезокси-2,4-О-метиленрибит	3634	3602	32	137
4-Дезокси-1,3-О-этилиден- <i>L</i> -эритрит	3649	3602	47	141
<i>цис</i> -5-Окси-2-изопропил-1,3-диоксан	3645	3601	44	245
<i>транс</i> -5-Окси-2-изопропил-1,3-диоксан	3643	3605	38	141
<i>цис</i> -5-Окси-2-фенил-1,3-диоксан	—	3592	—	137
	3634	3602	32	137
	—	3590	—	137
	—	3593	—	135, 245, 246
<i>транс</i> -5-Окси-2-фенил-1,3-диоксан	—	3590	—	247
	3633	3593	40	135
	3633	3601	32	137
	3633	3593	40	245
5,5-Диокси-2-фенил-1,3-диоксан	3633	3601	32	247
<i>цис</i> -5-Окси-2- <i>n</i> -нитрофенил-1,3-диоксан	3621	3540	81	247
<i>транс</i> -5-Окси-2- <i>n</i> -нитрофенил-1,3-диоксан	3633	3593	40	247
1,3-О-Бензилиден-4-дезокс- <i>L</i> -эритрит	3632	3602	30	247
1,3-О-Бензилиден- <i>L</i> -эритрит	3642	3604	38	141
	3644	3614	30	

1,3-О-Бензилиден-*L*-треит

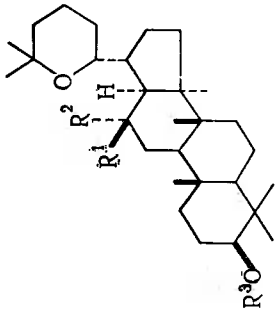
Тип

Метил 4,6-О-бензилиден- <i>D</i> -глюкозид, α -аномер	3644	(3565) ³	(79) ³	
β -аномер	3623	3590	—	141
		3545		
Метил 4,6-О-бензилиден- <i>D</i> -галактозид, α -аномер	—	3609	—	139
β -аномер	—	3578	—	
	—	3614	—	139
	—	3603пл.	—	139
	—	3591	—	
	—	3615пл.	—	139
	—	3602	—	
Метил 4,6-О-бензилиден- <i>D</i> -маннозид, α -аномер	—	3611	—	139
	—	3597	—	
Метил 4,6-О-бензилиден- <i>D</i> -гулозид, α -аномер	—	3593	—	139
β -аномер	—	3517	—	
	—	3610	—	139
	—	3598пл.	—	
Метил 4,6-О-бензилиден- <i>D</i> -идозид, α -аномер	—	3533	—	139
β -аномер	3629	3564	65	139
Метил 4,6-О-бензилиден- <i>D</i> -альтрозид, α -аномер	3630	3601	—	139
	—	3556	—	
	—	3600	—	139
	—	3596	—	
	—	3548	—	139
Метил 4,6-О-бензилиден-2-О-метил- <i>D</i> -альтрозид, α -аномер				

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
Метил 4,6-О-бензильден-3-О-метил-D-альтрозид, α -аномер 3-Оксапентандиол-1,5	3629 3434	3602 3613 (3493) к	27 21 (141) к	139
3-Метоксипропанол	3641	3554	87	78
3-Этоксипропанол	3636	3546	90	77
4-Метоксибутанол	3640	3460	180	76
4-Метоксибутандиол-1,2	3641	3534 з 3439 и (3597) к 3556 з	107 з 202 и (44) к 85 з	77
2-Метоксибутандиол-1,4	3641	(3500) и,к (3597) ж,д 3546	(141) и,к (44) ж,д —	77
цис-3-Эпоксипентанол	—	—	—	87
транс-3-Эпоксипентанол	3629	—	—	87
4-Этоксипентанол	3636	3436	200	76
5-Метоксипентанол	3641	3500	141	77
1,4-Диметоксибутанол-2	—	3538	—	77
5-Эксопентанол	3636	(3598) ж	—	76
4-Метоксипептандиол-1,7	3635	3484	152	223
1-Метоксипептандиол-4,7	3635	3448	187	223
		3440	195	
		3500		195



$\begin{cases} \text{X}=\text{O} \\ \text{X}=\text{S} \end{cases}$	—	3503 3534	—	95, 96 95, 96
трет-C_4H_9	3620 3640	3463	177	102
α-Кешиловый спирт	—	3570	—	198
α-Кешиловый спирт	3638 3632 3580 *	— — —	— — —	30 30 248
α-Кешиловый спирт	—	3490 *	—	248
α-Кешиловый спирт	—	3460 *	—	248

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
 $R^1 = \text{OH}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$; панаксадиол $R^1 = \text{OH}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_3\text{COO}$; 3-моноацетат панаксадиола $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OH}$, $R^3 = \text{H}$; 12-эпиланаксадиол $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OH}$, $R^3 = \text{CH}_3\text{COO}$; 3-моноацетат 12-эпиланаксадиола	3 630 — 3 630 —	3353 3353 3542 3542	— — — —	191 191 191 191

Фенолы

2-Метоксифенол	?	?	52	131
Метилловый эфир пирогаллола-1	—	3558	—	237
Метилловый эфир пирогаллола-2	—	3558	—	238
2-Этоксифенол	—	6930	—	164
	10 330	10 150	180	225
	—	3564	—	223
	3 618	3564	54	223
	—	3555	—	152

2,6-Диметоксифенол

Ванилин

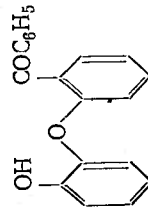
Ванилонитрил

2-Метокси-4-пропенилфенол

2-Метокси-6-пропенилфенол

2-Метокси-6-пропенилфенол

2-Феноксифенол

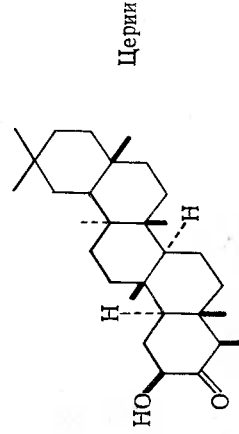
 $\text{OH} \cdots \text{O} = \text{C}$

2-Оксикетоны

Неароматические соединения

2-Оксибутанон-3	3616	3481	135	249
2-Фенил-2-оксацетон	3611	3473	138	152
Фуруин	—	3520	—	250
Пиридон	—	2740	—	250
Бензонн	—	3472	—	250
	3623	3480	143	152
	7060	6740	320	224
Циклодеканол-2-он-1	—	3487	—	92
Циклодокозанол-2-он-1	—	3492	—	92
1-Бензонилциклогексанол	3601	3470	131	136

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
1-Метил-3-бензоилпиперидиол-3	—	3455	—	136
1-Метил-4-бензоилпиперидиол-4	3601	3467	134	136
11-Дезоксикортикостерон	—	3571 *	—	200
d-Альдостерон	—	3582 *	—	200
Кортикостерон	—	(3550) *	—	200
11-Дезокси-17 α -оксикортикостерон	3608 *	3488 *	—	200
Прегнан-3 α ,17 α ,21-триолон-20	3606 *	3501 *	105 *	200
17 α -Оксипрогестерон	3609 *	3500 *	—	200
11-Дезокси-17 α -оксикортикостерон-21-ацетат	3609 *	3501 *	108 *	200
11 α ,21-Диацетоксипрегнен-4-17 α -олдион-3,20	3608 *	3506 *	102 *	200
3 β -Ацетокси-5 β -прегнан-17 α -олон-20	3604 *	3517 *	87 *	200
Прегнен-4-17 α -олдион-3,20	~3620	~3500	~120	251
17 α -Ацетоксандростен-4-он-3	~3620	~3490	~130	251
3 α ,21-Диацетокси-5 α -прегнан-17 α -олдион-11,20	~3620	~3460	~160	251
	~3610	~3460	~150	251
	3615	3491	124	232



Ароматические соединения

Трололон	—	3100	—	252
2-Окси-3,5,6-трихлор-1,4-бензохинон	?	?	188	131
2,5-Диокси-3,6-дихлор-1,4-бензохинон	?	?	238	131
2-Окси-1,4-нафтохинон	?	?	197	131
2,3-Диокси-1,4-нафтохинон	—	3410	—	253
3-Окси-2-метил-1,4-нафтохинон	—	3410	—	253

ОН...О = С

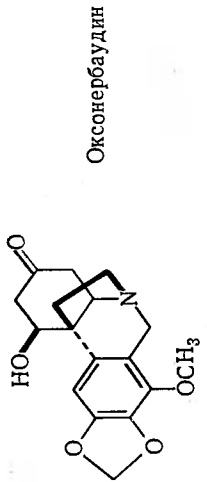
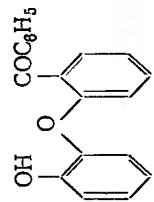
3- и 4-Оксикетоны

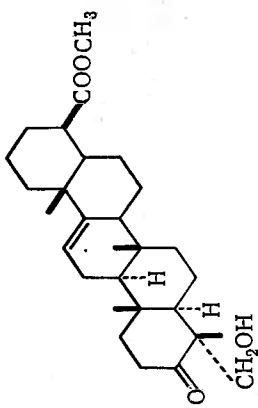
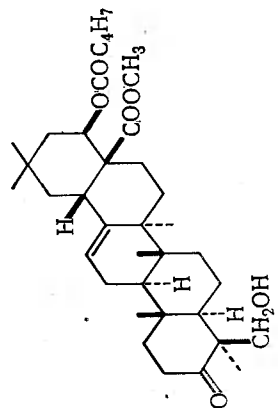
Неароматические соединения

2-Оксипентанол-4	3600	3557	43	152
2-Метилпентанол-2-он-4	3612	3532	80	152
Циклогептанол-4-он-1	?	3545	—	254
	3620	3600	20	125
	3582	3490	92	255
	3582	—	—	255
	3607	—	—	42
	3610	—	—	42



10 α -Окси-9 β -метилдекалон-3
10 β -Окси-9 β -метилдекалон-3

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
 Оксонербаудин	3618	3533 (3590) a	85 (28) a	188
 18-Оксн-11-дезоксикортикостерон	—	3274 (3561) в (3531) a	— — —	237
18-Оксн-11-дегидрокортикостерон	—	3587 * 3549 * 3584 * 3552 * 3582 * 3550 *	— — — — — —	200 200 200 109 109 42 42 42
d-Альдостерон	—	—	—	200
5 β -В-Норхолестан-3 α -олон-6	3615	—	—	109
5 β -В-Норхолестан-6 α -олон-3	3630	3469	161	109
5 α -Оксихолестанон-3	3606	—	—	42
5 β -Оксихолестанон-3	3611	—	—	42
5 α -Окснэргостадийн-7,22-он-3	3608	(3594) a	—	42

 Метилловый эфир гедерогоновой кислоты	3602 3630	3540	90	232
 Метилловый эфир иктерогенина	3635	3518	117	232
Фенолы 3-Оксипиридин-4-альдегид 3-Оксипиридин-2-альдегид Салициловый альдегид 3,6-Диокситолухинон 5,8-Диоксинафтохинон 1-Оксн-2-нафтаальдегид 2-Оксн-1-нафтаальдегид 3-Оксн-2-нафтаальдегид	— — — — — — — — —	3250 3180 3180 3333 2920 3178 3240 3249	— — — — — — — —	256 256 256 161 257 258 258 258

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
3-Окси-2-ацетилнафталин	—	3090	—	258
(2-Оксифенил)бензохинон	3604	3328	276	161
3-(6-Окситол-2)толухинон	3610	3460	150	161
1-Оксиантрахинон	—	3100	—	254
1,4-Диоксиксантахинон	—	3060	—	257
1,5-Диоксиксантахинон	—	2860	—	257
1,8-Диоксиксантахинон	—	2950	—	257
1,4,5,8-Тетраоксиксантахинон	—	3150	—	254
	—	3330	—	
5-Окси-2,7-диметилдибензофуранхинон	—	2940	—	257
5-(2,6-Диокситол-4)-6-окситолухинон	—	3300	—	161
	3597	3384	213	161

OH...COOR

Оксиэфиры

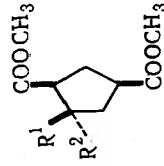
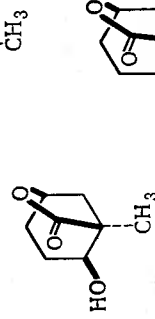
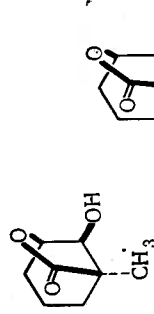
Производные с открытой цепью

Моноформат этиленгликоля	3615	3534	81	
Моноацетат этиленгликоля	3630	3478	137	152
Метиловый эфир молочной кислоты	3616	3519	111	
Этиловый эфир молочной кислоты	7060	3486	130	152
	3600	6910	150	224
		3541	59	
Метиловый эфир 2-оксипропаноной кислоты	3635	3487	113	152
Диэтиловый эфир α -винной кислоты	~7010	3598	37	152
		~6870	~140	259

Циклические производные

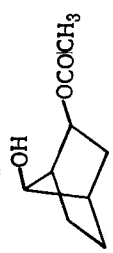
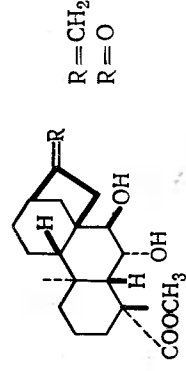
Диэтиловый эфир мезовинной кислоты	~7020	~6900	~120	259
Этиловый эфир миндальной кислоты	3602	3534	68	152
Метиловый эфир 10-оксистеариновой кислоты	3631	—	—	30
Метиловый эфир 12-оксистеариновой кислоты	3631	3550сл.	81	30

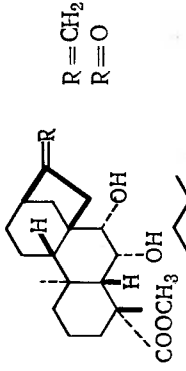
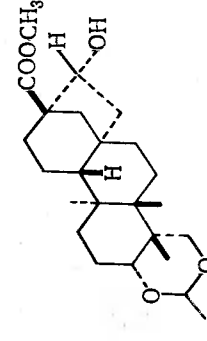
Моноацетат *цис*-циклопентандиола-1,2
 Моноацетат *транс*-циклопентандиола-1,2
 Моноацетат *цис*-циклопентандиола-1,3

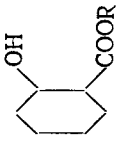


$\left\{ \begin{array}{l} R^1 = \text{OH}, R^2 = \text{H} \\ R^1 = \text{OH}, R^2 = \text{CH}_3 \\ R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{OH} \end{array} \right.$

	—	3468	—	170
	—	3500 *	—	171
	3595 *	—	—	171

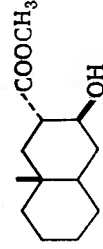
Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
Диметилловый эфир 5-оксифеновой кислоты	3610	3468	142	260
Диметилловый эфир <i>dl</i> -5-оксифеновой кислоты	3610	3468	142	260
Диметилловый эфир 5-оксизифеновой кислоты	3636	—	—	260
Диметилловый эфир <i>dl</i> -5-оксикамфарной кислоты	3602	3525	77	260
Метилловый эфир <i>цис</i> -борнеолкарбоновой-3 кислоты	3616	3476	140	260
Метилловый эфир <i>транс</i> -борнеолкарбоновой-3 кислоты	3623	—	—	260
	3618	3540	78	86
3β-Ацетокси-9β-метил-10β-декалол	3622	3599	23	42, 99
3α-Ацетокси-9β-метил-10α-декалол	—	3598	—	42, 99
3β-Ацетокси-9β-метил-10α-декалол	3632	—	—	42
3α-Ацетокси-9β-метил-10β-декалол	3610	—	—	42
	3620	—	—	42
	3606	—	—	42
	3623	3455	168	194
	3624	3428	196	194

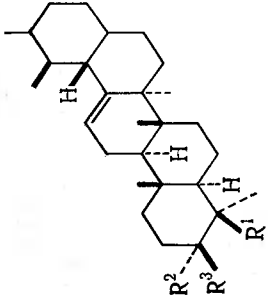
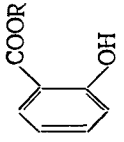
	3609	3436	173	194
	3609	(3562) κ	(46) κ	194
	3605	3422	187	194
	3613пл.	(3565) κ	(44) κ	49
1β,6-эндо-Диметил-6-эзо-окси-9α-ацетокси-2,3-(1'-метокси-7',8'-дигидро-6',5'-нафто)-Δ²-бицикло(3,3,1)нонен	—	3594	—	232
1β,6-эндо-Диметил-6-эзо-окси-9α-ацетокси-2,3-(1'-метокси-5'β,6'β,7',8'-тетрагидро-6',5'-нафто)бицикло(3,3,1)нонан	—	3480	—	232
1β,6-эндо-Диметил-6-эзо-окси-9β-ацетокси-2,3-(1'-метокси-7',8'-дигидро-6',5'-нафто)-Δ²-бицикло(3,3,1)нонен	3608	3482	158	232
		3450		
	3630	3605	25	241
12α-Ацетокси-5β-прегнан-3α,20-диол	~3620	~3480	~140	251
Метилловый эфир прегнен-5-β,17α-диолкарбоновой-20 кислоты	~3610	~3510	~100	251
6α-Ацетокси-5β-В-норхолестан-3α-ол	3614пл. 3630	3571	59	109

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
3 α -Ацетокси-5 β -В-норхолестан-6 α -ол	3624пл. 3630	3571	59	109
3 α -Ацетоксихолестан-5 α -ол	—	3596	—	42
3 α -Ацетоксихолестан-5 β -ол	—	3570	—	248
3 β -Ацетоксихолестан-5 α -ол	3611пл. 3620	—	—	42
3 β -Ацетоксихолестан-5 β -ол	3607	—	—	42
5 α -Ацетоксихолестан-3 β -ол	3630	3596	—	42
3 β -Ацетоксипропан-5 α -ол	—	—	—	42
5 α -Ацетоксиэргостадие-7,22-3 β -ол	3622	3570	—	248
3 α -Ацетоксиэргостадие-7,22-3 β -ол	—	—	—	42
3 β -Ацетоксилумистадие-7,22-3 β -ол	3621	3596	—	42
3 β ,6 β -Дицетоксипропан-5 β -ол	—	3593	—	42
	—	3580	—	248
Тип				
				
Метилловый эфир <i>цис</i> -2-оксикиклогексанкарбоновой кислоты	~3620пл.	~3590пл.	~30	
Метилловый эфир <i>транс</i> -2-оксикиклогексанкарбоновой кислоты	~3615пл.	~3545 ~3590 ~3540пл.	~75 ~25 75	124 124

15-1314

Метилловый эфир <i>цис</i> -5-метил- <i>транс</i> -2-оксикиклогексанкарбоновой кислоты	~3620пл.	~3595 ~3540пл.	~25 ~80	124
Метилловый эфир 4,4-диметил- <i>цис</i> -2-оксикиклогексанкарбоновой кислоты	~3615пл.	~3545	~70	124
Метилловый эфир 4,4-диметил- <i>транс</i> -2-оксикиклогексанкарбоновой кислоты	~3615пл.	~3595 ~3560пл.	~20 ~55	124
Метилловый эфир 5,5-диметил- <i>цис</i> -2-оксикиклогексанкарбоновой кислоты	~3625	~3545	~80	124
Метилловый эфир 5,5-диметил- <i>транс</i> -2-оксикиклогексанкарбоновой кислоты	~3615пл.	~3595 3560пл.	~20 ~55	124
Метилловый эфир <i>цис</i> -5-изопропил- <i>транс</i> -2-оксикиклогексанкарбоновой кислоты	~3620	~3595 3540пл.	~25 ~80	124
Метилловый эфир <i>цис</i> -5- <i>трет</i> -бутил- <i>цис</i> -2-оксикиклогексанкарбоновой кислоты	~3620	~3540 ~3590пл.	~80	124
Метилловый эфир <i>транс</i> -5- <i>трет</i> -бутил- <i>цис</i> -2-оксикиклогексанкарбоновой кислоты	—	~3550	—	124
Метилловый эфир <i>цис</i> -5- <i>трет</i> -бутил- <i>транс</i> -2-оксикиклогексанкарбоновой кислоты	~3620	~3595 ~3540пл.	~25 ~80	124
Этиловый эфир <i>цис</i> -1-окситетралинкарбоновой-2-кислоты	~3610пл.	~3592 ~3555пл.	~18 ~55	124
Этиловый эфир <i>транс</i> -1-окситетралинкарбоновой-2-кислоты	~3609 ~3615пл.	~3530 ~3585 ~3540	~79 ~30 ~75	50 50
Метилловый эфир <i>транс</i> -5- <i>трет</i> -бутил- <i>транс</i> -2-оксикиклогексанкарбоновой кислоты	3623	—	—	124



Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
 $\text{R}^1 = \text{COOCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{OH}$, $\text{R}^3 = \text{H}$; метиловый эфир 3α-окснурсен-12-овой-24 кислоты $\text{R}^1 = \text{COOCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{OH}$; метиловый эфир 3β-окснурсен-12-овой-24 кислоты $\text{R}^1 = \text{COOH}$, $\text{R}^2 = \text{OH}$, $\text{R}^3 = \text{H}$; β-босвелловая кислота Тип 	3638 3627 3638	— 3548 —	— 79 —	232 232 232
R	Заместители			
CH_3	Нет	— — —	— — —	261 262 258

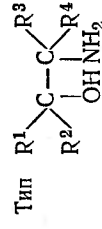
CH_3	6-OH	— — —	3207 3200 3470 п	— — —	263 254, 264
CH_3	3-Cl	—	3205 п	—	261
CH_3	3- CH_3	—	3180	—	265
CH_3	4- CH_3	—	3195	—	261
CH_3	5- CH_3	—	3200	—	261
CH_3	6- CH_3	—	3225	—	261
C_2H_5	Нет	—	3080	—	261
C_2H_5	6-OH	—	3120	—	261
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	Нет	—	3200	—	261
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	6-OH	—	3461 п	—	261
изо-C ₃ H ₇	Нет	—	3195 п	—	261
трет-C ₄ H ₉	6-OH	—	3200	—	261
CH_3	Нет	—	3456 п	—	261
CH_3	»	—	3195 п	—	261
CH_3	3,6-(CH_3) ₂	—	3190	—	261
CH_3	3-изо-C ₃ H ₇	—	3180	—	261
CH_3	5-изо-C ₃ H ₇	—	3100	—	261
CH_3	3-Аллил	—	3180	—	261
CH_3	3-Пропенил	—	3230	—	261
C_2H_5	3,6-Br ₂ , 5-OH, 4-COOCH ₃	—	3185	—	261
CH_3	3,2'-Метилаллил	—	3170	—	261
CH_3	3-трет-C ₄ H ₉	—	6810	—	259
CH_3	3-изо-C ₃ H ₇ , 6-CH ₃	—	3185	—	261
CH_3	3-CH ₃ , 6-изо-C ₃ H ₇	—	3110	—	261
C_6H_5	Нет	—	3040	—	261
		—	3020	—	261
		—	3230	—	254

R	Заменители	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
CH_3	3-трет- C_6H_9 , 6- CH_3	—	3000	—	261
CH_3	3,5-изо-(C_6H_7) ₂	—	3185	—	261
CH_3	3- C_6H_5	—	3155	—	261
CH_3	3,4-Бензо	—	3065	—	261
CH_3	4,5-Бензо	—	3100	—	254
CH_3	5,6-Бензо	—	3265	—	261
CH_3	3,4;5,6-Дибензо	—	3258	—	258
CH_3	О-Ацетилпрокатехин	—	3270	—	254
CH_3	О-Бензоилпрокатехин	—	3030	—	261
	Метилловый эфир 3-О-бензоилпрокатехиновой кислоты	—	3000	—	254
		3606пл.	3585 л	21	
		3606пл.	3380 л	226	237
		3598пл.	3585 л	21	
			3410 л	196	237
			3577 л	21	
			3350 л	248	237

ОН...NH₂

Винциальные аминоспирты

Производные с открытой цепью

Тип R¹ R² R³ R⁴ Конфигурация

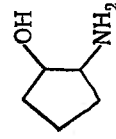
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	
H	H	H	H	—

CH_3	H	CH_3	H	эритро	3638	3525	113	115
CH_3	H	CH_3	H	трео	3634	3513	121	202
H	H	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}$	H	—	3627	3510	117	68
H	H	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$	H	—	3627	3486	141	68
$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_7$	H	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_7$	H	эритро	3636	3507	129	43
$\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$	H	$\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$	H	трео	3640	3524	116	50
изо- C_3H_7	H	изо- C_3H_7	H	эритро	3634	3504	130	70
изо- C_3H_7	H	изо- C_3H_7	H	трео	3635	3474	159	70
$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	H	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	H	эритро	3638	3468	167	70
$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	H	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	H	трео	3641	3488	153	70
CH_3	H	CH_3	H	эритро	3641	3496	145	70
CH_3	H	CH_3	H	трео	3641	3488	153	70
$\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	$\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	эритро	3628	3486	142	70
$\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	$\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$	H	трео	3629	3489	140	70
изо- C_4H_9	H	изо- C_4H_9	H	эритро	3635	3509	126	70
изо- C_4H_9	H	изо- C_4H_9	H	трео	3633	3477	156	70
H	H	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)\text{CH}$	H	эритро	3632	3509	123	70
H	H	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)\text{CH}$	H	трео	3635	3469	166	266
C_6H_5	H	C_6H_5	H	эритро	3630	3521	109	266
	H	C_6H_5	H	эритро	3630	3499	117	50
	H	C_6H_5	H	эритро	3616	3495	125	73
	H	C_6H_5	H	эритро	3617	3482	135	267
	H	C_6H_5	H	эритро	3625	3460	165	73
	H	C_6H_5	H	эритро	3621	3465	156	50
	H	C_6H_{11}	H	эритро	3638	3471	168	70
	H	C_6H_{11}	H	эритро	3638	3478	160	70
	H	C_6H_5	H	эритро	3600	3455	145	268
	H	C_6H_5	H	эритро	3600	3460	140	268

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Конфигурация	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	H	эритро	3615	3475	140	268
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	H	трео	3620	3480	140	268
C ₆ H ₁₁ CH ₂	H	C ₆ H ₁₁ CH ₂	H	эритро	3631	3506	125	70
C ₆ H ₁₁ CH ₂	H	C ₆ H ₁₁ CH ₂	H	трео	3631	3465	166	70
C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	эритро	—	3410	—	268
C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	трео	3595	3452	143	268
CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	эритро	—	3475	—	268
CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	трео	—	3480	—	268
2-Нафтил	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	эритро	—	3410	—	268

Циклические производные

Тип



цис-2-Аминоциклопентанол

транс-2-Аминоциклопентанол

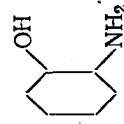
4-трет-Бутил-цис-2-аминоциклопентанол

цис-1-Аминонанданол-2

транс-1-Аминонанданол-2

3627	3452	175	45
3595	3420	175	269
3622	—	—	45
3600	—	—	269
3625	3450	175	115
3600	3400	200	269
3600	—	—	269

Тип



цис-2-Аминоциклогексанол

транс-2-Аминоциклогексанол

транс-4-Метил-транс-2-аминоциклогексанол

5,5-Диметил-цис-2-аминоциклогексанол

5,5-Диметил-транс-2-аминоциклогексанол

4,4-Диметил-транс-2-аминоциклогексанол

транс-4-Изопропил-транс-2-аминоциклогексанол

цис-5-Изопропил-цис-2-аминоциклогексанол

транс-5-Изопропил-транс-2-аминоциклогексанол

цис-2-Амино-3-окси(2,2,2)бициклооктан

транс-2-Амино-3-окси(2,2,2)бициклооктан

цис-4-трет-Бутил-цис-2-аминоциклогексанол

транс-4-трет-Бутил-цис-2-аминоциклогексанол

транс-4-трет-Бутил-транс-2-аминоциклогексанол

цис-4-трет-Бутил-транс-2-аминоциклогексанол

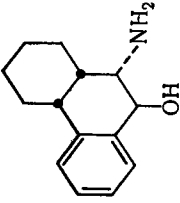
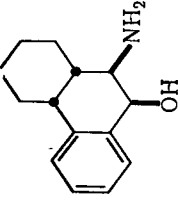
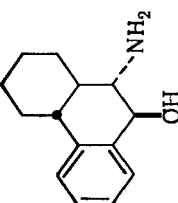
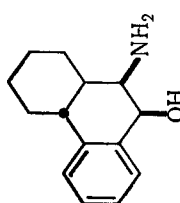
транс-5-трет-Бутил-цис-2-аминоциклогексанол

цис-5-трет-Бутил-цис-2-аминоциклогексанол

транс-5-трет-Бутил-транс-2-аминоциклогексанол

3 α -Окси-2 β -амино-транс-декалин3 β -Окси-2 α -амино-транс-декалин

3624	3497	127	45
3635	3505	130	269
3622	3529	93	45
3629	3521	108	94
3635	3535	100	269
3619	3522	97	92
3624	3487	137	92
3625	3530	95	92
3625	3530	95	92
3626	3527	99	92
3615	3483	132	92
3619	3526	93	93
—	3338	—	115
3617	—	—	115
3631	3501	130	90
3626	3491	135	90
3628	3531	97	90
3626	—	—	90
3630	3496	134	90
3624	3491	133	90
3624	3527	97	90
3626	—	—	90
3624	—	—	90, 104
3626	3529	97	124

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
3 β -Окси-2 β -амино-транс-декалин	3624	3488	136	90
цис-1-Окси-2-аминотетралин	3618	3471	147	120
транс-1-Окси-2-аминотетралин	3614	3535	79	120
цис-1-Амино-2-окситетралин	3625	3464	161	120
транс-1-Амино-2-окситетралин	3635	3470	165	269
цис-3-Окси-2-аминотетралин	3624	3537	87	120
транс-3-Окси-2-аминотетралин	3635	3535	100	269
	3624	3529	95	120
	3627	3508	119	120
2 α -NH ₂ , 3 β -OH 2 β -NH ₂ , 3 α -OH 2 β -OH, 3 β -NH ₂ 2 β -OH, 3 α -NH ₂	3622	3530	92	124
	3623	3515	108	104
	3625	3472	153	124
	3617	—	—	92
цис-2-Амино-1-фенилциклогексано́л	—	3470	—	269
транс-2-Амино-1-фенилциклогексано́л	3615	—	—	269
	3630	3485	145	111
	3620	3450	170	111
	3615	3455	160	111
	3615	3445	170	111
3 α -Окси-2 β -аминохолестан	3622	3510	112	104
2 β -Окси-3 α -аминохолестан	3615	3508	118	104
3 α -Окси-4 β -аминохолестан	3626	—	—	104
1 α ,3 β -Днокси-2 β -аминохолестан	3622	3450	170	220
3 β ,5 α -Днокси-4 β -аминохолестан	3620	3450	180	220

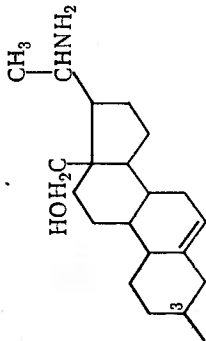
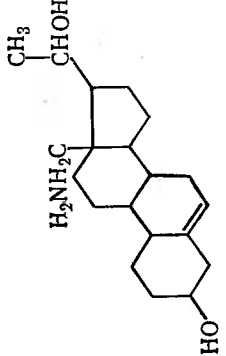
Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
Тип	$\begin{array}{c} \text{CH-OH} \\ \\ \boxed{(\text{CH}_2)_{n-2}} \\ \\ \text{CH-NH}_2 \end{array}$			
<i>n</i>	Конфигурация			
7	<i>цис</i>			
7	<i>транс</i>			
8	<i>цис</i>			
8	<i>транс</i>			
9	<i>цис</i>			
9	<i>транс</i>			
10	<i>цис</i>			
10	<i>транс</i>			
11	<i>цис</i>			
11	<i>транс</i>			
12	<i>цис</i>			
12	<i>транс</i>			
13	<i>цис</i>			
13	<i>транс</i>			
14	<i>цис</i>			
14	<i>транс</i>			
15	<i>цис</i>			
15	<i>транс</i>			

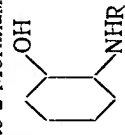
16	<i>цис</i>	3624	3498	126	45
16	<i>транс</i>	3627	3482	145	45
20	<i>цис</i>	3623	3498	125	45
20	<i>транс</i>	3627	3475	152	45
26	<i>цис</i>	3627	3502	125	45
26	<i>транс</i>	3630	3465	165	45
5,5,8,8-Тетраметил- <i>цис</i> -2-аминоциклодеканол					
5,5,8,8-Тетраметил- <i>транс</i> -2-аминоциклодеканол					
6,6,9,9-Тетраметил- <i>цис</i> -2-аминоциклодеканол					
6,6,9,9-Тетраметил- <i>транс</i> -2-аминоциклодеканол					

OH...NH₂

Невещиальные аминоспирты

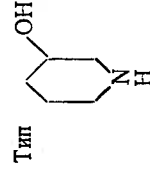
3-Аминопропанол	—	3400	—	270
<i>эритро</i> -4-Аминопентанол-2	3635	3385	250	73
<i>трео</i> -4-Аминопентанол-2	3621	3376	245	72
<i>эритро</i> -1,2-Дифенил-3-аминопропанол	3622	3375	246	72
<i>трео</i> -1,2-Дифенил-3-аминопропанол	3620	3290	330	73
<i>эритро</i> -1,3-Дифенил-3-аминопропанол	3622	3265	357	73
<i>трео</i> -1,3-Дифенил-3-аминопропанол	3609	3378	231	72
<i>цис</i> -3-Аминоциклогексанол	3622	3310	312	73
<i>транс</i> -3-Аминоциклогексанол	3611	3381	230	72
<i>цис</i> -4-Аминоциклогексанол	3622	3310	312	73
<i>транс</i> -4-Аминоциклогексанол	3622	3366	256	94
	3629	—	—	94
	3625	3450 сл.	175	113
	3625	—	—	113

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
2 β -Окси-3 α -аминометил-транс-декалин 12-Аминододеканол	3619 3620	— —	— —	92 92
	— —	3248 3245	— —	279 279
3 α -NH ₂ ; холларидин 3 β -NH ₂ ; холларидин				
	3621	3318	303	279
Производные с открытой цепью				
2-Метиламиноэтанол	3641 3629	3517 3496	124 133	50 202
1,1,2,2-Тетраметил-2-метиламиноэтанол эритро-2-(1-Оксипропил)пиперидин (<i>dl</i> -коигидрин) трео-2-(1-Оксипропил)пиперидин Коигидрин	3622 3632 3632 3620	3451 3516 3485 3500	171 116 147 120	50 68 68 271

1-Фенил-2-метиламиноэтанол эритро-1-Фенил-2-метиламинопропанол трео-1-Фенил-2-метиламинопропанол 2-Оксидифениламин эритро-1,2-Дифенил-2-метиламиноэтанол трео-1,2-Дифенил-2-метиламиноэтанол	3623 3619 3622 3621 3621 3618 3615 3610 * 3617 3618 3810 * 3621	3475 3451 3458 3418 3421 3202 (3545пл.) ^a 3468 3460 * 3466 3440 3425 * 3428	148 168 164 203 200 416 (73) ^a 147 150 * 151 178 185 * 193	50 43 50 43 50 272 50 73 267 50 73 267
Алициклические производные				
цис-2-Метиламиноциклопентанол транс-2-Метиламиноциклопентанол Тип	3631 3625	3427 —	204 —	120 120
				
цис-2-Метиламиноциклогексаиол транс-2-Метиламиноциклогексаноол цис-2-Метиламиноокс(2,2,2)бициклооктан цис-4-трет-Бутил-цис-2-метиламиноциклогексаноол транс-4-трет-Бутил-цис-2-метиламиноциклогексаноол транс-4-трет-Бутил-транс-2-метиламиноциклогексаноол цис-1-Окси-2-метиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3624 3624 — 3629 3622 3625 3623 3617	3478 3489 3338 3476 3470 3503 — 3443	146 135 — 153 152 122 — 174	120 120 115 90 90 90 90 120

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
<i>транс</i> -1-Окси-2-метиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3615	3512	103	120
<i>цис</i> -2-Окси-1-метиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3624	3441	183	120
<i>транс</i> -2-Окси-1-метиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3624	3510	114	120
<i>цис</i> -3-Окси-2-метиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3623	3512	111	120
<i>транс</i> -3-Окси-2-метиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3631	3485	146	120
<i>цис</i> -2-Бензиламиноциклогексанол	3625	3483	142	120
<i>транс</i> -2-Бензиламиноциклогексанол	—	3477	—	120
<i>цис</i> -1-Окси-2-бензиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3622	3462	160	120
<i>транс</i> -1-Окси-2-бензиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3615	3518	97	120
<i>цис</i> -2-Окси-1-бензиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3622	3453	169	120
<i>транс</i> -2-Окси-1-бензиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3624	3515	109	120
<i>цис</i> -3-Окси-2-бензиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3622	3514	108	120
<i>транс</i> -3-Окси-2-бензиламино-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3628	3493	135	120

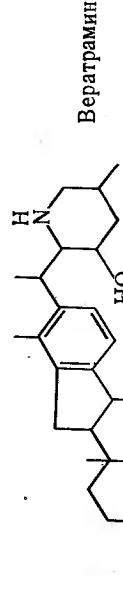
Гетероциклические производные



3-Окспиперидин

цис-2-Метил-3-окспиперидин
транс-2-Метил-3-окспиперидин
цис-2-Метил-5-окспиперидин

3622	3534	88	68
3617	3539	78	136
3632	3526	106	185
3632	—	—	185
3625	3532	93	185

транс-2-Метил-5-окспиперидин*цис*, *цис*-2,6-Диметил-3-окспиперидин*транс*, *транс*-2,6-Диметил-3-окспиперидин*транс*-2-Пропил-5-окспиперидин (псевдоконгидрин)*цис*-3-*трет*-Бутил-5-окспиперидин

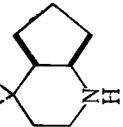
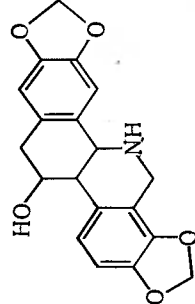
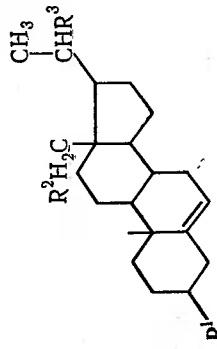
3624	—	—	185
3629	3525	104	186
3630	—	—	92
3621	—	—	68
3610	—	—	271
3620	—	—	273
3617	—	—	92
3629	3522	106	186

ОН...NHR

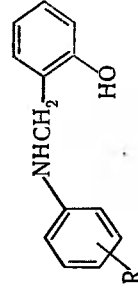
Невицинальные аминоспирты

3-Метиламинопропанол
эритро-4-Метиламинопентанол-2
трео-4-Метиламинопентанол-2
2-Метиламино-2-метилпентанол-4
цис-3-Метиламиноциклогексанол
цис-3-Этиламиноциклогексанол
эритро-2-(2-Оксипропил)пиперидин (иорседамин)

3635	3342	293	50
3623	3295	328	50
3623	3317	306	50
3620	3270	350	50
3621	3337	284	94
3621	3322	299	94
3613	3275	338	50

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
<i>трео</i> -2-(2-Оксипропил)пиперидин(иораллоседамин) 	3614	3280	334	50
<i>эритро</i> -1-Фенил-3-метиламинобутанол $\text{R}^1 = \text{OH}, \text{R}^2 = \text{H}$ $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OH}$	3612 3617	3425сл. —	187 —	144 144
<i>эритро</i> -1-Фенил-3-метиламинобутанол	3625	3318	307	50
<i>эритро</i> -1,3-Дифенил-3-метиламинопропанол	3625	3333	292	50
<i>трео</i> -1,3-Дифенил-3-метиламинопропанол	3617	3258	359	50
	3617	3270	347	50
 Норхелидин	—	3210	—	183
 $\text{R}^1 = \text{NH}_2, \text{R}^2 = \text{OH},$ $\text{R}^3 = \text{NHCH}_3$ $\text{R}^1 = \text{OH}, \text{R}^2 = \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5,$ $\text{R}^3 = \text{OH}$ $\text{R}^1 = \text{OH}, \text{R}^2 = \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_{11},$ $\text{R}^3 = \text{OH}$	— 3621 3620	3190 3300 3264	— 321 356	279 279 279

Тип



R

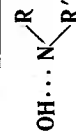
H
3-Cl
4-Cl
3-NO₂
3-CH₃
4-CH₃
4-OCH₃

3611
3608
3606
3595
3609
3610
3610

3250
3300
3275
3370
3245
3225
3195

361
308
331
225
364
385
415

274
274
274
274
274
274
274



Вициальные аминосипрты

Производные с открытой цепью

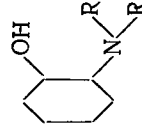
2-Диметиламиноэтанол	3639	3508	131	115
	3632	3491	141	202
	—	3480	—	270
2-Диэтиламиноэтанол	3630	3472	158	152
	?	?	166	243
	?	3470	—	270

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
N-(2-Оксэтил)морфин	3630 *	3460 *	170 *	275
N-(2-Оксэтил)пиперидин	—	3528	—	152
1-Диэтиламинопропанол-2	3631	3499	132	152
2-Ди-н-пропиламиноэтанол	3600	3468	132	152
N-(2-Оксэтил)нортропанол-3	3629	3497	132	152
N-(2-Оксэтил)нортропанол-3	3610 *	3500 *	110 *	275
N-(2-Оксэтил)нортропанол-3	3610 *	3440 *	170 *	275
N-(2-Оксэтил)нортропанол-3	3595 *	3460 *	135 *	275
2-Ди-н-бутиламиноэтанол	3631	3497	134	152
N-(о-Оксбензилден)аминоэтанол	3610	3420	190	276
N-(м-Бромбензилден)аминоэтанол	—	3570	—	276
эритро-1-Фенил-2-диметиламиноэтанол	3617	3460	157	266
трео-1-Фенил-2-диметиламиноэтанол	3613	3375	238	266
N-Бензоил-эритро-1-фенил-2-метиламинопропанол (N-бензоилэфедрин)	3615	3340	275	266
N-Бензоил-трео-1-фенил-2-метиламинопропанол (N-бензоилпсевдоэфедрин)	3610	3321	289	266
эритро-2-Диметиламино-1,2-дифенилэтанол	—	3510	—	73
трео-2-Диметиламино-1,2-дифенилэтанол	—	3365	—	73

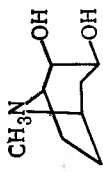
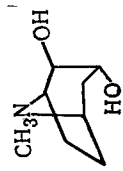
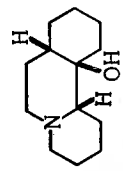
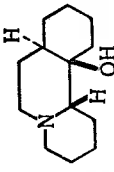
Циклические производные

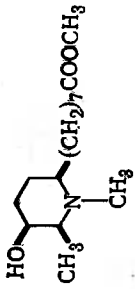
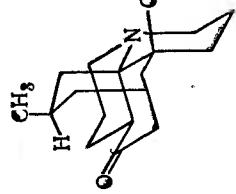
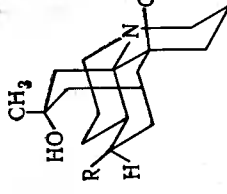
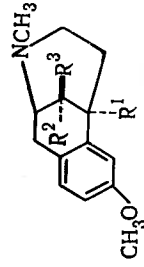
цис-2-Диметиламиноциклопентанол	—	3469	—	115
4-трет-Бутил-цис-2-диметилоциклопентанол	—	3450	—	115

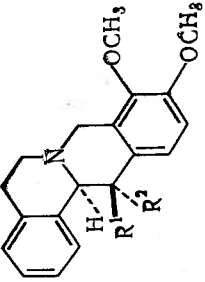
Тип

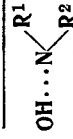


цис-2-Диметиламиноциклогексанол	—	3478	—	115
транс-2-Диметиламиноциклогексанол	—	3468	—	277
цис-2-Диметиламино-3-окси(2,2,2)бициклооктан	—	3470	—	115
транс-2-Диметиламино-3-окси(2,2,2)бициклооктан	—	3458	—	277
цис-5,5-Диметил-2-диметиламиноциклогексанол	—	3340	—	115
транс-4-Изопроп-ил-транс-2-диметиламиноциклогексанол	3617	—	—	115
цис-5-Изопропил-цис-2-диметиламиноциклогексанол	—	3464	—	115
цис-4-трет-Бутил-цис-2-диметиламиноциклогексанол	—	3469	—	115
транс-4-трет-Бутил-цис-2-диметиламиноциклогексанол	3620	3476	144	92
цис-5-Изопропил-цис-2-диметиламиноциклогексанол	3618	3450	168	92
цис-4-трет-Бутил-цис-2-диметиламиноциклогексанол	~3622сл.	3480	142	90
транс-4-трет-Бутил-транс-2-диметиламиноциклогексанол	3622	3373	249	90
цис-4-трет-Бутил-транс-2-диметиламиноциклогексанол	~3618сл.	3474	144	90
цис-5-трет-Бутил-цис-2-диметиламиноциклогексанол	3626	3477	149	90
транс-5-трет-Бутил-транс-2-диметиламиноциклогексанол	3622	3380	242	90
3β-Окси-2β-диметиламино-транс-декалин	3626	3477	149	90
3α-Окси-2β-диметиламино-транс-декалин	3621	3375	246	90
2β-Окси-3α-диметиламино-9β-метил-транс-декалин	3625	—	—	90, 104
цис-Дибензилламиноциклогексанол	3624	3462	162	104
транс-Дибензилламиноциклогексанол	3621	3456	165	92
3α-Окси-2β-диметиламинохлестан	3624	3489	135	120
	—	3490	—	120
	3623	3463	160	104

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
 cis	—	3440 (3557) κ	—	213
 trans	3628	3462	166	213
2-Оксибензилпиридин	3618	3406	212	50
1-Метил-3-фенил-3-оксиперидин	—	3496	—	136
	3620	—	—	192
	—	3505	—	192

 Метилловый эфир метилкарпа- мовой кислоты	3618	3621	106	92
 Ликодолин	—	3545	—	184
 $\text{R} = \text{OH};$ дигидроликодолин $\text{R} = \text{H};$ дезоксиликодолин	3625	3550 3545	75 —	184 184
 Тип	—	—	—	—

R ¹	R ²	R ³	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
CH ₃	H	OH	—	3495	—	282
CH ₃	OH	H	3634	(3591) ^a	(43) ^a	282
CH ₃	CH ₃	OH	—	3450	—	190
CH ₃	OH	CH ₃	3622сл.	(3586) ^a	(36) ^a	190
C ₂ H ₅	OH	H	3625	(3595) ^a	(30) ^a	283
C ₂ H ₅	OH	CH ₃	3610пл.	(3591) ^a	(19) ^a	283
C ₂ H ₅	H	OH	—	3495	—	283
C ₂ H ₅	CH ₃	OH	—	3450	—	283
						
R ¹ = OH, R ² = H; офеокарпин						
R ¹ = H, R ² = OH; эпифеокарпин						
14-Оксикодонин	—	—	—	3526	—	284
14-Оксидигидрокодеин	—	—	3625пл.	(3597) ^a	(28) ^a	284
14-Оксидигидрокодеин	—	—	—	3377	—	285
14-Оксидигидрокодеин	—	—	—	3408	—	285



Невициальные аминоспирты

Производные с открытой цепью

3-Диметиламинопропанол-1	3320	—	270
3-Диэтиламинопропанол-1	3288	340	152
	3290	—	270

эритро-1-Метил-2(2-оксипропил)пиперидин (седамин)
трео-1-Метил-2(2-оксипропил)пиперидин (аллоседамин)

3-Ди-н-пропиламинопропанол-1

эритро-1,2-Дифенил-3-диметиламинопропанол-1

трео-1,2-Дифенил-3-диметиламинопропанол-1

эритро-1,3-Дифенил-3-диметиламинопропанол-1

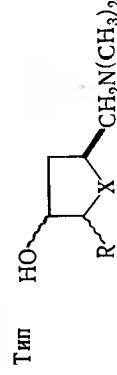
трео-1,3-Дифенил-3-диметиламинопропанол-1

3-Диметиламино-1,1-дифенилпропанол-1

1-Циклогексил-1-фенил-3-(N-пиперидил)пропанол-1

Циклические производные

цис-3-Диметиламиноциклобутанол
транс-3-Диметиламиноциклобутанол
1-Метил-4-оксипиперидин
цис-1,3-Диметил-4-оксипиперидин
транс-1,3-Диметил-4-оксипиперидин

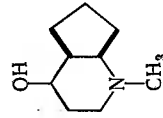


>3600	—	—	84
>3600	—	—	84
3620	—	—	136
3627	—	—	144
3622	—	—	144
3605пл.	—	—	144

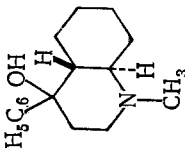
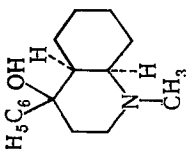
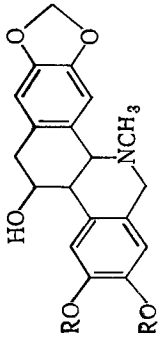
X R (конфиг.) OH (конфиг.)

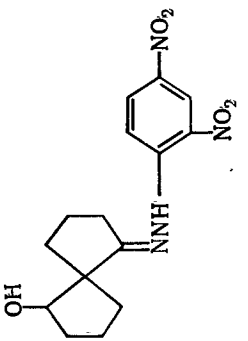
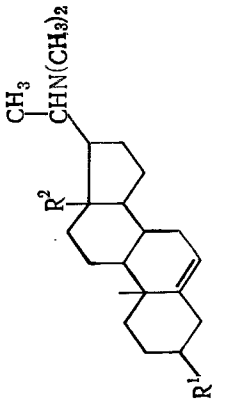
O	H	транс	3603	—	134
O	H	цис	3617	—	134
O	CH ₃ (транс)	цис	3636	446	134
O	CH ₃ (цис)	транс	3630	435	134
O	CH ₃ (цис)	транс	3623	—	134

Х	R (конфиг.)	ОН (конфиг.)	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
O	$\text{CH}_3(\text{транс})$	<i>транс</i>	3604 3623	—	—	134
S	H	<i>цис</i>	—	3175	—	134
S	H	<i>транс</i>	3623	—	—	134
S	$\text{CH}_3(?)$	<i>цис</i>	3624	3175 (3535) •	449 (89) •	134
S	$\text{CH}_3(?)$	<i>транс</i>	3623	(3533) •	(90) •	134
<i>цис</i> -3-Диметиламиноциклогексанол						
Тропин						
Псевдотропин						
Лупинин						
Эпилупинин						
1-Метил-4-окси-4-фенилпиперидин						
<i>цис</i> -4- <i>трет</i> -Бутил- <i>транс</i> -2-диметиламинометилциклогексано л						
<i>транс</i> -4- <i>трет</i> -Бутил- <i>транс</i> -2-диметиламинометилциклогексано л						
			3604 3623 — 3623 3624 3600 3621 3600 — 3580 * 3565 3623 3621сл.	— 3175 — 3175 (3535) • (3533) • 3301 — — — 3270 * — — 3295 3347	— — — 449 (89) • (90) • 322 — — — — — 328 274	134 134 134 134 134 94 179 286 179 286 287 287 143 124 124
			3617 3617	— 3415	— 202	144 144



	3597 3597	— —	— —	144 144
	3603 3607 3594	— — 3335	— — 259	144 144 144
	3600	—	—	144
	3605сл.	3345	—	144

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
 Т.пл. 126°	3604	—	—	144
 Т.пл. 113°	3600	—	—	144
1,2,2,6,6-Пентаметил-4-окси-4-фенилпиперидин	3555	3350	205	143
1-Метил-2,6-дифенил-4-оксипиперидин « α »	3607 *	—	—	146
1-Метил-2,6-дифенил-4-оксипиперидин « β »	3612 *	—	—	146
1,3,5-Триметил-2,6-дифенил-4-оксипиперидин « α »	3626 *	3587 *	—	146
1,3,5-Триметил-2,6-дифенил-4-оксипиперидин « β »	3630 *	—	—	146
 $R = -\text{CH}_2-$; хелидонин $R = \text{CH}_3$; гомохелидонин	— 3620	3206 3288	— 332	183 183

 <i>цис</i> <i>транс</i>	3625 3625	3480 —	145 —	66, 230 66, 230
 $R^1 = \alpha\text{-N}(\text{CH}_3)_2$; $R^2 =$ $= \text{CH}_2\text{OH}$ $R^1 = \beta\text{-N}(\text{CH}_3)_2$; $R^2 =$ $= \text{CH}_2\text{OH}$ $R^1 = \beta\text{-N}(\text{CH}_3)_2$; $R^2 =$ $= \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ $R^1 = \beta\text{-N}(\text{CH}_3)_2$; $R^2 =$ $= \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	3637 3635 3624 3627	3150 3150 3188 3160	487 485 436 467	279 279 279 279

ОН...N₃

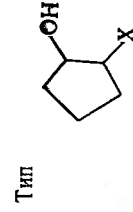
Азидоспирты

2 β -Азидохолестан-1 α ,3 β -диол	3610	3565	45	220
4 β -Азидохолестан-3 β ,5 α -диол	3625	3590	35	220

Соединение		$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
Производные с открытой цепью					
Тип	$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{R}^2 \end{array}$				
R^1	R^2				
CH_3F	H	3 623 ?	3 608 ?	15 12	202 243
CHF_2 CF_3	H H	3 635	3 621	14	288
		3 597		—	289
		3 610		—	289
CH_2Cl	H	3 636 3 633 3 630	3 620 3 600 3 600	16 33 30	288 30 64
		3 623	3 608	15	202
		?	?	32	243
		10 400	10 300	100	225
CCl_3 CH_2Br	H H	3 619 ?	3 571 ?	— 38	289 202
CH_2I	H	3 616	3 570	38	243
CH_2CF_3	H	?	?	46	202
		3 597		46	243
				—	289

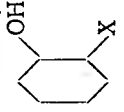
CF_3 CF_2CHF_2 C_2F_5	CH_3 H H	3 624 3 610		— — 15	289 289 288
CHClCH_2Cl	H	3 597	3 620	—	289
CCl_3 CHBrCH_2Br CH_2Br	CCl_3 H CH_2Br	3 630 3 584 3 632	3 595 (3 581) ^s 3 533 3 596 3 578 3 565	35 — 51 36	152 289 152
C_3F_7 C_2Cl_5 (CF_3) ₃ CHF ₂	H CCl_3 H	3 597 3 571	3 509	— 62	152 289 289
C_3F_7 C_3F_7 C_3F_7 C_3F_7	CH_3 C_2F_5 изо-C ₃ H ₇ C_3F_7	3 610 3 623 3 597	3 584	— 39	289 289 289
				—	289
				39	289
				—	289
				39	289

Алициклические производные



цис-2-Хлоринданол-1
транс-2-Хлоринданол-1
транс-2-Броминданол-1
транс-2-Иодинданол-1
16α-Бромандростан-3β,17β-диол

—	3 575	—	105
3 608	—	—	105
3 605	—	—	105
3 601	—	—	105
3 616	—	—	106

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
16 α -Бромандростан-3 β ,17 α -диол	3618	3558	60	106
16 β -Бром-3 β -ацетоксандростанол-17	—	3550	—	106
17 α -Бром-3 β -ацетоксандростан-16 β -ол	3616	—	—	106
16 α -Бромандростен-5,3 β ,17 β -диол	3618	—	—	106
16 α -Бромандростен-5,3 β ,17 α -диол	3617	—	—	106
16 β -Бромандростен-5,3 β ,17 β -диол	3620	3558	59	106
16 β -Бром-3 β -формоксандростен-5,17 β -ол	—	3551	69	106
16 β -Бром-3 β -ацетоксандростен-5,17 β -ол	—	3554	—	106
3 β -Метокси-16 α -бромандростан-17 β -ол	—	3552	—	106
3 β -Метокси-16 β -бромандростан-17 β -ол	3617	—	—	106
Тип 	—	3552	—	106
<i>транс</i> -2-Хлорциклогексанол	—	3594	—	105
<i>транс</i> -2-Бромциклогексанол	—	3586	—	105
<i>транс</i> -2-Иодциклогексанол	—	3574	—	105
2-Бромпсевдотропин	—	3561	—	105
<i>цис</i> -2-Хлор- <i>цис</i> -4- <i>трет</i> -бутилциклогексанол	—	3560 *	—	91
<i>цис</i> -2-Хлор- <i>транс</i> -4- <i>трет</i> -бутилциклогексанол	—	3560 *	—	91
<i>транс</i> -2-Хлор- <i>цис</i> -4- <i>трет</i> -бутилциклогексанол	—	—	—	91
<i>транс</i> -2-Хлор- <i>транс</i> -4- <i>трет</i> -бутилциклогексанол	3605 *	—	—	91
<i>транс</i> -1-Окси-2-хлор-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3610	3570 *	—	50

17—1314

<i>транс</i> -2-Окси-1-хлор-1,2,3,4-тетрагидронафталин	—	3586	—	50
<i>транс</i> -1-Окси-2-бром-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3610	3583	27	50
<i>транс</i> -2-Окси-3-бром-1,2,3,4-тетрагидронафталин	—	3579	—	50
<i>транс</i> -1-Окси-6-метокси-2-бром-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3610	3584	26	50
2 α -Бром-3 β -окси-9 β -метил- <i>транс</i> -декалин	—	3574	—	92
2 α -Хлорхолестан-3 β -ол	—	3594	—	105
2 β -Хлорхолестан-3 α -ол	3617	—	—	105
3 α -Хлорхолестан-2 β -ол	3617	—	—	105
3 β -Ацетокси-5 α -хлорхолестан-6 β -ол	3615	—	—	105
2 α -Бромхолестан-3 α -ол	—	3576	—	106
	—	3585	—	107
	—	3588	—	105
	—	3582	—	106
2 α -Бромхолестан-3 β -ол	—	3590	50	107
	3640сл.	—	—	106
	3619	—	—	107
	3629	—	—	105
	3616	—	—	106
	—	3560	—	107
	—	3573	—	105
	3616	—	—	106
	3616	—	—	107
	3623	—	41	105
	3623	3582	63	106
	3618	3560	—	106
	3620	—	—	106
	—	—	—	106
	—	3580	—	106
	3617	—	—	106
	—	3560	—	106

Hal	3	4	5	6	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
Cl	H	Cl	Cl	H	?	?	67	131
Cl	H	Cl	H	Cl	—	~6890	—	224
Cl	H	Cl	H	Br	—	~10070	—	293
Cl	H	Cl	H	I	—	3535 ^п 3515 ^{пл,о} 3535 ^п 3502 ^п	—	291
Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	~10320	~10020	~300	291
Br	H	H	H	H	3589	3524	74	293
					3604	3522	82	128
					3604	3529	75	129
					?	?	78	130
					7050	6860	190	131
					10315	10015	300	164
					3595	3520	75	225
					3605	3530	75	265
					~10310	~10010	~300	292
Br	H	Br	H	H	?	?	83	293
					3597	3528	69	131
Br	H	NO ₂	H	H	3583	3511	72	130
Br	H	Br	H	Br	—	3515	—	130
					—	~6830	—	164
					—	9970	—	224
Br	H	Br	H	I	—	3515 (3496 ^{пл,п}) ^п	—	291

Br	Br	Br	Br	OH	—	6920	—	164
I	H	H	H	H	3593	3500	93	128
					3600	3499	101	129
					3600	3507	93	130
					?	?	105	131
					3602	3507	95	160
					3601	3509	92	292
					7040	6810	230	164
					10300	9920	380	225
					~10300	~9910	~390	293
I	H	I	H	I	—	6770	—	262
					—	~9840	—	293
OCH ₃	Br	Br	Br	Br	—	6820	—	164
Br	H	CH ₃	H	H	3605	3536	69	130
Br	H	Br	H	CH ₃	—	3528	—	130
Br	H	NO ₂	H	CH ₃	—	3506	—	130
Br	H	C ₂ H ₅	H	H	3607	3537	70	130
Br	H	Br	H	C ₂ H ₅	—	3527	—	130
Br	H	NO ₂	H	C ₂ H ₅	—	3505	—	130
Br	CH ₃	Br	H	CH ₃	—	3518	—	130
Br	H	Br	CH ₃	CH ₃	—	3527	—	130
Br	H	Br	H	H	—	3534	73	130
Br	H	Br	H	CH ₃	3607	3524	—	130
Br	H	Br	H	CH ₃	—	3502	—	130
Br	H	Br	H	CH ₃	—	3524	—	130
Br	H	Br	H	CH ₃	—	3536	71	130
Br	H	Br	H	CH ₃	3607	3534	73	130
Br	H	Br	H	CH ₃	—	3524	—	130
Br	H	Br	H	CH ₃	—	3509	—	130

Hal	3	4	5	6	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
Br	H	NO ₂	H	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	—	3503	—	130
Br	H	NO ₂	H	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	—	3488	—	130
Br	CH ₃	Br	H	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	—	3500	—	130
Br	H	C ₆ H ₁₁	H	H	3606	3534	72	130
Br	H	Br	H	C ₆ H ₁₁	—	3524	—	130
Br	H	NO ₂	H	C ₆ H ₁₁	—	3502	—	130
Br	H	C ₆ H ₅	H	H	3599	3528	71	130
Br	H	Br	H	C ₆ H ₅	—	3516	—	130
Br	CH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	H	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	—	(3547) a 3499	—	130 130

4-Бром-5-оксibenзогиофен
 4-Бром-5-окси-3-нитробензогиофен
 3,4-Дибром-5-оксibenзогиофен
 5,8-Дихлор-1-оксинафталин
 1-Бром-2-оксинафталин
 3-Бром-2-оксинафталин
 1-Бром-2-окси-5,6,7,8-тетрагидронафталин
 1-Бром-2-оксидибензофуран

OH...Hal

Неациальные галогеноспирты

3-Хлорпропанол-1	3536	—	—	152
2-Хлорметил-4-нитрофенол	?	?	85	131

цис-2-(γ-Хлораллил)фенол
 5β,6α-Дибромкопропан-3β-ол
 3β-Хлорхолестан-5α-ол
 3α-Хлорхолестан-5α-ол

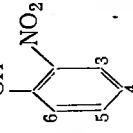
	3605	3574	31	131
	—	3588	—	105
	3600 *	—	—	248
	—	3590 *	—	248

OH...NO₂

Нитроспирты

2-Нитроэтанол	—	3588	—	152
2,2,2-Тринитроэтанол	3623	3608	—	202
2-Нитропропандиол-1,3	3610	3389	221	294
2,2-Динитропропанол	3623	—	—	294
2,2-Динитропропандиол-1,3	3597	—	—	294
	3690	—	—	228
	3623	—	—	294
	3650	—	—	228

2,6-Динитрогексанол
 Тип OH



3	4	5	6	
II	H	H	H	
				131
			346	152
			—	160
			—	238
			—	263
			—	280
			—	295

3	4	5	6	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
H	OH	H	H	—	3 234	—	296
H	Br	H	H	—	10 250	—	225
NO ₂	H	H	H	3605	3 262	343	238
H	NO ₂	H	H	—	3 248	—	238
				?	3 250	—	295
					?	388	131
				—	3 214	—	238
				—	3 215	—	263
				—	3 221	—	296
H	H	NO ₂	H	—	3 270	—	295
H	H	H	NO ₂	—	3 170	—	295
H	NO ₂	H	NO ₂	—	3 150	—	238
OH	NO ₂	H	H	—	3 100	—	295
				—	3 170	—	
OH	NO ₂	H	NO ₂	—	3 090	—	295
CH ₃	H	H	NO ₂	—	3 130	—	295
H	CH ₃	H	H	—	3 180	—	296
				—	3 252	—	238
H	CH ₃	H	Br	—	3 239	—	296
H	CH ₃	H	I	—	3 203	—	238
H	H	H	CH ₃	—	3 192	—	238
				—	3 213	—	238
				—	3 202	—	296
H	NO ₂	H	CH ₃	—	3 175	—	238
				—	3 161	—	296

H	OCH ₃	H	H	—	3 250	—	238
CH ₃	H	H	CH ₃	—	3 115	—	296
H	<i>tert</i> -C ₄ H ₉	H	H	—	3 252	—	238

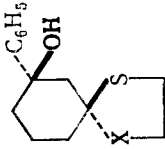
OH...S

Окисульфиды и оксимеркаптаны

Алифатические и алициклические производные

2-Меркаптоэтанол	3625	3 566	59	202
Тиэтанол-3	3617	3 601	16	133
(2-Оксипропил)этилсульфид	?	?	92	243
3-Тиопентандиол-1,5	?	?	91	
		(?)	(158) *	78
Тиациклопентанол-3	3618	3 561	57	133
1,3-Дитиациклогексанол-5	3614	3 524	90	133
1,2-Дитиациклогексанол-4	3612	3 533	79	133
1,2-Дитиан- <i>цис</i> -диол-4,5	3614	3 516	98	
		(3 563) *		133
1,2-Дитиан- <i>транс</i> -диол-4,5	3621	3 537	84	
		(3 587) *		133
1-Этилмеркаптопропанол-2	3617	3 527	90	133
Тиациклогексанол-3	3617	3 524	93	133
Тиациклогексанол-4	3617	—	—	133
5-Метил-1,3-дитиациклогексанол-5	—	3 540	—	133
3-Фенилтиэтанол-3	3594	—	—	133
	3624	3 535	69	134
	3623	(3 175) б	70	134



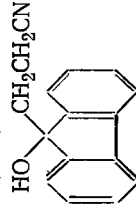
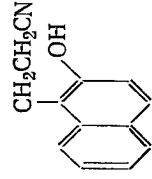
Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
3-Фенилглицин-1,3-дигидрохлорид	3597	3541	56	133
5-Фенил-1,3-дигидрохлорид	—	3508	—	133
3-Фенилглицин-1,3-дигидрохлорид	—	3503	—	133
4-Фенилглицин-1,3-дигидрохлорид	3597	—	—	133
	—	3446 (3581) ^a 3478 (3583) ^a	—	95
$\text{X} = \text{S}$	—	—	—	96
$\text{X} = \text{O}$	—	—	—	133
цис-2-(<i>n</i> -Метоксифенил)-1,3-дигидрохлорид	—	3521	—	133
транс-2-(<i>n</i> -Метоксифенил)-1,3-дигидрохлорид	—	3505	—	133
Фенолы				
2-Оксифенилметилсульфид	—	3378	—	297
2,2'-Диоксидифенилсульфид	?	?	149	131
Ди-(2-окси-4,6-дихлорфенил)сульфид	?	?	172	131
Ди-(2-окси-3,4,6-трихлорфенил)сульфид	?	?	170	131
Ди-(2-окси-3,5-диметилфенил)сульфид	—	3460 (3509) ^ж	—	297
Ди-(2-окси-3-трет-бутил-5-метилфенил)сульфид	—	3425 (3497) ^ж	—	297
Ди-(2-окси-3-трет-октил-5-метилфенил)сульфид	—	3436 (3509) ^ж	—	297

Ди-(2-окси-3,5-ди-трет-бутил-6-метилфенил)сульфид

Ди-(2-окси-3,5-ди-трет-бутил-6-метилфенил)дисульфид

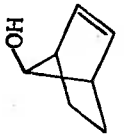
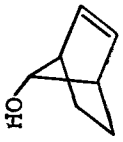
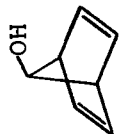
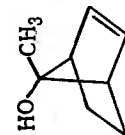
ОН...CN**Оксинтрилы**

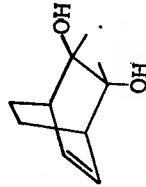
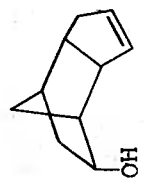
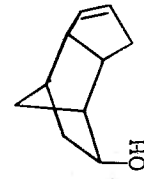
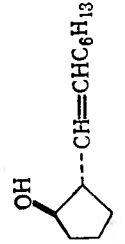
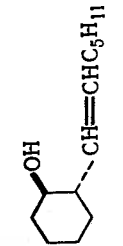
2-Цианэтанол	3632	3617пл.	15	151
1-Цианэтанол	3625	3610	15	152
3-Цианпропанол	3640	—	—	151
4-Цианбутанол	3639	—	—	152
о-Оксибензонитрил	3597	3559	38	152
	3600	3559	41	151
	7030	6940	90	152
	3609	—	—	153
	—	(3601) ^a	—	151



Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
Производные с открытой цепью				
Аллиловый спирт	пл.	3620	—	30
Крогиловый спирт	3631	3618	13	145
Пентен-1-ол-5	3635	3619	16	148
Гераниол	пл.	3620	—	30
	3637	—	—	145
3-Этилдодецен-5-ол-3	3624	3562сл.	62	30
6-Фенил-3-этилгексен-5-ол-3	3619	3577сл.	42	30
	3618	3582сл.	36	30
Тип $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}^4 \\ \searrow \text{R}^3 \end{array} \text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}^1 \\ \searrow \text{R}^2 \\ \text{OH} \end{array}$				
R^1	R^2	R^3	R^4	Конфигурация
H	H	H	H	—
H	H	H	CH ₃	—
				3620
				3640
				3634
				3635
				3622
				3635
				3605
				3594
				3596
				3590
				35
				40
				39
				—
				149
				145
				148
				149

CH_3	H	H	—	3616	3583	33	147
N	CH_3	H	<i>эритро</i>	3630	3588	42	150
H	CH_3	H	<i>трео</i>	3629	3587	42	150
H	C_2H_5	H	<i>эритро</i>	3635	3587 пл.	48	150
H	C_2H_5	H	<i>трео</i>	3631	3588	43	150
H	CH_3	CH_3	<i>эритро</i>	3629	3576	53	150
H	CH_3	CH_3	<i>трео</i>	3625	3576	49	150
H	C_2H_5	CH_3	<i>эритро</i>	3638	3573	65	150
H	C_2H_5	CH_3	<i>трео</i>	3628	3577	51	150
H	<i>изо-C₃H₇</i>	H	<i>эритро</i>	3642	3589	53	150
H	<i>изо-C₃H₇</i>	H	<i>трео</i>	3642	3590	52	150
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	H	H	—	3615	3581	34	147
H	CH_3	CH_3	<i>эритро</i>	3641	3568	73	150
H	CH_3	CH_3	<i>трео</i>	3639	3581	58	150
H	CH_3	H	<i>эритро</i>	3642	3590	52	150
H	CH_3	H	<i>трео</i>	3643	3578	65	150
H	CH_3	CH_3	<i>эритро</i>	3640	3580	60	150
H	CH_3	CH_3	<i>трео</i>	3642	3570	72	150
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	H	—	3612	3578	34	147
2,3-Диметилпентен-3-ол-1				3626			
4-Метилгексен-3-ол-1				3639	3583	—	149
				3623	3597	—	149
1-Циклогексенилоктанол-2				3636			
				3623			
				3604	3571	52	30
<i>Циклические производные</i>							
Циклогексен-3-ол-1				3623	—	—	30
					Отсутствует		299

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
2-Норборнен-5-эндо-ол	3622	3592	30	145
5-эндо-Метил-2-норборнен-5-экзо-ол	3610	—	—	145
(3-Циклогексенил)метанол	3639	—	—	124
(4-Циклогептенил)метанол	3640	—	—	124
2-(1-Циклогексенил)этанол	3632	3579	53	300
	—	3572	—	196
	3628	—	—	196
	—	3551	—	196
	3622	—	—	196

	3627	3606	21	197
	3624	3575	49	145
	3622	3591	31	145
	3622	—	—	30
	—	3585	—	30

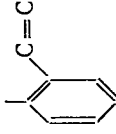
Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
	3621	3576	45	30
	3618			
	3631	3584	47	174
$\text{R}^1 = \text{OH}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{H};$ кринин $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OH}, \text{R}^3 = \text{H};$ эпикринин $\text{R}^1 = \text{OH}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{OCH}_3;$ пауэлин $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OH}, \text{R}^3 = \text{OCH}_3;$ эпипауэлин	— 3624 — 3626	3620 3611пл. 3619 3611пл.	— 13 — 15	188 188 188 188
	—	3613 (3584) p	—	188

	—	3598 3591	— —	188 187
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OCH}_3;$ гемантамин $\text{R}^1 = \text{OCH}_3, \text{R}^2 = \text{H};$ кринамин	—	3549 * 3548 * 3544 * 3549 *	— — — —	298 298 298 298
	3605пл. 3627 3627 3623 3623 3621 3624 3619 3623 3614 3619 —	3589 3583 — — — — 3589 3590 — 3605 3595	38 44 — — — — 30 33 — 14 —	30 30 30 30 145 155 145 155 145 145 29
Метилловый эфир рициноленовой кислоты				
Метилловый эфир рицинолаидиновой кислоты				
Диогенин				
Холестерин				
Эпихолестерин				
Холестен-4-6 β -ол				
Холестен-4-6 α -ол				
5 α -Эргостадие-7,22-5 α -ол				

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
Эргостаднен-7,22-3 α ,5 α -диол	3621	3593 (3528) ^к	28 (93) ^к	42
Эргостаднен-7,22-3 β ,5 α -диол	3627	3591	36	42
5 α -Оксергостаднен-7,22-он-3	3608	3594	14	42
Лумистаднен-7,22-3 β ,5 β -диол	3621	3606 (3532) ^к	15 (89) ^к	42
3 β -Аптеоксиргостаднен-7,22-5 α -ол	—	3592	—	42

Фенолы

Тип OH

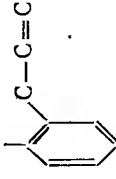


2-Винилфенол
2-Пропенилфенол

2-Изопропенилфенол
2-Пропенил-3,5-диметилфенол
2,6-Дипропенилфенол
2,6-Дипропенил-3,5-диметилфенол
2-Окси-транс-стильбен
2-Фенил-6-пропенилфенол

3611	3557	54	157
3604	3546	58	131
3611	3552	59	158
3607	3550	57	163
?	?	82	301
3608	3539	69	158
3603	3546	57	158
—	3526	—	158
3609	3554	55	157
3607	3563	44	158

Тип OH



2-Аллилфенол

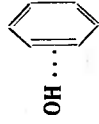
транс-2(γ-Хлораллил)фенол
2-(α-Металлил)фенол
2-(β-Металлил)фенол
транс-2-(γ-Металлил)фенол •
2-Аллил-6-метилфенол

2-(α,α-Диметилаллил)фенол
2-(γ,γ-Диметилаллил)фенол
2-Аллил-3,5-диметилфенол

2-Аллил-5,6-диметилфенол
2-Аллил-3,5,6-триметилфенол
2,6-Диаллилфенол

2,6-Диаллил-3,5-диметилфенол
2-Фенил-6-аллилфенол
2-(3-Бутенил)фенол

3605	3542	63	131
3612	3549	63	157
?	?	65	301
3600	3530	70	302
3614	3549	65	303
?	?	—	131
3612	—	—	303
3605	3519	86	131
3613	3524	89	303
3611	3540	71	303
3605	3517	88	131
3614	3521	93	303
3619	3550	69	303
3619	3548	71	158
3614	3494	120	303
3614	3486	128	303
3615	3553	62	303
3614	3547	67	158
3620	3550	70	303
3623	3559	64	303
3615	3549	66	303
3616	3544	72	159
3614	3542	72	159
3609	3563	46	159
3612	—	—	157

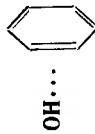


Тип	Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
H	H	3636	3617	19	27
		пл.	3618	—	30
		3632	3615	17	145
		3640	—	—	254
		3632	3618	14	304
		3630	3617	13	306
		7065	—	—	305
3-Cl	H	3636	3617	19	309
4-Cl	H	3635	3617	18	309
3-NO ₂	H	3635	3616	19	309
4-NO ₂	H	3635	3616	19	309

3-CN	H	H	3635	3616	19	309
4-CN	H	H	3635	3616	19	309
3-OCH ₃	H	H	3636	3617	19	309
4-OCH ₃	H	H	3636	3617	19	309
			3630	3616	14	306
			lit.			
3-CH ₃	H	H	3637	3617	20	309
4-CH ₃	H	H	3636	3617	19	309
H	CH ₃	H	3620	3610	10	131
			3627	3616	11	27
H	CH ₃	CH ₃	3621	3607	14	27
			3620	3607	13	310
3-Cl	CH ₃	CH ₃	3621	3606	15	310
4-Cl	CH ₃	CH ₃	3620	3606	14	310
3-NO ₂	CH ₃	CH ₃	3620	3605	15	310
4-NO ₂	CH ₃	CH ₃	3620	3605	15	310
3-OCH ₃	CH ₃	CH ₃	3621	3607	14	310
4-OCH ₃	CH ₃	CH ₃	3620	3607	13	310
3-CH ₃	CH ₃	CH ₃	3620	3607	13	310
4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	3620	3608	12	310
3-N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	3620	3606	14	310
4-COOCH ₃	CH ₃	CH ₃	3621	3607	14	310
H	u30-C ₃ H ₇	H	3617	3610	7	27
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3618	3608	10	27
H	(CH ₂) ₅		3620	3605	15	310
4-mpem-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	3621	3607	14	310
3-C ₆ H ₅	H	H	3636	3617	19	309
4-C ₆ H ₅	H	H	3636	3617	19	309
H	C ₆ H ₅	H	3619	3610	9	27
			3615		—	306

R ¹	R ²	R ³	ν(OH)	ν'(OH)	Δν(OH)	Литература
3-C ₆ H ₅ CH ₂ O	H	H	3636	3616	20	309
4-C ₆ H ₅ CH ₂ O	H	H	3635	3617	18	309
H	C ₆ H ₅	CH ₃	3613	3608	5	27
			—	3610	—	306
H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	—	3611	—	27
			—	3610	—	306
1-Метил-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтол			3616	3604	12	310
			—	3601	—	151
			—	3581 (3446) e	—	95
			—	3583 (3478) e	—	96

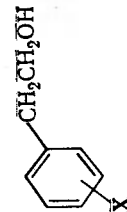
R¹ = OH, R² = H; офлюкарпин R¹ = H, R² = OH; 13-эпиофлюкарпин	—	(3526) б 3597	—	284 284
	3625пл.	—	—	—
Флаван-цис-диол-3,4	—	3606 (3578) κ	—	199
Флаван-транс-диол-3,4	—	3608	—	199



β-Некисленные спирты

Производные с открытой цепью

Тип



X

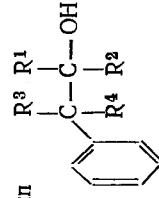
H

29

30

X	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
3-Cl	3628 3634 3626 3636 3630 3631 3633 7105 3625 3635 3632 3625 3635 3626 3635 3632 3631 3625 3635 3626 3635 3632 3632 3625 3635 3623 3635	3600 3606 3606 3601 3604 3604 7037 3611 3614 3610 3612 3620 3615 3614 3621 3600 3598 3598	28 28 30 29 27 29 68 24 18 25 20 11 20 21 11 32 37 37	131 145 156 165 300 306 305 156 300 156 300 300 156 156 300 300 156 156
4-Cl				
2-NO ₂ 3-NO ₂ 4-NO ₂				
2-NH ₂ 3-NH ₂ 4-NH ₂				

Тип	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Конфигурация	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
3-OCH ₃						3633 3624 3636 3631 3623 3636 3633 7105 3625 3636 3623 3635 3631 3633 3632	3598 3602 3605 3602 3602 7032 3603 3602 3595 3606 3601	35 34 26 34 31 73 33 33 36 27 30	300 156 300 156 300 305 156 156 300 30 300
4-OCH ₃									
3-CH ₃ 4-CH ₃									
4-N(CH ₃) ₂ 2,4,6-(CH ₃) ₃									
Тип	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Конфигурация				
CH ₃	H	H	H	H	—	3622 7078 3636 3615 3611	3602 7028 3603 3593 3594	20 50 33 22 17	300 305 300 147 300



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Конфигурация	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
H	H	CH ₃	CH ₃	—	3639	3601	38	300
H	H	C ₂ H ₅	H	—	3635	3601	34	300
CH ₃	H	CH ₃	H	<i>эритро</i>	3629	3602	27	300
CH ₃	H	CH ₃	H	<i>трео</i>	3622	3601	28	150
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	—	3622	3595	27	300
C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	—	3614	3591	23	300
C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	<i>эритро</i>	3634	3602	32	150
C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	<i>трео</i>	3630	3597	33	150
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	CH ₃	H	<i>эритро</i>	3638	3605	33	150
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	CH ₃	H	<i>трео</i>	3640	3600	40	150
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	H	H	H	—	3631	3605	26	300
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	3619	3593	26	300
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	<i>эритро</i>	3639	3617	22	150
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	<i>трео</i>	3640	3595	45	150
C ₆ H ₅	H	H	H	—	3615	3595	20	92
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	H	—	7063	7018	45	305
H	H	C ₆ H ₅	H	—	3606	3591	15	147
H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	—	3622	3599	23	306
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	—	—	3587	—	306
				—	3580	—	—	147
2-(2-Пиридил)этанол					3578	—	—	306
					3632	3623	9	300
					3632	(3427) б	(205) б	

2-(4-Пиридил)этанол

2-(1-Нафтил)этанол

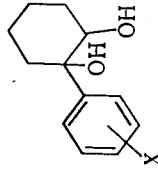
2-(2-Нафтил)этанол

Циклические производные

2-Окси-1,2,3,4-тетрагидронафталин

цис-2-Фенилциклопентанол*транс*-2-Фенилциклопентанол*цис*-1-Фенилциклопентандиол-1,2*транс*-2-Фенилциклогексанол

Тип



3632	3619	13	300
3632	3604	28	300
3632	3602	29	300

Присутствует	Отсутствует	—	299
—	3588	—	124
3618	3607	11	124
>3600	3600	—	209
	(3542) к	—	300
3621	3598	23	

Конфигурация

X

H

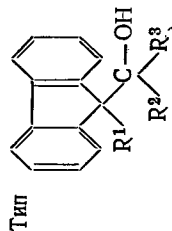
цис

H

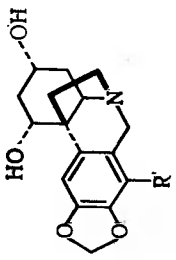
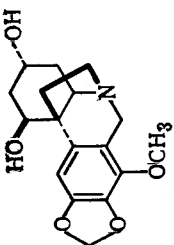
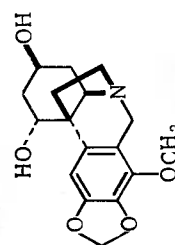
транс

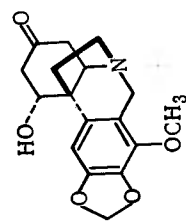
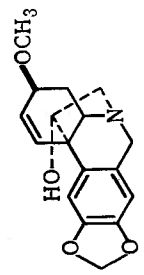
3615 пл.	3581	34	209
	(3556) к	(59) к	
3623	3586	37	210
3619	(3549) к	(74) к	211
3602	3590	29	210
	(3562) к	(57) к	
	—	—	

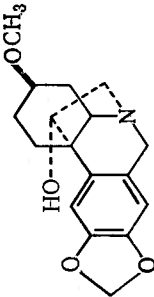
Х	Конфигурация	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
2-Cl	цис	пл.	3588 (3543) к	—	209
3-Cl	цис	3618 пл.	3595 (3556) к	—	209
4-Cl	цис	3618 пл.	3592 (3557) к	23 (62) к	209
2- OCH_3	цис	3622 пл.	3593 (3548) к	26 (61) к	209
3- OCH_3	цис	3619 пл.	3587 (3553) к	29 (74) к	209
4- OCH_3	цис	3616 пл.	3582 (3560) к	32 (66) к	209
2- CH_3	цис	3618 пл.	3581 (3556) к	34 (56) к	209
3- CH_3	цис	3622 пл.	3588 (3560) к	37 (62) к	209
4- CH_3	цис	3620 пл.	3587 (3562) к	34 (62) к	209
2- OC_2H_5	цис	пл.	3588 (346) к	33 (62) к	209



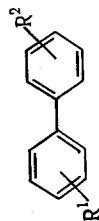
R^1	R^2	R^3	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
H	H	H	3627 *	—	—	298
CH_3	H	H	3627 *	—	—	298
CH_3	CH_3	H	3620 *	—	—	298
C_2H_5	H	H	3625 *	—	—	298
CH_3	CH_3	CH_3	3615 *	—	—	298
изо- C_3H_7	H	H	3625 *	3598 *	27 *	298
трет- C_4H_9	H	H	—	3594 *	—	298
трет- C_4H_9	CH_3	H	3618 *	—	—	298
трет- C_6H_{11}	H	H	—	3596	—	298
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$						
			3634	3591	43	282
			3622	3586	36	190
			3625	3595	30	283
			3610 пл.	3591	19	283

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
$R = H, R^1 = OH, R^2 = H$; деметоксиэпидигидробуфанамин $R = OH, R^1 = H, R^2 = H$; деметоксидигидробуфанамин $R = H, R^1 = OH, R^2 = OCH_3$; элидигидробуфанамин $R = OH, R^1 = H, R^2 = OCH_3$; дигидробуфанамин	— 3620пл. — 3620пл.	3616 3602 3616 3599	— 18 — —	188 188 188 188
 $R = H$; <i>цис</i> -1,3-диокснкринан $R = OCH_3$; нербаудин	3625 3623	3588 (3536) к 3581 (3533) к	37 — 42 —	188 188 188 188
 дигидрокринамидин	3626пл.	3618	8	188
 эпимербаудин	3625	3597	28	188

 оксонербаудин	3618	3590 (3533) л	28 —	188
$R = H, R^1 = OH$; эпибуфанамин $R = OH, R^1 = H$; буфанамин	— —	3614 3584 (3613) с	— —	188 188
$R = OH, R^1 = H$; эпоксибуфанамин $R = H, R^1 = OH$; эпиэпоксибуфанамин	— —	(3568) л 3614	— —	188 188
 эпигемантин	—	3560	—	187

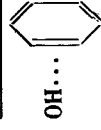
Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
 дигидроэпигемантин	—	3560	—	187
Фенолы				
Тип	R ¹	R ²		
	H	H	3558 3565 ~3590 3564 3546 3568 6950 3565	45 42 ~20 46 54 41 90 43
			3603 3607 ~3610 3610 3600 3609 7040 3608	131 157, 162 159 160 161 163 164 311

Тип



H	2-OH	3599 3603 ~3610	3556 3560 (3500) ^z ~3560 (3470) ^z	43 43 ~50	163 161 159
4-Cl 3-Cl	H H	3601 —	3558 3550 (3535) ^u	43 —	162 158
H	4-Cl	3605	3570	35	162
H	4-Br	3610 3606 3607	3575 3576 3573	35 30 34	163 162 163
H	4-I	3605 3609	3570 3572	35 37	162 163
3,5-Br ₂	H	—	3547 (3516) ^o	—	130
4-NO ₂ 5-NO ₂	H H	3598 3590	3554 3543	44 47	162, 312 162
H H	3-NO ₂ 4-NO ₂	3603 3602 3604	3582 3580 3587	21 22 17	162 162 163
4-OCH ₃ H H	H 3-OCH ₃ 4-OCH ₃	3606 3607 3607	3563 3559 3559	43 48 48	162 162 162
5-C ₂ H ₅ 5-COOCH ₃ H H 6-CH ₃	H H H 3-COOCH ₃ 4-COOCH ₃ 2-OH, 6-CH ₃	3610 3597 3605 3604 3601	3569 3551 3574 3571 3549	41 46 31 33 52	162 162 162 162 161

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литература
4-CH ₃ , 6-OH 3-C ₆ H ₅	3601	3551	50	161
	—	3553	—	158
	—	3556	—	238
3-CH ₃ CH=OH—	3607	3563	44	158
3-CH ₂ =CHCH ₂ —	3609	3563	46	158
3-C ₆ H ₅ , 5-NH ₂	—	3568	—	158
3-C ₆ H ₅ , 5-NO ₂	—	3531	—	158
5-C ₆ H ₅ N=N—	3599	3553	42	162
Тригил	3606	3564	42	311
1(2-Оксофенил)нафталин	—	3560	—	163
3(2-Оксофенил)-2-оксинафталин	3594	3554	50	161
2,2'-Днокси-1,1'-бинафтил	3603	(3490) ^ж	—	161



γ-Спирты и высшие ненасыщенные спирты

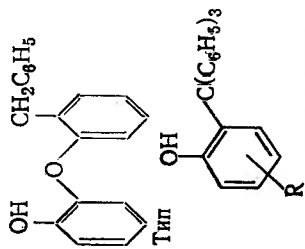
Тип			
R			
H	3623		

4-Cl	3640	—	—	156
	3638	—	—	306
	3638	—	—	145
	3628	—	—	
	3640	—	—	156
3-NH ₂	3627	3587	53	156
4-NH ₂	3626	3590	50	156
3-OCH ₃	3640	3593	47	156
4-OCH ₃	3625	3593	47	156
	3640	3593	47	156
	3627	3595	45	156
	3640	3615	22	306
3-CH ₃	3637	3593	47	156
4-CH ₃	3627	3593	47	156
4-Фенилбутанол	3628	3598	43	156
	3641	—	—	156
4-(η-Нитрофенил)бутанол	3627	—	—	156
	3640	—	—	156
	3626	—	—	156
	3639	3624	14	306
3,3-Дифенилпропанол	3638	3604	29	306
3,3,3-Трифенилпропанол	3633	3604	29	306

Фенолы

2-Оксидифениламин	3618	3545пл. (3502) ^б	73 (116) ^б	272
2,4-Динитро-2'-окси-N-метилдифениламин	3603	3528	75	

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
2, 4-Динитро-2'-окси-6'-метилдифениламин	3606	(3470) б	(133) б	272
2, 4-Динитро-2'-окси-5-метилдифениламин	3605	3557	49	272
2, 4-Динитро-2'-окси-6-метилдифениламин	3606	3546	59	272
2, 4-Динитро-2'-окси-6, 6'-диметилдифениламин	3608	3534	72	272
2, 4-Динитро-2'-окси-5, 6'-диметилдифениламин	3606	3524	84	272
2-Бензилфенол	3611	3546	60	272
2-(2-Фенилэтил)фенол	3612	3560	51	157
2-(3-Фенилпропил)фенол	3612	3550	62	157
2-(<i>o</i> -Оксифеноксид)бензофенон	—	—	—	157
	—	3531	—	
	—	(3561) д	—	237
	—	(3274) п	—	
	—	3516	—	237
	—	(3559) д	—	
	3607	3543	64	311
	3608	3543	65	311



R

5-CH₃5-C₂H₅

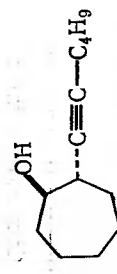
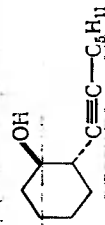
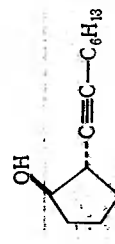
1/2 19 1314

5-изо-C₃H₇5-трет-C₄H₉5-CH₃; 4-OH4-трет-C₄H₉

ОН...Тройная связь

Оксиацетилены

Пропин-2-ол-1	3620	—	—	145
Бутин-3-ол-1	3636	3600	36	30
Бутин-3-ол-2	3640	3598	42	145
Пентин-4-ол-1	3618	—	—	30
транс-2-Этинил-транс-5-изопропилциклогексано	3638	3588	50	145
транс-2-Этинил-транс-5-трет-бутилциклогексано	3620	3586	34	92
	3620	—	—	92
	3623	—	—	30
	3624	3583	41	30
	3623	3571	—	30



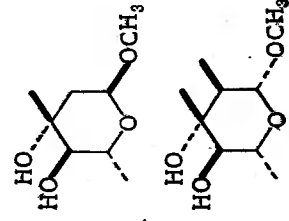
Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
о-Оксибензилацетилен	3623	3509	114	154
Производные ферроцена				
(1-Оксиэтил)ферроцен	3617	3574	43	165
1,2-ди-(1-Оксиэтил)ферроцен	—	3588	—	165
1,1'-ди-(1-Оксиэтил)ферроцен	3621	—	—	165

Дополнительные таблицы

ОН...ОН

Диолы

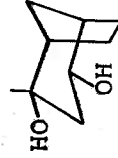
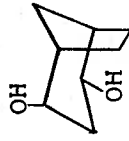
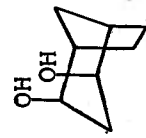
Вициальные диолы



3632	3605	27	313
3632	3600	32	313

цис-1-Фенилциклопентандиол-1,2

1,3-Диолы



Холестан-1 α ,3 α -диол
 Холестан-1 α ,3 β -диол
 4,4-Диметилхолестан-1 α ,3 α -диол
 4,4-Диметилхолестан-1 α ,3 β -диол

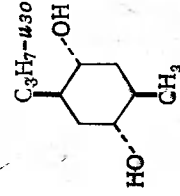
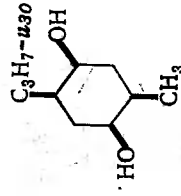
—	3583 а 3557	—	—
3615	3576	39	315
3615	—	—	315
3615	—	—	315
3623 3623 3626 3624	3536 — 3519 —	87 — 107 —	317 317 317 317

1,4-Диолы

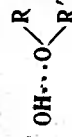
Бутандиол-1,4
 dl-2-Метилбутандиол-1,4
 dl-Пентандиол-1,4

3636	3477	159	317
3636	3477	159	317
3627 3636пл.	3469	167	317

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
2,2-Диметилбутандиол-1,4	3636	3477	159	317
4-Метилпентандиол-1,4	3619			
<i>d,l</i> -Гександиол-2,5	3635 пл.	3468	167	317
<i>мезо</i> -Гександиол-2,5	3627	3466	161	317
<i>d,l</i> -2-Метилгександиол-2,5	3628	3470	158	317
	3617			
2,5-Диметилгександиол-2,5	3623 пл.	3466	157	317
1,1'-Этилидендициклогексанол	3617	3459	158	317
	3611	3451	160	317
	3626	3492	34	318
	3623	3500	23	318

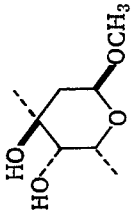
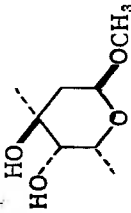
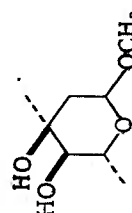


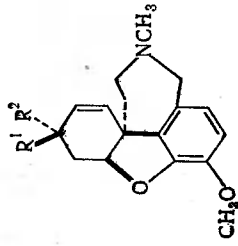
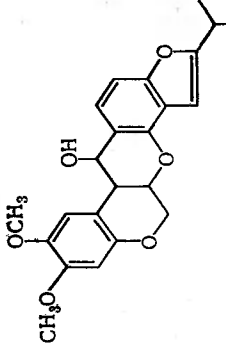
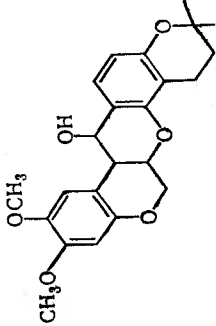
	3631	—	—	318
	3632	—	—	318
<i>цис</i> -1,2-Диметил-4,5-диметилциклогексен-4	3628	3458	170	319
	3628			
	3657		—	319



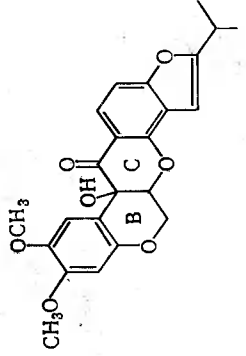
Алкоксиспирты

2-Метоксизтанол	3645	3615	30	320
3-Метоксипропанол	3644	3558	86	320

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера-тура
4-Метоксибутанол	3645	3465	180	320
цис-2-Метоксициклопентанол	—	3570	—	321
транс-2-Метоксициклопентанол	3627	—	—	321
цис-2-Метоксициклогексанол	—	3586	—	321
транс-2-Метоксициклогексанол	—	3594	—	321
	3639	3588 3541	51 98	313
	3619	3573	46	313
	—	3537 3510	—	313
2-(3,4,4-Триметоксифенил)этанол	3633	3602 ^a 3547 ^к	31 86	322

	3620пл. 3625	3575 —	45 —	323 323
Дигидрогалантами Дигидроэпигалантами	3630 3615	3590 —	40 —	323 323
	3613	3566	47	322
	3611	3564	47	322

$R^1 = \text{OH}, R^2 = \text{H};$ галантами
 $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{OH};$ эпигаланта-
 МИН

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
 изоротенолон А (цис В/С) изоротенолон В (транс В/С)	—	3506	—	324
	3593	—	—	324
Тефрозин	—	3498	—	324
Изотефрозин	3597	—	—	324
Изоротенолон С	3609	3578	31	324

ОН...COOR

Окснэфиры

Этиловый эфир гликолевой кислоты
 Этиловый эфир молочной кислоты
 Этиловый эфир β -оксипропионовой кислоты
 Этиловый эфир α -оксизомасляной кислоты
 Этиловый эфир β -оксимасляной кислоты
 Диэтиловый эфир яблочной кислоты
 Диэтиловый эфир *d*-винной кислоты
 Диэтиловый эфир мезовинной кислоты
 Этиловый эфир цис-2-оксиклогексанкарбоновой кислоты

3611сл.	3545	66	325
3613сл.	3543	70	325
3625пл.	3582	43	325
3606сл.	3544	62	325
3625пл.	3560	65	325
3590пл.	3535	55	325
—	3532	—	325
—	3588сл.	—	325
—	3534	—	325
—	3584пл.	—	325
—	3540	—	325

Этиловый эфир транс-2-оксиклогексанкарбоновой кислоты
 Метилловый эфир 12-оксиктадекановой кислоты
 Метилловый эфир 9-оксиктадекановой кислоты

—	3560	—	325
3629	3593	—	326
3629	—	—	326

ОН...N

Аминоспирты

транс-1-Метил-2-аминоциклогексанол
 транс-1-Изопропил-2-аминоциклогексанол
 транс-1-Метил-2-метиламиноциклогексанол
 транс-1-Изопропил-2-метиламиноциклогексанол
 транс-1-Метил-2-диметиламиноциклогексанол
 транс-1-Изопропил-2-метиламиноциклогексанол

3620	3540	80	327
3620	—	80	327
3620	3520	100	327
3620	—	100	327
—	3500	—	327
3610	3530	80	327



—	3526 *	—	328
3618 *	—	—	328
—	3527 *	—	328
3609 *	—	—	328

ОН...NO₂

Соединение	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
2-Нитроэтанол	3632пл.	3604	—	339
2-Нитробутанол	3630пл.	3620	—	339
3-Нитропропанол	3639	3570пл.	—	339
2-Метил-2-нитропропандiol-1,3	3631пл.	3605	—	339
2-Этил-2-нитропропандiol-1,3	3632пл.	3605	—	339
		3550пл.	—	339

ОН...Hal

Галогеноспирты

2-Фторэтанол
2-Хлорэтанол
2-Бромэтанол
2-Иодэтанол
2,2,2-Трифторэтанол
2,2-Дихлорэтанол
2,2,2-Трихлорэтанол
2,2,2-Трибромэтанол
цис-2-Хлорциклопентанол
транс-2-Хлорциклопентанол
транс-2-Бромциклопентанол
транс-2-Иодциклопентанол
цис-2-Хлорциклогексанол
транс-2-Хлорциклогексанол

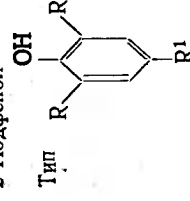
3640	3624	16	329
3635	3601	34	329
3632	3593	39	329
3629	3583	46	329
3635	3619	16	330
3623	3600	23	330
—	3599	—	330
—	3587	—	330
3626	3588	38	331
3626	—	—	331
3626	—	—	331
3625	—	—	331
3622	3586	36	331
3631	3598	33	331

транс-2-Бромциклогексанол
транс-2-Иодциклогексанол
эндо-3-Бром-эндо-норборнеол
экзо-3-Бром-экзо-норборнеол
экзо-3-Бром-эндо-норборнеол
цис-2-Хлоринданол-1
транс-2-Хлоринданол-1
транс-2-Броминданол-1
транс-2-Иодинданол-1

3620	3580	40	331
3613	3562	51	331
—	3586 *	—	332
—	3566 *	—	332
3628 *	—	—	332
3612	3566	46	331
3612	—	—	331
3610	—	—	331
3607	—	—	331

Фенолы

2-Фторфенол
2-Хлорфенол
2-Бромфенол
2-Иодфенол



3592	—	—	338
3604	3547	57	338
3603	3529	74	338
3599	3505	94	338

R R¹

F H
Cl H
Cl NO₂
Cl Cl
Br H

—	3586	—	333
—	3538	—	334, 335
—	3519	—	334, 335
—	3557	—	335
—	3517	—	334, 335

R	R ₁	$\nu(\text{OH})$	$\nu'(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$	Литера- тура
Br	Br	—	3514	—	335
Br	NO ₂	—	3496	—	334, 335
I	H	—	3491	—	334, 335
I	NO ₂	—	3468	—	334, 335
Cl	OCH ₃	—	3549	—	334, 335
Cl	CH ₃	—	3541	—	334, 335
Br	OCH ₃	—	3530	—	334, 335
Br	CH ₃	—	3522	—	334, 335
I	CH ₃	—	3498	—	334, 335
Cl	изо-C ₃ H ₇	—	3541	—	335
Br	изо-C ₃ H ₇	—	3520	—	335
I	изо-C ₃ H ₇	—	3495	—	335
Br	трет-C ₄ H ₉	—	3521	—	335

ОН...π

Ненасыщенные спирты

Двойные связи

Метиловый эфир 12-окси-*цис*-9-октадекановой кислоты
 Метиловый эфир 12-окси-*транс*-8-октадеценевой кислоты
 Метиловый эфир 9-окси-*цис*-12-октадеценевой кислоты

Тройные связи

2-Пропинол
 3-Бутинол-1

3622	3586	36	326
3622	3583	39	326
3625	3597	28	326
3620	—	—	337
3635	3597	38	337

3-Гексенол-1

4-Фенилбутин-3-ол-1

Метиловый эфир 12-окси-9-октадеценевой кислоты

3634	3594	40	337
3635	3597	38	337
3623	3580	43	326
3628	3583	45	337

Ароматические системы

2-(3,4,6-Триметоксифенил)этанол

цис-2-Бензилциклогексанол*транс*-2-Бензилциклогексанол

2,2-Дибензилциклогексанол

транс-2-*транс*-6-Дибензилциклогексанол*цис*-2-*цис*-6-Дибензилциклогексанол*транс*-2-*цис*-6-Дибензилциклогексанол*транс*-2,2,6-Трибензилциклогексанол

2,2,6,6-Тетрабензилциклогексанол

3633	3602	31	322
	(3547) ^а	(86) ^а	336
3640	—	—	336
3634	3618	16	336
3635	3600	35	336
3652	3610	42	336
3628			
3650	3610	40	336
3639	3600	39	336
3653	3610	43	336
3637	3595	42	336

Фенолы

2-Аллилфенол

2-(*цис*-Пропенил)фенол2-(*транс*-Пропенил)фенол

2-(β-Метилаллил)фенол

2-Изобутиенилфенол

6-Метил-2-(β-метилаллил)фенол

2,6-Дифенилфенол

2,6-Дифенил-4-нитрофенол

3614	3548	66	338
3611	3547	24	338
	3587	66	338
3612	3553	59	338
3614	3522	92	338
3611	3541	70	338
	3574	37	338
3621	3522	99	338
—	3555	—	335
—	3531	—	335

ЛИТЕРАТУРА

1. Hunter L., «Stereochemistry of the Hydrogen Bond», W. Klyne, ed., Progress in Stereochemistry, Vol. I, Butterworths, London, 1954, p. 223.
2. Pimentel G. C., McClellan A. L., The Hydrogen Bond, W. H. Freeman, New York, 1960.
3. Hadži D., ed., Hydrogen Bonding, Pergamon Press, New York, 1959.
4. Huggins M. L., J. Org. Chem., **1**, 407 (1936).
5. Hoyer H., Z. Elektrochem., **49**, 97 (1943).
6. Badger G. M., Rev. Pure Appl. Chem., **7**, 55 (1957).
7. Jaunin R., Chimia, **11**, 71 (1957).
8. Coulson C. A., Research, **10**, 149 (1957).
9. Cannon C. G., Spectrochim. Acta, **10**, 341 (1958).
10. Diner S., Bull. Soc. Chim. France, **1959**, 1021.
11. Hambly A. N., Rev. Pure Appl. Chem., **11**, 212 (1961).
12. Kuhn L. P., von Schleyer P. R., Baitinger W. F., Ebersson L., J. Am. Chem. Soc., **86**, 650 (1964).
13. Малышев В. И., Усп. физ. наук, **63**, 323 (1957).
14. Gorman M., J. Chem. Educ., **34**, 304 (1957).
15. Masschelein W., Ind. Chim. Belge, **25**, 1193 (1960).
16. Lippert E., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **67**, 280 (1963).
17. Reeves L. W., Allan E. A., Stromme K. O., Can. J. Chem., **38**, 1249 (1960).
18. Oki M., Iwamura H., Tetrahedron, **16**, 139 (1961).
19. Hynes J. B., Can. J. Chem., **38**, 125 (1960).
20. Bellamy L. J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, 1954, p. 89.
21. Nakanishi K., Infrared Spectroscopy, Holden-Day, San Francisco, 1962, p. 30.
22. Cole A. R. H., Jefferies P. R., J. Chem. Soc., **1956**, 4391.
23. Cole A. R. H., Müller G. T. A., Thornton D. W., Willix R. L. S., J. Chem. Soc., **1959**, 1218.
24. Allsop I. L., Cole A. R. H., White D. E., Willix R. L. S., J. Chem. Soc., **1956**, 4868.
25. Cole A. R. H., Jefferies P. R., Müller G. T. A., J. Chem. Soc., **1959**, 1222.
26. Aaron H. S., Rader C. P., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3046 (1963).
27. Oki M., Iwamura H., Bull. Chem. Soc., Japan, **32**, 950 (1959).
28. Piccolini R., Winstein S., Tetrahedron Letters, No. 13, 4 (1959).
29. Dalton F., Meakins G. D., Robinson J. H., Zaharia W., J. Chem. Soc., **1962**, 1566.
30. Eddy C. R., Showell J. S., Zell T. E., J. Am. Oil Chemists Soc., **40**, 92 (1963).
31. «Suggested Spectrometry Nomenclature», Anal. Chem., **33**, 1968 (1961).
32. Bellamy L. J., Eglinton G., Morman J. F., J. Chem. Soc., **1961**, 4762.
33. Badger G. M., Narris R. L. N., Jones R. A., Sasse M., J. Chem. Soc., **1962**, 4329.
34. Kuhn L. P., Kleinspehn G. G., J. Org. Chem., **28**, 721 (1963).
35. Hambly A. N., O'Grady B. V., Australian J. Chem., **16**, 459 (1963).
36. Kolinski R., Piotrowska H., Urbanski T., J. Chem. Soc., **1958**, 2319.
37. Surrey A. R., Leshner G. Y., Mayer J. R., Webb W. G., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2887 (1959).

38. Castro A. J., Marsh J. P., Nakata B. T., J. Org. Chem., **28**, 1943 (1963).
39. Hoyer H., Chua M., Z. Naturforsch., **18b**, 349 (1963).
40. Flett M. St. C., J. Chem. Soc., **1948**, 1441.
41. Henbest H. B., Lovell B. J., Chem. Ind. (London), **1956**, 278.
42. Dalton F., McDougall J. I., Meakins G. D., J. Chem. Soc., **1963**, 4068.
43. Kanazawa T., Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 479 (1956).
44. Drefahl G., Heublein G., J. Prakt. Chem., **20**, 323 (1963).
45. Sicher J., Horák M., Svoboda M., Collection Czech. Chem. Comm., **24**, 950 (1959).
46. Allerhand A., von Schleyer P. R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 371 (1963).
47. Flynn T. D., Werner R. L., Graham B. M., Australian J. Chem., **12**, 575 (1959).
48. Piřha J., Joska J., Fajkoř J., Collection Czech. Chem. Commun., **28**, 2611 (1963).
49. Baker A. J., Eglinton G., Gonzalez A. G., Hamilton R. J., Raphael R. A., J. Chem. Soc., **1962**, 4705.
50. Piřha J., частное сообщение.
- 50a. Hanousek F., Collection Czech. Chem. Commun., **29**, 1965 (1964).
51. Brown I., Eglinton G., Martin-Smith M., J. Chem. Soc., **1963**, 2551.
52. Fales H. M., Robertson A. V., Tetrahedron Letters, **1962**, 111.
53. Josien M.-L., Dizabo P., Saumagne P., Bull. Soc. Chim. France, **423** (1957).
54. Josien M.-L., Castinel C., Saumagne P., Bull. Soc. Chim. France, **1957**, 648.
55. Gordy W., Stanford S. C., J. Am. Chem. Soc., **62**, 497 (1940).
56. Plant D., Tarbell D. S., Whiteman C., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1572 (1955).
57. Allerhand A., von Schleyer P. R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1715 (1963).
58. Pinchas S., J. Phys. Chem., **67**, 1862 (1963).
59. Freedman H. H., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2900 (1961).
60. Schneider W. G., J. Chem. Phys., **23**, 26 (1955).
61. Buc H., Ann. Chim. (Paris), **8**, 409 (1963).
62. Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., **77**, 6480 (1955).
63. Pimentel G. C., Sederholm C. H., J. Chem. Phys., **24**, 639 (1956).
64. Kuhn L. P., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2492 (1952).
65. von Schleyer P. R., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1368 (1961).
66. Bürer T., Maeder E., Günthard H. H., Helv. Chim. Acta, **40**, 1823 (1957).
67. Brucher F. V., Bauer W., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2236 (1962).
68. Sicher J., Tichý M., Collection Czech. Chem. Commun., **23**, 2081 (1958).
69. Klyne W., Prelog V., Experientia, **16**, 521 (1960).
70. Sicher J., Pánková A., Collection Czech. Chem. Commun., в печати.
71. Kuhn L. P., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5950 (1958).
72. Sicher J., Pánková M., Jonáš J., Svoboda M., Collection Czech. Chem. Commun., **24**, 2727 (1959).
73. Drefahl G., Hörhold H., Chem. Ber., **94**, 1641 (1961).

74. Ingold C. K., J. Chem. Soc., **119**, 305 (1921).
75. Beesley R. M., Ingold C. K., Thorpe J. F., J. Chem. Soc., **107**, 1080 (1915).
76. Wall F. T., Claussen W. F., J. Am. Chem. Soc., **61**, 2679 (1939).
77. Foster A. B., Haines A. H., Stacey M., Tetrahedron, **16**, 177 (1961).
78. Baitinger W. F., von Schleyer P. R., 145th Meeting of American Chemical Society, New York, September 8-13, 1963, Abstracts 36Q.
79. Buc H., Ann. Chim. (Paris), **8**, 431 (1963).
80. Moriconi E. J., O'Connor W. F., Kuhn L. P., Keneally E. A., Wallenberger F. T., J. Am. Chem. Soc., **81**, 6472 (1959).
81. Criegee R., Noll K., Ann. Chem., **627**, 1 (1959).
82. Wilson A., Goldhamer D., J. Chem. Educ., **40**, 504 (1963).
83. Lambert J. B., Roberts J. D., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3710 (1953).
84. Beard C., Burger A., Chem. Ber., **85**, 2535 (1962).
85. Pitzer K. S., Donath W. E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3213 (1959).
86. Bruice T. C., Fife T. H., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1973 (1962).
87. Darby A. C., Henbest H. B., McClenaghan I., Chem. Ind. (London), **1962**, 462.
88. Kwart H., Gatos G. C., J. Am. Chem. Soc., **80**, 881 (1958).
89. Krieger H., Suomen Kemistilehti, **B31**, 340 (1958).
90. Tichý M., Šipoš F., Sicher J., Collection Czech. Chem. Commun., **27**, 2907 (1962).
91. LeBell N. A., Czaja R. F., J. Org. Chem., **26**, 4768 (1961).
92. Sicher J., Tichý M., неопубликованные данные.
93. Piřha J., Sicher J., Šipoš F., Tichý M., Vařicková S., Proc. Chem. Soc., **1963**, 301.
94. Burford R. R., Hawgill F. R., Jefferies P. R., J. Chem. Soc., **1957**, 2937.
95. Mertes M. P., J. Org. Chem., **26**, 5236 (1961).
96. Mertes M. P., J. Org. Chem., **28**, 2320 (1963).
97. Favre H., Richer J.-C., Can. J. Chem., **37**, 411 (1959).
98. Ali M. E., Owen L. N., J. Chem. Soc., **1958**, 2119.
99. Henbest H. B., McEntee J., J. Chem. Soc., **1961**, 4478.
100. Stolor R. D., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2592 (1961).
101. Stolor R. D., McDonagh P. M., Bonaventura M. M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2165 (1964).
102. Stolor R. D., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3637 (1963).
103. Angyal S. J., Hoskinson R. M., J. Chem. Soc., **1962**, 2991.
104. Svoboda M., Tichý M., Fajkoř J., Sicher J., Tetrahedron Letters, **1962**, 717.
105. Nickon A., J. Am. Chem. Soc., **79**, 243 (1957).
106. Horák M., Fajkoř J., Collection Czech. Chem. Commun., **24**, 1515 (1959).
107. Lablache-Combier A., Levisalles J., Pete J.-P., Rudler H., Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 1689.
108. Klinot J., Vystrčil A., Chem. and Ind. (London), **1963**, 738.
109. Fajkoř J., Joska J., Piřha J., Šorm F., Collection Czech. Chem. Commun., **28**, 2337 (1963).
110. Favre H., Richer J.-C., Can. J. Chem., **37**, 417 (1959).
111. Drefahl G., Martin D., Chem. Ber., **93**, 2497 (1960).
112. Stolor R. D., J. Am. Chem. Soc., **84**, 686 (1962).

113. Della E. W., Jefferies P. R., Australian J. Chem., **14**, 610 (1961).
114. Kwart H., Vosburgh W. G., J. Am. Chem. Soc., **76**, 5400 (1954).
115. Sicher J., Svoboda M., неопубликованные данные.
116. Eliel E. L., Pillar C., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3600 (1955).
117. Granger R., Nau P. F. G., Nau J., Francois C., Compt. Rend., **254**, 310 (1962).
118. Granger R., Nau P. F. G., Nau J., Francois C., Bull. Soc. Chim. France, **1962**, 496.
119. Ali M. E., Owen L. N., J. Chem. Soc., **1958**, 1066.
120. Piřha J., Horák M., Kovář J., Bláha K., Collection Czech. Chem. Commun., **25**, 2733 (1960).
121. Corey E. J., Sneen R. A., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2505 (1955).
122. Kuhn L. P., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4323 (1954).
123. Bryan R. F., Dunitz J. D., Helv. Chim. Acta, **43**, 3 (1960).
124. Sicher J., неопубликованные данные.
125. Rigaudy J., Courtot P., Compt. Rend., **248**, 3016 (1959).
126. Rigaudy J., Courtot P., Tetrahedron Letters, **1961**, 95.
127. Pauling L., J. Am. Chem. Soc., **58**, 94 (1936).
128. Baker A. W., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3598 (1958).
129. Bourassa-Bataille H., Sauvageau P., Sandorfy C., Can. J. Chem., **41**, 2240 (1963).
130. Brown I., Eglinton G., Martin-Smith M., Spectrochim. Acta, **18**, 1593 (1962).
131. Baker A. W., Shulgin A. T., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5358 (1958).
132. Cairns T., Eglinton G., Nature, **196**, 535 (1962).
133. Lüttringhaus A., Kabuss S., Prinzbach H., Langenbucher F., Ann. Chem., **653**, 195 (1962).
134. Eugster C. H., Allner K., Helv. Chim. Acta, **45**, 1750 (1962).
135. Barker S. A., Brimacombe J. S., Foster A. B., Whiffen D. H., Zweifel G., Tetrahedron, **7**, 10 (1959).
136. Hite G., Smismman E. E., West R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1207 (1960).
137. Baggett N., Bukhari M. A., Foster A. B., Lehmann J., Webber J. M., J. Chem. Soc., **1963**, 4157.
138. Piřha J., Chládek S., Smrt J., Collection Czech. Chem. Commun., **28**, 1622 (1963).
139. Spedding H., J. Chem. Soc., **1961**, 3617.
140. Brimacombe J. S., Foster A. B., Stacey M., Whiffen D. H., Tetrahedron, **4**, 351 (1958).
141. Barker S. A., Foster A. B., Haines A. H., Lehmann J., Webber J. M., Zweifel G., J. Chem. Soc., **1963**, 4161.
142. Buck K. W., Foster A. B., Perry A. R., Webber J. M., J. Chem. Soc., **1963**, 4171.
143. Lyle R. E., J. Org. Chem., **22**, 1280 (1957).
144. Mistrjukov E., неопубликованные данные.
145. von Schleyer P. R., Trifan D. S., Bacskai R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 6691 (1958).
146. Balasubramanian M., Padma N., Tetrahedron Letters, **1963**, 49.
147. Oki M., Iwamura H., Bull. Chem. Soc., Japan, **33**, 1600 (1960).
148. Oki M., Iwamura H., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 567 (1959).
149. Arnaud P., Armand Y., Compt. Rend., **253**, 1426 (1961).
150. Sicher J., Cherest M., Gault Y., Felkin H., Collection Czech. Chem. Commun., **28**, 72 (1963).

151. Allerhand A., von Schleyer P. R., J. Am. Chem. Soc., **85**, 866 (1963).
152. Flett M. St. C., Spectrochim. Acta, **10**, 21 (1957).
153. Hendricks S. B., Wulf O. R., Hilbert G. E., Liddel U., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1991 (1936).
154. Prey V., Berbalk H., Monatsh. Chem., **82**, 990 (1961).
155. Oki M., Iwamura H., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 306 (1959).
156. Oki M., Iwamura H., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 1135 (1959).
157. Oki M., Iwamura H., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 681 (1960).
158. Oki M., Hosoya H., Iwamura H., Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1391 (1961).
159. Richards R. E., Thompson H. W., J. Chem. Soc., **1947**, 1260.
160. Kuessler V. V., Rossmly G., Z. Elektrochem., **60**, 136 (1956).
161. Musso H., Grunelius S., Chem. Ber., **92**, 3101 (1959).
162. Oki M., Iwamura H., Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1395 (1961).
163. Beckering W., J. Phys. Chem., **65**, 206 (1961).
164. Wulf O. R., Liddel U., Hendricks S. B., J. Am. Chem. Soc., **58**, 2287 (1936).
165. Trifan D. S., Weinman J. L., Kuhn L. P., J. Am. Chem. Soc., **79**, 6566 (1957).
166. Jacques M., Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 1489.
167. Portoghese P. S., Smissman E. E., J. Org. Chem., **72**, 719 (1962).
168. Wall M. E., Walens H. A., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1984 (1958).
169. Eugster C. H., Häfliger F., Denss R., Girod E., Helv. Chim. Acta, **41**, 583 (1958).
170. Hirsjärvi P., Acta Chem. Scand., **10**, 249 (1956).
171. Hirsjärvi P., Suomen Kemistilehti, **B30**, 60 (1957).
172. Lemieux R. U., McInnes A. G., Can. J. Chem., **28**, 136 (1960).
173. Meinwald J., Yankeelov J. A., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5266 (1958).
174. Hill R. K., Martin J. G., Stouch W. H., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4006 (1961).
175. Julia S., Varech D., Compt. Rend, **246**, 1559 (1958).
176. Julia S., Varech D., Bull. Soc. Chim. France, **1959**, 1127.
177. Julia S., Varech D., Bürer T., Günthard H. H., Helv. Chim. Acta, **43**, 1623 (1960).
178. Zenitz B. L., Martini C. M., Priznar M., Nachod F. C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5564 (1952).
179. Eglinton G., Spectrovision, **1960**, No. 9.1.
180. Aaron H. S., Rader C. P., 145th Meeting of the American Chemical Society, New York, September 8—13, 1963, Abstracts 42Q.
181. Alder K., Dortmann H. A., Chem. Ber., **86**, 1544 (1953).
182. Bersch H. W., Arch. Pharm., **291**, 491 (1958).
183. Šantavý F., Horák M., Maturová M., Brabenec J., Collection Czech. Chem. Commun., **25**, 1344 (1960).
184. Ayer W. A., Iverach G. G., Tetrahedron Letters, **1962**, 87.
185. Sicher J., Tichý M., Tetrahedron Letters, No. 12, 6 (1959).
186. Tichý M., Sicher J., Tetrahedron Letters, **1962**, 511.
187. Fales H. M., Wildman W. C., J. Am. Chem. Soc., **82**, 197 (1960).
188. Fales H. M., Wildman W. C., J. Am. Chem. Soc., **85**, 784 (1963).
189. Inubushi Y., Fales H. M., Warnhoff E. W., Wildman W. C., J. Org. Chem., **25**, 2153 (1960).

190. May E. L., Kugita H., J. Org. Chem., **26**, 188 (1961).
191. Shibata S., Tanaka O., Nagai M., Ishii T., Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **11**, 762 (1963).
192. Saito S., Kotera K., Shigematsu N., Ide A., Horii Z., Tamura Y., Chem. Ind. (London), **1963**, 689.
193. Moffatt J. S., J. Chem. Soc., **1963**, 2595.
194. Cross B. E., Galt R. H. B., Hanson J. R., J. Chem. Soc., **1963**, 2944.
195. Streith J., Ourisson G., Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 1960.
196. Bly R. K., Bly B. S., J. Org. Chem., **28**, 3165 (1963).
197. Grob C. A., Hostynek J., Helv. Chim. Acta, **46**, 2209 (1963).
198. Ito S., Kodama M., Nozoe T., Hikino H., Hikino Y., Takeshita Y., Takemoto T., Tetrahedron Letters, **1963**, 1787.
199. Philbin E. M., Wheeler T. S., Brucher F. W., Bauer W., Jr., J. Org. Chem., **27**, 4114 (1962).
200. Birmingham M. K., Traikov H., Ward P. J., Steroids, **1**, 463 (1963).
201. Chiurdoglu G., de Groote R., Masschelein W., van Risseghem H., Bull. Soc. Chim. Belges, **70**, 342 (1961).
202. Kuhn M., Lüttke W., Mecke R., Z. Anal. Chem., **170**, 106 (1959).
203. Малышев В. И., Мурзин В. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, 1107 (1958).
204. Davidson D. W., Can. J. Chem., **39**, 2139 (1961).
205. van Risseghem H., Bull. Soc. Chim. France, **1959**, 1661.
206. Criegee R., Höger E., Huber G., Kruck P., Marktscheffel F., Schellenberger H., Ann. Chem., **599**, 81 (1956).
207. Rio G., Cornu P.-J., Bull. Soc. Chim. France, **1958**, 1548.
208. Griffin G. W., Hager R. B., J. Org. Chem., **28**, 599 (1963).
209. Davis M. T., Dobson D. F., Hayman D. F., Jackmann G. B., Lester M. G., Petrov V., Stephenson O., Webb A. A., Tetrahedron, **18**, 751 (1962).
210. Galántay E., Tetrahedron, **19**, 319 (1963).
211. Kleinfelter D. C., von Schleyer P. R., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2329 (1961).
212. Ham P., Dupont G., Wiemann J., Dulou R., Compt. Rend., **249**, 700 (1959).
213. Davies W. A. M., Jones J. B., Pinder A. R., J. Chem. Soc., **1960**, 3504.
214. Jacob G., Ourisson G., Bull. Soc. Chim. France, **1958**, 734.
215. Angyal S. J., Young R. J., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5467 (1959).
216. Takeshita T., Kitajima M., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 985 (1959).
217. Burgstahler A. W., Abdel-Rahman M. O., J. Am. Chem. Soc., **85**, 173 (1963).
218. Tombolian P., Bloomquist C. A. A., J. Org. Chem., **24**, 1239 (1959).
219. Angyal S. J., Young R. J., Am. Chem. Soc., **81**, 5251 (1959).
220. Ponsold K., Chem. Ber., **96**, 1855 (1963).
221. Davies M. M., Trans. Faraday Soc., **34**, 1427 (1938).
222. Ingraham L. L., Corse J., Bailey G. F., Stitt F., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2297 (1952).
223. Kuhn L. P., Bowman R. E., Spectrochim. Acta, **17**, 650 (1961).
224. Wulf O. R., Liddel U., J. Am. Chem. Soc., **57**, 1464 (1935).

225. Lüttke W., Mecke R., Z. Physik. Chem. (Leipzig), **196**, 56 (1950).
226. Hoyer H., Chem. Ber., **86**, 507 (1953).
227. Buc H., Néel J., Compt. Rend., **252**, 1786 (1961).
228. Feuer H., Nielsen A. T., Tetrahedron, **19** (Suppl. 1), 65 (1963).
229. Yamamoto A., Kambara S., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2663 (1959).
230. Hardegger E., Maeder E., Semarne H. M., Cram D. J., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2729 (1959).
231. Kaplan L., Kwart H., von Schleyer P. R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2341 (1960).
232. Cole A. R. H., Müller G. T. A., J. Chem. Soc., **1959**, 1224.
233. Davies M. M., Trans. Faraday Soc., **36**, 1114 (1940).
234. Martin A. E., Nature, **166**, 474 (1950).
235. Sicher J., Šipoš F., Jonás J., Collection Czech. Chem. Commun., **26**, 262 (1961).
236. Mousseron M., Mousseron M., Granier M., Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 1418.
237. Biggins R., Cairns T., Eglinton G., Haslam E., Haworth R. D., J. Chem. Soc., **1963**, 1750.
238. Horák M., Smolíková J., Piřha J., Collection Czech. Chem. Commun., **26**, 2891 (1961).
239. Coggeshall N. D., J. Am. Chem. Soc., **72**, 2836 (1950).
240. Ambelang J. C., Binder J. L., J. Am. Chem. Soc., **75**, 947 (1953).
241. Jefferies P. R., Rosich R. S., White D. E., Tetrahedron Letters, **1963**, 1793.
242. Tschesche R., Henckel E., Snatzke G., Ann. Chem., **676**, 175 (1964).
243. von Schleyer P. R., West R., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3164 (1959).
244. Brimacombe J. S., Foster A. B., Haines A. H., J. Chem. Soc., **1960**, 2582.
245. Bagget N., Brimacombe J. S., Foster A. B., Stacey M., Whiffen D. H., J. Chem. Soc., **1960**, 2574.
246. Brimacombe J. S., Foster A. B., Stacey M., Chem. Ind. (London), **1958**, 1228.
247. Dobinson B., Foster A. B., J. Chem. Soc., **1961**, 2338.
248. Henbest H. B., Lovell B. J., J. Chem. Soc., **1957**, 1965.
249. Duculot C., Compt. Rend., **241**, 1738, 1925 (1955).
250. Lüttke W., Marsen H., Z. Elektrochem., **57**, 680 (1953).
251. Jones R. N., Humphries, Herling F., Dobriner K., J. Am. Chem. Soc., **74**, 2820 (1952).
252. Koch H. P., J. Chem. Soc., **1951**, 512.
253. Josien M. L., Fuson N., Lebas J. - M., Gregory T. M., J. Chem. Phys., **21**, 331 (1953).
254. Шигорин Д. Н., Сколдинов А. П., Рябчикова Т. С., ДАН, **149**, 341 (1963).
255. Быстров В. Ф., Позднякова Т. Е., Елизарова А. Н., Ахрем А. А., Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 66.
256. Heinert D., Martell A. E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3933 (1959).
257. Hadži D., Sheppard N., Trans. Faraday Soc., **50**, 911 (1954).
258. Hunsberger I. M., J. Am. Chem. Soc., **72**, 5626 (1950).
259. Hilbert G. E., Wulf O. R., Hendricks S. B., Liddel U., J. Am. Chem. Soc., **58**, 548 (1936).
260. Hirsjärvi P., Acta Chem. Scand., **8**, 12 (1954).

261. Brooks C. J. W., Eglinton G., Morman J. F., J. Chem. Soc., **1961**, 661.
262. Fox J. J., Martin A. E., Trans. Faraday Soc., **36**, 897 (1940).
263. Richards J. H., Walker S., Trans. Faraday Soc., **57**, 406 (1961).
264. Шигорин Д. Н., Шлапетко Н. Н., Сколдинов А. П., Рябчикова Т. С., ДАН СССР, **148**, 1141 (1963).
265. Davies M. M., Trans. Faraday Soc., **36**, 333 (1940).
266. Kanzawa T., Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 398 (1956).
267. Kanzawa T., Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 604 (1956).
268. Drefahl G., Heublein G., Chem. Ber., **94**, 922 (1961).
269. Drefahl G., Heublein G., Chem. Ber., **94**, 922 (1961).
270. Roos A. M., Bakker G. A., Rec. Trav. Chim., **81**, 219 (1962).
271. Moll F., Austerhoff H., Arch. Pharm., **295**, 52 (1962).
272. Musso H., Chem. Ber., **95**, 1711 (1962).
273. Marion L., Ramsay D. A., Jones R. N., J. Am. Chem. Soc., **73**, 305 (1951).
274. Moritz A. G., Spectrochim. Acta, **13**, 242 (1959).
275. Uchimaru F., Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **10**, 238 (1962).
276. Bergmann E. D., Gil-Av E., Pinches S., J. Am. Chem. Soc., **75**, 68 (1953).
277. Adank K., Stoll W. G., Helv. Chim. Acta, **42**, 887 (1959).
278. Staiff D. C., Huitric A. C., J. Org. Chem., **28**, 3531 (1963).
279. Černý V., Kasal A., Šorm F., Collection Czech. Chem. Commun., в печати.
280. Bellamy L. J., Hallam H. E., Trans. Faraday Soc., **55**, 220 (1959).
281. Baker A. W., Shulgin A. T., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1523 (1959).
282. Kugita H., May E. L., J. Org. Chem., **26**, 1954 (1961).
283. Saito S., May E. L., J. Org. Chem., **26**, 4536 (1961).
284. Ohta M., Tani H., Morozumi S., Tetrahedron Letters, **1963**, 859.
285. Bláha K., неопубликованные данные.
286. House H. O., Müller H. C., Pitt C. G., Wickham P. P., J. Org. Chem., **28**, 2407 (1963).
287. Thomas A. F., Vipond H. J., Marion L., Can. J. Chem., **33**, 1290 (1955).
288. Oki M., Iwamura H., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1744 (1962).
289. Haszeldine R. N., J. Chem. Soc., **1953**, 1757.
290. Brown I., Eglinton G., Martin-Smith M., Spectrochim. Acta, **19**, 463 (1963), ref. 15.
291. Baker A. W., Kaeding W. W., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5904 (1959).
292. Rossmay G., Lüttke W., Mecke R., J. Chem. Phys., **21**, 1606 (1953).
293. Wulf O. R., Jones E. J., J. Chem. Phys., **8**, 745 (1940).
294. Ungnade H. E., Kissinger L. W., Tetrahedron, **19** (Suppl. 1), 121 (1963).
295. Dabrowska V., Urbanski T., Roczniki Chem., **37**, 805 (1963).
296. Musso H., Chem. Ber., **95**, 1722 (1962).
297. Binder J. L., Ambelang J. C., Webb F. J., J. Am. Chem. Soc., **81**, 3608 (1959).
298. Anet F. A. L., Bavin P. M. G., Can. J. Chem., **34**, 1756 (1956).
299. Oki M., Iwamura H., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 427 (1960).
300. von Schleyer P. R., Wintner C., Trifan D. S., Bacskaï R., Tetrahedron Letters, No. 14, 1 (1959).
301. Oki M., Iwamura H., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 717 (1960).
302. West R., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1614 (1959).
303. Baker A. W., Shulgin A. T., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4524 (1959).

304. Buswell A. M., Rodebush W. H., McL. Whitney R., J. Am. Chem. Soc., **69**, 770 (1947).
305. Goldman I. M., Crisler R. O., J. Org. Chem., **23**, 751 (1958).
306. Piňh. J., Horák M., Collection Czech. Chem. Commun., **25**, 1586 (1960).
307. Moriconi E. J., Wallenberger F. T., Kuhn L. P., O'Connor W. F., J. Org. Chem., **22**, 1651 (1957).
308. Moriconi E. J., Wallenberger F. T., O'Connor W. F., J. Am. Chem. Soc., **80**, 656 (1958).
309. Oki M., Iwamura H., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 955 (1959).
310. Oki M., Iwamura H., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1552 (1962).
311. Baker A. W., Shulgin A. T., Spectrochim. Acta, **19**, 1611 (1963).
312. Oki M., Iwamura H., Urushibara Y., Bull. Chem. Soc., Japan, **31**, 769 (1958).
313. Korte F., Claussen V., Snatzke G., Tetrahedron, **2**, 1477 (1964).
314. Riviere H., Bull. Soc. Chim. France, **1964**, 97.
315. Durocher J. G., Favre H., Can. J. Chem., **42**, 260 (1964).
316. Mühle H., Tamm C., Helv. Chim. Acta, **46**, 268 (1963).
317. Baitinger W. F., von Schleyer P. R., J. Org. Chem., **29**, 989 (1964).
318. Stolor R. D., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2170 (1964).
319. Mousseron M., Mousseron M., Brown G., Rev. Chem., **7**, 1089 (1962).
320. Kuhn L. P., Wires R. A., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2161 (1964).
321. Buck K. W., Foster A. B., Labib A., Webber J. M., J. Chem. Soc., **1964**, 2846.
322. Büchi G., Crombie L., Godin P. J., Kaltenbronn J. S., Siddalingaiah K. S., Whiting D. A., J. Chem. Soc., **1961**, 2843.
323. Barton D. H. R., Kirby G. W., J. Chem. Soc., **1962**, 806.
324. Crombie L., Godin P. J., J. Chem. Soc., **1961**, 2861.
325. Mori N., Omura S., Yamamoto O., Suzuki T., Tsuzuki Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1401 (1963).
326. Grundy J., Morris L. J., Spectrochim. Acta, **20**, 695 (1964).
327. Drefahl G., Heublein G., Din P. T., J. Prakt. Chem., **25**, 39 (1964).
328. Aaron H. S., Wicks G. E., Rader C. P., J. Org. Chem., **29**, 2248 (1964).
329. Krueger P. J., Mettee H. D., Can. J. Chem., **42**, 326 (1954).
330. Krueger P. J., Mettee H. D., Can. J. Chem., **42**, 340 (1964).
331. Drefahl G., Heublein G., Noll B., J. Prakt. Chem., **21**, 208 (1963).
332. Krieger H., Suomen Kemistilehti, **31B**, 320. (1958).
333. Jones D. A. K., Watkinson J. G., J. Chem. Soc., **1964**, 2371.
334. Baker A. W., Kerlinger H. O., Shulgin A. T., Spectrochim. Acta, **20**, 1467 (1964).
335. Baker A. W., Kerlinger H. O., Shulgin A. T., Spectrochim. Acta, **20**, 1477 (1964).
336. Boyer M., Claudon M.-M., Lemaire J., Bull. Soc. Chim. France, **1964**, 2152.
337. Jordanov B., Jovtscheff A., Spassov S., Blagoev B., Agova M., Tetrahedron, **20**, 903 (1964).
338. Baker A. W., Schulgin A. T., Spectrochim. Acta, **20**, 153 (1964).
339. Baitinger W. F., von Schleyer P. R., Murty T. S. S. R., Robinson L., Tetrahedron, **20**, 1635 (1964).

СОДЕРЖАНИЕ

Применение полярных апротонных растворителей в органической химии (А. Паркер)	5
Введение	5
Строение полярных апротонных растворителей	7
Растворимость и сольватация	8
Растворимость полярных соединений	9
Растворимость электролитов и сольватация ионов	10
Сольватация анионов	10
Сольватация катионов	11
Скорость и механизм реакций в полярных апротонных растворителях	13
Реакции с механизмами S_N2 и S_NAg	13
Нуклеофильное замещение у ацетиленового атома углерода	16
Алкилирование амбидентных анионов	17
Реакции элиминирования α -галогенированных кетонов	17
Кислоты и основания	19
Сила кислоты и основания	19
Реакционная способность анионов по отношению к водороду	20
Основания алколюлятов в полярных апротонных растворителях	21
Галогенид-ионы как основания	24
Карбанионы и гидрид натрия	24
Реакционная способность сольватированного протона	26
Полярные апротонные растворители как среда для синтеза органических соединений	36
Алкилирование карбанионов: $R_3C^- + R'X \rightarrow CR_3R' + X^-$	32
Дегидрогалогенирование: $B + RCH_2CH(R')X \rightarrow$ $\rightarrow RCH = CHR' + BH^+ + X^-$	32
Фтористые соединения: $RX + F^- \rightarrow RF + X^-$	34
Анионная полимеризация	36
Нитрилы: $RX + CN^- \rightarrow RCN + X^-$	37
Синтез нитросоединений: $RX + NO_2^- \rightarrow RNO_2 + X^-$	38
Синтез галогеноидных соединений: $RX + Hal^- \rightleftharpoons RHal + X^-$ или $ArX + Hal^- \rightleftharpoons ArHal + X^-$ ($Hal = F, Cl, Br, I, SCN, N_3$)	38
Фталимидный синтез	40
Синтез соединений, содержащих кислород и серу	40
Полярные апротонные растворители как реагенты	42
Дегидратация	42
Окисление	43
Реакции кислот — оснований Льюиса	43
Литература	44
Химия циклических дитерпеноидов. (Р. Мак-Криндл, К. Овертон)	51
Введение	51
Структурное родство дитерпеноидов	53
Нумерация	54
Бициклические дитерпеноиды	57
Группа лабдана	57
Соединения с нормальным скелетом лабдана	58
Соединения с перестроенным скелетом лабдана	63
Трициклические дитерпеноиды	69
Группы пимарана	69
Соединения с нормальным скелетом пимарана	70
Соединения с перестроенным скелетом пимарана	73

Группа абietана	79
Соединения с нормальным абietановым скелетом	80
Соединения с перестроенным скелетом абietана	82
Тетрациклические дитерпеноиды	82
Группа филокладена — каурена	84
Соединения с нормальным углеродным скелетом каурена	84
Соединения с перестроенным скелетом каурена	89
Группа бейерана	93
Пентациклические дитерпеноиды	94
Группа трахилобана	94
Литература	110

Определение внутримолекулярных водородных связей методом инфракрасной спектроскопии и его применение в стереохимии (М. Тичи)	117
Введение	117
Спектроскопическое определение водородной связи	118
Условия и техника измерений	121
Природа донора протона, акцептора протона и $\Delta\nu(\text{OH})$	123
Геометрия водородного мостика и значения $\Delta\nu(\text{OH})$	124
Водородная связь и пространственные эффекты	126
Соединения с открытой цепью	126
Видциальные производные	126
Соединения с невидциальными функциональными группами	130
Алициклические соединения	134
Производные циклобутана	134
Производные циклопентана	135
Производные циклогексана	137
Производные циклогексена	149
Циклические системы с числом членов, превышающим шесть	149
Фенолы	151
Гетероциклические соединения	154
Соединения с гидроксильной и π -электронной системой	157
Определение внутримолекулярных водородных связей как метод установления конфигурации	161
Заключение	166
Таблицы частот валентных колебаний гидроксильной группы и значений $\Delta\nu(\text{OH})$	166
Литература	306

УСПЕХИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ТОМ 5

Редактор Краснова Р. И. Художник В. М. Новоселова

Художественный редактор Н. А. Фильчагина

Технический редактор Н. А. Турсукова

Сдано в производство 20/X 1967 г. Подписано к печати 19/III 1968 г. Бумага № 1 60×90/16=9,88 бум. л. 19,75 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 21,32. Изд. № 3/3988. Цена 1 р. 69 к. Зак. 1314. Тем. план 1968 г. Изд-ва «Мир» пор. № 98

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР. Москва, Трехпрудный пер., 9