

А. Н. ЕЛИЗАРОВА

---

**ХИМИЯ  
ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ**



Ответственный редактор

доктор химических наук А. А. АХРЕМ

Циклопентеноны уже давно привлекали к себе внимание химиков. Интерес к этому классу соединений вызван главным образом тем, что многие из них обладают физиологической активностью и поэтому нашли практическое применение. Впервые циклопентеноны были выделены из природных источников. Так, в конце прошлого столетия из эфирного масла цветков жасмина (*Jasminum grandiflorum*) было выделено душистое вещество жасмон, представляющее собой алкилированный  $\Delta^2$ -циклопентенон, а из цветков далматской ромашки (*Chrysanthemum cinerariaefolium*) были выделены инсектицидные вещества — пиретрины и, позднее, — цинерины, являющиеся сложными эфирами хризантемовых кислот и оксикиклопентенонов — пиретролона и цинеролона. Пиретролон и цинеролон были получены впервые омылением этих эфиров.

От начала XX столетия и до наших дней изучению строения жасмона, пиретролона и цинеролона, а затем их синтезу посвящены работы многих исследователей. Сюда относятся исследования Валлаха, Штаудингера, Ружички, Ля Форжа, Бартеля и Халлера, Треффа и Верьера, Хунсдиккера, Кромби и Харпера, Веста и многих других авторов. Однако строение упомянутых циклопентенонов и пространственная конфигурация их боковых цепей были установлены только в последнее время.

К числу природных циклопентенонов относятся также известная с конца прошлого столетия редуцирующая кислота и метилредуциновые кислоты, представляющие собой диоксициклопентеноны. Эти соединения обладают наравне с аскорбиновой кислотой высокой восстановительной способностью и применяются в фармакологической практике.

Редукционная кислота является продуктом превращения углеводов, а метилредукционные и изометилредукционные кислоты — составной частью сердечных ядов из *Calotropis procera*. Исследованию и синтезу этих соединений посвящено много обстоятельных работ (Гесс и сотрудники, Рейхштейн и Опенауер, Ваицлик и др.).

Параллельно исследованию природных циклопентенонов шло интенсивное изучение синтетических методов получения циклопентенонов. Ныне, кроме названных выше природных циклопентенонов, известно более 450 представителей  $\Delta^2$ -циклопентенонов и около 30  $\Delta^3$ -циклопентенонов, полученных различными путями. Большое число этих соединений является душистыми веществами и многие их производные — инсектицидами.

В последние десятилетия интерес к циклопентенонам возрос благодаря развитию работ по синтезу природных полициклических соединений, содержащих циклопентеноновое кольцо, главным образом стероидных (эквиленин, эстрон, андростерон и др.) и родственных им соединений. Для их синтеза привлечен метод диеновой конденсации, где одним из компонентов являются циклопентеноны. В связи с этим появился ряд работ, посвященных синтезу и превращениям циклопентенонов. Сюда относятся работы Назарова, Робинсона, Дане, Вилдса, Бахмана и других исследователей, значительно способствовавшие развитию химии этого класса соединений.

Представляют также теоретический и практический интерес и другие соединения, содержащие циклопентеноновое кольцо, например сесквитерпены азуленового ряда (лактацин, циклоколоренон и др.).

Циклопентеноны часто являются продуктами деградации биологически активных соединений природного происхождения, относящихся к различным классам органических соединений. Сюда относятся продукты деградации ацетомидина, ауреомидина, гумулона, камфоры, пикротоксинина, простагландина,  $\alpha$ -трополона и др.

Синтезу и исследованию природных циклопентенонов предшествовали работы Джаппа и его сотрудников по получению и превращениям фенилированных оксикиклопентенонов. Однако эти работы не оказали существенного влияния на развитие методов синтеза циклопентенонов с алифатическими заместителями, представляющих наибольший интерес для практики.

Наиболее общим путем получения циклопентенонов является метод циклизации  $\gamma$ -дикетонов, открытый Борше и Меицем, а затем успешно развитый Блезом и Хунсдиккером. Этот метод весьма успешно применяется для синтеза циклопентенонов с различной степенью замещения в цикле. Большинство известных ныне циклопентенонов синтезировано этим методом.

Кроме того, существуют способы получения циклопентенонов из непредельных кислот, сложных эфиров и лактонов. Эти способы дополняют предыдущий метод и позволяют привлечь к синтезу циклопентенонов обширный класс органических кислот.

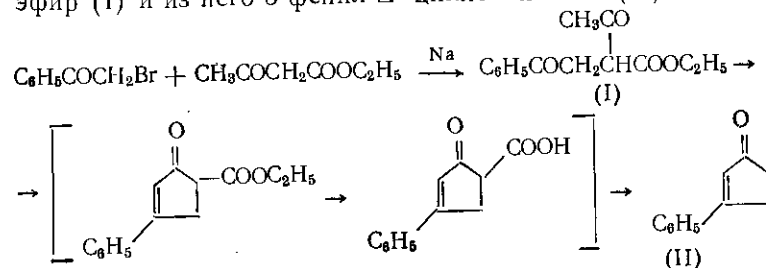
В химии циклопентенонов имеют важное значение работы И. Н. Назарова и его сотрудников (А. И. Кузнецовой, И. И. Зарецкой, А. А. Ахрема, И. В. Торгова, С. И. Завьялова, И. Л. Котляревского, А. Н. Елизаровой и др.) по синтезу и превращениям циклопентенонов. Разработанный ими удобный метод синтеза циклопентенонов путем циклизации дивинилкетонов или циклогидратации дивинилацетиленовых углеводородов сделал легкодоступными циклопентеноны с различным характером заместителей и степенью замещения в цикле. Этот путь синтеза явился одним из наиболее эффективных методов получения циклопентенонов. Удалось также осуществить новые превращения циклопентенонов — изомеризацию с перемещением двойной связи в цикле, конденсацию типа реакции Михаэля с образованием бициклопептенонов или 5-замещенных  $\Delta^2$ -циклопентенонов, изучить реакции окисления и гидрирования циклопентенонов, изучить также поведение циклопентенонов в реакциях Реформатского, Гриньяра, Дильса — Альдера, Михаэля, Майниха и на основе этих реакций осуществить переход к циклопентадиеновым и другим многочисленным более сложным полициклическим соединениям, в том числе и гетероциклическим.

Рассмотренные методы синтеза циклопентенонов не обеспечивают, однако, получение циклопентенонов любой заданной структуры, и поэтому высокое препаративное значение имеют не только методы широкого применения, но и частные способы, носящие специфический характер. Например, для синтеза незамещенного  $\Delta^2$ -циклопентенона ни один из упомянутых выше методов не оказался пригодным. Благодаря большой склонности

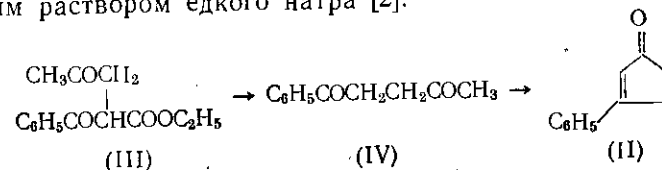
# СИНТЕТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

## ЦИКЛИЗАЦИЯ 1,4-ДИКЕТОНОВ

Одним из наиболее распространенных способов получения цикlopентенонoв является метод циклизации 1,4-дикетонoв, разработанный Борше и сотрудниками [1, 2]. Авторами было найдено, что при конденсации фенацилбромида с ацилуксусными эфирами образуются дикетоэфиры, которые при последующем нагревании с разбавленной щелочью легко превращаются в цикlopентенoны. Так, например, конденсацией фенацилбромида и ацетуксусного эфира был получен фенацилацетоуксусный эфир (I) и из него 3-фенил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон (II):



При дальнейшем изучении этой реакции оказалось, что 3-фенил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон (II) может быть получен непосредственно из фенацилацетона (IV) или из соединений, которые легко переходят в него, например из упомянутого выше дикетоэфира (I) или из ацетонилбензоилуксусного эфира (III) при нагревании их с разбавленным раствором едкого натра [2]:



к самоконденсации и осмолению Δ<sup>2</sup>-циклопентенон практически был почти недоступен вплоть до самого последнего времени.

На протяжении долгого времени многие авторы получали этот кетон различными путями и с неудовлетворительными выходами, и только в 1955 г. Ванцлик и сотрудники получили его с выходом выше 60% дегидрохлорированием α-хлорциклопентанона, предварительно применив защиту кетогруппы в форме кетала.

Альдер и Флок в 1956 г. получили Δ<sup>2</sup>-циклопентенон с выходом 60—70% окислением циклопентенилхлорида, легко получаемого гидрохлорированием цикlopентадиена.

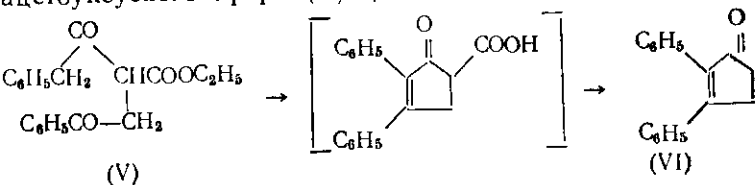
Несмотря на большое число известных цикlopентенонoв, химия их еще изучена мало. Так, например, недостаточно изучены закономерности изомеризации цикlopентенонoв, заключающейся в перемещении двойной связи в цикле. Перемещение двойной связи в цикле ведет к образованию цикlopентенонoв с изолированной (Δ<sup>3</sup>) или сопряженной (Δ<sup>2</sup>) системой двойных связей. Однако вопрос об условиях существования Δ<sup>3</sup>-циклопентенонoв в случаях, когда структура допускает изомеризацию их в Δ<sup>2</sup>-циклопентенонoв, требует дальнейшего изучения.

Δ<sup>2</sup>-Цикlopентенонoны благодаря своей большой реакционной способности по активным центрам сопряженной системы карбонильной группы и двойной связи, а также по α-метиленовой группе, представляют собой ценные исходные вещества в разнообразных синтетических реакциях, но и в этих целях еще недостаточно используются.

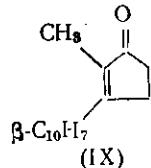
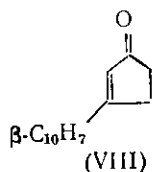
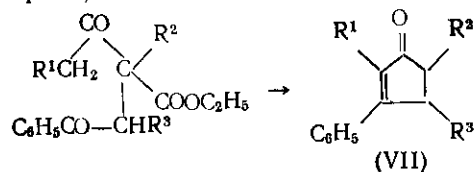
Начавшееся изучение фотохимических реакций и применение современных методов исследования органических соединений (ИК-, УФ-, КР-, ПМР-спектральный анализ, колоночная, газожидкостная и тонкослойная хроматография, полярография и др.) в химии цикlopентенонoв несомненно внесут ценный вклад в раскрытие связей между строением (конформацией) и свойствами (физическими, химическими, биологическими) упомянутых соединений и будут способствовать дальнейшему плодотворному развитию этой интересной области.

С помощью этого удобного метода исходя из 1,4-дикетон-ов были получены многие представители циклопентено-нов, в том числе и природные циклопентеноны (см. стр. 86).

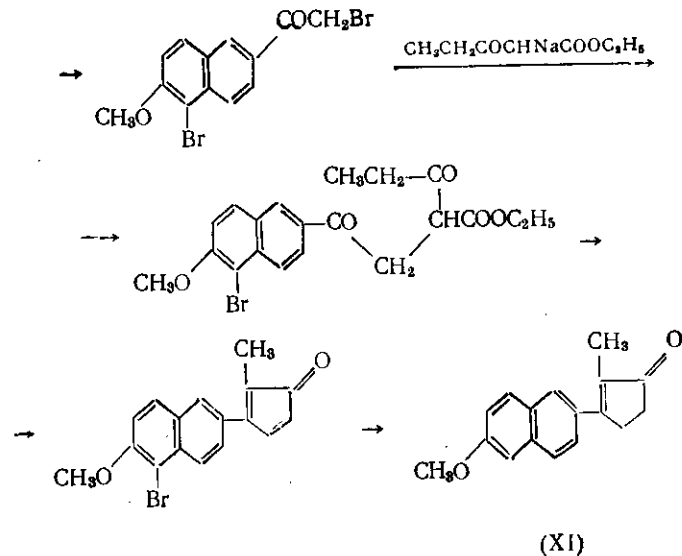
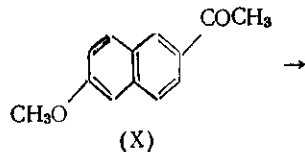
Борше и Клейн [3] синтезировали 2,3-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VI) с выходом 80% из  $\gamma$ -фенил- $\alpha$ -фенил-ацетоуксусного эфира (V) (см. также [4]).



Вейдлик и Даниельс [5], пользуясь этим методом, впервые синтезировали три изомерных метилфенилциклопентенона (VIIa:  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ; VIIb:  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ), а также 3-( $\beta$ -нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (VIII) и 2-метил-3-( $\beta$ -нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (IX).



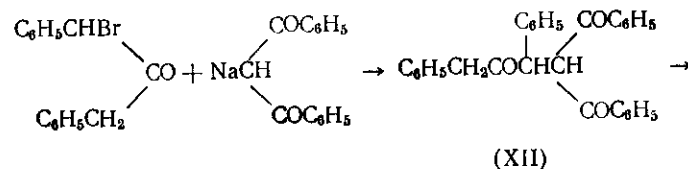
В связи с синтезом эквиленина Вейдлик и Мейер-Делнус [6] получили 2-метил-3-(6'-метокси-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (XI). Синтез его был осуществлен исходя из 2-ацетил-6-метоксинафталена (X) по схеме

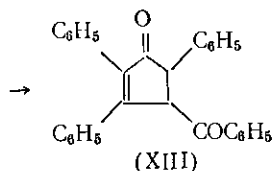


Аналогичным образом были получены 3-(6'-метокси-2-нафтил)- и 3-(6'-метокси-5'-бром-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентеноны [7], 3- $n$ -оксифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон [8] и 2-метил-3- $n$ -метоксифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон [9].

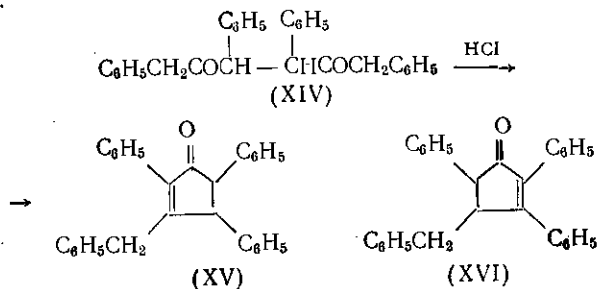
Паркер, Рамадис и Рафаэль [10] получили 4,4-диметил-3- $n$ -толил- $\Delta^2$ -циклопентенон (требующийся для частичного синтеза ( $\pm$ )-купарена) циклизацией 2,2-диметил-1- $n$ -толилпентаиднона-1,2.

Циклизация дикетон-ов может быть осуществлена под влиянием как щелочных, так и кислых реагентов. Так, при синтезе 1,3-дифенил-4,4-дibenзоилбутанона-2 (XII) взаимодействием монобромдбензилкетона и Na-дбензонлметана, наряду с трикетон-ом (XII), был получен продукт его циклодегидратации — циклопентенон (XIII).



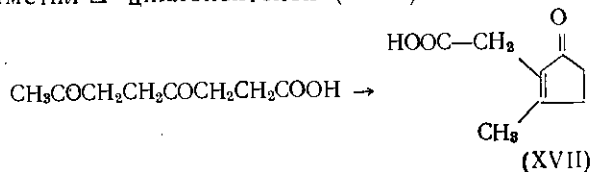


При этом оказалось, что если на трикетон (XII) подействовать газообразным хлористым водородом в уксусной кислоте, то он количественно превращается в циклопентенон (XIII). Эта реакция циклизации 1,4-дикетона под влиянием хлористого водорода была повторена и в случае дикетона (XIV) с образованием циклопентенона (XV):



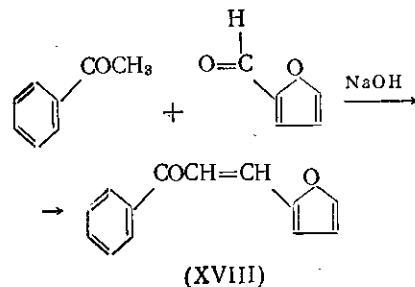
Позднее [12] было показано, что 1,3,4,6-тетрафенилгексан-2,5-дион (XIV) под влиянием щелочи циклизуется в смесь циклопентенон (XV) и (XVI).

С целью получения карбоксиметилзамещенных циклопентенон, часто являющихся промежуточными веществами для синтеза полициклических соединений, метод циклизации 1,4-дикетон был распространен на  $\gamma$ -дикетокислоты. Такой синтез впервые был осуществлен Кёбнером и Робинзоном [13], которые, исходя из ацетиллемуллиновой кислоты, синтезировали 3-метил-2-карбоксиметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XVII)

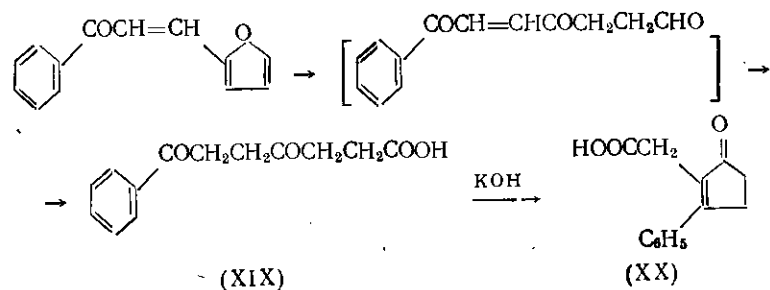


Для приготовления исходных  $\gamma$ -дикетокислот используются [14—18] фурфурилиденовые производные (XVIII),

получаемые конденсацией ацетофенона или ацетилнафталина и их производных с фурфуролом:



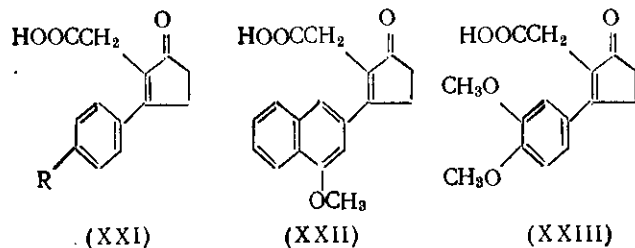
При гидролизе неопределённого кетона (XVIII) водно-спиртовым раствором хлористого водорода образуется 4,7-дкетогептановая кислота (XIX) (расщепление цикла и окислительно-восстановительная реакция), которая далее под влиянием 2%-ного водного едкого кали циклизуется в циклопентенон (XX)



По этой схеме были получены 2-карбоксиметил-3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон [14], 2-карбоксиметил-3-(*n*-метоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон [16], 2-карбоксиметил-3-(6'-метокси-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон [14] и 2-карбоксиметил-3-(5'-хлор-6'-метокси-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон [15].

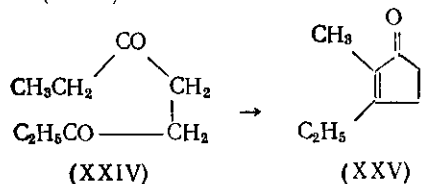
Пользуясь методом Робинсона, Тернер [19] синтезировал ряд карбоксиметилзамещенных циклопентенон с очень высокими выходами. Так, он получил циклопентенон: (XXI) R = CH<sub>3</sub> с выходом 98%; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> — 100%; R = *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> — 98%; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — 50%; R = циклогексил — 75% и R = CH<sub>3</sub>O — 99%. Он получил также

циклопентенон (XXII), в котором заместителем в положении-3 является 4-метокси-1-нафтил.



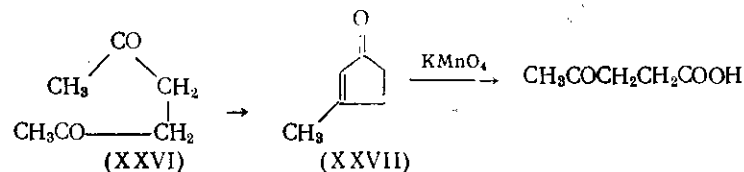
Аналогичным образом были синтезированы 2-карбоксиметил-3-(3',4'-диметоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXIII) [20] и повторен синтез 2-карбоксиметил-3-*n*-метоксифенил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XXI R = CH<sub>3</sub>) [21].

Циклизацию алифатического 1,4-дикетона в циклопентенон впервые удалось осуществить Блэзу [22]. Он показал, что алифатические 1,4-дикетоны могут циклизоваться не только, как обычно, с образованием гомологов фурана, но и с образованием алкилциклопентенониев. Так, нагреванием дипропионилэтана (XXIV) с 10%-ным раствором КОН (в метаноле на водяной бане в течение 20 мин.) он получил с выходом 80% 2-метил-3-этил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXV):



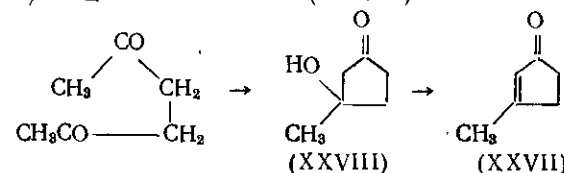
Строение последнего было доказано окислением его перманганатом калия в уксусную и β-пропионилпропионовую кислоты. Автору не удалось циклизовать такой дикетон, как ацетониллацетон. Однако он правильно предвидел, что эта трудность преодолима.

В 1952 г. Ачесон и Робинзон [23] осуществили циклизацию ацетониллацетона (XXVI) в 3-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXVII), применив для этой цели кипячение ацетониллацетона с 1%-ным водным раствором едкого натра. Строение полученного циклопентенона они доказали окислением его в левулиновую кислоту

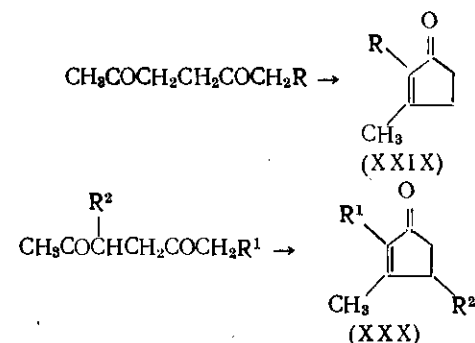


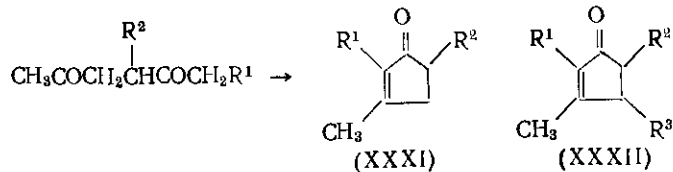
Авторы обратили внимание на то, что примененные ими условия синтеза являются критическими. Так, если понизить содержание щелочи, то образуется смесь ацетониллацетона и циклопентенона, которую трудно разделить; если же увеличить щелочность или продлить нагревание, то образуется смола. Таким образом, причина неуспеха Блэза в проведении этой реакции кроется в жестких условиях, которые Блэз применял для осуществления этого синтеза.

Позднее Фетизон и сотрудники [24] на основании изучения УФ-спектров ацетониллацетона пришли к заключению, что последний всегда содержит примесь кетона (XXVIII) и циклопентенона (XXVII):



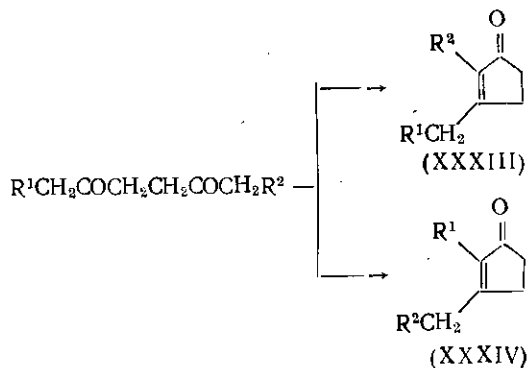
После Блэза циклизацию алифатических 1,4-дикетонов успешно применил Хуисдиккер. Циклизацией алифатических 1,4-дикетонов или соответствующих дикетонэфиров он синтезировал серию циклопентенониев, отвечающих формулам (XXIX) — (XXXII) [17, 18, 25, 26].





Для осуществления этой реакции в качестве конденсирующих реагентов применялись 2%-ый раствор едкого натра, раствора едкого кали (от 3%-ного до 50%-ного) или метилат натрия. Так были синтезированы циклопентеноны: XXIX, где R — метил, пропил, бутил, амил, изометил, гексил, октил, додецил, метоксиметил, карбоксиметил и 5-карбоксиметил; (XXX), где R<sup>1</sup> — бутил, R<sup>2</sup> — метил; R<sup>1</sup> — изопропил, R<sup>2</sup> — метил; R<sup>1</sup> — бутил, R<sup>2</sup> — карбометокси; (XXXI), где R<sup>1</sup> — бутил, R<sup>2</sup> — метил и, наконец, тетразамещенный циклопентенон формулы (XXXII), где R<sup>1</sup> — изопропил, R<sup>2</sup> — метил и R<sup>3</sup> — карбометокси. Выход диалкилированных циклопентенонов (XXIX) колебался в пределах 80—98%, а триалкилированных (XXX и XXXI) — в пределах 50—80%.

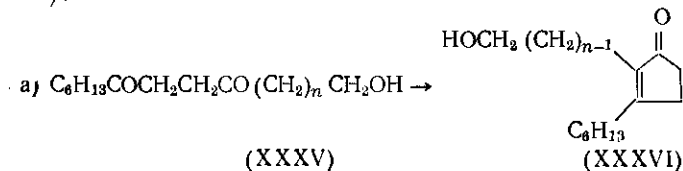
Было показано [18], что большинство 1,4-дикетонов может реагировать в двух направлениях, ведущих к образованию изомерных циклопентенонов (XXXIII) и (XXXIV).



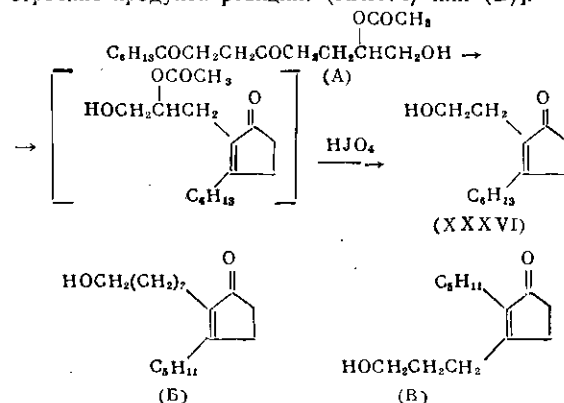
Однако если R<sup>1</sup> или R<sup>2</sup> = H, то концевая CH<sub>3</sub>-группа, находящаяся рядом с карбонильной группой, не принимает участия в циклизации, и 1,4-дикетоны замыкаются с образованием циклопентенонов (XXIX).

Отсюда Хундиккер сделал вывод, что алифатические 1,4-дикетоны циклизуются в циклопентеноны только при условии, если в положении 5 имеется метиленовая группа. Однако, как мы видели выше, Ачесон и Робинзон [23] позднее осуществили циклизацию ацетонилacetона, опровергнув таким образом заключение Хундиккера.

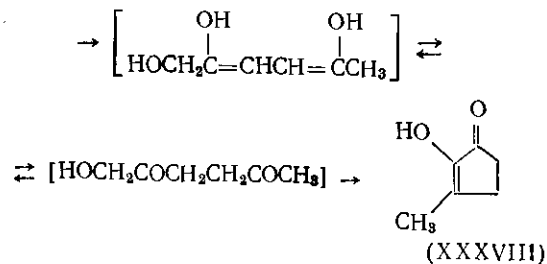
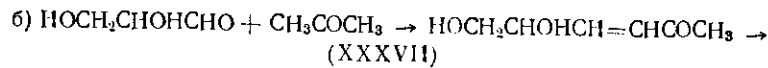
Циклизацией алифатических 1,4-дикетонов получены многие практически ценные вещества природного происхождения (см. стр. 95—107), полизамещенные циклопентеноны, например, 3,4,4,5,5-пентаметил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон [27], и соединения с функциональными группами в боковых цепях. Так, циклизация оксидикетонов (XXXV) и (XXXVII) ведет к образованию циклопентенонов с оксигруппой в боковой цепи (XXXVI)<sup>1</sup> [28] (уравнение а) или оксигруппой при цикле (XXXVIII) [29] (уравнение б):



<sup>1</sup> Кетон XXXVI (n=2), по-видимому, был получен авторами и в случае циклизации дикетона (А) с последующим окислением продукта периодной кислотой [30], но авторы ошибочно приписали ему строение (Б), никак не вытекающее из схемы его образования [возможное строение продукта реакции: (XXXVI) или (В)]:

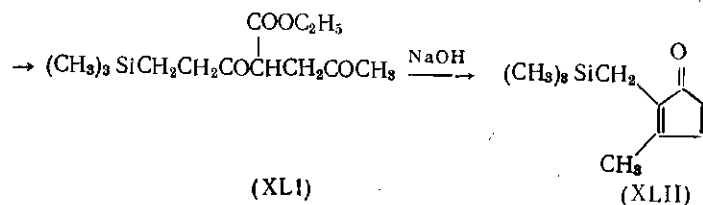
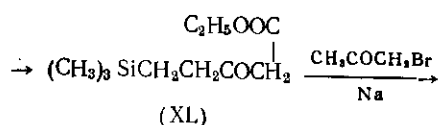
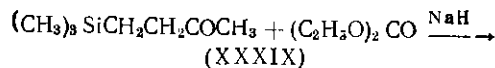






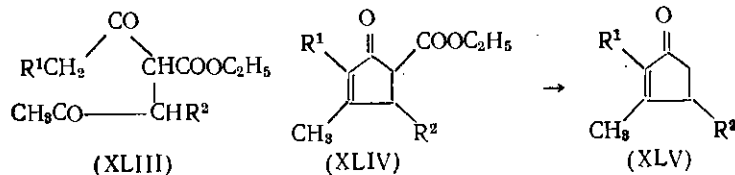
Применив дегидратирующие и дегидрирующие катализаторы, Бовлес [31] получил циклопентеноны с оксигруппой в боковой цепи исходя из предельных кетодиолов.

В 1954 г. опубликована работа Коммера [32], посвященная синтезу кремнийсодержащего циклопентенона (XLII). Синтез его в основном аналогичен синтезу циклопентенонов из 1,4-дикетокислотных эфиров (см. ниже). Конденсацией 5,5-диметил-5-силатексанона-2 (XXXIX) с диэтилкарбонатом в присутствии гидрида натрия был получен кетозфир (XL), последующая конденсация которого с бромацетоном привела к дикетозфину (XLI). Последний действием едкого натра был превращен в циклопентенон (XLII):

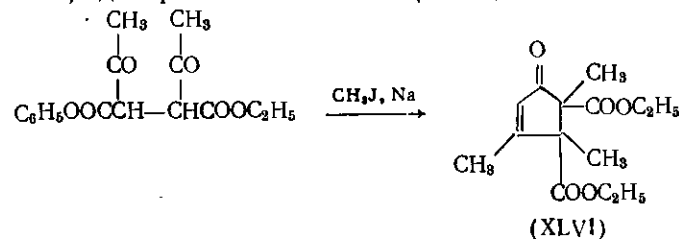


Циклизация эфиров  $\alpha$ -ациллевулиновых кислот (XLIII) нормально ведет к образованию циклопентенонов

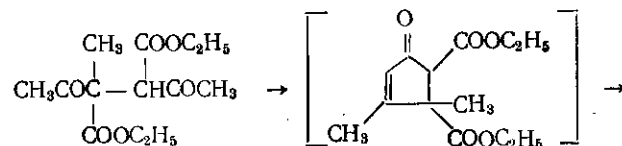
(XLV), однако при циклизации в присутствии алкоголята натрия в абсолютно-спиртовой среде с прибавлением сложного эфира, например сухого этилацетата (для удаления освобождающейся воды), карбоксильная группа в первично образовавшемся циклопентеноне (XLIV) сохраняется или отщепляется только частично [18, 33]

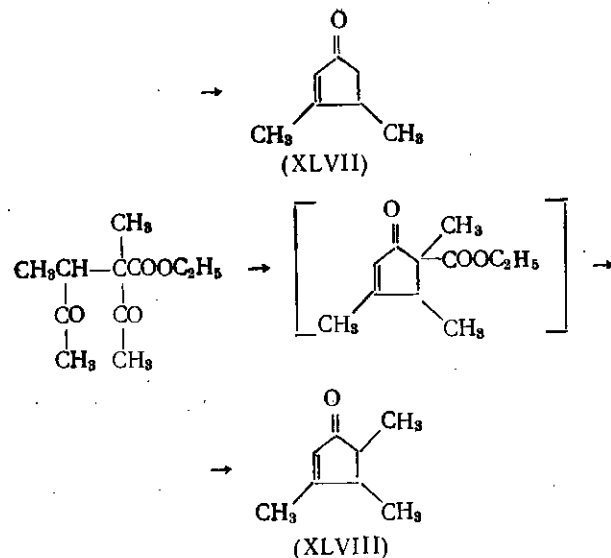


Много ранее Вильштеттер и Кларке [34] осуществили подобную циклизацию диэфиров дикетодикарбоновых кислот. Так, при изучении метилирования иодистым метилом эфира диацетилянтарной кислоты под влиянием металлического натрия в среде абсолютного спирта они получили диэтиловый эфир 3,4,5-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон-4,5-дикарбоновой кислоты (XLVI):

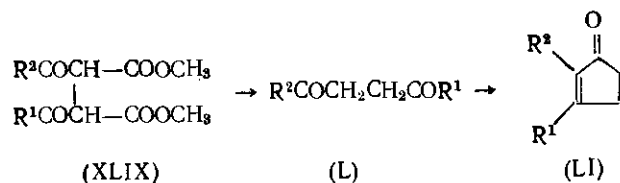


Однако они в образовании циклопентенонов увидели только частную реакцию и направили свое внимание на изучение главного продукта реакции — фурана. Подвергая упомянутые эфиры действию щелочей, авторы получали циклопентеноны. Исходя из  $\alpha$ -метил- $\alpha,\beta$ -диацетилянтарного эфира, они получили диметилциклопентенон (XLVII), а из эфира  $\alpha$ -метил- $\alpha,\beta$ -диацетилмасляной кислоты — 3,4,5-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XLVIII):



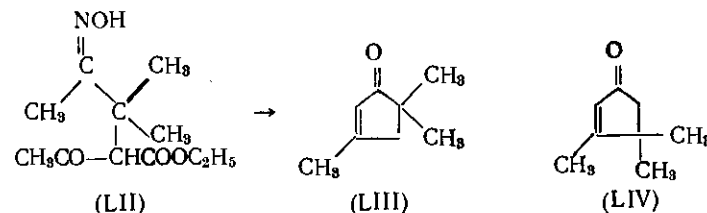


Превращение эфира  $\alpha$ -метил- $\alpha,\beta$ -диацетилмасляной кислоты в триметилциклопентенон (XLVIII) было осуществлено кипячением его с 10%-ным раствором едкого кали. Так же, как и Борше и Менц [2], авторы наблюдали образование фурановых производных при расщеплении эфиров в кислой среде. Позднее методом кетонного расщепления (обработка кипящим 20%-ным раствором поташа) несимметричных эфиров 2,3-диацетилянтарных кислот (XLIX) были получены  $\gamma$ -дикетоны (L) и превращены в соответствующие циклопентеноны (LI) [(а)  $R^1$  — изобутил,  $R^2$  — изопропил; б)  $R^1 = R^2$  — изопропил и в)  $R^1$  — изобутил,  $R^2$  — этил] [35].



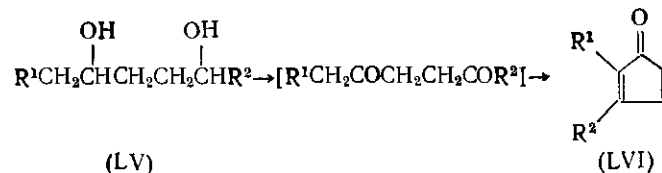
Далее оказалось возможным получать циклопентеноны путем щелочного расщепления монооксимов дикетокислот. Например, при действии щелочью на эфир моно-

оксима  $\beta,\beta$ -диметил- $\alpha$ -ацетиллевулиновой кислоты (LII) был получен 3,5,5-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (LIII) [36]:



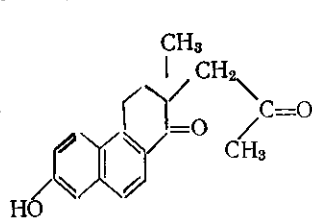
Позднее Сарджент [37] показал, что в этих условиях образуется смесь двух циклопентенонов, а именно: 3,5,5- и 3,4,4-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенонов (LIII) и (LIV).

Реппе и сотрудники [38, 39] установили, что для синтеза циклопентенонов могут быть использованы  $\gamma$ -гликоли. Последние под влиянием дегидрирующих катализаторов при температуре 250—300° превращаются в  $\gamma$ -дикетоны, а при применении дегидрирующих и дегидратирующих катализаторов (медь, активированная окисью хрома и едким кали) происходит последующая циклизация в соответствующие циклопентеноны. Так, октандиол-3,6 (LV,  $R^1$  — метил,  $R^2$  — этил) при нагревании с упомянутым катализатором при температуре 250° дает 2-метил-3-этил- $\Delta^2$ -циклопентенон (LVI) с выходом 80%, а ундекаидиол-2,5 (LV,  $R^1$  — амил,  $R^2$  — метил) при подобном нагревании при 300° дает с 60%-ным выходом дигидрожасмон (3-метил-2-амил- $\Delta^2$ -циклопентенон) (LVI). Очевидно, эти реакции протекают под влиянием дегидрирующих катализаторов через стадию образования промежуточных дикетониев, которые, как показано выше, в присутствии дегидратирующих реагентов претерпевают циклизацию в циклопентеноны (LVI):

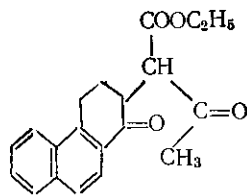


Реакция циклизации 1,4-дикетонов, в том числе дикетокислот, служит не только для получения разнообразных представителей циклопентенонов, но и

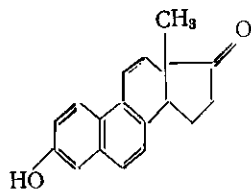
для получения сложных полициклических систем, содержащих цикlopентенонное кольцо. В поисках легкодоступных путей синтеза стероидов, например эквиленина (LIX) или родственных им соединений (LX), исследователи часто прибегают к реакции циклизации полициклических 1,4-дикетонов типа (LVII) или дикетокрбонновых эфиров (LVIII):



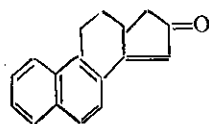
(LVII)



(LVIII)



(LIX)



(LX)

Сюда относятся, например, работы по созданию цикlopентаифенантrenoвых структур Робинсона и сотрудников [14—16], Вилдса [40], Тернера [19], Вейдлица и сотрудников [5, 6] и др.

#### ЦИКЛИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ, ИХ ЭФИРОВ И ЛАКТОНОВ

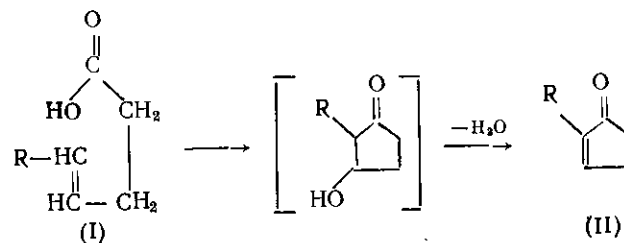
Другим эффективным способом получения цикlopентенонов является метод циклизации непредельных кислот, их эфиров и лактонов. Изучение этого метода не носит столь систематического характера, как это имело место при изучении циклизации дикетонов, но тем не менее он является одним из наиболее удобных и успешных.

Приготовление замещенных цикlopентенонов, исходя из  $\gamma$ ,  $\delta$ -непредельных кислот или соответствующих лактонов, впервые было описано в ряде патентов [41—46].

Более подробно реакцию циклизации непредельных

кислот в цикlopентеноны описали впервые Платтнер и Пфау. Обработкой  $\alpha$ ,  $\beta$ -дециленовой (I, R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) и ундециленовой (I, R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) кислот 80%-ной серной кислотой или пропусканием этих кислот над катализатором они получили [47] соответственно 2-амил- $\Delta^2$ -циклопентенон (II, R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) и 2-гексил- $\Delta^2$ -циклопентенон (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) и доказали их строение озонированием. Превращение непредельных кислот в цикlopентеноны может быть осуществлено или обработкой непредельных кислот концентрированными минеральными кислотами при температуре ниже 100°, или пропусканием непредельных кислот над такими катализаторами, как кислые фосфаты, силикаты, силикагели и кислые окиси, нагретыми до соответствующей температуры. Эту реакцию можно осуществить также с различными производными карбоновых кислот, которые в процессе реакции могут переходить в непредельные кислоты.

По мнению авторов, реакция образования цикlopентенонов идет по следующей схеме<sup>1</sup>:



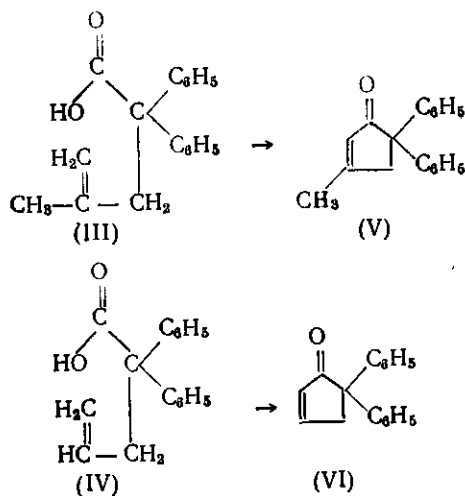
Этим методом были получены многие представители цикlopентенонов. Исикава, Сакураи и Сомено [48] действием 98%-ной фосфорной кислоты на  $\beta$ -оксипеларгоновую и  $\alpha$ -нониленовую кислоты при уменьшенном давлении получили 2-бутил- $\Delta^2$ -циклопентенон.

Нагреванием соответствующих непредельных или оксикислот с фосфорной кислотой Абраменко, Еришев и Белов также получили ряд 2-алкил- $\Delta^2$ -циклопентенонов [19].

Таковую же циклизацию непредельных кислот осуществили под влиянием пятихлористого фосфора и четырех-

<sup>1</sup> Однако, как увидим ниже, стадией, предшествующей образованию цикlopентенона, может являться образование лактона.

хлористого олова Крэг и Витт [50]. При изучении превращений 2,2-дифенил-4-метил- $\Delta^4$ -пентеновой (III) и 2,2-дифенил- $\Delta^4$ -пентеновой (IV) кислот они нашли, что эти кислоты под влиянием пятихлористого фосфора и четыреххлористого олова превращаются в циклопентеноны. Так, при попытке получить хлорангидрид кислоты (III) действием пятихлористого фосфора авторы получили 3-метил-5,5-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (V), а при действии пятихлористого фосфора на кислоту (IV) получили 5,5-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VI):

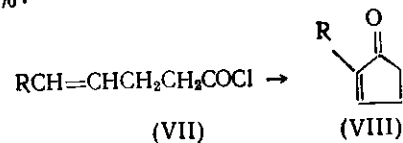


С лучшим выходом кетон (VI) образуется при циклизации хлорангидрида кислоты (IV) под влиянием четыреххлористого олова<sup>1</sup>.

Непредельные кислоты претерпевают циклизацию также под влиянием хлористого алюминия и хлористого олова.

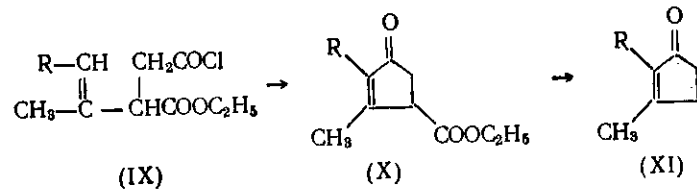
Ансел и Броун [51] действием хлористого алюминия на хлорангидрид  $\Delta^4$ -пентеновой кислоты (VII, R = H) в кипящем сероуглероде получили  $\Delta^2$ -циклопентенон (VIII, R = H) с выходом 30%, а аналогичной обработкой хлорангидрида *транс*- $\Delta^4$ -гексеновой кислоты (VII, R = ме-

тил) — 2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VIII, R — метил) с выходом 50%:



Оба эти циклопентенона наряду с другими соединениями были получены также циклизацией непредельных кислот (I, R = H и R — метил) под влиянием полифосфорной кислоты (см. ниже).

Эллиот [52] действием хлористого олова на хлорангидриды замещенных  $\gamma$ ,  $\delta$ -непредельных кислот (IX) получил ряд циклических кетоэфиров (X), которые далее действием бромистоводородной кислоты в водной уксусной кислоте были превращены в циклопентеноны (XI):

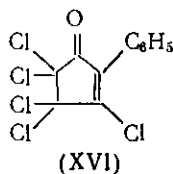
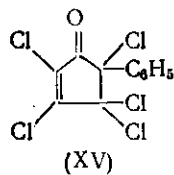
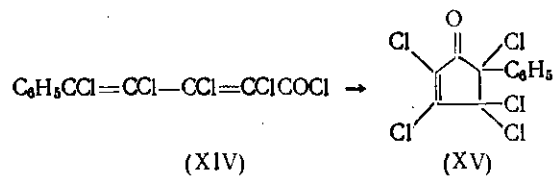
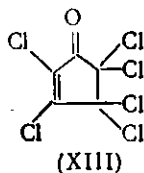
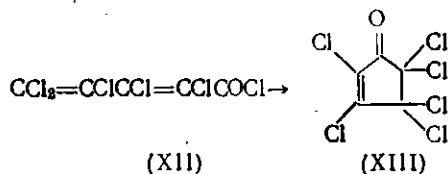


Пользуясь этим способом, автор получил циклопентеноны (XI), где R — амил (с выходом 66%), бутил (40%), октил (31%) и децил (44%) (см. также [53]).

Этим же способом были получены полихлоразмещенные циклопентеноны [54]; при циклизации хлорангидрида перхлор- $\Delta^{1,3}$ -пентадиен-5-оной кислоты (XII) получен перхлорциклопентенон (XIII), а ангидрида перхлор-1-фенил- $\Delta^{1,3}$ -пентадиен-5-оной кислоты (XIV) — циклопентенон (XV). Однако авторы приписывают полученному циклопентенону строение (XVI), а не (XV). По-видимому, здесь допущена ошибка, так как в обоих случаях реакция может идти только по одному пути с образованием кетонов (XIII)<sup>1</sup> и (XV).

<sup>1</sup> Перхлор- $\Delta^2$ -циклопентенон (XIII) наряду с перхлор- $\Delta^3$ -циклопентенонном образуется с высоким выходом при пропускании кислорода через гексахлорциклопентадиен или через октахлорциклопентен [55—57].

<sup>1</sup> Авторы ссылаются на неопубликованную работу Гейсмана и Харвитца, посвященную синтезу и доказательству строения дифенилциклопентенона (VI), проведенным независимо от авторов.

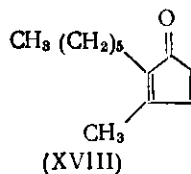
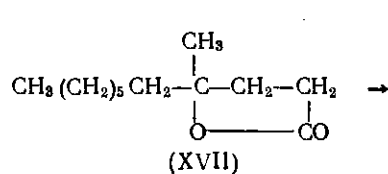


Описанная циклизация протекает под влиянием хлористого алюминия в кипящем сероуглероде.

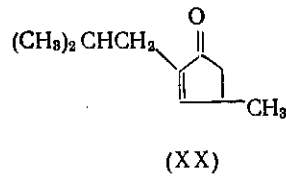
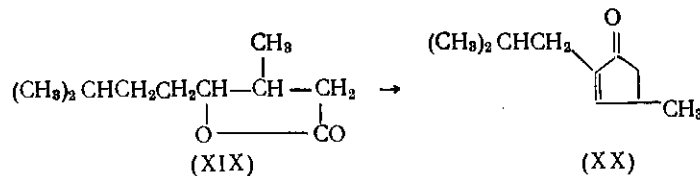
Нагреванием δ-этиленовых кислот при 100° с полифосфорной кислотой получают смесь циклогексенонов и цикlopентенонов [58]. Последние образуются легче при действии полифосфорной кислоты на γ-лактоны.

Лактонной схемы образования цикlopентенонов из непредельных кислот придерживается ряд авторов. Основанием для этого служит значительное количество синтезов цикlopентенонов, исходя непосредственно из лактонов [41—46].

Действием фосфорной кислоты на γ-метил-γ-гептил-бутиролактон (XVII) Брюсова и Коре [59] превратили его в 3-метил-2-гексил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон (XVIII). Авторы допустили, что процесс идет путем непосредственной дегидратации лактона в цикlopентенон с отщеплением двух атомов водорода от атома углерода, находящегося в δ-положении:

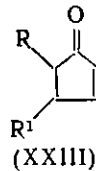
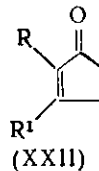
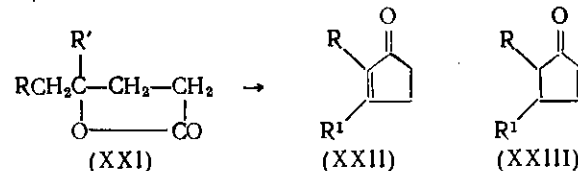


Исикава и сотрудники [60] действием фосфорной кислоты на β-метил-γ-изоамилбутиролактон (XIX) при уменьшении давления и температуре 100° получили с высоким выходом (98%) 2-изобутил-4-метил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон (XX):



Наибольшее количество превращений γ-лактонов в цикlopентеноны осуществлено под влиянием фосфорного ангидрида [61—70]. Эти превращения осуществлялись нагреванием смеси лактона и фосфорного ангидрида в вакууме или кипячением смеси лактона и фосфорного ангидрида в углеводородных растворителях [69, 70].

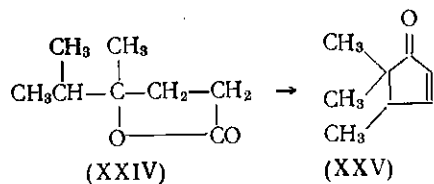
Франк и сотрудники [61—63] подробно исследовали эту реакцию с целью определения границ ее применимости. Они синтезировали лактоны (XXI) и показали, что простейшие из них (XXI, R = R<sup>1</sup> = H и R = H, R<sup>1</sup> = метил) при взаимодействии с фосфорным ангидридом дают только черные аморфные продукты, но не ожидаемые цикlopентеноны. Лактоны же с высшими заместителями превращаются в цикlopентеноны (XXII) с выходом от 30 до 50%.



Таким образом, были синтезированы: цикlopентеноны (XXII), где R = R<sup>1</sup> — метил (с выходом 30%); R<sup>1</sup> — метил, R — пропил (32%); R<sup>1</sup> — метил, R — бутил (30%); R<sup>1</sup> — метил, R — амил (52%)<sup>1</sup>. В процессе изучения этой реакции было найдено, что цикlopентеноны с незатронутой двойной связью (XXIII) при этом не образуются.

<sup>1</sup> 3-Метил-2-амил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон (дигидрожасмон) был синтезирован ранее другим путем Штаудингером и Ружичкой [71].

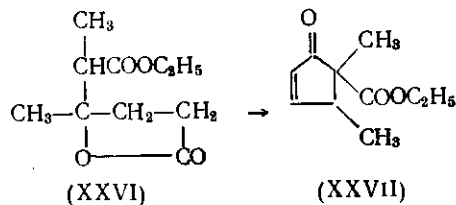
Однако, если  $\delta$ -метиленовая группа имеет заместитель, то в этом случае образуются с незначительным выходом цикlopентеноны с неэкранированной двойной связью. Так, при действии фосфорного ангидрида на  $\gamma$ -метил- $\gamma$ -изопропилбутиролактон (XXIV) была получена смесь пяти- и шестичленного циклических кетонов, из которой 6% составил 2, 2, 3-триметил- $\Delta^4$ -циклопентенон (XXV):



Было показано также, что в случаях, когда в  $\gamma$ -лактонах (XXI) R равно  $\text{CH}_3$ , то при циклизации их в цикlopентеноны метиленовая группа, находящаяся в  $\delta$ -положении, реагирует в первую очередь и предпочтительно метильной группе при  $\gamma$ -углеродном атоме. Так, если лактон содержит упомянутые метильную и метиленовую группы, то образуется единственный продукт — цикlopентенон, если же незамещенная метиленовая группа отсутствует, как в лактоне (XXIV), образуется сложная смесь продуктов.

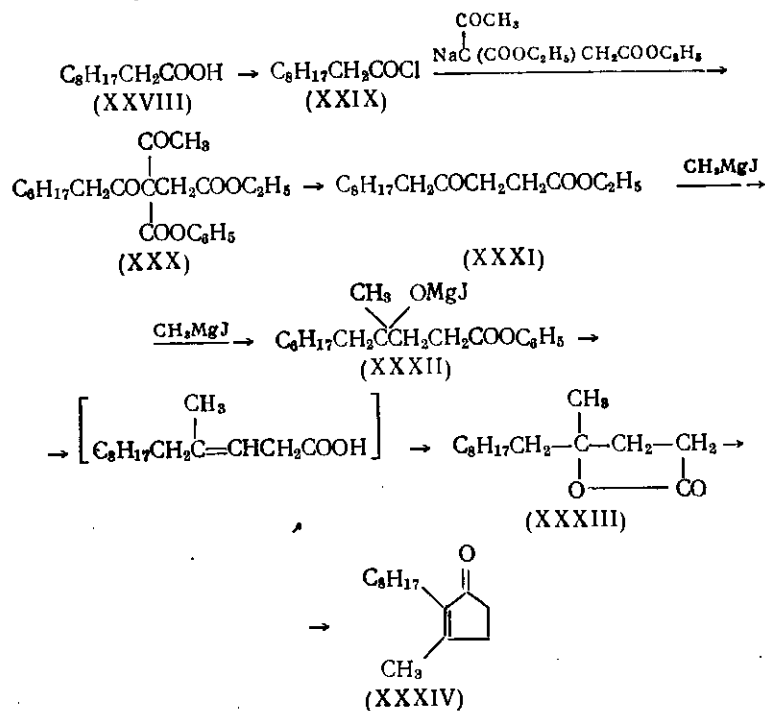
Эта реакция была использована многими авторами. Ла Форж и Бартель [64] применили ее для синтеза 2-бутил-3-метил- $\Delta^2$ -циклопентенона (дигидроцинерона) (см. ниже).

Действием на лактон (XXVI) фосфорного ангидрида в высоком вакууме Гапта и Датта [66] получили 4,5-диметил-5-каретокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXVII) (~5%).



В целях синтеза душистых веществ Гапта и Дешапанде [67] получили таким путем 2-гексил-3-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон.

В тех же целях Датта [65, 72] осуществил сложный синтез метилциклопентенона с изооктильной боковой цепью, находящейся рядом с метильной группой. Необходимый для этого лактон (XXXIII) был получен через серию последовательных превращений. В качестве исходного вещества была взята 2-метилгептилуксусная кислота (XXVIII). Хлорангидрид ее (XXIX) был конденсирован с натриевым производным этилового эфира ацетилянтарной кислоты и при последующем гидролизе образующегося при этом эфира (XXX) был получен эфир октиллевулиновой кислоты (XXXI). Действием на последний магнийнометил и обработкой продукта (XXXII) 10%-ной серной кислотой получен желаемый лактон (XXXIII). Путем перегонки  $\gamma$ -лактона (XXXIII) с пятиокисью фосфора в вакууме при 140—150° автор получил 3-метил-2-изооктил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXXIV). Весь процесс этого сложного синтеза может быть выражен следующей схемой:



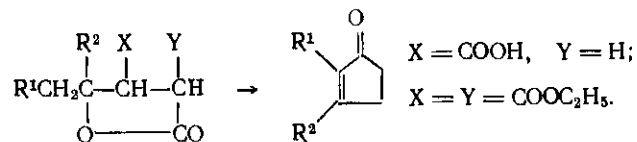
Превращение лактонов в циклопентеноны возможно достигнуть с помощью других реагентов. Так, Бовлес [31] получил ряд циклопентенонов путем нагревания лактонов с силикагелем.

Джонсон и сотрудники [73, 74], Магизон [70] осуществили переход от  $\gamma$ -лактонов к циклопентенонам под влиянием смеси хлористого цинка, уксусной кислоты и уксусного ангидрида.

Работами Рея и Дева [75, 76] установлено, что превращение  $\gamma$ -лактонов в циклопентеноны (с исключительно хорошими выходами последних) происходит при обработке  $\gamma$ -лактонов полифосфорной кислотой ( $H_3PO_4 \cdot P_2O_5$ ). Авторы получили 3-метил-2-алкил- $\Delta^2$ -циклопентеноны, где алкилами являются этил (с выходом 90—92%), пропил (92—97%), бутил (92—95%), амил (92—95%) и гексил (92—94%).

Такое резкое повышение выходов продукта в сравнении с результатами, полученными при действии на  $\gamma$ -лактоны фосфорного ангидрида (дающего выход продукта 30—50%), было достигнуто заменой гетерогенной реакционной среды на гомогенную.

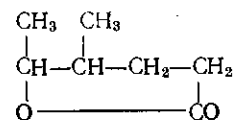
Позднее под влиянием полифосфорной кислоты была получена серия 2,3-замещенных циклопентенонов, исходя из  $\gamma$ , $\gamma$ -диалкилпараконовых кислот [77, 78]:



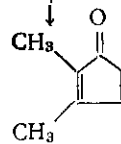
Этот метод был распространен на циклизацию  $\delta$ -лактонов; при этом оказалось, что при различных оптимальных условиях их также можно превратить в циклопентеноны или их производные с хорошими выходами продуктов реакции [79].

Так,  $\gamma$ , $\delta$ -диметил- $\delta$ -валеролактон (XXXV) при обработке полифосфорной кислотой при 97°С (в течение 4 час.) дает 2,3-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXXVI);  $\gamma$ , $\delta$ -циклопентановалеролактон (XXXVII) легко превращается в бицикло-[0, 3, 3]- $\Delta^7$ -октенон (XXXVIII) даже при 60°С с выходом 92%. Однако,  $\delta$ -циклогексано- $\delta$ -валеролактон (XXXIX) превращается в 4, 5, 6, 7-тетрагид-

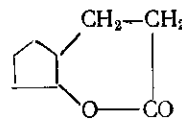
роинданон (XL) только частично, так как при температуре выше 80°С идет разложение.



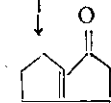
(XXXV)



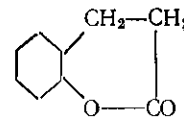
(XXXVI)



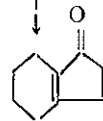
(XXXVII)



(XXXVIII)



(XXXIX)



(XL)

Далее действие полифосфорной кислоты было распространено на непредельные кислоты. Нагреванием *транс*- $\Delta^4$ - и *транс*- $\Delta^5$ -гексеновых кислот с полифосфорной кислотой Ансел и Броун [51] получили 2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон и в аналогичных условиях из *транс*- $\Delta^5$ -гептеновой и *транс*- $\Delta^5$ -октеновой кислот получили, наряду с соответствующими  $\Delta^2$ -циклогексенонами, 2-этил- и 2-пропил- $\Delta^2$ -циклопентеноны.

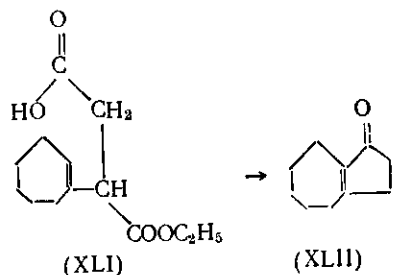
При действии полифосфорной кислоты на 6-метил- $\Delta^5$ -гептеновую кислоту была получена смесь продуктов, из которой были выделены 2-изопропилиденциклопентанон и 2-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон.

Из полученных результатов и известных фактов [47] образования смеси циклопентенонов и циклогексенонов из  $\Delta^{10}$ -ундециленовой, 4-метил- $\Delta^9$ -додеценовой и  $\Delta^9$ -деценовой кислот был сделан вывод [51], что в кислых условиях двойная связь непредельных кислот очень подвижна и может мигрировать в  $\Delta^4$ - или  $\Delta^5$ -положение с последующей циклизацией в циклопентенон или циклогексенон соответственно.

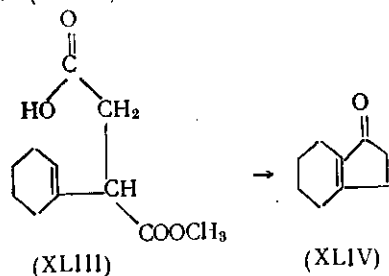
Действием полифосфорной кислоты на ундециленовую кислоту при температуре 50—60° Домингес и соавторы [80] получили 2-гексил- $\Delta^2$ -циклопентенон с выходом 60%. Аналогичным образом из  $\Delta^2$ -ноненовой кислоты был получен 2-бутил- $\Delta^2$ -циклопентенон с выходом 63,5%.

Далее оказалось [81], что полифосфорная кислота является прекрасным реагентом для циклизации полуэфиров, полученных конденсацией по Штоббе эфиров янтар-

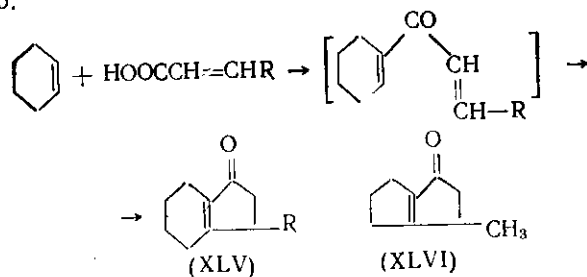
ной кислоты с алициклическими кетонами. Нагреванием полуэфира (XLI) с полифосфорной кислотой (в течение 1 часа) на паровой бане был получен кетон (XLII) с выходом 56,6%.



При нагревании смеси полуэфира (XLIII) и полифосфорной кислоты на паровой бане в течение 3,5 час. был получен кетон (XLIV) с выходом 65%.



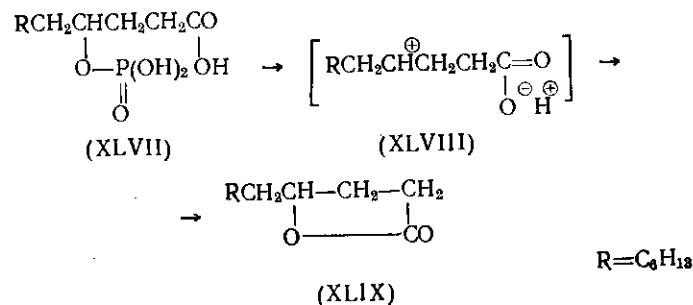
Дев [82] осуществил конденсацию непредельных циклических углеводородов (циклогексена и циклопентена) с непредельными кислотами и одновременно циклизацию полученных промежуточных продуктов при действии полифосфорной кислоты с образованием соответствующих бициклических кетонов, содержащих цикlopентеионовое кольцо.



Так были синтезированы тетрагидроинданоны (XLV), где  $R = H, CH_3$  (с выходом 55—60%) и  $C_6H_5$  (25%) и 1-метилбицикло-[3,3,0]- $\Delta^7$ -октенон-3 (XLVI). Очевидно, что образование этих бициклических кетонов (XLV) и (XLVI) в конечной стадии сводится к циклизации дивинилкетонов под влиянием полифосфорной кислоты. По-видимому, применение этого метода циклизации в области дивинилкетонов даст также положительные результаты.

Вопросу механизма образования цикlopентеионов из непредельных кислот и лактонов под влиянием фосфорной кислоты посвящена работа Исиава, Сакураи и Сомено [48]. Они синтезировали 2-гексил- $\Delta^2$ -циклопентенон из ундециленовой кислоты и ее лактона и, как упомянуто выше, 2-бутил- $\Delta^2$ -циклопентенон из  $\beta$ -оксиселаргоновой и из  $\alpha$ -нониленовой кислот.

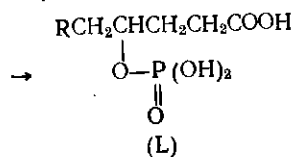
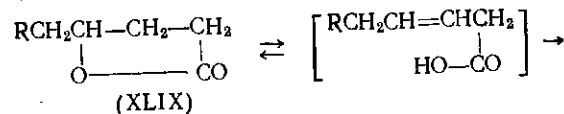
По мнению авторов, при действии фосфорной кислоты на ундециленовую кислоту сначала происходит перемещение двойной связи с образованием фосфорного эфира  $\gamma$ -оксиундециловой кислоты (XLVII). Затем при нагревании от эфира отщепляется кислотный радикал с протоном карбоксильной группы, а из образующегося при этом диниона (XLVIII) образуется  $\gamma$ -ундекалактон (XLIX):



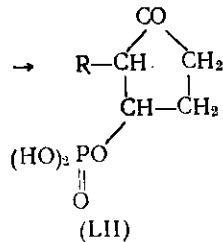
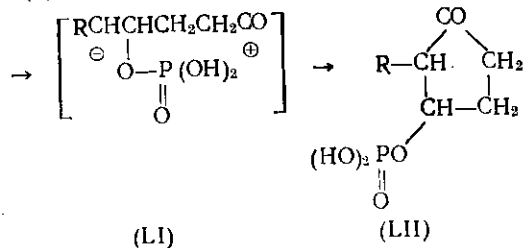
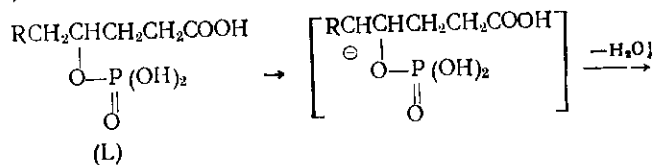
Авторы допускают, что если лактон рассматривать как сложный эфир карбоновой кислоты, который способен при высокой температуре расщепляться на карбоновую кислоту и олефин [39], то  $\gamma$ -ундекалактон при нагревании может снова раскрыть кольцо с образованием ундециленовой кислоты, а последняя под влиянием фосфорной кислоты может превратиться в эфир  $\gamma$ -оксиундекановой кислоты. Таким образом, образование лактона из



непредельной жирной кислоты является обратимой реакцией [83], и лактон должен участвовать в последующих превращениях.

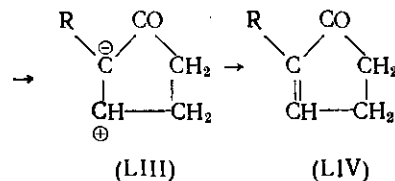
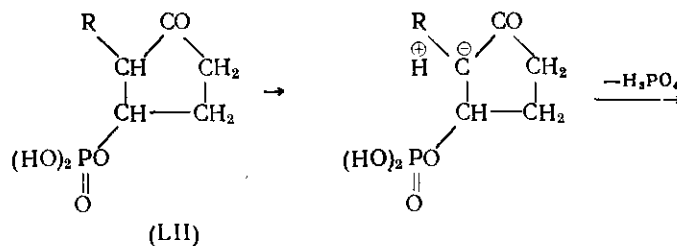


Атом водорода  $\delta$ -метиленовой группы под влиянием двойной связи в непредельной кислоте или радикала фосфорной кислоты в фосфорном эфире  $\gamma$ -оксундекановой кислоты (L) активируется и отщепляется в виде протона [84, 85]. Отщепляющийся протон действует на гидроксильную группу, которая имеет склонность отщепляться от карбоксильной группы в виде аннона так, что отнимает ее от карбоксильного углеродного атома и образует молекулу воды, а возникающий динон (LI) циклизуется с образованием фосфорного эфира оксикетона (LII).

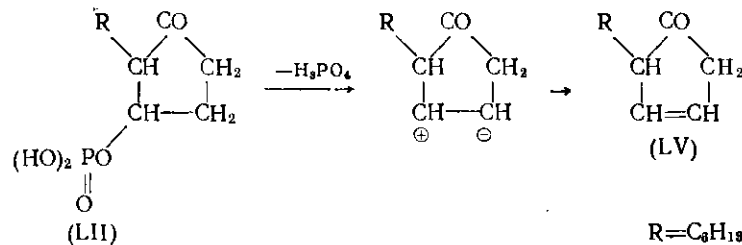


Вследствие того, что в молекуле фосфорного эфира оксикетона (LII) водородный атом при  $\delta$ -углеродном атоме под влиянием радикала фосфорной кислоты и карбо-

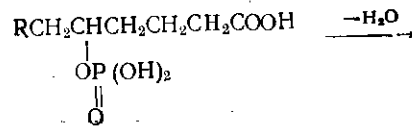
нильной группы ослаблен значительно сильнее, чем в метиленовой группе, он отщепляется в виде протона. Протон соединяется с радикалом фосфорной кислоты с образованием молекулы фосфорной кислоты. Возникающий при этом биполярный ион (LIII) стабилизируется с образованием 2-алкил- $\Delta^2$ -циклопентенона (LIV):



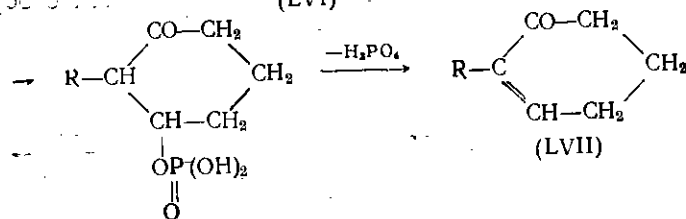
Пользуясь своей гипотезой, авторы объясняют побочное образование 2-гексил- $\Delta^3$ -циклопентенона и 2-амил- $\Delta^2$ -циклогексенона, наблюдаемое Платтнером и Пфау [47]. Отщепление H-атома от  $\beta$ -углеродного атома приводит к образованию 2-гексил- $\Delta^3$ -циклопентенона (LV).



2-Амил- $\Delta^2$ -циклогексенон (LVII) может образоваться из фосфорного эфира  $\delta$ -оксундекановой кислоты (LVI), которая должна образоваться наряду с эфиром  $\gamma$ -оксикислоты:

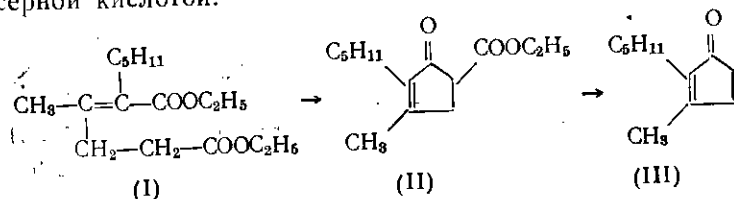


(LVI)

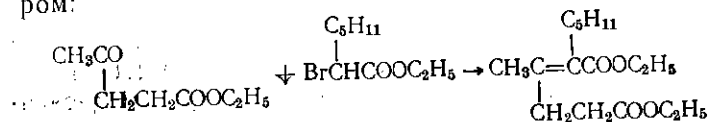


### ЦИКЛИЗАЦИЯ ДВУХОСНОВНЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ

Метод циклизации в циклопентеноны непредельных двухосновных кислот или их эфиров является распространенным реакцией Дикманна [86] на непредельные двухосновные кислоты. Так, Штаудингер и Ружичка [71] синтезировали 3-метил-2-амил- $\Delta^2$ -циклопентенон (III) (дигидрожасмон) путем циклизации диэтилового эфира 2-метил-1-амил- $\Delta^1$ -бутен-1,4-дикарбоновой кислоты (I) под влиянием натрия в ксилоле с последующим гидролизом и декарбоксилированием промежуточного эфира циклопентенонкарбоновой кислоты (II) 20%-ной серной кислотой:

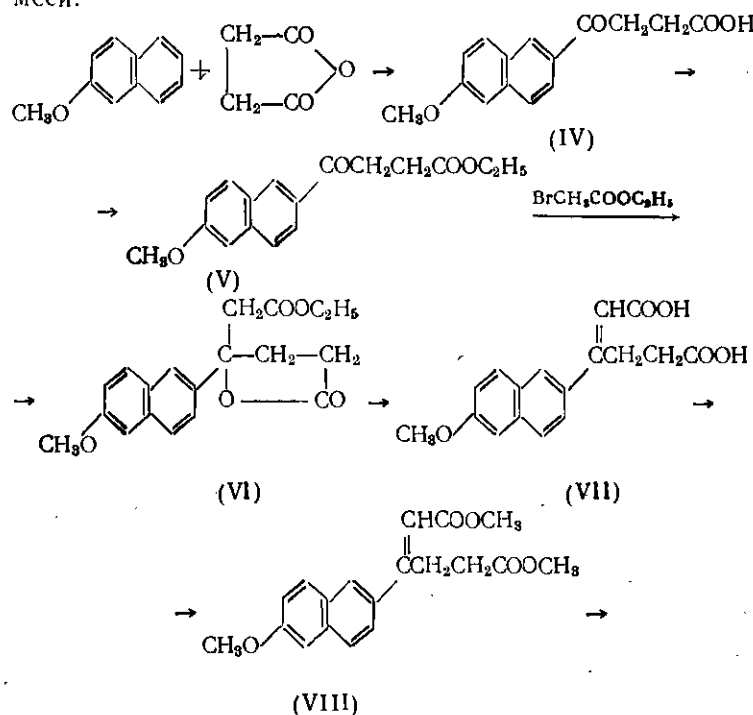


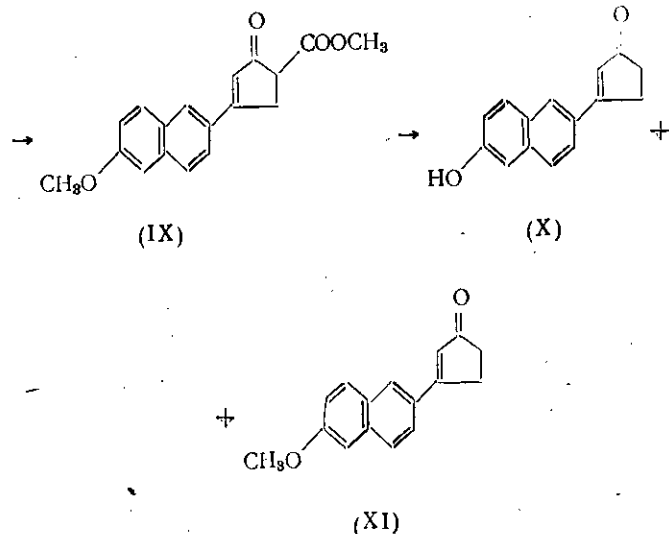
Исходный диэтиловый эфир (I) авторы получили конденсацией левулинового эфира с  $\alpha$ -бромгептиловым эфиром:



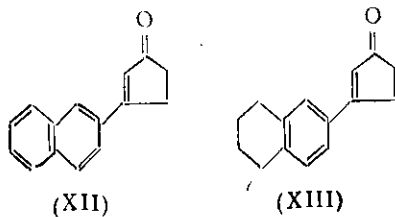
Бахман и Морин [87] синтезировали аналогичным образом несколько арилзамещенных цикlopентенонов, исходя из  $\beta$ -арилпропионовых кислот. Синтезы осуществлялись через ряд стадий; так, 3-(6'-окси-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (X) был получен следующим образом: 2-метоксинафталин конденсировался с янтарным ангидридом в  $\beta$ -(6'-метокси-2'-нафтил)-пропионовую кислоту (IV), этиловый эфир которой (V) реакцией Реформатского был превращен в лактон (VI). Далее лактон (VI) был гидролизован в производное гидромуконной кислоты (VII), а последнее с помощью диазометана переведено в диэфир (VIII).

Диэфир (VIII) был циклизован в присутствии метилата натрия в 3-(6'-метокси-2'-нафтил)-5-карбометокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (IX), который при кипячении со смесью уксусной и соляной кислот был превращен в 3-(6'-окси-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (X). Его метиловый эфир (XI) присутствует при этом в качестве примеси:





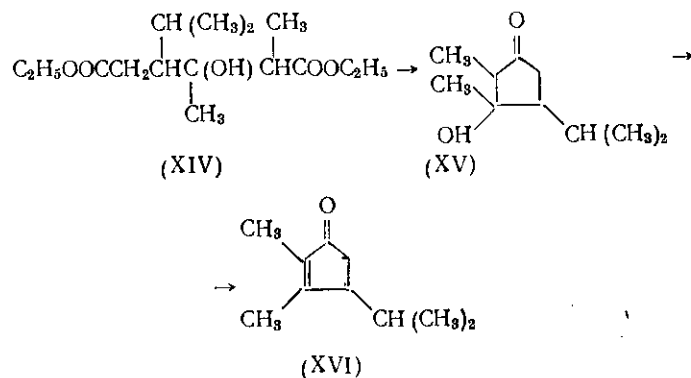
По этой же схеме были получены 3-(2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (XII) и 3-(5', 6', 7', 8'-тетрагидро-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (XIII).



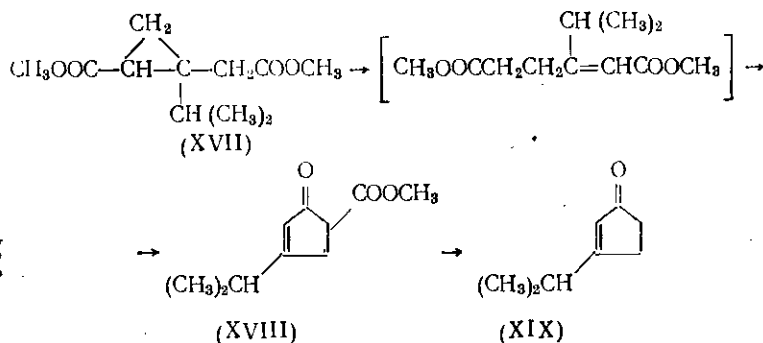
Циклопентенон (XII) был получен ранее Вейдlichem и Даниелсом [5] другим способом (см. стр. 8).

Реакцию Дикманна для получения циклопентенонов применили также Куха и Куппузами [88]. Обработкой диэтилового эфира  $\beta$ -изопропил- $\beta$ -карбэтокси- $\gamma$ -окси- $\gamma$ ,  $\delta$ -диметиладипиновой кислоты (XIV) металлическим калием в ксилоле при 160° они получили 2,3-диметил-3-окси-4-изопропилциклопентанон (XV). Дегидратацией последнего фосфорным ангидридом в бензоле был полу-

чен изотуйон (2,3-диметил-4-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон) (XVI), идентичный природному:

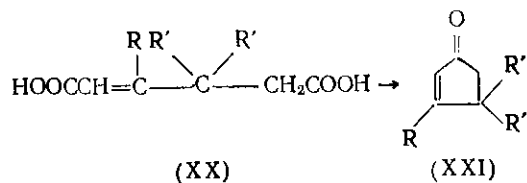


Аналогичным путем был синтезирован 4,4-диметил-5-*n*-толил- $\Delta^2$ -циклопентенон [10]. Сюда же следует отнести образование 3-изопропил-5-карбометокси- $\Delta^2$ -циклопентенона (XVIII) из метилового эфира 2-изопропил-2-карбометоксиметилциклопропанкарбоновой кислоты (XVII), протекающее через расщепление циклопропанового кольца при действии амида натрия в ксилоле (130°). Последующая обработка продукта (XVIII) разбавленной соляной кислотой приводит к 3-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенону (танацетофору) (XIX) [89] (см. стр. 87 и 184).



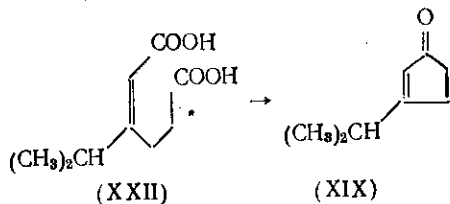
Циклизация непредельных дикарбоновых кислот может быть осуществлена и путем пиролиза их солей. Так, при термической циклизации и дикарбоксилировании (300—

320° С) бариевых солей  $\alpha$ -гидромуконовых кислот (XX) ( $R$  — метил,  $R^1 = H$  и  $R = R^1 =$  метил) получены соответственно 3-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXI) ( $R$  — метил,  $R^1 = H$ ), с выходом 22% и 3,4,4-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXI) ( $R = R^1$  — метил), с выходом 63% [90]:



Были испытаны различные способы декарбоксилирования гидромуконовых кислот, но только применение бариевых солей кислот привело к удовлетворительным результатам.

При пиролизе кальцевой соли  $\beta$ -туйадикарбоновой кислоты (XXII) образуется упомянутый выше танацетифорон [28, 91, 92] (XIX):

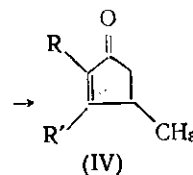
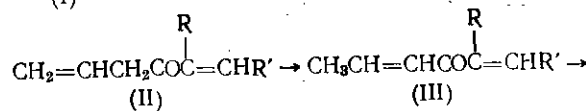
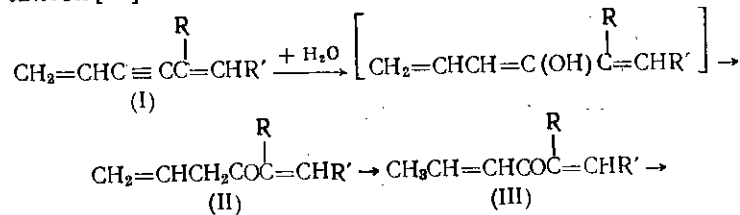


#### ЦИКЛОГИДРАТАЦИЯ ДВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЦИКЛИЗАЦИЯ ДВИНИЛКЕТОНОВ

И. Н. Назаров и сотрудники [93] открыли новый метод синтеза циклопентенонов. Они разработали способы превращения замещенных дивинилацетиленовых углеводородов в соответствующие дивинилкетоны и циклизации последних в циклопентеноны, сделав таким образом легкодоступными циклопентеноны с различной степенью замещения и различной природой заместителей (алифатических, алициклических, ароматических и др.).

Дивинилкетоны легко образуются при гидратации дивинилацетиленовых углеводородов (I). Первой стадией этой реакции является образование винилацетилкетонов (II), которые далее в условиях опыта (под влияни-

ем сернистой ртути и повышенной температуры) изомеризуются в более устойчивые замещенные дивинилкетоны (III), имеющие сопряженную систему двойных связей [94].



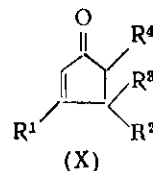
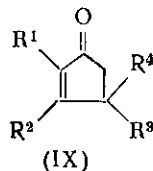
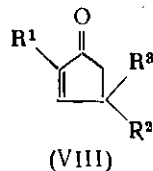
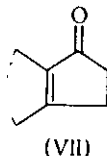
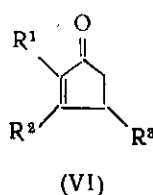
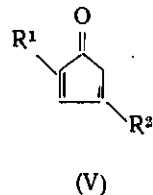
Замещенные дивинилкетоны (III) под влиянием кислот<sup>1</sup> циклизуются в циклопентеноны (IV) [94a].

Таким образом были получены многочисленные представители циклопентенонов с различными заместителями, а также с конденсированными циклами. Сюда относятся циклопентеноны: (V),  $R^1 = R^2$  — метил [95];  $R^1$  — трет. бутил,  $R^2$  — метил [96]; (VI),  $R^1 = R^2 = R^3$  — метил [97—99];  $R^1 = R^3$  — метил,  $R^2$  — этил [98, 100];  $R^2 = R^3$  — метил,  $R^1$  — этил [98, 100];  $R^1 = R^3$  — метил,  $R^2$  — октил [101];  $R^1$  — фенил,  $R^2 = R^3$  — метил [102];  $R^1$  — *n*-оксифенил,  $R^2 = R^3$  — метил [103];  $R^1$  — *n*-метоксифенил,  $R^2 = R^3$  — метил [103];  $R^1$  — пропил,  $R^2$  — этил,  $R^3$  — метил [104];  $R^1$  — изобутил,  $R^2$  — метоксиметил,  $R^3$  — метил [105];  $R^1 = R^2$  — циклогексил,  $R^3$  — метил [106];  $R^1 = R^2$  — фенил,  $R^3$  — метил [107];  $R^1 = R^2$  — *n*-оксифенил,  $R^3$  — метил [103];  $R^1 = R^2$  — *n*-метоксифенил,  $R^3$  — метил [103] и (VII) [106, 108—113].

Методом циклизации диенинов были получены также разнообразные замещенные циклопентеноны (VIII)  $R^1 = R^2 = R^3$  — метил [114]; (IX)  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4$  — метил [115];  $R^1 = R^2 = R^3$  — метил,  $R^4$  — этил [116];

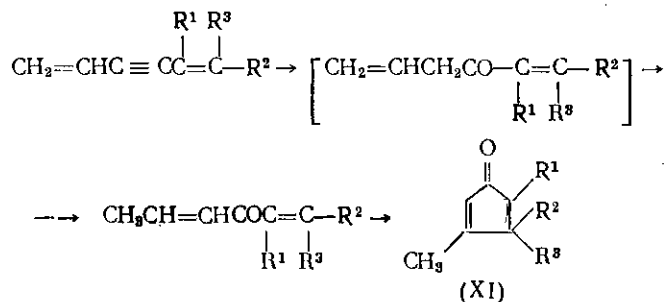
<sup>1</sup> Циклизация дивинилкетонов в циклопентеноны наблюдалась также под влиянием изопропилата алюминия в среде безводного изопропилового спирта [128].

$R^1 = R^3$  — метил,  $R^2$  — этил,  $R^4$  — пропил [117] и (X)  
 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4$  — метил [118];  $R^1 = R^2 = R^3$  — метил,  
 $R^4$  — изопропил [119];  $R^1 = R^2 = R^3$  — метил,  $R^4$  — трет.  
бутил [120];  $R^1 = R^2 = R^3$  — метил,  $R^4$  — фенил [121].

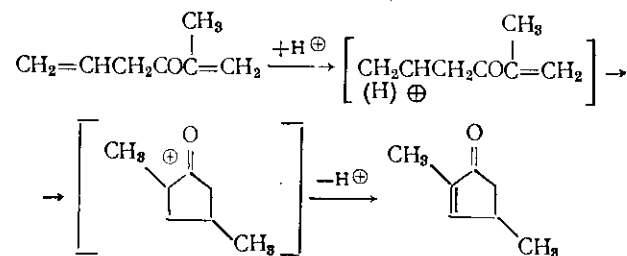


Образование гем-замещенных циклопентенонов в сравнении с образованием циклопентенонов типа (V) и (VI) или циклопентенонов с конденсированными циклами (VII) проходит гораздо труднее.

Способность диенонов к циклизации в циклопентеноны сохраняется и в том случае, когда в одной из винильных групп нет свободных водородных атомов. В этом случае также образуются гем-замещенные циклопентеноны, но уже с перемещенной двойной связью в цикле (XI)  $R^1 = R^2 = R^3$  — метил [118];  $R^2 = R^3$  — метил,  $R^1$  — изопропил [119];  $R^2 = R^3$  — метил,  $R^1$  — трет. бутил [120];  $R^1$  — фенил,  $R^2 = R^3$  — метил [121].

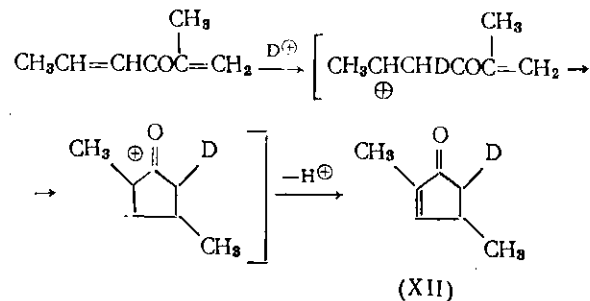


Во всех работах И. Н. Назарова и сотрудников по изучению образования циклопентенонов, относящихся к периоду 1941—1953 гг., авторы ошибочно принимали строение исходных диенонов, получающихся при гидратации дивинилацетиленовых углеводородов (I), как винилаллилкетон (II), и соответственно этому рассматривали механизм превращения диенонов в циклопентеноны как процесс циклизации винилаллилкетон [93, 122]



Однако позднее, поскольку было установлено, что винилаллилкетон, образующийся при гидратации дивинилацетиленовых углеводородов, изомеризуется в условиях их синтеза в более устойчивые дивинилкетон [94], вопрос о пути образования циклопентенонов был пересмотрен [94a].

Механизм циклизации дивинилкетон в циклопентеноны, как межмолекулярной нонной реакции, был установлен Курсановым, Парисес, Зарецкой и Назаровым с помощью метода меченых атомов [122—124]

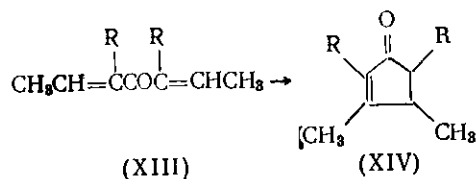


Полученный авторами дейтеро-2,4-диметил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон (XII) при озонировании дал уксусную и дейтеро-

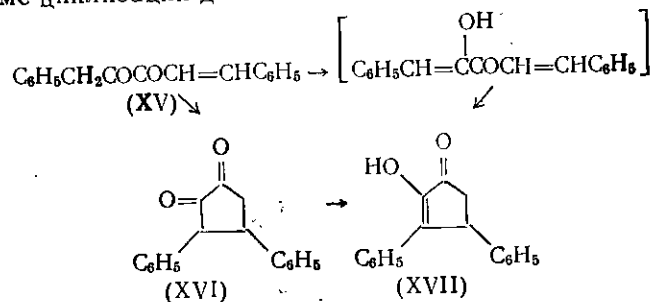
метилитарную кислоты, а при окислении двуокисью селена — 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентеидион-1,5.

При циклизации дивинилкетон под влиянием фосфорной кислоты при температуре 19—20° наряду с циклопентенонами образуются  $\alpha$ -циклопентаиолы. Последние при нагревании с фосфорной кислотой легко дегидратируются в циклопентеноны [125].

По методу Назарова осуществлены циклизации дивинилкетона (XIII, R = CH<sub>3</sub>) в 2,3,4,5-тетраметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XV, R = CH<sub>3</sub>) [126] и дипропенилкетона (XIII, R = H) в 3,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XIV, R = H) [127]



Циклизация бензилстирилдикетона (XV) с образованием 2-окси-3,4-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XVII) [129], легко проходящая под действием спиртового раствора едкого натра при 80°, возможно, протекает также по схеме циклизации дивинилкетон



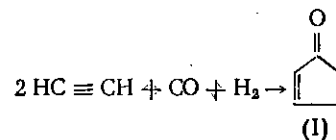
Однако возможно также, что дикетон (XV) циклизуется непосредственно в циклопентандион (XVI) (внутримолекулярная михаэлевская конденсация под влиянием щелочи), а последний енолизируется в оксикетон (XVII).

Образование циклопентенонов из замещенных дивинилкетон наблюдалось и ранее, но механизм их об-

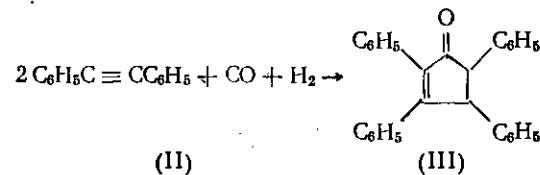
разования остался невыясненным (см. стр. 72). Ныне реакция циклизации дивинилкетон в циклопентеноны использована для синтеза полициклических соединений [130], азуленов [131, 132] и многих других бициклических соединений [110—113, 133—135].

## КАРБОНИЛИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

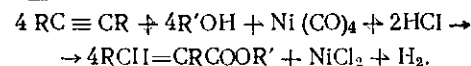
Практический интерес имеют попытки получить циклопентеноны одностадийным синтезом из ацетилена или бутадиена и окиси углерода. Пино и сотрудники [136, 137] конденсацией ацетилена и окиси углерода в метаноле в присутствии кобальтового катализатора при температуре 90—110° и давлении окиси углерода 200—300 атм получили  $\Delta^2$ -циклопентенон (I) с выходом до 10%:



Конденсацией дифенилацетилена (II) и окиси углерода (карбонил никеля) в среде диоксиана в присутствии концентрированной соляной кислоты и абсолютного спирта при температуре 40—65° Мюллер и Мак-Артор [138] получили с 37%-ным выходом 2,3,4,5-тетрафенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (III):

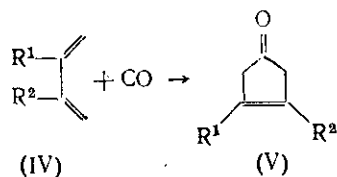


Вступающий в реакцию водород образуется в процессе карбонилирования при взаимодействии металлического никеля и кислоты по уравнению:



Карбонилированием 1,5-гексадиена карбонилем кобальта в присутствии ацетона и воды под давлением окиси углерода ( $\sim 100$  атм) с небольшим выходом ( $\sim 6\%$ ) получен 2,5-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон [139].

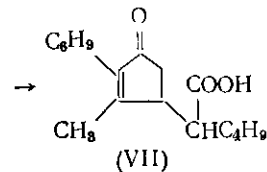
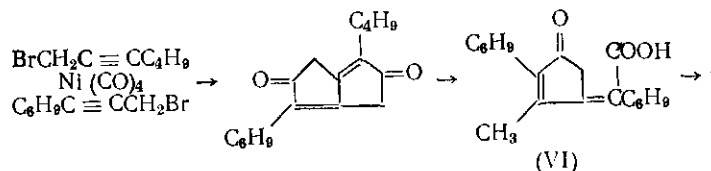
Циклопентенон (V) были получены при конденсации замещенных бутадиенов (IV) с окисью углерода под давлением более чем 500 атм и температуре 180—250° [140]:



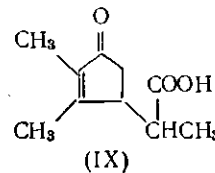
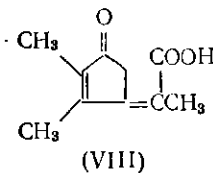
Реакция идет с применением растворителя ( $\text{pH} = 2,6$ ) и ингибитора полимеризации (гидрохинон, фтороглюцин, пирокатехин, фенол). Таким образом были получены 3,4-диметил- $\Delta^3$ -циклопентенон и 3-метил- $\Delta^3$ -циклопентенон, кипящие в широких пределах, что заставляет предполагать наличие в смеси с упомянутыми циклопентенонами их изомеров —  $\Delta^2$ -циклопентенон.

3-Метил- $\Delta^2$ -циклопентенон был получен нагреванием смеси аллена, окиси углерода и ацетилена в присутствии треххлористого рутения, воды и пиридина (130° и давление 1000 атм) [141].

Циклопентеноны в качестве побочных продуктов образуются также при аномальном карбонилировании карбонилем никеля (по Реппе) галоидзамещенных ацетиленовых углеводородов. Так, взаимодействие никелькарбонила с 1-бром- или 1-иодгептином-2 приводит к образованию  $\alpha$ -карбоксипентилиденового производного 2-бутил-3-метил- $\Delta^2$ -циклопентенона (VI), а частичное гидрирование последнего дает 2-бутил-3-метил-4-карбоксиамил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VII) [142]:

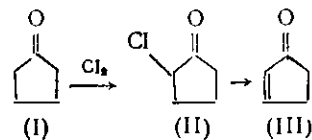


Аналогично были получены соединения (VIII) и (IX):



#### ГАЛОИДИРОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАНОНОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ДЕГИДРОГАЛОИДИРОВАНИЕМ ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТАНОНОВ

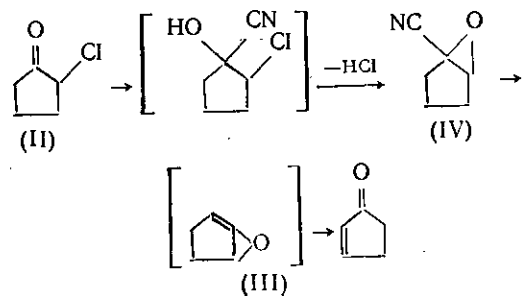
Получение циклопентенон галоидированием циклопентанон с последующим отщеплением галоидводорода было осуществлено многократно. Годшот и Табури [143, 144] путем хлорирования циклопентанона (I) с последующей перегонкой при нормальном давлении образующегося хлорциклопентанона (II) в присутствии диэтиланилина получили  $\Delta^2$ -циклопентенон (III):



Однако описание условий опытов, по-видимому, было неточным, так как воспроизвести опыты не удалось [145].

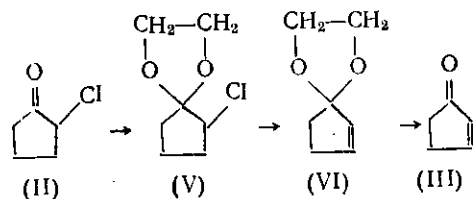
Своеобразный процесс дегидрогалоидирования хлорциклопентанона в циклопентенон осуществили Муссерон и сотрудники [146]. Действуя на 2-хлорциклопентанон (II) цианистым калием, они вместо ожидаемого 2-цианциклопентанона получили 2-циан-1,2-оксидциклопентан (IV), а при восстановлении последнего изпро-

пилатом алюминия получили наряду с другими продуктами  $\Delta^2$ -циклопентенон (III)



Позднее Муссерон и сотрудники получили  $\Delta^2$ -циклопентенон (III) (с 25%-ным выходом) дегидрогалондированием 2-хлорциклопентанона в присутствии метилата натрия [147]. С таким же выходом (25%)  $\Delta^2$ -циклопентенон был получен путем бромирования циклопентанона и последующего дегидробромирования образующегося 2-бромциклопентанона нагреванием с диэтиланлином (Назаров и сотрудники [148]).

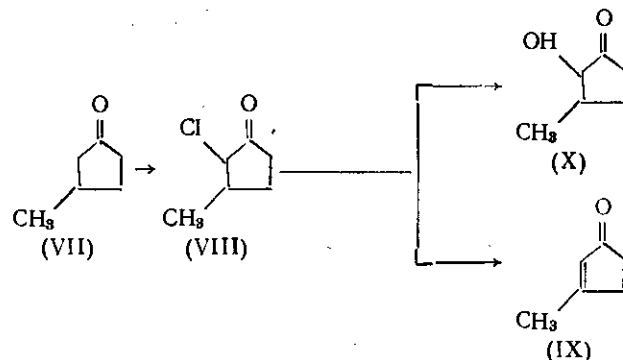
Ванцлик, Голмер и Милл [149, 150] усовершенствовали процесс дегидрогалондирования и достигли высокого выхода  $\Delta^2$ -циклопентенона (около 60% на исходный хлоркетон), прибегнув к защите кетогруппы в хлорциклопентаноне (II) в форме кетала. Последующим дегидрогалондированием хлоркетала (V) действием едкого кали в среде дигликоля авторы получили непредельный кеталь (VI) и из него путем гидролиза 0,08%-ным раствором щавелевой кислоты  $\Delta^2$ -циклопентенон (III):



Описанный метод применим также для получения замещенных циклопентенонов, но при этом требуется особо тщательное изучение получаемых продуктов вследствие

их неоднородности и противоречивых данных, относящихся к строению циклопентенонов.

Хлорированием 3-метилциклопентанона (VII) Годшот и Табури [151] получили 2-хлор-3-метилциклопентанон (VIII), при гидролизе которого был выделен 3-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон (IX) в недостаточно чистом виде в смеси с кетоном (X), что было отмечено Ачесоном и Робинзоном [23], получившими этот циклопентенон циклизацией ацетилацетона (см. стр. 12).

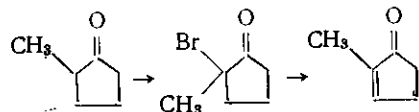


При обработке хлором 2-метилциклопентанона в присутствии карбоната кальция Муссерон и сотрудники [152, 153] получили метилциклопентенон<sup>1</sup> и смесь двух изомерных хлоридов, которые при нагревании в присутствии хинолина дали тот же метилциклопентенон; последнему на основании встречного синтеза из 3-метилциклопентена было приписано строение 5-метил- $\Delta^2$ -циклопентенона. Однако эти выводы находятся в противоречии с известными позднее установленными фактами, относящимися к галондированию замещенных циклопентанонов. Назаров и сотрудники [148] показали, что галондирование замещенных циклических кетонов идет при третичном углеродном атоме, а не в метиленовой группе, как это принимали Кетц, Годшот, Муссерон и другие авторы [151, 152, 154—156]. Так, при бромировании 2-метилциклопентанона был получен 2-метил-2-бромциклопентанон, дегидробромирование которого при

<sup>1</sup> Аналогичным образом был получен  $\Delta^2$ -циклопентенон [143, 144].

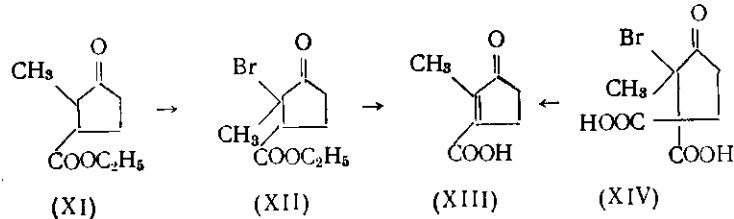


нагревании (100°) с диэтиламинном привело к 2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенону (выход 51%).



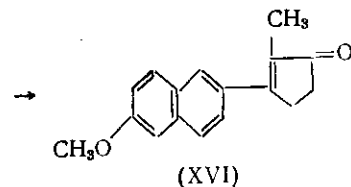
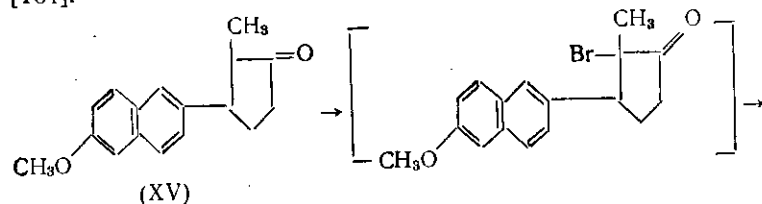
Винтерниц и сотрудники [157] установили, что бромирование 2-фенилциклопентанона и последующее дегидробромирование образующегося бромкетона ведет к 2-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенону.

Бромированием этилового эфира 2-метилциклопентанон-3-карбоновой кислоты (XI) с последующими дегидробромированием (нагревание с триэтиламинном) и омылением (10% NaOH) образующегося бромкетозэфира (XII) Ньюман и Мак-Ферсон [158] синтезировали 2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон-3-карбоновую кислоту (XIII)

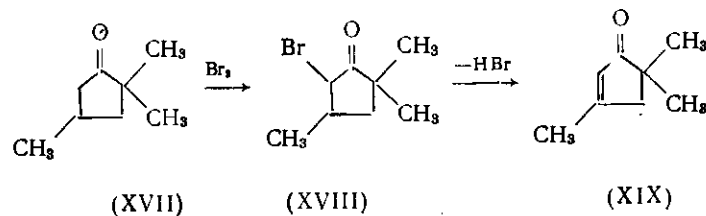


Эта же кислота (XIII) была получена Шемякинм и сотрудниками [159, 160] в результате одновременно протекающих дегидробромирования и декарбоксилирования 2-метил-2-бромциклопентанон-3,3-дикарбоновой кислоты (XIV).

3-(6'-Метокси-β-нафтил)-2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XVI) образуется в условиях реакции бромирования 3-(6'-метокси-β-нафтил)-2-метилциклопентанона (XV) [161].



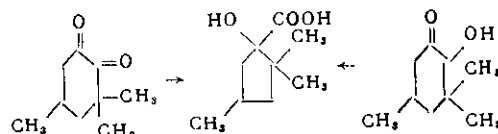
При полном замещении одной из α-метиленовых групп галоидирование идет по незамененной α-метиленовой группе. Так, бромированием в хлороформе при 0° 3,5,5-триметилциклопентанона (XVII) и последующим дегидробромированием образующегося 3,5,5-триметил-2-бромциклопентанона (XVIII) при нагревании с γ-коллиндином получен 3,5,5-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XIX) с выходом 40% на исходный предельный кетон [162]



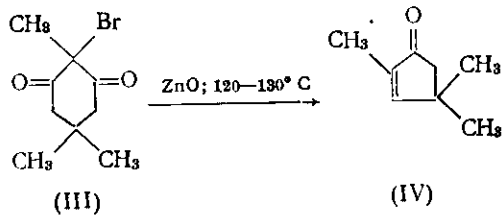
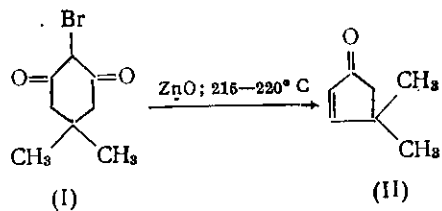
#### СУЖЕНИЕ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛОВ В ПЯТИЧЛЕННЫЕ

Действием окиси цинка на бромированные шестичленные циклические 1,3-дикетоны Войтила [163] осуществил переход от шестичленных циклов к пятичленным и превратил бромзамещенные циклогександионы в цикlopentenоны<sup>1</sup>. Так, нагреванием 5,5-диметил-2-бром-

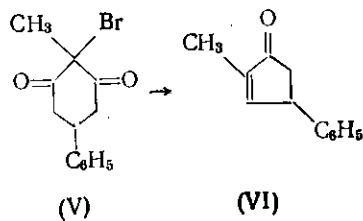
<sup>1</sup> Известно также образование оксикикlopентанкарбоновых кислот из шестичленных циклических 1,2-дикетонов [164] и 1,2-кетолов [165], происходящее под влиянием горячей щелочи:



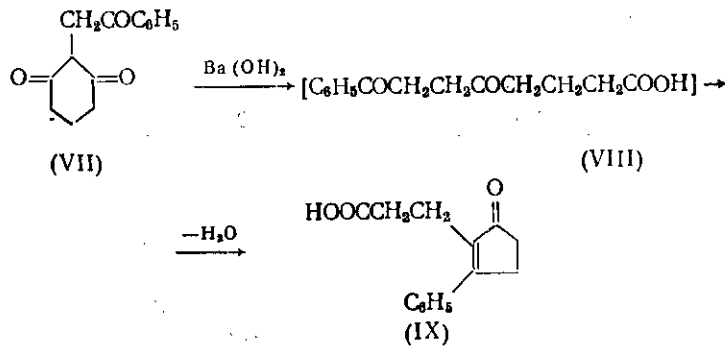
дигидрорезорцина (I) с окисью цинка при 215—220° С он получил 4,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (II), а нагреванием 2,5,5-триметил-2-бромдигидрорезорцина (III) с окисью цинка при 120—130° — 2,4,4-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (IV) (с выходом 87%):



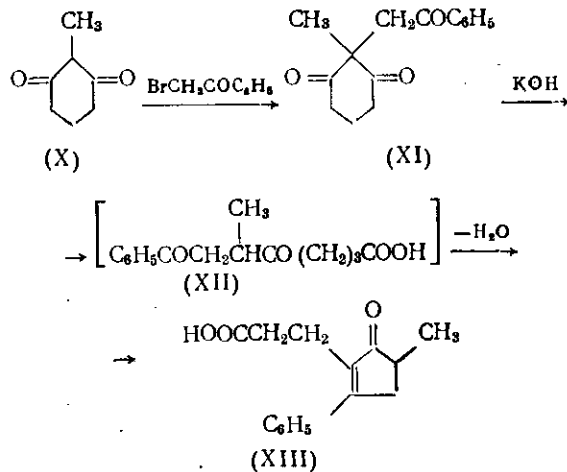
Аналогичной обработкой окисью цинка 2-бром-2-метил-5-фенилдигидрорезорцина (V) автор получил 2-метил-4-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VI):



Штеттер и Зинхолд [166] нашли, что продукт конденсации дигидрорезорцина и фенацилбромида — трикетон (VII) под влиянием водного раствора едкого бария претерпевает кислотное расщепление, но дает при этом не ожидаемую фенилдикетокислоту (VIII), а продукт ее циклизации — 2-( $\beta$ -карбоксиэтил)-3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (IX):

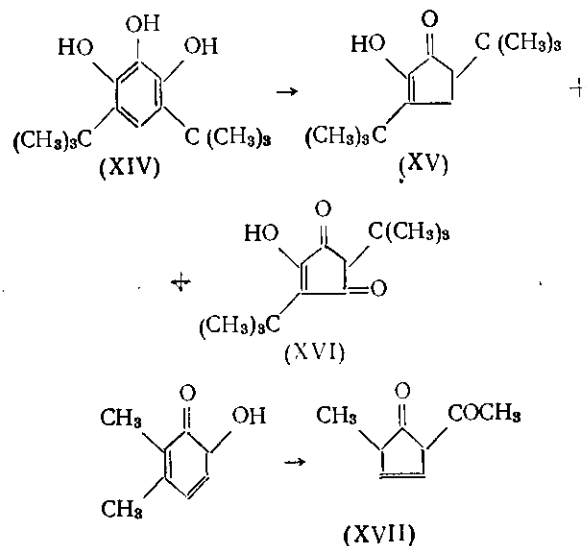


Аналогично действием фенацилбромида на калиевое производное 2-метилдигидрорезорцина (X) Назаров, Завьялов и Бурмистрова [167] получили трикетон (XI), который далее действием 5%-ного раствора едкого кали был превращен в 2-( $\beta$ -карбоксиэтил)-3-фенил-5-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XII). Образование последнего также протекает через стадию гидролитического расщепления трикетона (XI) в дикетокислоту (XII), которая далее в условиях реакции циклизуется в упомянутый циклопентенон (XIII):

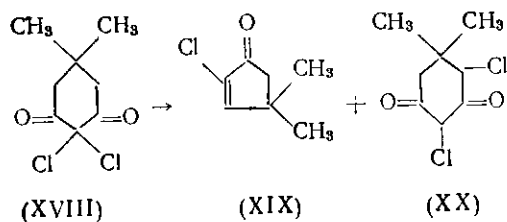


Сложные превращения, схема которых не установлена, претерпевают ди-трет-бутилпирогаллол (XIV) с об-

разованием циклопентенонов (XV) и (XVI) [168, 169] и 2,3-диметил-*o*-бензохинол с образованием 2-метил-5-ацетил- $\Delta^3$ -циклопентенона (XVII) [170].



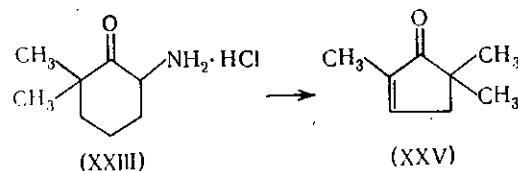
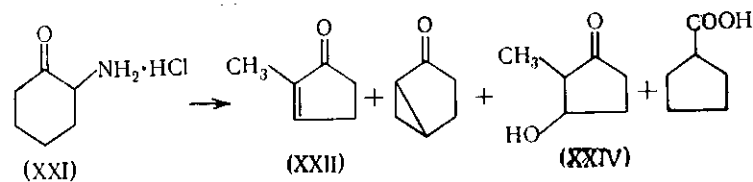
Шамп и Ферцел [171] при обработке 2,2-дихлордимедона (XVIII) ацетатом натрия в кипящей уксусной кислоте получили с выходом 40—45% 2-хлор-4,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XIX) и 2,4-дихлордимедон (XX).



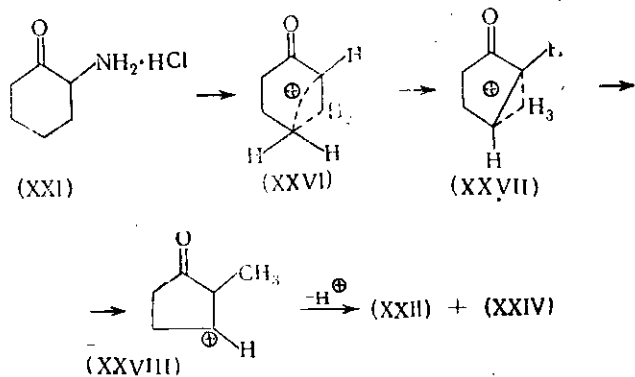
При действии кислых или щелочных реагентов на перхлорциклогексендион [172] или перхлорциклогексен-трион [173] были получены перхлорциклопентеноны ( $\Delta^2$ - и  $\Delta^3$ -). В случаях изомеризации или деградации таких веществ природного происхождения, как гумулон, дупулон,  $\alpha$ -трополол и родственные им соединения, получены

циклопентеноны с непредельными боковыми цепями изо- строения (см. стр. 115—117). Некоторые из этих реакций являются фотохимическими. Например, превращение  $\alpha$ -трополона и его метилового эфира в 4-карбоксиметил- $\Delta^2$ -циклопентенон и соответствующий эфир происходит под влиянием УФ-облучения [174, 175].

Сужение шестичленного цикла в пятичленный происходит также при реакции дезаминирования  $\alpha$ -аминоциклогексанонов и бекмановской перегруппировке оксимов циклогексанонов. При дезаминировании хлористоводородных солей  $\alpha$ -аминоциклогексанона (XXI) и 6,6-диметил-2-аминоциклогексанона (XXIII) наряду с другими продуктами (кетолы, кислоты и бицикло-[3,1,0]-гексан-2-оны) Эдвардс и Лесаж [176, 177] получили соответственно 2-метил- и 2,5,5-триметил- $\Delta^2$ -циклопентеноны (XXII и XXV).

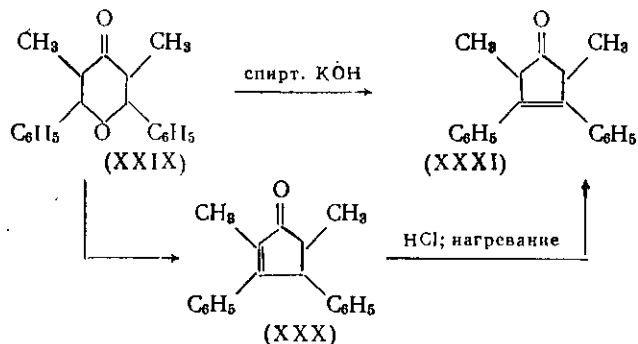


Учитывая строение полученных продуктов, авторы предложили наиболее вероятным следующий механизм их образования: вначале образуется ион (XXVI), в котором положительный заряд делокализован между 3,4-углерод — углеродной связью; затем ион (XXVI) путем миграции гидрид-иона изомеризуется в мостиковый ион (XXVII), а последний превращается в классический ион (XXVIII), стабилизирующийся далее в виде циклопентенона (XXIII) и кетолы (XXIV).



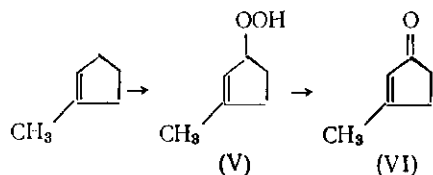
При бекмановской перегруппировке оксима 2,2-диметилциклогексаноина под влиянием полифосфорной кислоты образуется смесь 2-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенона и 2-изопропилиденциклопентаноина [178].

В литературе встречается описание другого типа сужения шестичленного цикла в пятичленный, а именно: превращение  $\alpha, \alpha'$ -дифенил- $\beta, \beta'$ -диметил- $\gamma$ -пирона (XXIX) в зависимости от условий реакции в циклопентеноны (XXX) или (XXXI) [179]



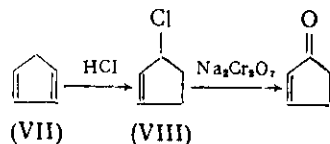
килциклопентанонами выделяли небольшие количества 2-алкил- $\Delta^2$ -циклопентенонов (IV, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).

При окислении 1-метилциклопентена кислородом при температуре 40—70° в присутствии перекиси бензоила или под влиянием облучения УФ-лучами Саито и Фушизаки [185, 186] получили перекись, разлагающуюся с образованием метилциклопентенона, которому авторы приписали строение (VI) (окисление в положении 3).



Однако приведенные авторами температуры плавления производных метилциклопентенона (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 146°; семикарбазон, т. пл. 227°, оксим, т. пл. 128°) сильно отличаются от известных в литературе, и, следовательно, заключение о строении полученного продукта требует дополнительной проверки.

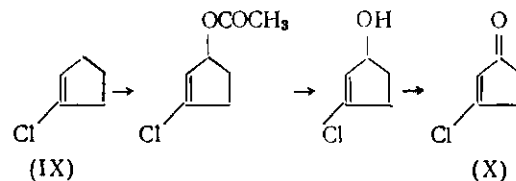
Наиболее эффективный метод получения  $\Delta^2$ -циклопентенона (IV, R = H) из углеводорода, разработанный Альдером и Флокком [187], состоит в гидрохлорировании циклопентадиена (VII) и последующем окислении циклопентенилхлорида (VIII) водным раствором бихромата натрия. При этом выход  $\Delta^2$ -циклопентенона составляет 60—70% от теоретического



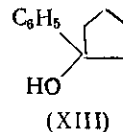
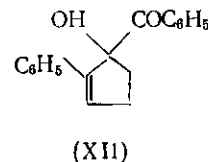
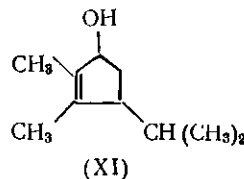
С незначительным выходом  $\Delta^2$ -циклопентенон образуется при окислении циклопентена кислородом в уксусном ангидриде при облучении УФ-светом [188], а также при окислении циклопентена 30%-ной перекисью водорода в присутствии ванадиевого катализатора [189]. При подобном же окислении перекисью водорода 1-метилциклопентена образуются 2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон с выходом 25% и 1-метилциклопентадион-1,2 с выходом

30% [189]. Таким образом, было установлено, что иаличные заместители при С-атоме, связанном двойной связью, повышает реакционную способность циклоолефина.

При окислении 1-хлорциклопентена (IX) по методу Даие [182] получен 3-хлор- $\Delta^2$ -циклопентенон (X) [190]



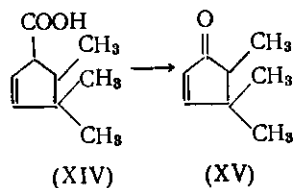
Окисление циклопентенолов в циклопентеноны обычно достигается действием хромового ангидрида в ледяной уксусной кислоте или бекмановской хромовой смеси. Кроме циклопентенолов (III), упомянутых выше, так были окислены d-2,3-диметил-4-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XI) в 1-2,3-диметил-4-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (изотуйон) [191] и 1-бензоил-2-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон-1 (XII) в 2-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон [192]



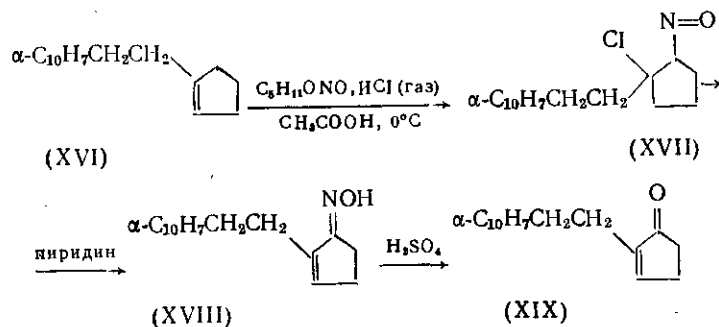
Физер и Шмучкович [193] при окислении 1-фенилциклопентанола (XIII) получили наряду с  $\gamma$ -бензоилмасляной кислотой 3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон. Этот результат, так же как и результат окисления 1-метилциклопентена, приведенный Саито и Фушизаки, находится в противоречии с наблюдаемой закономерностью направленности окисления в зависимости от положения заместителя, что может быть объяснено влиянием природы заместителя или неправильностью вывода о строении кетона.

Тимаи [194] сообщил об образовании 4,4,5-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенона (лауренона) (XV) при окислении лауроиловой кислоты (XIV) перманганатом калия.

Однако полученный автором кетон по своим свойствам отличается от ряда изомерных ему циклопентенонов, что дает основание к утверждению о недостаточной достоверности строения кетона и, следовательно, строения исходной кислоты (см. стр. 171). Аналогичное образование циклогексаинона при окислении циклогексанкарбоновой кислоты см. [195].



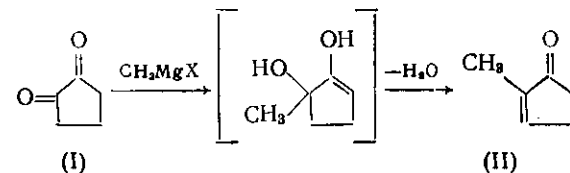
Косвенным методом окисления циклопентенов является их оксимирование, часто применяемое для синтеза циклопентенонов. Метод состоит в получении нитрозохлорида, отщеплении от него хлористого водорода и омылении образующегося оксима в циклопентенон. Таким путем Коэн и Кук [196] последовательно превратили 1-β-(1'-нафтил)этил-Δ<sup>1</sup>-циклопентен (XVI) в соответствующий нитрозохлорид (XVII), оксим (XVIII) и 2-β-(1'-нафтил)этил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон (XIX):



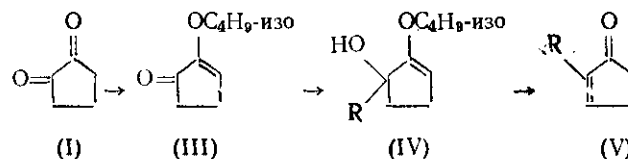
Этим методом были получены: 2-метил-[196—198], 2-амил-[196], 2-фенил-[199], 2-фенилэтил-[196], 2-(α-нафтил)- и 2-(β-нафтил)-[200]-Δ<sup>2</sup>-циклопентеноны.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТАДИОНОВ

Для синтеза алкил-, алкокси- и ацилоксизамещенных циклопентенонов успешно применяются циклопентадионы. Так, для синтеза 2-алкилзамещенных циклопентенонов неоднократно использовался циклопентадион-1,2 (I); действием на него гриньяровского реагента неоднократно был получен 2-метил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон (II) [197, 201—203].

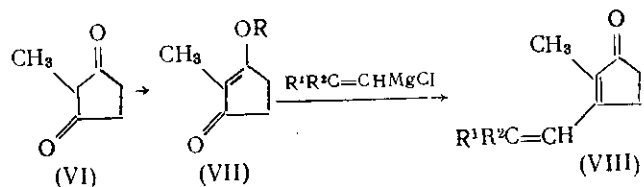


Аисель и Деккер [204], действуя на дион (I) изобутиловым спиртом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, получали 2-изобутоксид-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон (III) и действием на последний гриньяровских реагентов получали соответствующие спирты (IV), которые при последующей дегидратации и гидролизе легко превращались в 2-замещенные Δ<sup>2</sup>-циклопентеноны (V):



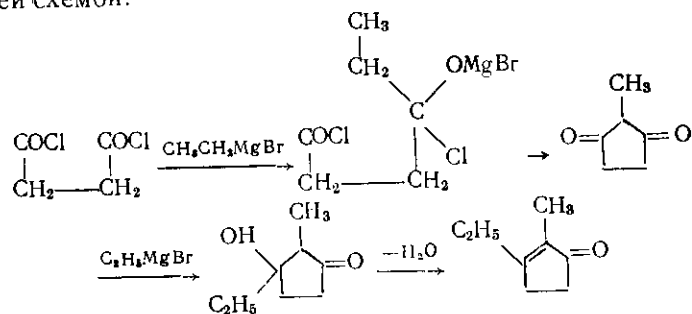
Авторы получили циклопентеноны (V), где R — метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, гексил, фенил, β-фенилэтил и γ-фенилпропил.

Исходя из 2-метилциклопентадиона-1,3 (VI) Кризон и Норман [205, 206] синтезировали с помощью гриньяровского синтеза винилированные циклопентеноны (VIII). Они, как и предыдущие авторы, сначала синтезировали эфиры циклопентенолонов (VII), а затем действием магнийхлоралкилвинила или магнийхлорвинила получали соответствующие циклопентеноны (VIII):

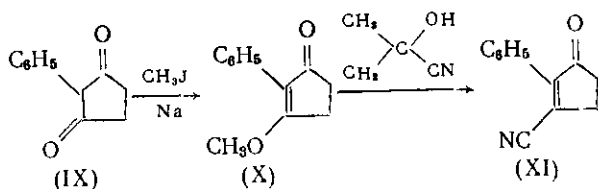


Так были получены: 2-метил-3-винил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VIII,  $R^1 = R^2 = H$ ) (с выходом 35%), 2-метил-3-пропенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VIIIa,  $R^1 = H$ ,  $R^2$  — метил) (50%), 2-метил-3-изокротил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VIIIб,  $R^1 = R^2$  — метил) (72%) и 2-метил-3-( $\alpha$ -метилстирил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (VIIIв,  $R^1$  — метил,  $R^2$  — фенил) (60%).

Интересное наблюдение сделали Кейзон и Рейст [207]. При реакции этилмагнийбромида с дихлорангидридом янтарной кислоты они получили (с незначительным выходом) 3-этил-2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон. Образование его, по-видимому, можно представить следующей схемой:

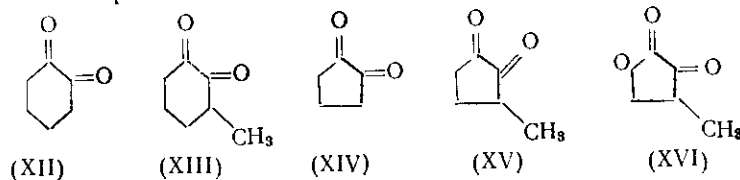


Бэтс и Дейви [208] осуществили последовательный переход от 2-фенилциклопентан-1,3-диона (IX) к 2-фенил-3-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенону (X) и далее к 2-фенил-3-циано- $\Delta^2$ -циклопентенону (XI)

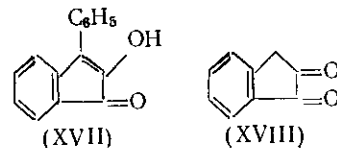


Метоксикетон (X) был получен с выходом 98% кипячением 2-фенилциклопентан-1,3-диона с иодистым метилом в присутствии металлического натрия. Нитрил (XI) был получен с выходом 76% путем обработки метоксикетона (X) циангидрином ацетона при комнатной температуре.

Многие циклопентандионы существуют в енольной форме и, следовательно, представляют собой окси- $\Delta^2$ -циклопентенонны. Существует зависимость между величиной цикла циклических  $\alpha$ -дикетонных и кетоенольных равновесием [209]. Так, циклопентандион-1,2 в растворе полностью енолизирован. Циклогександион-1,2 представляет собой чистый енол будучи в кристаллическом состоянии, но в растворе он находится в равновесии с дикетоформой, причем состояние при равновесии зависит от природы растворителя и температуры. Циклогептандион-1,2 в растворе енолизирован лишь в незначительной степени. Шварценбах и Витвер [210] нашли, что циклогександионы (XII) и (XIII) существуют в виде смеси дикетонной и кетоенольной форм с содержанием енола 40 и 60% соответственно, а циклопентандионы (XIV) и (XV), а также кетолактон (XVI) полностью енолизированы

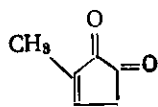


Кроме величины цикла на енолизацию циклических дикетонных оказывают влияние заместители и наличие в цикле двойной связи. Так, 1,2-дикето-3-фенилгидринден (XVII) существует в енольной форме, а 1,2-дикетогидринден (XVIII) — в кетонной форме [211].

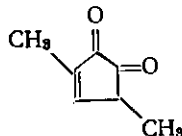


В отличие от циклопентандионов, циклопентендионы существуют в кетонной форме. Циклопентандион-1,3

полностью енолизирован, циклопентендион-1,3 существует строго в дикетонной форме [212, 213]. 3,4-Дифенилциклопентандион-1,2 [129, 214, 215] реагирует как енол, тогда как 3,4-дифенил- $\Delta^3$ -циклопентендион-1,2 реагирует как дикетон [216]. Как дикетоны реагируют также 3-метил- $\Delta^3$ -циклопентендион-1,2 [182] (XIX) и 3,5-диметил- $\Delta^3$ -циклопентендион-1,2 (XX) [217].



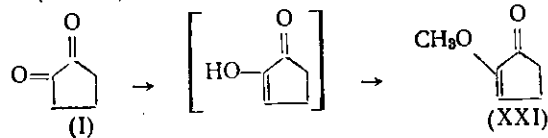
(XIX)



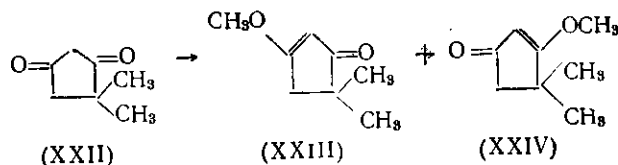
(XX)

Выяснению влияния двойной связи в цикле на способность к енолизации кетогрупп циклопентендионов посвящены обстоятельные работы Кёлша и его соавторов [216, 218, 219]. Они показали, что енолизация циклопентендионов сильно подавляется, если в цикл ввести двойную связь.

В виде енолов существуют: 2-этил-4-пропилциклопентандион-1,3 [220], 2,4-дифенилциклопентандион-1,3 [221, 222], 2-карбэтоксциклопентандион-1,3 [212], 4,4-диметилциклопентандион-1,3 [223], 2,5,5-триметилциклопентандион-1,3 [224] и другие [210, 215, 225—230]. Енольное состояние циклопентандионов легко позволяет превращать их в простые и сложные эфиры. Так, действием на дион (I) диазометана был получен 2-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXI) [231], а при действии диазометана на дион (XXII) были получены [223] два енольных эфира (XXIII) и (XXIV).



(XXI)



(XXII)

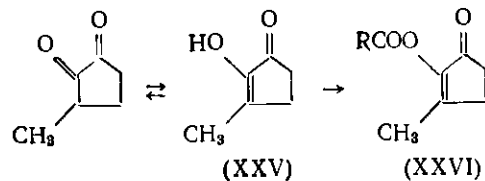
(XXIII)

(XXIV)

Сюда относятся работы [224, 232, 233 и др.].

К циклопентенонам могут быть отнесены также некоторые представители циклопентантрионов и циклопентантетраонов, также существующих в енольной форме [234].

Мельников и Швецова-Шилова [235] в поисках новых органических инсектофунгицидов синтезировали ряд сложных эфиров (XXVI) исходя из метилциклопентенолона (XXV) и тиофосфорной, карбаминной, уксусной, масляной и угольной кислот.

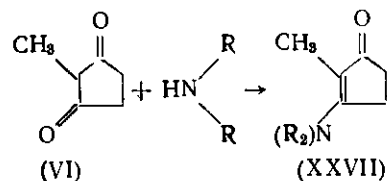


(XXV)

(XXVI)

Эти сложные эфиры образуются при взаимодействии 3-метилциклопентандиона-1,2 с хлорангидридами кислот в присутствии поташа, при длительном нагревании в бензоле, дихлорэтано или другом растворителе. Таким путем были получены эфиры (XXVI), где R — метил-, пропил-, диэтиламино-, диметиламино- и др. При этом установлено, что эфиры тиофосфорной кислоты обладают инсектицидной активностью.

Действием вторичных аминов на 2-метилциклопентандион-1,3 (VI) Сання и Пануз [236] осуществили синтез  $\Delta^2$ -циклопентенонов (XXVII) с аминогруппой в качестве заместителя в положении 3.

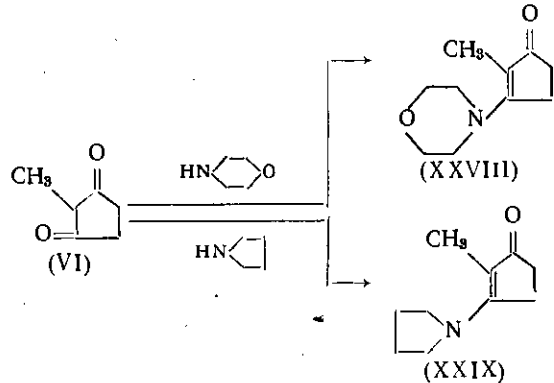


(VI)

(XXVII)

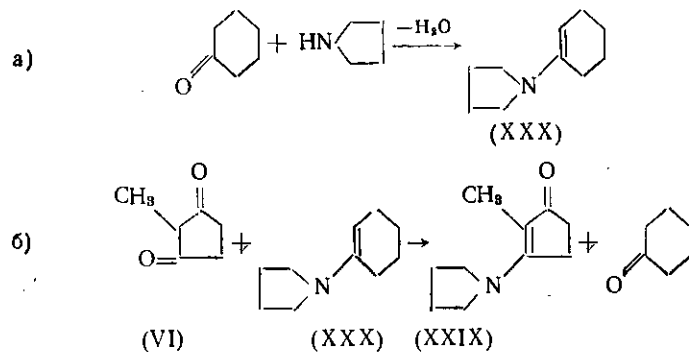
Взаимодействием циклопентандиона (VI) с морфином и пирролидином были получены соответствующие циклопентеноны (XXVIII) и (XXIX) с высокими выходами (~90%).





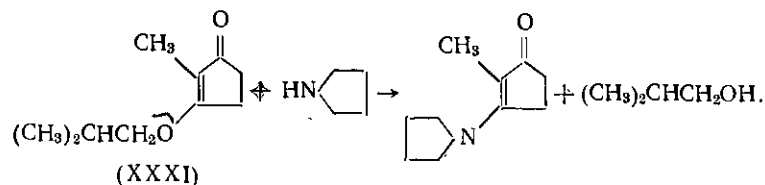
Описанный процесс взаимодействия циклического diketона с вторичными аминами с возникновением двойной связи в цикле и аминогруппы в качестве заместителя в положении 3 авторы обозначили термином енаминирования.

Получение циклопентенона (XXIX) было осуществлено с хорошим выходом (80%) также путем «транс-енаминирования», т. е. взаимодействием того же diketона (VI) с енаминпроизводными более простых по строению альдегидов и кетонов, например с циклогексенил-пирролидином (XXX):

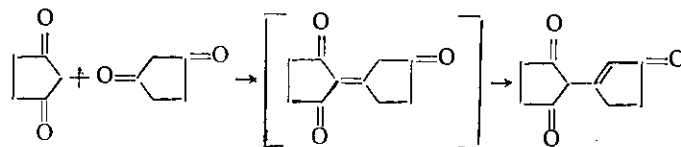


Циклопентенон (XXIX) был получен также путем простого замещения алкоксильной группы на остаток амина в изобутиловом эфире енола 2-метилциклопентан-

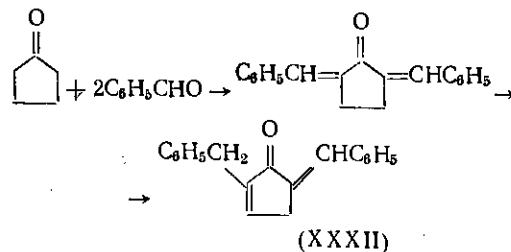
1,3-диона (XXXI) при действии на последний пирролидина:



Известны и другие пути превращений циклопентандионов в циклопентеноны. Циклопентеноны образуются, например, в процессе самоконденсации циклопентандионов-1,3 [237], [238]:



Переход семициклической двойной связи в цикл с образованием циклопентенонов наблюдался неоднократно. Так, Ванчик и Менц [239] при перегонке продуктов конденсации бензальдегида с циклопентаном (дибензилиденциклопентанон) получили монобензилиденциклопентенон (XXXII).

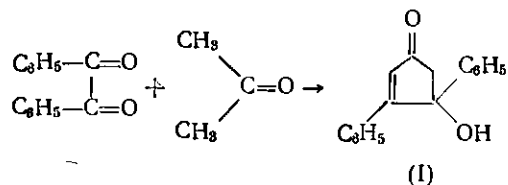


Аналогично 5-метил-2-бензилиденциклопентанон изомеризуется в 5-метил-2-бензил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон [240].

При попытках синтеза саркомина и его аналогов (вещества, обладающие противоопухолевой активностью) главным препятствием для осуществления цели также являлось перемещение экзоциклической двойной связи в цикл [159, 241—243].

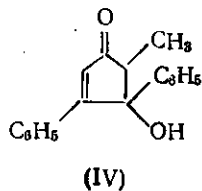
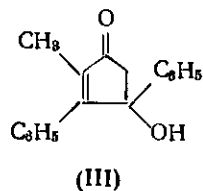
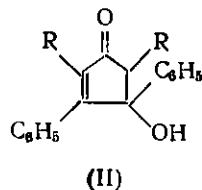
# ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ В ЦИКЛОПЕНТЕНОНЫ

Первыми представителями синтетических циклопентенонов были оксидифенилциклопентеноны. Синтез их был разработан Джаппом и его сотрудниками в конце прошлого столетия [244—246]. Авторами было показано, что ацетон и бензил при длительном взаимодействии (в течение нескольких дней) в присутствии водной щелочи при температуре 25° конденсируются в оксидифенилциклопентенон (ангидроацетонбензил) (I), который образуется с отщеплением одной молекулы воды и замыканием цинка.

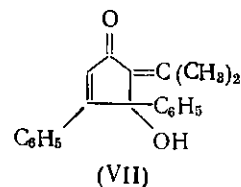
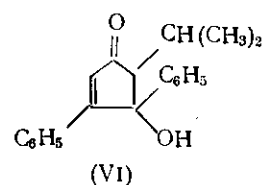
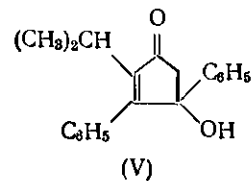


При конденсации бензила с симметрично замещенными гомологами ацетона образуются 2,5-диалкил-3,4-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон-4-оны ( $\alpha,\beta$ -дизамещенные ангидроацетонбензилы) (II). В тех же случаях, когда в конденсацию с бензилом вступают несимметричные гомологи ацетона, образуются 2-алкил-(III) и 5-алкил-3,4-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон-4-олы (IV) ( $\alpha,\beta$ -монозамещенные ангидроацетонбензилы [247]).

Так, при конденсации бензила с метилэтилкетонотом образуются 2-метил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон ( $\alpha$ -метилангидроацетонбензил) (III, R = CH<sub>3</sub>) и 5-метил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон ( $\beta$ -метилангидроацетонбензил) (IV, R = CH<sub>3</sub>).

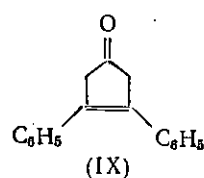
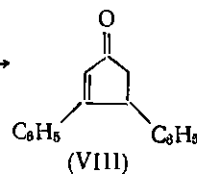
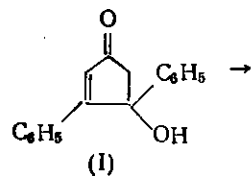


Подобная конденсация бензила с метилизобутилкетонотом привела к образованию смеси двух изомерных соединений. Одно из них (V) легко конденсируется с бензальдегидом с образованием бензилиденового производного, другое (VI) в эту реакцию не вступает. На этом и был основан выбор формул для этих соединений.



Джапп и Нокс [248] изучили также взаимодействие бензила с непредельным кетоном. Конденсацией бензила с метилизобутилкетонотом под влиянием едкого кали был получен 5-изопропилиден-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон (VII).

Путем восстановления оксидциклопентенонов дымящей иодистоводородной кислотой был осуществлен переход от оксидциклопентенонов к циклопентенонам. Кипячением ангидроацетонбензила (I) в течение нескольких минут с избытком дымящей иодистоводородной кислоты Джапп и Ландер [246] получили циклопентенон, которому придали строение 3,4-дифенил- $\Delta^3$ -циклопентенона (IX). Однако позднее было установлено, что образующийся в описанных условиях циклопентенон является 3,4-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенонотом (VIII) [180], [249]:

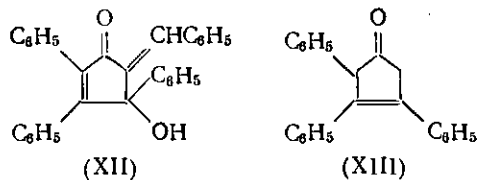
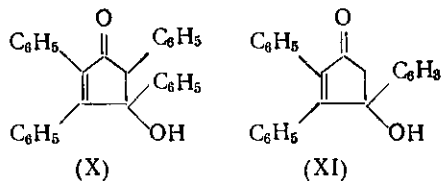


Конденсацией ацетондикарбоновой кислоты и бензила Джапп и Ландер [250] получили замещенную циклопентенолоновую кислоту, при кипячении которой с дымящей иодистоводородной кислотой был получен 3,4-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VIII). Такое восстановление оксидциклопентенонов в циклопентеноны было осуществлено на многих примерах, и почти всегда строение получаемых циклопентенонов позднее было корректировано; для первоначально предполагавшихся  $\Delta^3$ -циклопентенонов было установлено строение  $\Delta^2$ -циклопентенонов.

Открытым Джаппом и его сотрудниками способом синтеза фенилированных оксидциклопентенонов воспользовались другие авторы.

Хендерсон и Корсторфин [251] и Дилтей и Квинт [252] применили реакцию Джаппа для синтеза тетрафенил- $\Delta^2$ -циклопентенон-4-она (X), исходя из бензила и дибензилкетона.

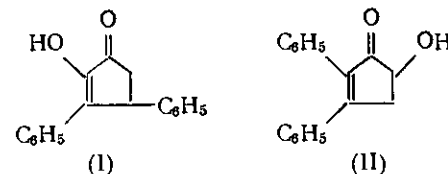
Келш и Гейсман [218] конденсировали бензил с фенилацетоном и получили 2,3,4-трифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон-4-он (XI). Положение метиленовой группы было доказано образованием соответствующего бензилиденового производного (XII). При восстановлении трифенилциклопентенолона (XI) был получен циклопентенон, которому приписано строение 2,3,4-трифенил- $\Delta^3$ -циклопентенона (XIII), по-видимому, по аналогии с результатами, полученными Джаппом.



Значительно большее количество работ посвящено синтезу оксидциклопентенонов с алифатическими заместителями. Причиной этого являются поиски методов синтеза циклопентенолонов, выделенных впервые из природных источников и имеющих практическое значение для синтеза производных, обладающих биологической активностью, например инсектицидной (пиретрины и цинерин) или бактерицидной (терреин и др.). Рассмотрение методов синтеза этих соединений отнесено к следующей главе.

### КОНДЕНСАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ

В 1903 г. Форлендер и Шредтер [232] при действии серной кислоты и уксусного ангидрида на дибензальацетон (продукт конденсации бензальдегида с ацетоном) обнаружили образование ацетильного производного неизвестного строения. Форлендер и Либих [215] установили, что образующийся при омылении этого ацетильного производного кетоспирт является изомером ангидроацетонбензила, и приписали ему строение (I). Позднее Аллен и сотрудники [253] на основании изучения инфракрасных спектров пришли к выводу, что строение этого продукта отвечает формуле (II):

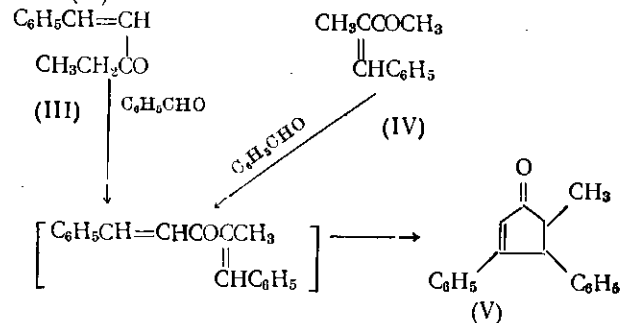


Это наблюдение оставалось единичным вплоть до 1925 г., когда Райен и сотрудники начали систематическое исследование конденсации ароматических альдегидов с метилэтилкетонам.

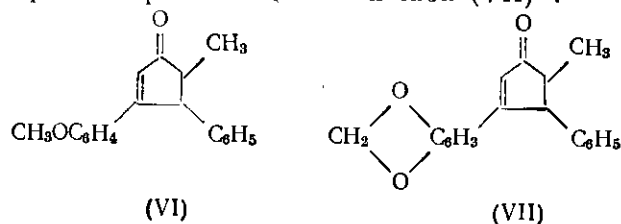
Райен и Леннон [254] показали, что образующиеся при конденсации бензальдегида с кетонами продукты являются производными циклопентенонов и что приписываемое им ранее строение производных  $\gamma$ -пирона неверно. При конденсации метилэтилкетона с бензальдегидом были получены  $\alpha$ -(замещение в метильной группе) (III) и  $\gamma$ -(замещение в этильной группе) (IV) бензиль-

основные производные метилэтилкетона, которые затем конденсировались с новой молекулой бензальдегида с образованием производных циклопентенонов.

Реакция первичных продуктов конденсации (III) и (IV) с новой молекулой бензальдегида проводилась под влиянием водной щелочи. В обоих случаях был получен один и тот же продукт 5-метил-3,4-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (V):



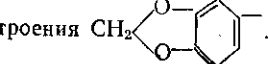
При конденсации метилэтилкетона с анисовым альдегидом и пипероналем образуются соответственно 5-метил-3-анизил-4-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VI) и 5-метил-3-пиперонил-4-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VII)<sup>1</sup>:



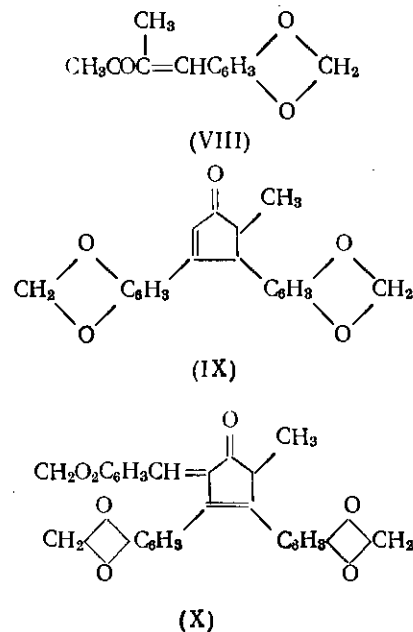
Аналогичным путем были получены другие подобные замещенные циклопентеноны.

О'Доног, Райен и Кии [255] продолжили изучение метода получения циклопентенонов конденсацией ароматических альдегидов с метилэтилкетоним в присутствии хлористого водорода. Конденсацией пипероналя с метилэтилкетоним они получили  $\gamma$ -пиперонилденметил-

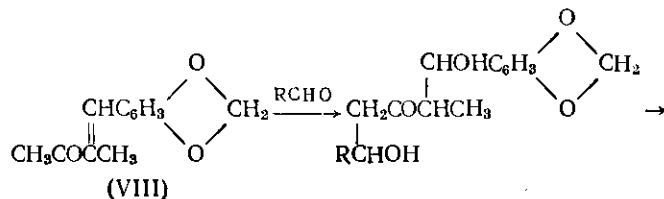
<sup>1</sup> В соответствии с оригинальными работами [254, 255, 257, 258] здесь и далее под названием «пиперонил» подразумевается радикал

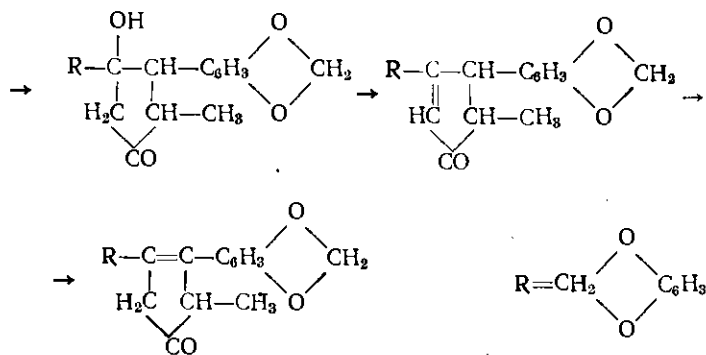


этилкетон (VIII). Взаимодействием кетона (VIII) с различными ароматическими альдегидами были получены замещенные циклопентеноны. Так, при реакции пипероналя с кетоном (VIII) в присутствии щелочи был получен дипиперонилметилциклопентенон (IX), а в присутствии соляной кислоты был получен продукт тройной конденсации (X):

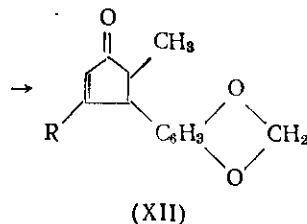
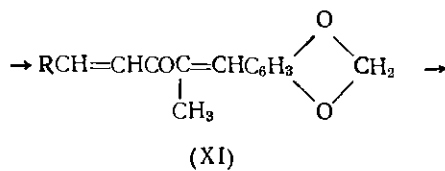
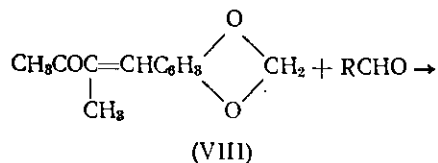


Соединение (X) было получено также действием пипероналя на циклопентенон (IX) в присутствии соляной кислоты. Авторы принимают следующую общую схему образования циклопентенонов:

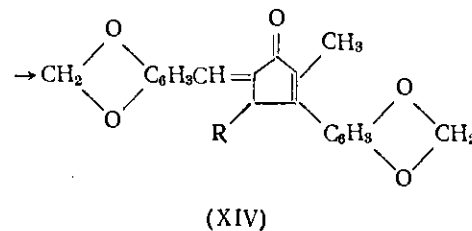
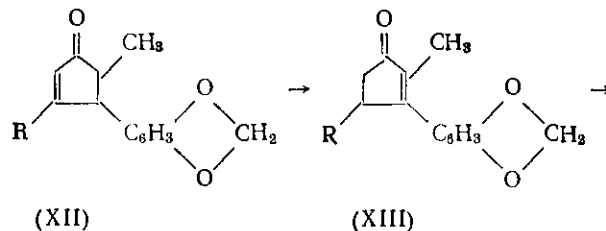




На основании рассмотренных выше работ Назарова и сотрудников (стр. 41) вероятнее допустить, как это сделали в отдельном случае Райен и Леннон [254], что схема образования циклопентенонов в реакциях конденсации кетонов с ароматическими альдегидами во всех рассмотренных случаях включает образование промежуточных дивинилкетонов (XI), которые далее циклизуются в  $\Delta^2$ -циклопентеноны (XII)

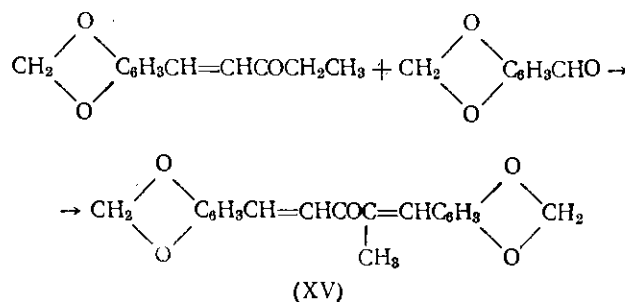


Под влиянием соляной кислоты  $\Delta^2$ -циклопентеноны могут претерпевать далее изомеризацию с перемещением двойной связи из положения 2 в положение 4 [256], образуя  $\Delta^4$ -циклопентенон (XIII) приобретает при этом способность реагировать с новой молекулой ароматического альдегида, давая продукт тройной конденсации (XIV)

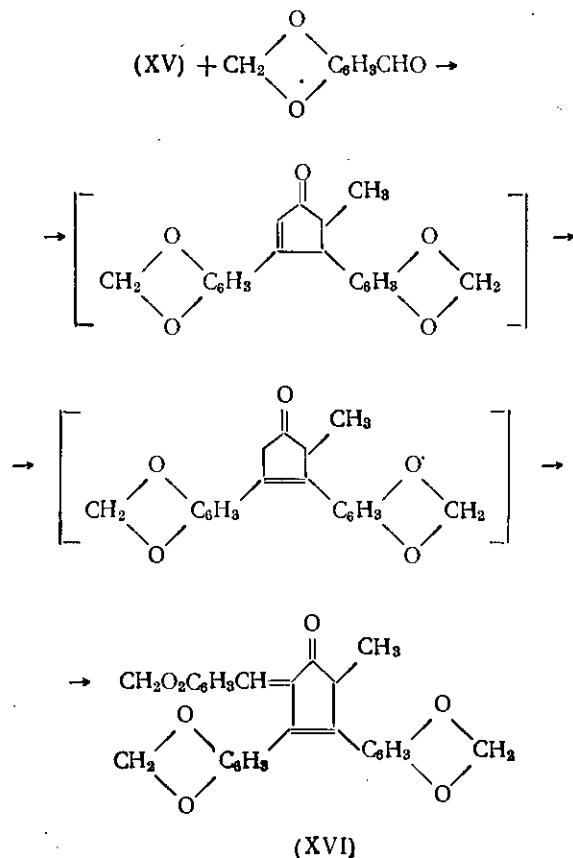


Строение полученных продуктов строго доказано не было и, несомненно, требует дальнейшего изучения.

При действии на  $\alpha$ -пиперонилиденметилэтилкетон пипероналя в присутствии щелочи был получен  $\alpha,\gamma$ -дипиперонилиденметилэтилкетон (XV) [257]

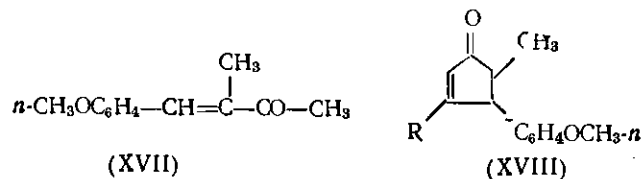


При взаимодействии тех же веществ в присутствии соляной кислоты образуется продукт тройной конденсации (XVI) (вероятнее XIV, где  $R = CH_2O_2C_6H_3$ ):



Райен и сотрудники [258] изучили действие ароматических альдегидов на  $\gamma$ -анизилиденметилэтилкетон (XVII). Это исходное соединение было получено конденсацией анисового альдегида с метилэтилкетон в присутствии соляной кислоты и была изучена его конденсация с бензальдегидом, анисовым альдегидом и пипероналем в присутствии щелочи. На основании того, что

полученные при этом продукты не конденсировались в присутствии спиртовой щелочи с ароматическими альдегидами, им было приписано строение (XVIII)



Таким образом, продуктами конденсации  $\gamma$ -анизилиденметилэтилкетона с ароматическими альдегидами явились следующие соединения:

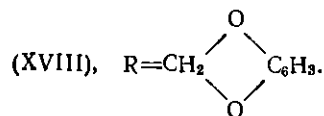
а) с бензальдегидом — 5-метил-3-фенил-4-*n*-анизил- $\Delta^2$ -циклопентенон

(XVIII),  $R = C_6H_5$ ;

б) с анисовым альдегидом — 5-метил-3,4-ди-*n*-анизил- $\Delta^2$ -циклопентенон

(XVIII),  $R = CH_3OC_6H_4$ ;

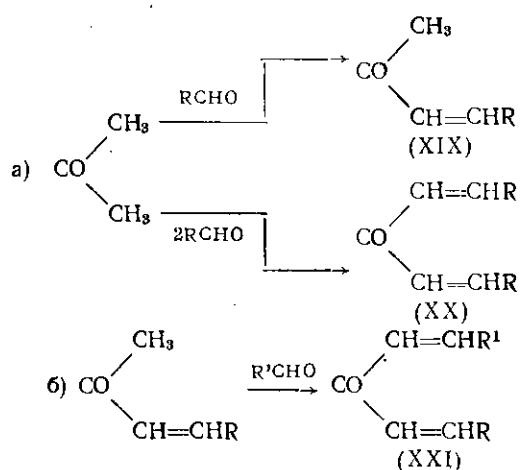
в) с пипероналем — 5-метил-4-*n*-анизил-3-пиперонил- $\Delta^2$ -циклопентенон



При взаимодействии тех же веществ в присутствии спиртового раствора хлористого водорода авторы получили соответствующие продукты тройной конденсации.

В отличие от конденсации различных ароматических альдегидов с метилэтилкетон, аналогичная конденсация с ацетоном недостаточно изучена, и полученные при этой конденсации результаты требуют уточнения.

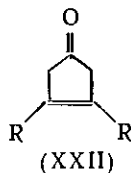
Конденсацией ацетона с ароматическими альдегидами и фурфуролом под влиянием разбавленных водных растворов едкого натра Клайзен и Пондер [259] получили ряд замещенных винилкетонов (XIX) и дивинилкетонов (XX) и (XXI):



а)  $R = C_6H_5, C_4H_9O, C_6H_7C_6H_4$ , б)  $R = C_6H_5, R' = C_4H_9O$ .

Наличие двух двойных связей в дивинилкетонах авторы доказали бромированием дивинилкетонов с образованием соответствующих предельных тетрабромкетонов. Продукты циклизации дивинилкетонов — цикlopентеноны — в этих синтезах обнаружены не были.

Позднее Липман и Фрич [260] при изучении конденсации ацетона с ароматическими альдегидами под влиянием хлористого цинка при нагревании получили цикlopентеноны, которым приписали строение  $\Delta^3$ -циклопентенонов (XXII), не приведя в пользу этого никаких доказательств.



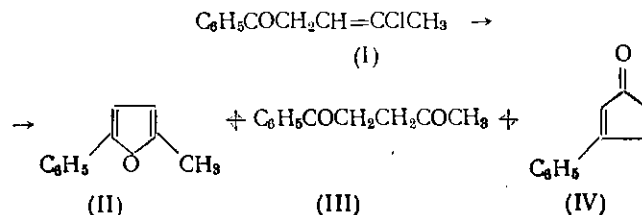
Так были синтезированы цикlopентеноны, где R — фенил, *n*-пропилфенил, *n*-оксифенил, *n*-метоксифенил и стирол.

#### ЧАСТНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

Заслуживают также внимательного рассмотрения другие способы получения цикlopентенонов, недостаточно изученные и поэтому не имеющие широкого приме-

нения. Такими являются: циклизация непредельных хлоркетонов, циклизация оснований Манниха и другие приведенные ниже способы.

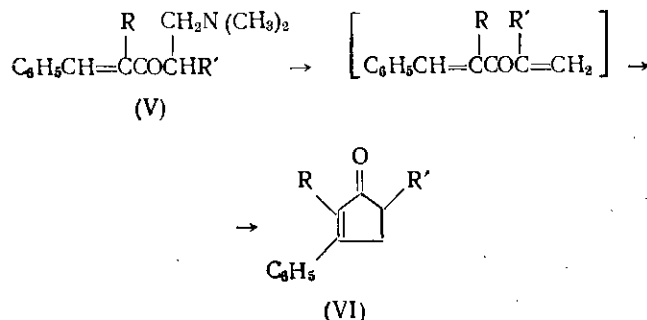
а) Фетизон и сотрудники [261, 24] получили цикlopентеноны наряду с другими продуктами циклизации непредельных хлоркетонов типа  $RCOCH_2CH = CClCH_3$ . Так, при действии концентрированной серной кислоты при  $0^\circ$  на 3-хлор-2-бутенилфенилкетон (I) была получена смесь  $\alpha$ -метил- $\alpha'$ -фенилфурана (II), фенацета (III) и 3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенона (IV):



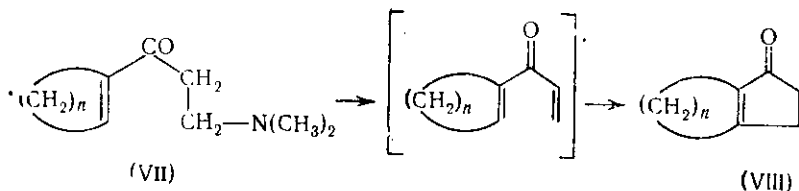
б) Жакье, Муссерон и Буайе [262] использовали для синтеза цикlopентенонов основания Манниха.

Учитывая, что в некоторых случаях циклизация осуществляется, когда исходными веществами являются  $\beta$ -хлорэтилвинилкетоны [18] или  $\gamma$ -амино- $\alpha$ -ацетиленовые спирты [216], авторы использовали в качестве исходных веществ  $\alpha$ -этиленовые основания Манниха.

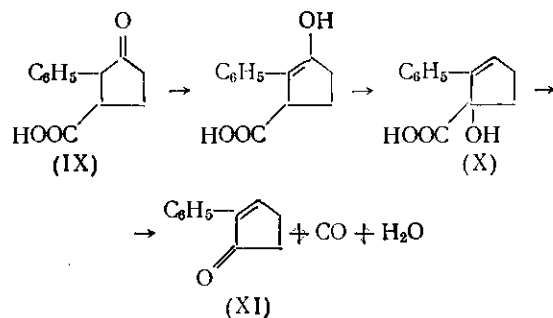
Обработывая арилалкифатические производные (V) смесью муравьиной и фосфорной кислот, авторы получили фенилциклопентеноны (VI), где  $R = H, R' = CH_3$ ;  $R = CH_3, R' = H$  и  $R = R' = CH_3$ .



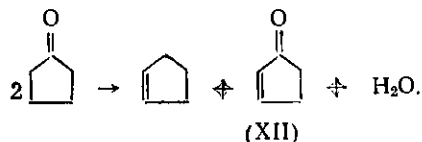
Аналогичным образом основания Манниха (VII) были превращены в соответствующие бициклические кетоны (VIII)



в) Бекер и Джонс [263], действуя полифосфорной кислотой на 3-кето-2-фенилциклопентанкарбоновую кислоту (IX) на паровой бане, получили 2-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XI). Отщепление муравьиной кислоты, по мнению авторов, может протекать как непосредственно от кислоты (IX), так и через стадию енолизации и последующей аллильной перегруппировки енола с образованием  $\alpha$ -оксикислоты (X):



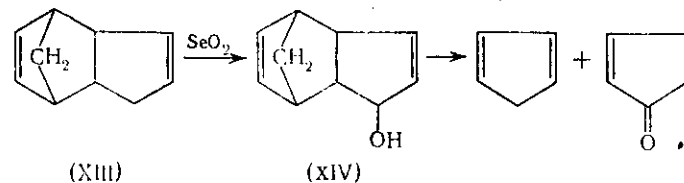
г) Адкинс и Уоткинс [264] осуществили реакцию диспропорционирования циклопентанона в цикlopентен и  $\Delta^2$ -циклопентенон (XII). Эта реакция идет при 450° под влиянием окиси алюминия и сопровождается дегидратацией:



Выход продуктов диспропорционирования низкий. Цикlopентен образуется с выходом 11%, а цикlopентенон — 5%. Причиной более низкого выхода цикlopентенон является дальнейшее его уплотнение.

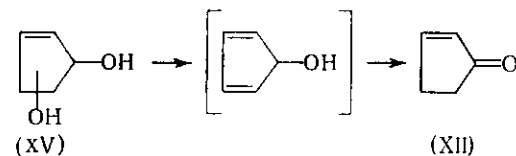
Образование  $\Delta^2$ -циклопентенон наблюдалось также при термическом разложении цикlopentanона при температуре 488—543° и давлении 99—314 мм [265].

д) Смесь цикlopентадиена и  $\Delta^2$ -циклопентенон образуется при пиролизе дициклопентадиенола-1 (XIV), который в свою очередь образуется окислением двуокисью селена дициклопентадиена (XIII):

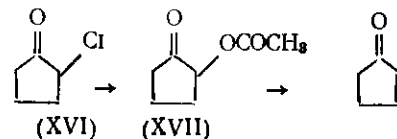


При этом выход  $\Delta^2$ -циклопентенон почти количественный [187]. Если же дициклопентадиенол (XIV) перегонять при атмосферном давлении, то выход цикlopентенон падает до 42% [266].

е) Де-Пюи и Эйлерс [266а] описали одностадийное получение  $\Delta^2$ -циклопентенон с выходом 61%, исходя из цикlopентендиола-3,4 или 3,5 (XV), путем перегонки их со следами *n*-толуолсульфокислоты.



ж) Ванцлик, Голмер и Милц [149, 150] получили  $\Delta^2$ -циклопентенон по следующей схеме:

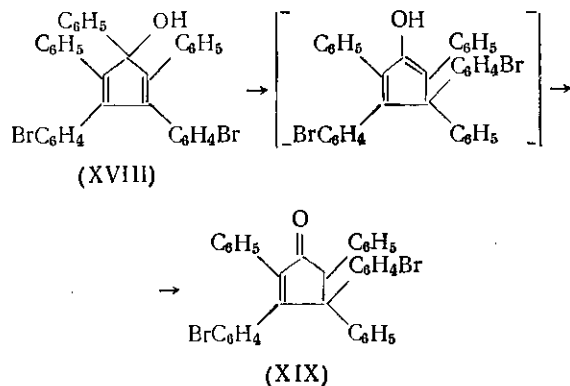


2-Ацетоксикикlopентанон (XVII) легко образуется при действии на хлоркетон (XVI) безводного ацетата калия

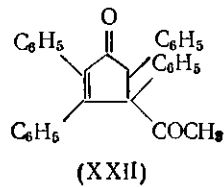
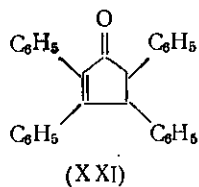
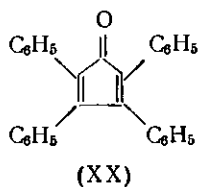


в ледяной уксусной кислоте. Пиролиз ацетоксициклопентанона (при 180—190°) ведет к образованию  $\Delta^2$ -циклопентенона с выходом 63%.

з) Циклопентеноны образуются также в результате изомеризации полиариллированных циклопентадиенолов [267—270] и восстановления тетрациклона [271—274]. Аллен и Ван Аллан [268] получили фенилированный циклопентенон (XIX) при нагревании (260—265°) карбинола (XVIII). Очевидно, образование циклопентенона (XIX) является следствием изомеризации карбинола, протекающей с перемещением фенильной группы в положение 3:

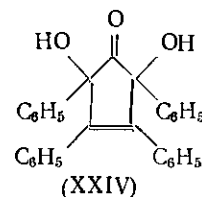
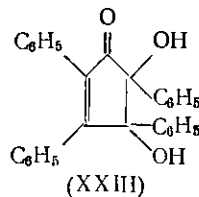


При восстановлении тетрациклона (XX) цинком в уксусной кислоте при комнатной температуре наряду с другими продуктами образуется 2,3,4,5-тетрафенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXI), но если реакцию вести при кипячении, то последний является главным продуктом. Тетрациклон превращается в циклопентенон (XXI) также при каталитическом гидрировании или действии красного фосфора и иодистоводородной кислоты [271].



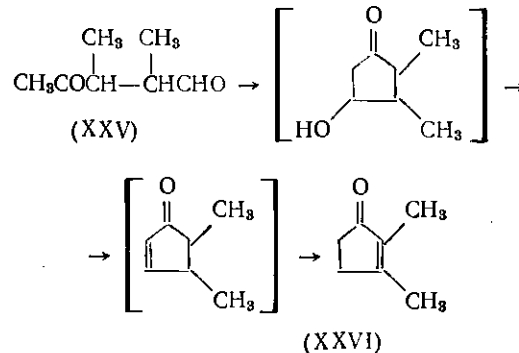
Тетрафенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXI) был получен также при действии селена на тетрациклон при температуре 380° [272] и при полярографическом окислении тетрациклона [273]. В случае, когда окисление проводилось в присутствии уксусного ангидрида, был получен циклопентенон (XXII).

Действие на тетрациклон азотной кислоты в диоксане приводит к образованию 4,5-диокси-2,3,4,5-тетрафенил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XXIII), как главного продукта, и небольшого количества двух диастереоизомерных форм 2,5-диокси-2,3,4,5-тетрафенил- $\Delta^3$ -циклопентенона (XXIV) [275].

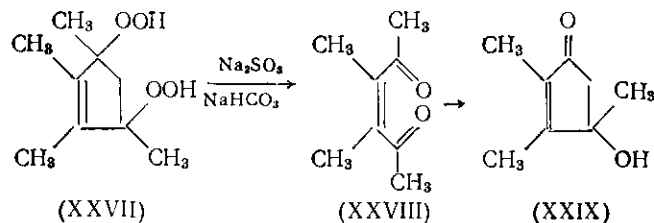


При взаимодействии тетрациклона с диазометаном образуется пиразолиновое производное тетрафенил- $\Delta^2$ -циклопентанона [276].

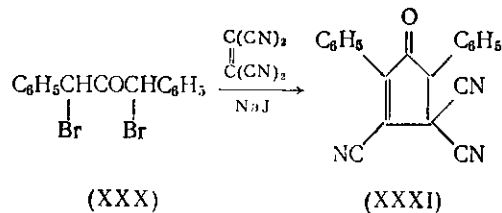
к) Келлер-Ширлейн, Михайлович и Прелог [277] получили 2,3-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXVI) обработкой щелочью  $\alpha,\beta$ -диметиллевулинового альдегида (XXV). Циклизация протекает через внутримолекулярную альдольную конденсацию с дегидратацией и передвижением двойной связи в цикле



л) При восстановлении сульфитом натрия гидроперекиси (XXVII) и нагревании с бикарбонатом натрия образуется 2,3,4-триметил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXIX), который является продуктом внутримолекулярной альдольной конденсации промежуточного непредельного дикетона (XXVIII) [278]

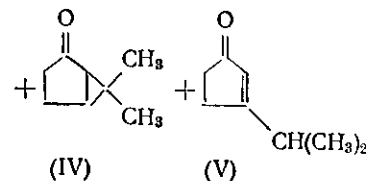
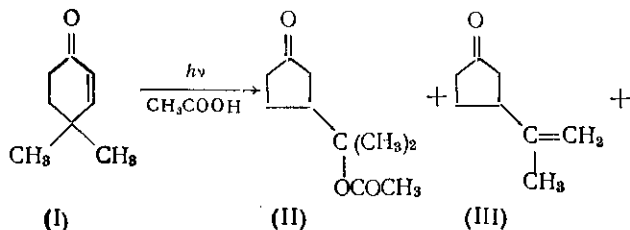


м) Ди-( $\alpha$ -бромбензил)кетон (XXX) в ацетоне, содержащем немного воды, реагирует под влиянием NaI с тетрацианэтиленом с образованием циклопентенона (XXXI) [12]



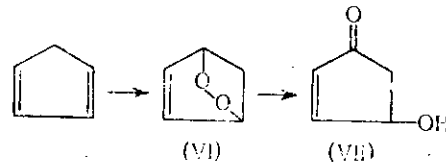
#### ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ С ОБРАЗОВАНИЕМ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Известно, что некоторые циклопентеноны являются продуктами фотохимических перегруппировок. Так, 3-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (тананетофорон) (V) в числе других соединений (II, III, IV) образуется при ультрафиолетовом облучении 4,4-диметил- $\Delta^2$ -циклогексенона (I) в уксусной кислоте [279]

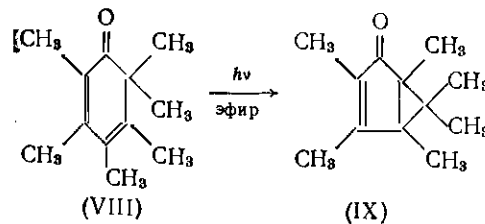


В качестве единственного продукта циклопентенона (V) образуется при облучении кетона (IV).

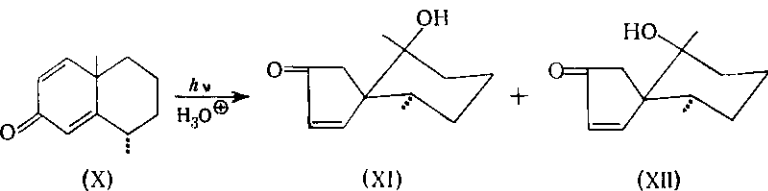
Самоокисление циклогексадиена под влиянием УФ-облучения приводит к образованию перекиси (VI), которая довольно быстро при комнатной температуре превращается в 4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон (VII) [280, 281]



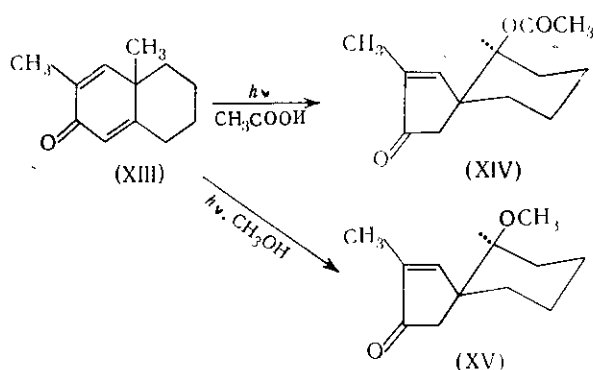
Фотохимические перегруппировки 2,4-циклогексадиенонов [282] идут в различных направлениях, одним из которых является превращение их в производные циклопентенонов. Так, например, при облучении гексаметил-2,4-циклогексадиенона (VIII) был получен кетон (IX)



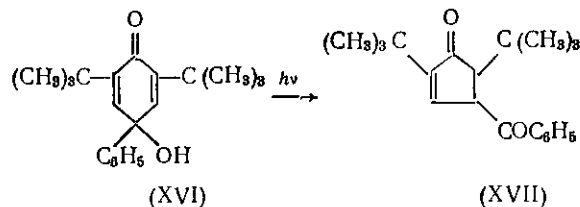
Фотохимическая перегруппировка кросс-конъюгированных циклогексадиенонов [283] приводит к спиросоединениям. Так, облучение 4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -диметил-5,6,7,8-тетрагидро-2(4 $\alpha$  H3-нафталенона (X) в 45%-ной уксусной кислоте при 20° дало спирокетон (XI). Если же облучение вести в кипящем растворе уксусной кислоты той же концентрации, то образуются два изомера — (XI) с выходом 16% и (XII) с выходом 5%.



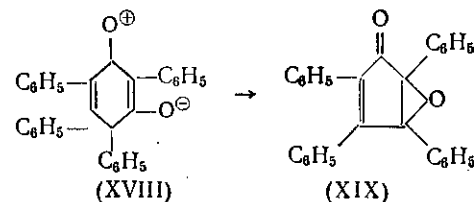
В результате фотохимической изомеризации кетона (XIII) в 45%-ной уксусной кислоте в качестве главного продукта образуется спирокетон (XIV), а при облучении (XIII) в метаноле с небольшим выходом образуется метоксикетон (XV) [283, 284].



Фотоллиз 2,6-ди-трет.бутил-4-окси-4-фенил-2,5-циклогексадиенона (XVI) в 0,5%-ном растворе диоксана, содержащем немного воды, приводит к перегруппировке с образованием 2,5-ди-трет.бутил-4-бензонил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XVII), изомерного исходному кетону [285]



(XVIII) образуются эпокси- $\Delta^2$ -циклопентеноны (XIX) [286, 287]



Подобные превращения с образованием циклопентенонов претерпевают при облучении и полициклические природные соединения, например, тестостерон и его ацетат (см. стр. 121).

Описанные в настоящей главе разнообразные, но простые методы получения циклопентенонов значительно осложняются в случае синтеза циклопентенонов с неопределенными или функциональными заместителями определенного строения и часто определенной стереической конфигурации. Синтезы таких соединений, как правило, многостадийные и не всегда успешны. Рассмотрение их отнесено к главе II, посвященной изучению циклопентенонов, выделенных из природных источников.

При облучении фенилированных пирилий-3-оксидов

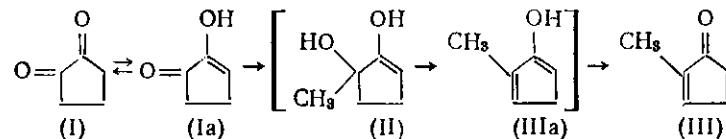
# ЦИКЛОПЕНТЕНОНЫ, ВЫДЕЛЕННЫЕ ИЗ ПРИРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ, И ИХ АНАЛОГИ

Среди кетонив, выделенных из природных источников, находятся циклопентеноны и их производные различного строения, часто обладающие полезными свойствами. Сюда относятся жасмон и его гомологи, представляющие собой ценные душистые вещества, пиретрины, цинерины и их аналоги, являющиеся активными инсектицидами, редукциновые кислоты, обладающие большой восстановительной способностью и применяющиеся в фармацевтической промышленности, оксидциклопентеноны, входящие в состав ароматного комплекса кофе. Сюда относятся также многие другие представители этого класса веществ, являющиеся продуктами деградации биологически активных соединений природного происхождения, например ацетомидина, ауреомидина, гумулана, камфоры, пикротоксина, простагландина,  $\alpha$ -трополонана, лупулонана и других (см. ниже). Период активного изучения циклопентенонов природного происхождения охватывает несколько десятилетий. Начало исследований некоторых из них относится к концу прошлого столетия.

## ЦИКЛОПЕНТЕНОНЫ, ВЫДЕЛЕННЫЕ ИЗ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

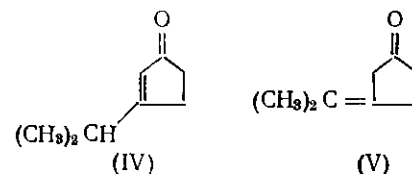
В 1893 г. Люфт [288] выделил из среднекипящего погона сухой перегонки древесных стружек 2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон и на основании изучения продуктов окисления установил его строение (III).

В 1901 г. этот же кетон был получен Буво [289] из угольной смолы, а в 1914 г. Годшот [201] синтезировал его по следующей схеме:

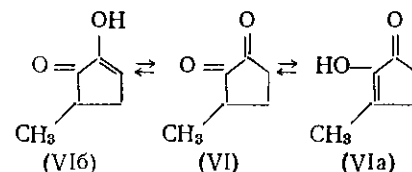


Было найдено, что дикетон (I) реагирует с магнийиодметилом как кетоспирт (Ia) с образованием гликоля (II), а при нагревании гликоля при  $100^\circ$  идет дегидратация последнего с образованием 2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенона (III). Позднее 2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон (III) был приготовлен многократно различными способами (см. стр. 181).

Прингсхейм и Бонди [290] при изучении ацетонового масла (продукт сухой перегонки древесины) наряду с другими алифатическими и циклическими кетонами получили 3-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (таиацетофорон) (IV). Это соединение ранее было получено из  $\alpha$ -туядикарбонного эфира, и ему придавалось строение (V), но при более подробном изучении была окончательно установлена формула (IV) [89, 291—293] (получение см. стр. 37 и 184).



В 1912 г. Мейерфелд и Олгарт [294] выделили из древесного уксуса метилциклопентенон, строение которого они не установили. Позднее это соединение представило интерес в фармакологическом отношении. Ройан и Рюл в 1926 г. подробно изучили его строение и свойства [295] и показали, что оно обладает свойствами как дикетона (VI), так и енола; последнему они приписали формулу (VIa).



Наличие двух кетогрупп было доказано образованием дисемикарбазона и диоксима. Гидроксильная группа была доказана образованием моноацетата, монобензоата, фенилуретана, монометилового эфира.

Соседство карбонильной и гидроксильной групп было доказано образованием феилюлозона и *n*-нитрофеилюлозона и, наконец, наличие  $\text{CH}_3\text{C}$ -группы было доказано иодоформной реакцией.

Таким образом, поведение этого соединения было полностью охарактеризовано и определена его двойственная природа как оксиклопентенона и как циклопентандиона. Позднее это соединение выделялось из продуктов обработки древесины неоднократно. Энkvист [154] получил его обработкой древесины или галактозы 1,7%-ным раствором едкого натра при  $100^\circ$ . Тищенко и сотрудники [296], Дашунни и др. [297] выделяли его из различных фракций древесной газогенераторной воды.

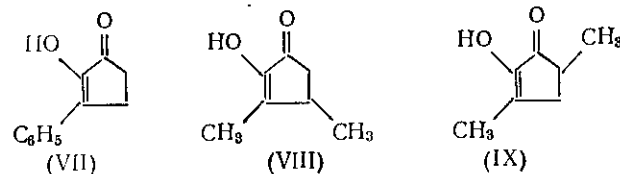
Синтетически метилциклопентенон был получен Голтом и Бурхардом [298] хлорированием 2-метилциклопентанона с последующим омылением образующегося дихлорметилциклопентанона. Фрей [29] получил его конденсацией ацетона с глицириновым альдегидом (и также с глицидалем) в водно-щелочном растворе.

Строение метилциклопентенонла вызывает разногласия. Одни из авторов (например, Ройан и Рюл [295]) приписывают ему строение 3-метил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенона (VIa), другие (например, Гесс и Брейг [299], Энkvист и сотрудники [154]) — 5-метил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенона (VIb). Бреденберг [300, 301] на основании изучения спектров ЯМР высказался за правильность формулы (VIa). Однако, учитывая подвижность двойных связей в циклопентенонах [256], а также циклопентаденах [302—311], образование которых возможно вследствие енолизации циклопентенонл, можно допустить, что существуют обе возможные структуры (VIa) и (VIb), что они связаны взаимными переходами друг в друга и в зависимости от условий эксперимента в руках исследователей мог быть тот или иной кетон или оба вместе.

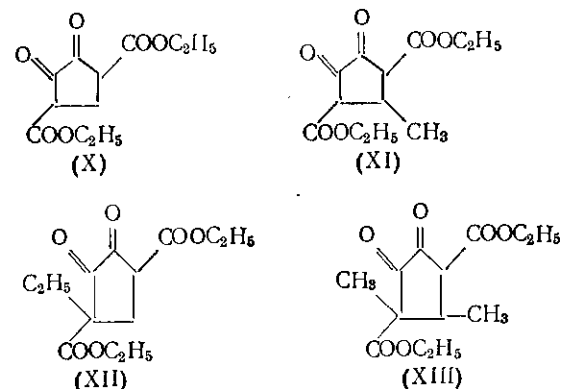
Метилциклопентенонл обладает запахом, сходным с запахом мальтола (душистое вещество с карамельным запахом) и находит применение в парфюмерии [312, 313]. Он используется также для синтетических целей. Так, на

основе метилциклопентенонла (VIa) ведутся синтезы сложных эфиров в целях получения инсектицидов [235] или применения в качестве душистых веществ пищевых эссенций [297].

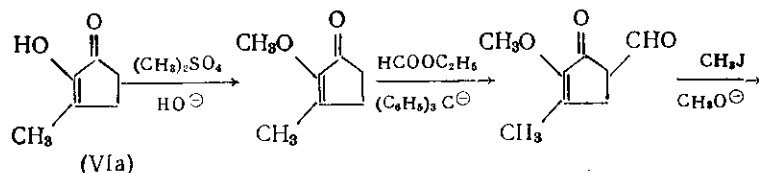
Метилциклопентенонл (VIa) и алкилциклопентенонлы (VII), (VIII) и (IX) были выделены из ароматного комплекса жареного кофе. Строение их было доказано спектральным анализом и синтезом [314, 315].

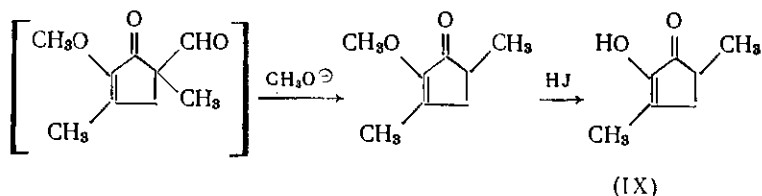


Циклопентенонлы (VII) и (VIII) были синтезированы исходя из дикетонл (X) и (XI) путем их алкилирования в дикетонлы (XII) и (XIII) и последующего гидролиза, сопровождающегося декарбоксилированием [316, 317]

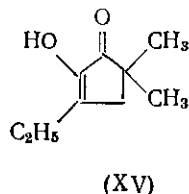
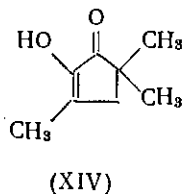


3,5-Диметил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон (IX) был получен более сложным путем по следующей схеме:



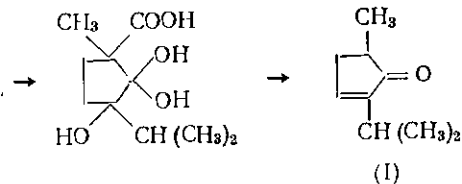
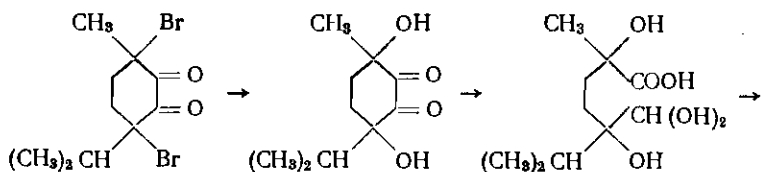


В процессе изучения упомянутых соединений авторы впервые получили цикlopентенолоны (XIV) и (XV)

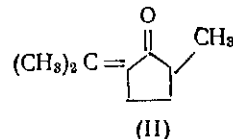
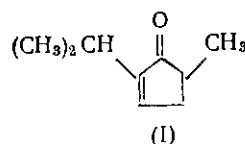


#### ЦИКЛОПЕНТЕНОНЫ ИЗ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

1. Пулегенон. В ряде работ, посвященных изучению состава эфирных масел и продуктов их превращений, Валлах с сотрудниками выделяли и синтезировали цикlopентеноны [36, 318, 319]. Так, нагреванием пулегеновой кислоты, полученной из природного пулегена (из эфирного масла мяты), Валлах [319] получил 1-метил-3-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентен (пулеген), нитрозохлорид которого действием метилата натрия в метиловом спирте был превращен в оксим, а последний — в 5-метил-2-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (пулегенон). Валлах установил строение пулегенона окислением его перманганатом калия в изомасляную кислоту. Позднее, используя метод превращения циклогександионов в цикlopентаноны, Валлах [318] осуществил по аналогичной схеме синтез пулегенона:

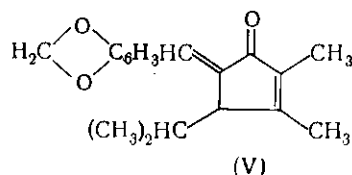
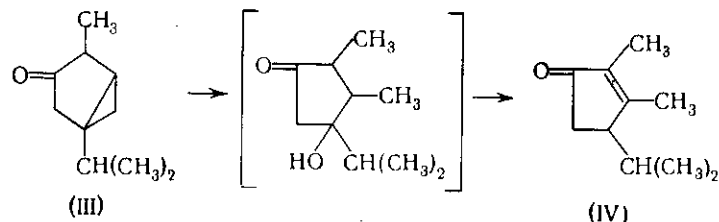


Пулегенон (I) в качестве примеси наряду с камферфореном (II) был выделен Кижнером [320] при сухой перегонке кальциевой соли камфорной кислоты. Позднее Калас [321] показал, что фракция камферфорона содержит до 11% пулегенона

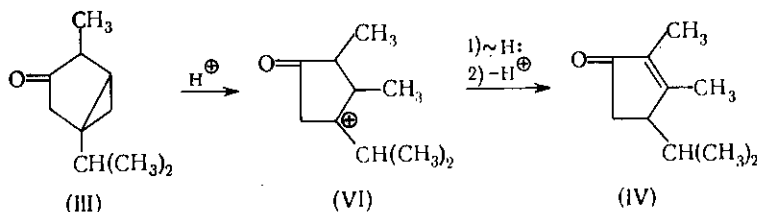


2. Изотуйон. Ближайший гомолог пулегенона ( $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ ) (I) изотуйон ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ) (IV) был выделен впервые Валлахом [322—325] действием на туйон (из эфирного масла туйи) (III) разбавленной серной кислоты. Много позднее [326] было найдено, что изотуйон является не только продуктом изомеризации туйона, но сам ( $\alpha$ -форма) содержится в эфирном масле из *Thuja occidentalis*. В отличие от метода Валлаха, Халлер [327] получил изотуйон действием на туйон концентрированной серной кислоты при  $0^\circ$ . При изучении свойств изотуйона он получил пиперонилidenовое производное (V), утвердив наличие в молекуле изотуйона метиленовой группы в  $\alpha$ -положении к кетогруппе. Изучению строения и синтезу изотуйона посвящены работы Шорта и Рида [191], Веста [328] и Куха и Купузами [88].

Валлах [322—325] и Землер [329, 330] представили процесс изомеризации туйона в изотуйон как последовательно протекающие реакции гидратации туйона с расщеплением трехчленного цикла, дегидратации образующегося кетала и изомеризации (перемещение двойной связи) промежуточного цикlopентениона в конечный продукт — 2,3-диметил-4-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (изотуйон).



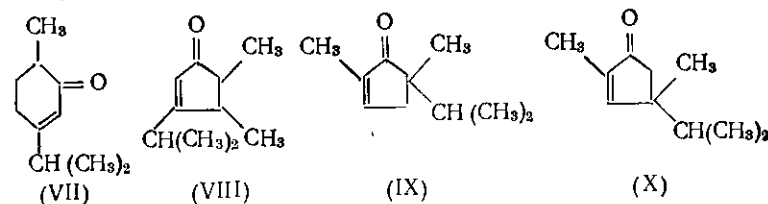
Позднее [331] механизм этой изомеризации был представлен как расщепление трехчленного цикла под влиянием присоединяющегося протона с образованием промежуточного карбкатиона (VI), который при последующем смещении гидрид-иона и удалении протона превращается в изотуйон:



Истмен и Унни [332] при анализе летучих с паром продуктов, образующихся при действии концентрированной серной кислоты на туйон (III), нашли, что они состоят из карвеиона (VII, 40%), изотуйона (IV, 40%) и 4,5-диметил-3-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VIII, 20%). По-видимому, первой ступенью изомеризации туйона является расщепление цикла с образованием кетона (VII) и (VIII), а последний в дальнейшем изомеризуется в изотуйон (IV).

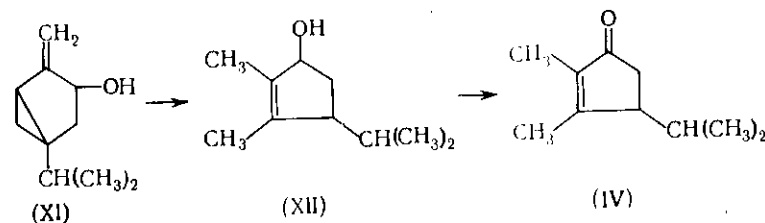
По-иному ведет себя туйон в условиях пиролиза. Деринг и сотрудники [333] при пиролизе туйона получили 2,5-диметил-5-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (IX) и

2,4-диметил-4-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (X), строение которых было установлено в помощью спектров ядра-магнитного резонанса и озонированием.



Очевидно, что если кетон (X) может образоваться путем дегидрогенизационного расщепления трехчленного цикла туйона (III), то образованию кетона (IX) должна предшествовать изомеризация, однако сущность последней осталась невыясненной.

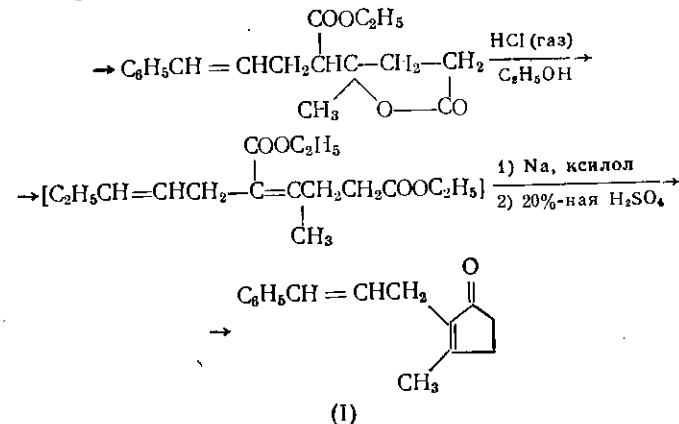
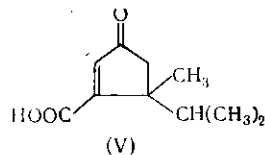
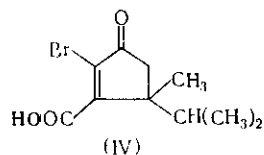
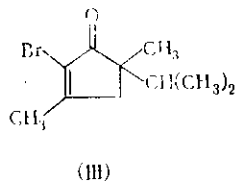
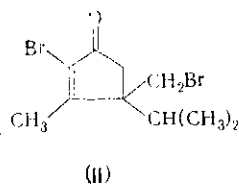
Оптически активная форма изотуйона была получена [191] каталитическим (в присутствии Pd-катализатора) гидрированием *d*-сабинола (XI) в 2,3-диметил-4-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XII) с последующим окислением циклопентенон (XII) в 2,3-диметил-4-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (*l*-изотуйон) (IV).



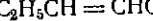
Следует отметить, однако, что константы кетона (IV) значительно отличаются от ранее приведенных Валлахом для изотуйона и, следовательно, идентичность этих соединений не доказана<sup>1</sup>.

3. Циклопентенон и изомбеллулон. Родственный по строению туйону умбеллулон (1) (из эфирного масла калифорнийского лаврового дерева) превращается в производные циклопентенон (II, III, IV, V)

<sup>1</sup> Изучение спектров изотуйона показало, что изотуйон является по оптическим свойствам или исключением из  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов, или имеет иное строение [328].

$$\begin{aligned} & \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \\ & \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \\ & \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCl} \xrightarrow{\text{Br}_2} \\ & \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHBrCHBrCH}_2\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5} \end{aligned}$$


Позднее Хуисдиккер [25] синтезировал жасмон с высоким выходом (73,3%) наряду с другими подобными соединениями [17, 18], методом циклизации 1,4-дикетон:

$$\begin{aligned} \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} &\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \\ &\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\underset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{COCH}_3 \rightarrow \end{aligned}$$


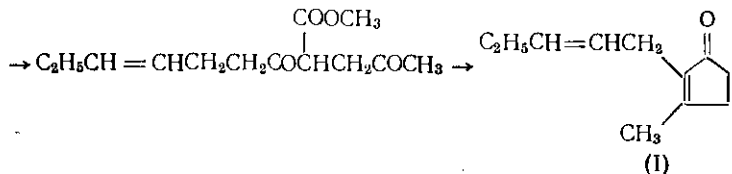
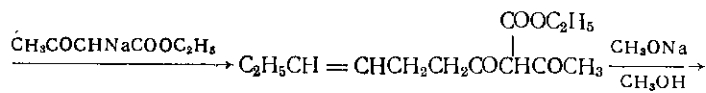
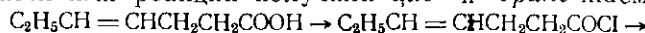
(I)

Жасмон был синтезирован еще двумя другими путями: исходя из (2-метил-фурфурилдиметил)пропилкетона или кротоновой кислоты, но каждый из этих путей в конечной стадии сводился к циклизации 1,4-дикетонив [25].

Кромби и Харпер [342], критически рассмотрев пути синтеза жасмона, пришли к заключению, что Треффом и Вериером была синтезирована *цис*-форма, а Хуисдиккером — *транс*-форма жасмона и, следовательно, эти образцы не должны были быть идентичными.



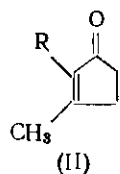
Близость температур плавления семикарбазонов *цис*- и *транс*-изомеров и очень малая депрессия температуры плавления их смешанной пробы послужили причиной ошибочного заключения об идентичности образцов, полученных Треффом и Вернером, с одной стороны, и Хундиккером — с другой. Для полного синтеза жасмона в качестве исходных веществ Кромби и Харпер взяли *цис*- и *транс*- $\Delta^4$ -гептеновые кислоты [342] и через ряд последовательных реакций получили *цис*- и *транс*-жасмоны.



Природный жасмон из *Jasminum grandiflorum* является *цис*-формой.

*Цис*-жасмон обладает запахом того же типа, что и *транс*-жасмон, но имеет тонкие своеобразные отличия<sup>1</sup>.

Наряду с *цис*- и *транс*-формами жасмона Кромби и Харпер синтезировали другие циклопентеноны: *цис*- и *транс*-формы 3-метил-2-(пентен-3'-ил)- $\Delta^2$ -циклопентенона (IIa, б) и 3-метил-2-(пентен-4'-ил)- $\Delta^2$ -циклопентенона (IIв).



а)  $R = CH_2CH_2CH_2CH=CHCH_3$ -*цис*;

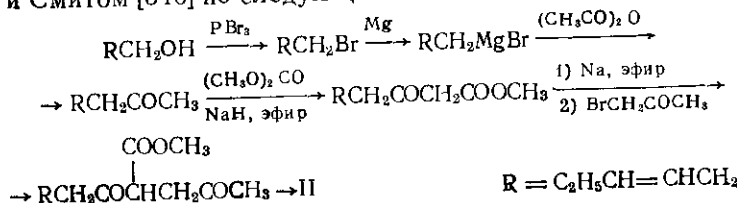
б)  $R = CH_2CH_2CH=CHCH_3$ -*транс*;

в)  $R = CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$ ;

г)  $R = C_6H_{11}$ .

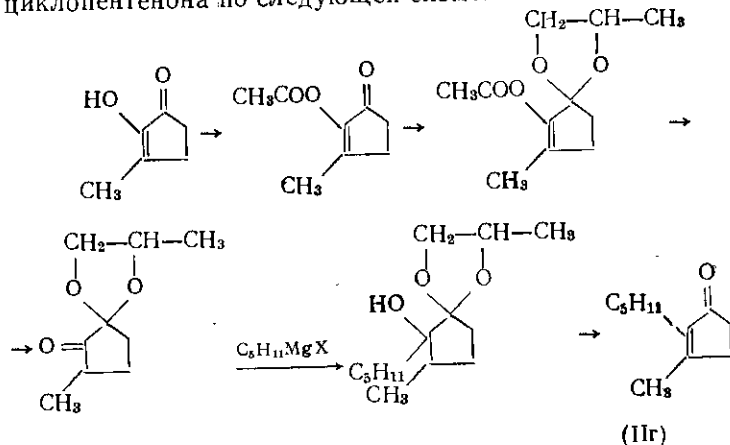
<sup>1</sup> В 1962 г. Демоль и сотрудники [343] опубликовали результаты исследования эфирного масла жасмина с применением хроматографии. После отделения многочисленных компонентов они выделили, кроме жасмона, новое душистое вещество с тонким запахом — метилжасмонат, которое оказалось метиловым эфиром (2-*цис*-пентен-2-ил)-3-кетопентилуксусной кислоты (см. также [344, 345]).

Кратчайший из всех предыдущих синтезов природного (*цис*-) жасмона был осуществлен в 1955 г. Харпером и Смитом [346] по следующей схеме:



Идентичность синтетического *цис*-жасмона природному была установлена сравнением ИК-спектров как самих кетонов, так и их семикарбазонов, а также отсутствием депрессии температур плавления смесей семикарбазонов и 2,4-динитрофенилгидразонов.

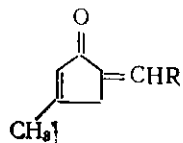
Поиски простейших путей синтеза этого ценного душистого вещества продолжают. Недавно [347] путем циклизации уидекандиона-2,5 получен с почти количественным выходом дигидрожасмон (IIг), а циклизацией соответствующего непредельного 1,4-дикетона — *цис*-жасмон [348, 349]. Синтезу 3-метил-2-амил- $\Delta^2$ -циклопентенона (дигидрожасмона) посвящены многочисленные работы (см. стр. 193). В работе Эриксона и Коллинса [350], напечатанной в 1965 г., описан новый синтез дигидрожасмона исходя из природного 3-метил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенона по следующей схеме:



Синтезом циклопентенонов, относящихся к группе жасмона и его аналогов, обладающих душистыми свойствами, занимались и занимаются многие химики [17, 18, 26, 39, 41, 45, 59, 65, 71, 123, 326, 351—358]. В результате этих исследований была получена серия циклопентенонов: 2-бутенил-, 2-амил-, 2-гексил-, 2-гептил- и 2-октил- $\Delta^2$ -циклопентеноны, 3-метил-2-амил-, 3-метил-2-нз-амил- и 3-метил-2-(пентадиен-1',3'-ил)- $\Delta^2$ -циклопентеноны, 3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон, 2-метил-3-фенил-, 5-метил-3-фенил-, 4-метил-3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентеноны.

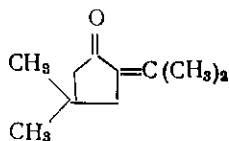
При этом было установлено, что различные аналоги жасмона имеют свой особый запах и что при замещении алкильного радикала, находящегося в положении 2, на алкокси- или ацильную группы этот характерный запах почти полностью исчезает [18]<sup>1</sup>.

Было найдено также, что к числу душистых веществ относятся не только аналоги жасмона, но и продукты конденсации некоторых циклопентенонов с алифатическими альдегидами. Таковы 3-метил-5-бутилен- (IIIa), 3-метил-5-пентилден- (IIIб) и 3-метил-5-гептилен- (IIIв)- $\Delta^2$ -циклопентеноны [352, 355]. Сходное строение (IV) имеет душистое вещество, выделенное из артемизии [359], представляющее собой изопропилиденовое производное диметилциклопентанона.



(III)

- a)  $R = C_6H_7$   
 б)  $R = C_4H_9$   
 в)  $R = C_6H_{13}$



(IV)

### ПИРЕТРИНЫ И ЦИНЕРИНЫ.

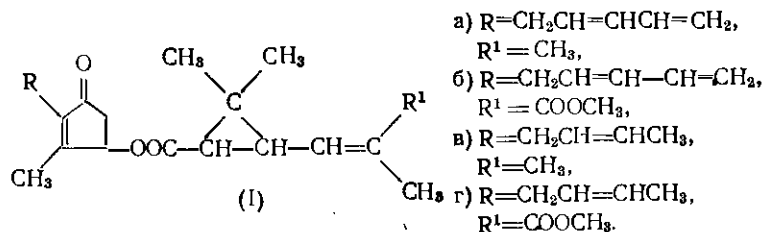
#### ПИРЕТРОЛОН, ЦИНЕРОЛОН, ПИРЕТРОН И ЦИНЕРОН

Многие представители циклопентенонов были синтезированы в связи с исследованиями пиретринов и цинеренов, обладающих высокой активностью инсектицидов

<sup>1</sup> В литературе встречается указание, что в душистых циклопентенонах рядом с кетогруппой должна быть метиленовая группа (одна, по меньшей мере) [352] или экзоциклическая двойная связь, как это следует из свойств идиеновых производных циклопентенонов [359].

и являющихся сложными эфирами циклопентенолонов и хризантемовых кислот, впервые выделенными из цветков далматской ромашки. Исследования в этой области посвящены многочисленным работам, отражающим сложный путь определения строения этих эфиров и их синтеза. Одновременно эти исследования обогатили химию многими синтетическими представителями циклопентенонов и их производных.

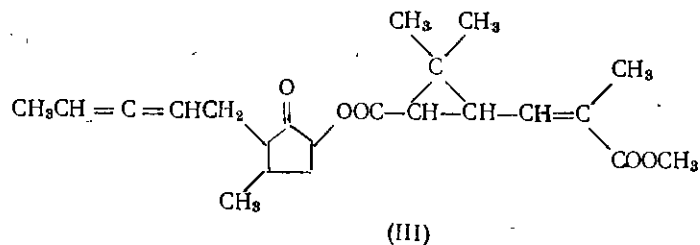
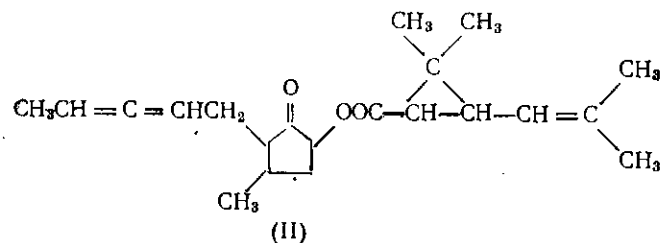
Только в недавнее время (1942—1945 гг.) благодаря широким исследованиям Ля Форжа и Бартеля и других ученых [64, 360—363] стало известно, что головки цветков пирумтрума (*Chrysanthemum cinerariaefolium*) содержат, по меньшей мере, четыре активных инсектицида: пиретрин-I (Ia), пиретрин-II (Iб), цинерин-I (Iв) и цинерин-II (Iг).



Установлению этого факта предшествовал долгий период раскрытия природы как кислотной части этих эфиров, так и кетоспиртовых компонентов — пиретролона [3-метил-2-(пентадиен-2',4'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенона] и цинеролона [3-метил-2-(бутен-2'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенона].

И уже совсем недавно (1964 г.) из цветков *Chrysanthemum cinerariaefolium* выделена новая составная часть жасмолин-II [364], где спиртовым компонентом является 4-оксижасмон, а кислотным — монометиловый эфир хризантемовой дикарбоновой кислоты.

Штаудингер и Ружичка [71, 226—228, 365—371] первыми установили, что активной инсектицидной частью далматского порошка являются пиретрины: пиретрин-I и пиретрин-II, представляющие собой эфиры пиретролона с монокрбоновой хризантемовой кислотой (пиретрин-I) и монометиловым эфиром дикарбоновой хризантемовой кислоты (пиретрин-II). Строение их авторы обозначили формулами (II) и (III):



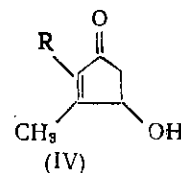
Предложенные нами формулы оказались неточными (сравни: Ia и II; Ib и III).

В процессе дальнейших исследований подверглись корректированию как строение цикlopentanового кольца пиретролона, так и строение его боковой непредельной цепи.

Работами Ла Форжа и Халлера [372, 373] было установлено, что пиретролон содержит цикlopентенонное кольцо, в отличие от предложенного Штаудингером и Ружичкой предельного цикла. Ла Форж и Соловей [374—378] и Даубен и Венкерт [379] показали, что гидроксильная группа в пиретролоне (IVa) и цинеролоне (IVб) занимает положение 4, а не 5. Синтезированный с этой целью 3-метил-2-бутил-5-оксид-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон оказался неидентичным природному дигидроцинеролону [374, 375]. Идентичным последнему оказался 3-метил-2-бутил-4-оксид-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон (IVг) [376]. Синтезированный Даубеиом и Венкертом [379] 3-метил-2-амил-4-оксид-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон оказался идентичным тетрагидропиретролону (IVв). Таким образом, положение 4-гидроксильной группы в пиретролоне (IVa) и цинеролоне (IVб) было окончательно установлено (см. также [380, 381]).

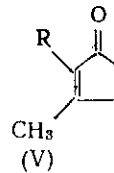
Работами Ла Форжа и Бартеля [360, 361, 363] и Кромби, Харпера и Томпсона [382] установлено, что

двойные связи в боковой цепи пиретролона представляют систему не кумулированных (2,3-) связей [367, 373, 383—385], как изображено в формулах Штаудингера и Ружички (II и III), а систему сопряженных связей (2,4-) (но не 1,3-, как предполагалось в работах [339, 386—389]). Наконец, был решен вопрос не только о положении двойных связей в боковых цепях, но и о их пространственных конфигурациях. Были синтезированы *цис*- и *транс*-изомеры пиретролона (IVa) и цинеролон (IVб), а также продукты их восстановления — пиретрон (Va) и цинерон (Vб) [238, 342, 382, 383, 389—395] и установлена *цис*-конфигурация цепей природных соединений.



а)  $R = CH_3CH = CHCH = CH_2$ ,

б)  $R = CH_3CH = CHCH_2$ ,



в)  $R = C_6H_{11}$ ,

г)  $R = C_4H_9$ .

В последнее время [396, 397] Эллиот нагреванием *цис*-пиретролона получил новые изомеры пиретролона, имеющие строение дикетон.

Существование цинеролон (IVб) и, следовательно, цинерон (Vб), как упоминалось выше, стало известным благодаря работам Ла Форжа и Бартеля [64, 360—363]. Они показали, что пиретролон, выделенный из пиретринов, является не однородным веществом, а представляет собой смесь правовращающей и оптически неактивной [(+) и (±)] форм пиретролона вместе с (+) и (±)-формами цинеролон. Позднее это было подтверждено Вестом [381, 398, 399]. Чистый (+)-пиретролон выделен разложением кристаллического гидрата пиретролона Эллиотом в 1964 г. [400].

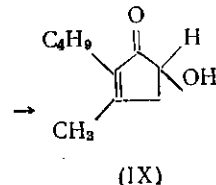
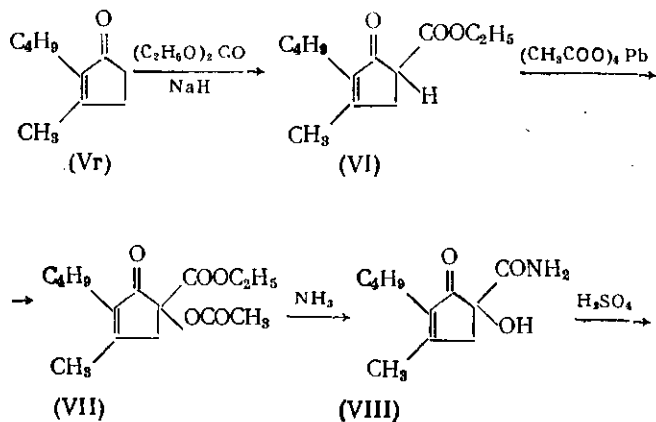
Строение цинеролон и продукта его восстановления — цинерон — было раскрыто работами Харпера [401], Соловей и Ла Форжа [376], Кромби и других исследователей [390, 391, 402—404]. Они показали, что цинеролон (IVб) и цинерон (Vб) представляют собой цикlopентеноны и являются аналогами пиретролона

(IVa) и пиретрола (Va), соответствующим отличающимися от последних лишь укороченной боковой цепью, а именно: они имеют в положении-2 вместо пентадиенильной бутильную группу.

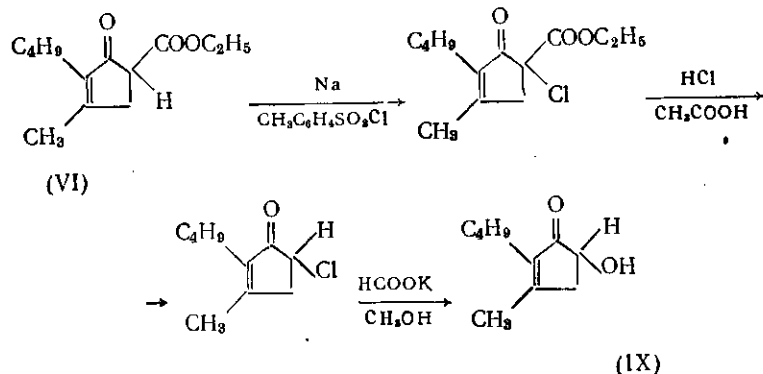
Таким образом, в результате исследования, занявшего около трех десятилетий, усилиями многих химиков (Штаудингер, Ружичка, Ла Форж, Бартель, Соловей, Халлер, Кромби, Харпер, Даубей, Венкерт и др.) было окончательно установлено строение пиретролона и пиретринов, цинеролона и цинеринов.

При осуществлении целей, поставленных в приведенных работах, решались задачи синтеза оксиклопентенонов заданной структуры (4- или 5-оксизамещенные  $\Delta^2$ -циклопентеноны) и стерической (*цис*-, *транс*-) конфигурации боковых цепей. При этом был разработан ряд эффективных методов, ставших достоянием синтетической химии. Сюда относятся, например, методы получения ранее недоступных 4-оксиклопентенонов.

Разработанные ранее способы получения 5-оксиклопентенонов основаны на превращениях активной (соседней с карбонильной) метиленовой группы и потому осуществимы по ряду схем. Так, 3-метил-2-бутил-5-окс- $\Delta^2$ -циклопентенон был получен [374] конденсацией природного дигидроцинерона (Vr) с этилкарбонатом и последующими превращениями продукта конденсации (VI) в ацетат (VII), амид (VIII) и, наконец, целевой оксикетон (IX).



Кетон (IX) был получен [375] также действием на кетозфир (VI) тозилхлорида с последующими омылением и декарбоксилированием образовавшегося хлорзамещенного кетозфира [375] и гидролизом хлоркетона по схеме:



Введение гидроксильной группы в 4-положение представляло затруднение, которое было частично<sup>1</sup> разрешено только с применением реакции бромирования N-бромсукцинимидом. Было установлено, что применение реакции Циглера к циклопентенонам приводит к образованию 4-бромзамещенных циклопентенонов (бромирование в аллильное положение), последующий гидролиз которых непосредственно (действием водной суспензии извести) или через промежуточный ацетат ведет к 4-оксиклопентенонам. Ла Форж и Соловей [376], Даубей и Венкерт [379], Кромби, Эллиот и Харпер [405] получили

<sup>1</sup> Безуспешными оказались попытки бромирования в 4-положении циклопентенонов с непредельными боковыми цепями, так как в этих случаях неизбежно образовывались полимерные продукты.

$$\begin{array}{c}
 \text{R} \\
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{CH}_3 \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{N-бромсукцинимид}}
 \begin{array}{c}
 \text{R} \\
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{CH}_3 \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}
 \text{Br}
 \rightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{R} \\
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{CH}_3 \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}
 \text{OCOCH}_3
 \rightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{R} \\
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{CH}_3 \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}
 \text{OH}
 \quad \text{(IV)}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{R}' \\
 | \\
 \text{RCH}_2\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{KOH}} \text{RCH}_2\text{COCHCOOK} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{CH}_3\text{COCHO}} \\
 \text{R}' \\
 | \\
 \text{CH}_3\text{COCHONHCHCOCH}_2\text{R} \xrightarrow{2\% \text{-ный p-p NaOH}} \text{Cyclopentenone derivative}
 \end{array}$$

(X) (XI)

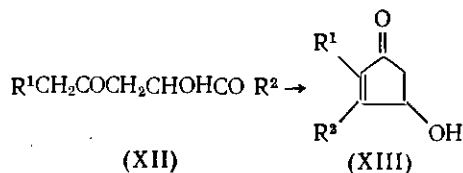
<sup>1</sup> В целях выделения соединений природного происхождения и их ближайших аналогов из многочисленных представителей циклопентенонов самого разнообразного строения Харпер [410] предложил циклопентеноны, в основе которых лежат 2-замещенные 3-метил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентеноны, объединить в группу ретролонов, а продукты их восстановления — 2-замещенные 3-метил- $\Delta^2$ -циклопентеноны — в группу ретронов.

Результаты этого усовершенствования показаны авторами в следующей таблице:

Ретролон (XI) при R'=H	Выход ретролона, %		
	Методы циклизации оксидикетона		
	А	Б	В
R=аллил . . . . .	38	57	52
R=циклопентенил-2 . . .	16	47	19
R=циклогексенил-2 . . .	20	50	39

Таким образом, удалось повысить выходы оксиклопентеионов в отдельных случаях на 30% против выходов продуктов в аналогичных коидеисациях в гетерогенной среде.

Кроме аллил-, циклопентенил- и циклогексенилретролонов были синтезированы изопропил- и фенилретролоны и изучено влияние заместителей на течение циклизации. Оказалось, что скорость циклизации оксидикетоннов (XII) в оксикиклопентенонны (XIII) в 10%-ом водном спирте в присутствии гидроокиси лития зависит от характера заместителей R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup>.

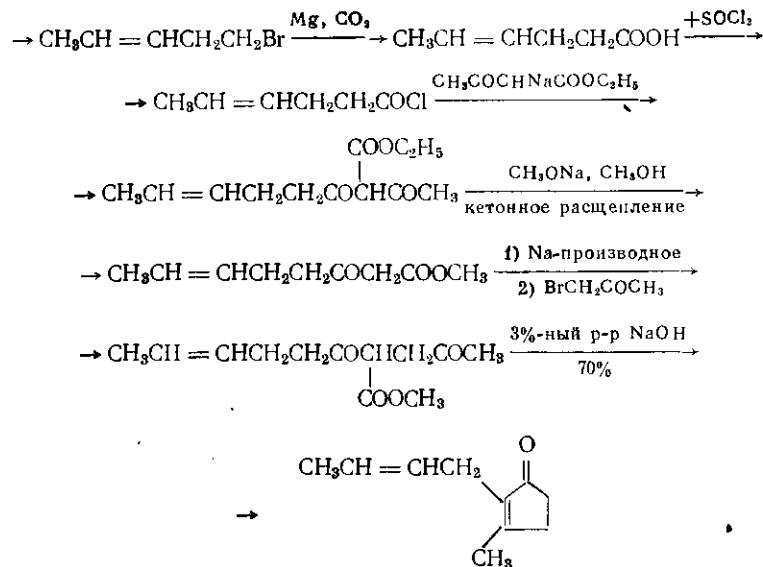
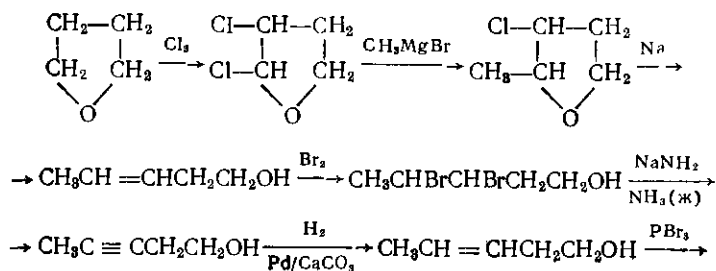


При R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> скорость циклизации в зависимости от заместителя R<sup>1</sup> выражается следующим рядом: фенил ≫ аллил > 2-циклопентенил > изопропил. При R<sup>1</sup> = =CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> зависимость скорости циклизации от R<sup>2</sup> выражается следующим рядом: метил ≫ изопропил > > трет.бутил.

Последовательность в ряду заместителей R<sup>1</sup> параллельна кислотности атома водорода при углероде, несущем заместитель, и, следовательно, скорость циклизации в этих случаях определяется легкостью отрыва протона на первой стадии альдольной конденсации [421].

Скорость циклизации в зависимости от R<sup>2</sup>, вероятно, определяется стерическим влиянием алкильной группы [421].

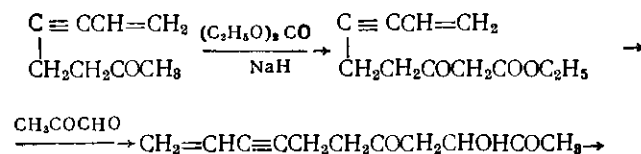
В синтезах природных соединений получение цепей заданной (*цис*-, *транс*-) конфигурации часто достигается многостадийными синтезами. Кромби и Харпер [390] получили *цис*- и *транс*-цинероны по следующей схеме:

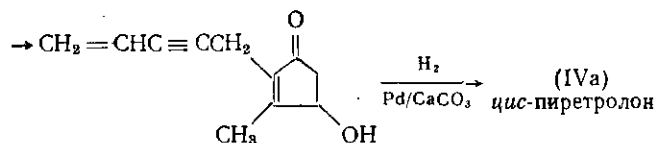


*Транс*-изомер был получен исходя из кротонового альдегида через стадию *транс*-гексеиновой кислоты.

*Цис*-конфигурация пентадиенильной цепи в синтезах пиретролона (IVa) также была достигнута селективным гидрированием тройной связи.

Кромби, Харпер и Томпсон [382], Харпер и Ньюман [238] установили, что природный пиретролон представляет собой 3-метил-2-*цис*-(пентадиенил-2,4)-4-окси-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон. Синтез его осуществили Кромби, Харпер и Ньюман [393], которые, учитывая, что присоединение одной молекулы водорода к монозамещенному винилацетилену ведет к образованию *цис*-винилового диена, синтезировали циклопентенон (XI, R = CH<sub>2</sub>=CHC≡CCH<sub>2</sub>, R' = H) и селективным гидрированием тройной связи превратили его в (±)-*цис*-пиретролон, идентичный природному.

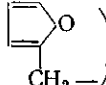





Синтетический *цис*-(+)-пиретролон был этерифицирован *транс*-хризантемовой кислотой в смесь диастереоизомерных эфиров (инсектициды) <sup>1</sup> [393].

*Транс*-изомер был получен конденсацией Na-соли 2-кето-*транс*-октадиен-5,7-карбоновой-1 кислоты с метилглиоксалем с последующей циклизацией образующегося 3-окси-*транс*-ундекадиен-8,10-диона-2,5 в ( $\pm$ )-*транс*-пиретролон [382]. Из синтетического пиретролона был впервые получен синтетический пиретрин-I этерификацией (+)-*транс*-хризантемовой кислотой [382].

С решением проблемы синтеза оксикиклопентенонов широко развернулись работы по поиску активных синтетических инсектицидов среди сложных эфиров, получаемых главным образом на основе модифицированных ретролонов и хризантемовых кислот [52, 140, 380, 393, 395, 402, 404—407, 413, 414, 423—442], а также на основе ретролонов и модифицированных кислот [443—448]. Было установлено, что наряду с пиретринами и цинеринами высокой инсектицидной активностью обладают аллетрин (I, R = CH<sub>2</sub> = CH — CH<sub>2</sub>) [395, 404, 427, 436, 449], его

аналоги [433, 450, 451], фуретрин (I, R =  [449],

циклетрин (I, R =  [442, 452] и другие производ-

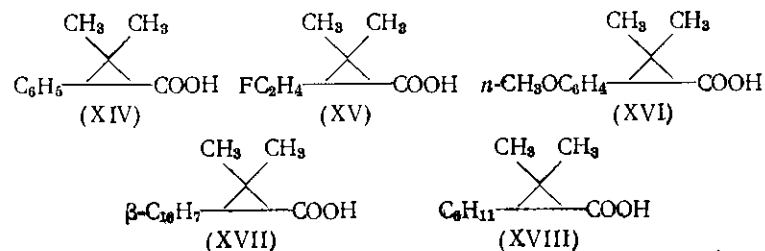
ные оксикиклопентенонов. Многие эфиры циклопентенонов входят в пестицидные композиции [409, 414, 419, 423, 432, 435, 437—441, 446—448, 453—462].

Эфиры пиретринового типа с высокой инсектицидной активностью были синтезированы на основе фенил- и бензилзамещенных ретролонов и их аналогов [425].

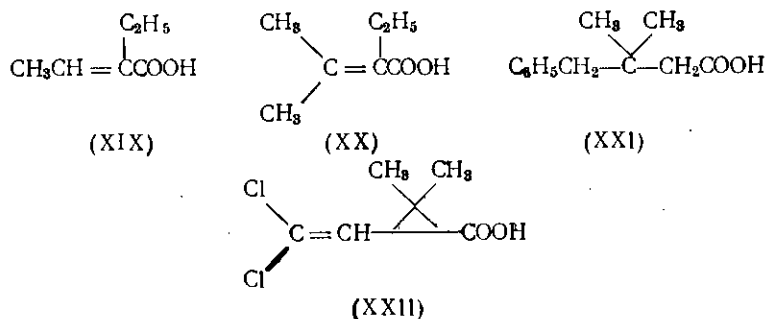
Фаркаш, Новак и сотрудники [446—448], изучая

<sup>1</sup> Циклогексеноновые аналоги эфиров оказались как инсектициды неактивными [422].

связь между химическим строением и инсектицидной активностью в ряду пиретриновых соединений, синтезировали ряд аналогов аллетрина с измененной кислотной частью молекулы. В качестве кислотного компонента ими были синтезированы: *транс*-2,2-диметил-3-фенил- (XIV), *транс*-2,2-диметил-3-фторфенил- (XV), *транс*-2,2-диметил-3-*п*-метоксифенил- (XVI), *транс*-2,2-диметил-3- $\beta$ -нафтил- (XVII) и *транс*-2,2-диметил-3-циклогексил- (XVIII)-циклопропанкарбоновые кислоты.



Кроме того, были синтезированы кислоты с короткими алифатическими цепями или с двойной связью на месте циклопропанового кольца (XIX), (XX), (XXI), а также галоидзамещенная кислота (XXII).



Эфиры, полученные на основе аллилретролона и кислот (XIV—XVIII) и (XXII), проявили высокую инсектицидную активность. Эфир, полученный из аллилретролона и кислоты (XIX), показал слабую активность и эфиры, соответствующие кислотам (XX) и (XXI), практически инсектицидными свойствами не обладали.

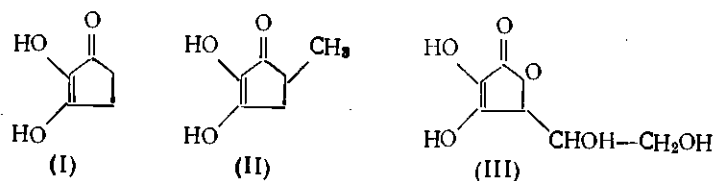
Успеху развития работы в этой сложной области способствуют методические работы, например разработка

метода колориметрического определения пиретринов, аллетрина, фуретрина [452, 463, 464], применение метода хроматографирования [463] и спектрального анализа [387—389, 465, 466].

## ЦИКЛОПЕНТЕНОНЫ — ПРОДУКТЫ ДЕГРАДАЦИИ АНТИБИОТИКОВ

Редукциновые кислоты. Циклопентеноны и преимущественно оксикиклопентеноны часто являются продуктами деградации антибиотиков.

К числу важных природных оксикиклопентенонов следует отнести редукциновую и метилредукциновую кислоты, представляющие собой диоксикиклопентеноны (I) и (II), обладающие очень сильным восстановительным действием и употребляющиеся в фармакологической практике [316, 317, 467—473]. Редукциновая кислота (I) в природных условиях является продуктом превращения углеводов или продуктом пиролиза сердечных ядов из *Calotropis procera* L. [474]. По своим химическим свойствам она повторяет все характерные реакции аскорбиновой кислоты (витамина С) (III) [471].



В качестве исходных веществ для синтетического получения редукциновой кислоты успешно применяются глюконовая и галактоновая кислоты или вещества, которые при кислотном гидролизе переходят в эти кислоты, например пектин и ксилан [471, 475, 476]. Выделению редукциновой кислоты (и ее производных) из природных источников и изучению ее свойств посвящен ряд патентов и статей [477—480].

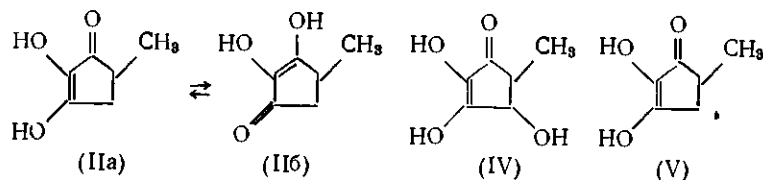
Из млечного сока *Calotropis procera gigante* выделены [468, 469, 481] три сердечных яда, которые в результате деградации дают метилдиоксикиклопентеноны. Это:

1. Калотропин ( $C_{29}H_{40}O_9$ ), имеющий как многие растительные сердечные яды стериноподобное строение с 23 углеродными атомами. Место сахара в нем занимает метилредукциновая кислота (IIa, б), которая выде-

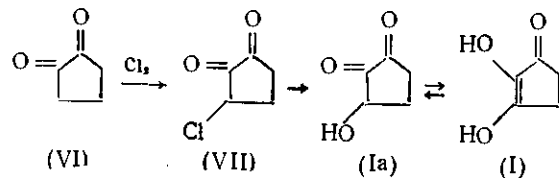
ляется при кипячении калотропина с раствором борнонатриевой соли; конечным продуктом является изогенин.

2. Ушарин ( $C_{31}H_{41}O_8NS$ ) — соединение, содержащее азот — сильнейший сердечный яд (смертельная доза 0,5 г/г). При расщеплении ушарина образуется ушаринин ( $C_{29}H_{40}O_9$ ) — изомер калотропина, также сильный сердечный яд; в аналогичных описанным выше условиях ушаринин дает тот же изогенин и соединение, близкое к метилредукциновой кислоте<sup>1</sup>.

3. Калотоксин, глюкозидное расщепление которого ведет к метилоксиредукциновой кислоте (IV). Эта кислота при дегидратации возможно дает соединение (V), не полученное в свободном виде; допускается, что оно лежит в основе продукта превращения — озаона.



Строение редукциновой кислоты (I) было установлено Рейхштейном и Оппенгауером [467]. Синтез ее был осуществлен Гессом и сотрудниками [317, 229] и Ванцликом и сотрудниками [483]. Наиболее эффективными методами редукциновая кислота была синтезирована Гессом и сотрудниками. Гесс и Рюкинг [317] получили редукциновую кислоту путем хлорирования циклопентадиона-1,2 (VI) и последующим гидролизом образующегося 3-хлорциклопентандиона-1,2 (VII).

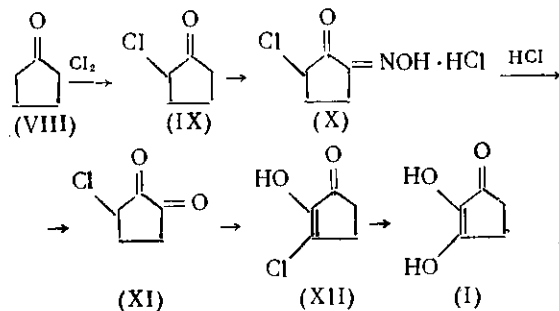


Хлорирование дикетона легко идет в водной среде при освещении реакционной смеси лампой в 100 в; освеще-

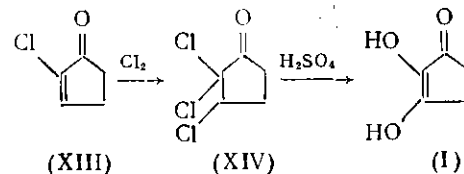
<sup>1</sup> Путем обессеривания ушарина при помощи никеля Ренея получен вторичный амин, который далее был пиролизически расщеплен на этиламид метилредукциновой кислоты и калотропагениновую кислоту [225, 482].



ние повышает выход продукта (от 49 до 70%) и ускоряет процесс (от 6 час. до 1,5 часа). Омыление хлордиона 5%-ной серной кислотой дает оксидикетон с выходом 81%; енолизация оксидикетона иаствует самопроизвольно. Очищенная возгонкой в высоком вакууме синтетическая редуциновая кислота плавится при 211° и имеет все свойства, которые обнаружены у редуциновой кислоты, полученной из углеводов. При действии на редуциновую кислоту диазометаном образуется диметилловый эфир редуциновой кислоты [471, 317].

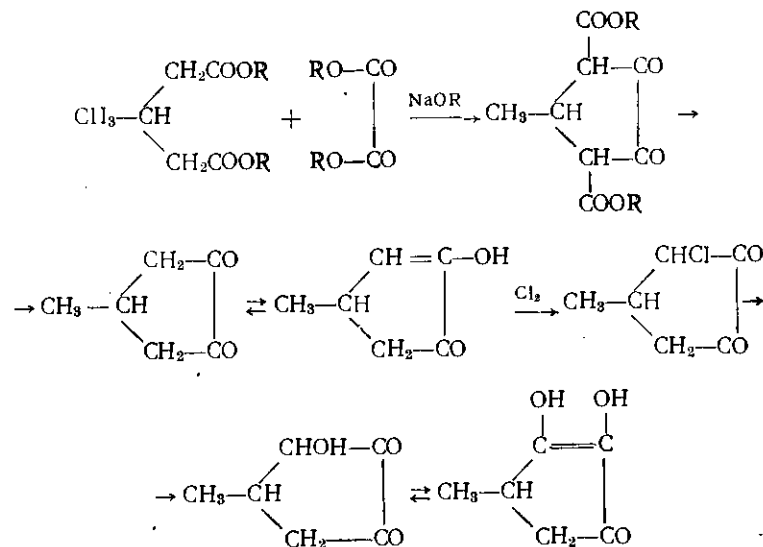


Ваицлик и Пейлер [483] получили путем присоединения хлора к хлорциклопентану (XIII) предельный трихлорциклопентан (XIV). При гидролизе последнего разбавленной серной кислотой в атмосфере углекислоты была получена с выходом 36,6% редуциновая кислота.

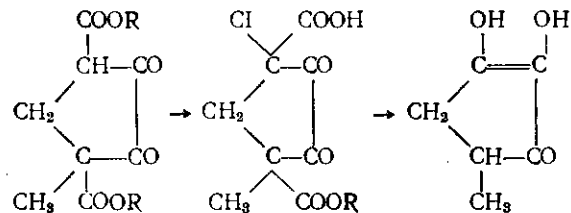


Неменьший теоретический и практический интерес имеет гомолог редукционной кислоты — метилредукционная кислота [299, 316], существующая в двух таутомерных формах (IIa) и (IIб).

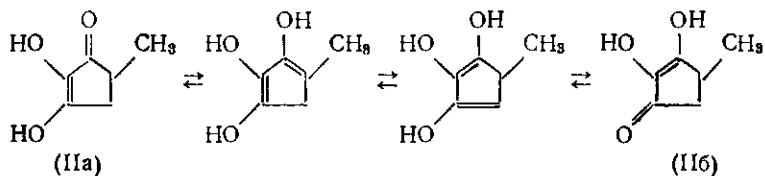
Гессе и Бекмай [316] попытались получить эти соединения двумя различными путями. Синтез 4-метилредукциновой кислоты (IIб) авторы предприняли по следующей схеме:



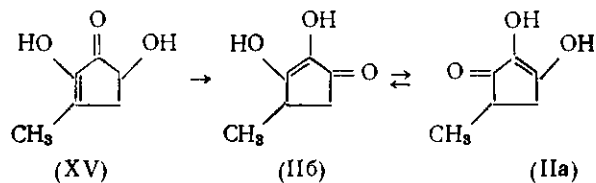
Для синтеза 5-метилредукциновой кислоты (IIa) авторы избрали другой путь:



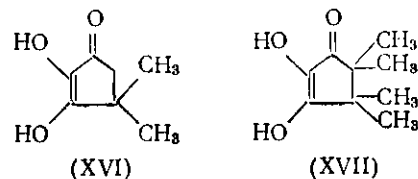
Однако оказалось, что продукты, полученные по описанным схемам, были идентичными между собой и при совпадении некоторых свойств отличались все же от метилредукциновой кислоты, полученной из калотропина по своему поведению и температуре плавления. Авторы объяснили такое поведение синтетической метилредукциновой кислоты легкостью перехода одной в другую и существованием кетоенольных таутомеров.



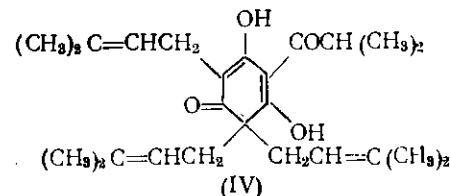
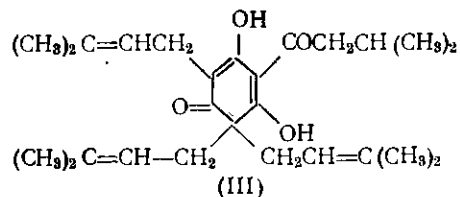
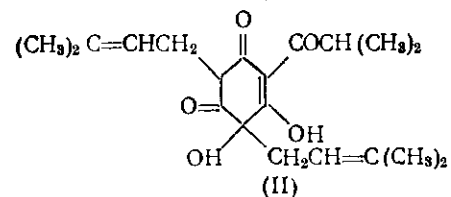
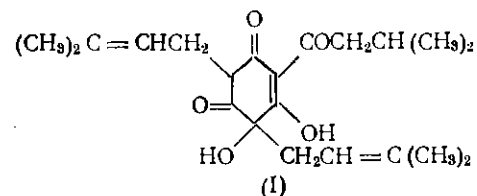
Гессе и сотрудники [484, 485] (см. также [486]) описали новый изомер метилредукциновой кислоты (XV). Изометилредукциновая кислота (XV) при нагревании выше ее температуры плавления, или при обработке ее щелочью или кислотой, переходит в метилредукциновую кислоту (IIa, б).



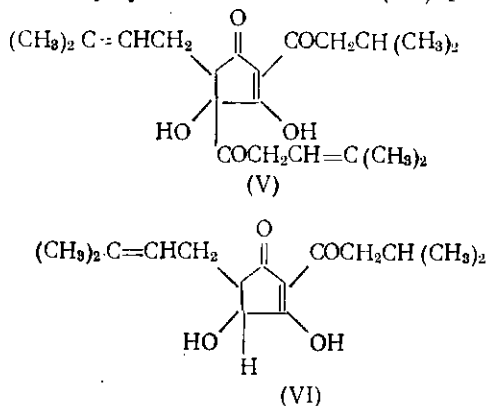
Недавно Гессе и Велинг [487] синтезировали гем-замещенные диметил-(XVI) и тетраметил-(XVII) редукциновые кислоты и некоторые их производные.



Циклопентеионы из горьких веществ хмеля и других антибиотиков. Горькие вещества хмеля—главные составные части экстрактов хмеля—гумулон (I), когумулон (II), лупулон (III), колупулон (IV) и ад-, пре- и постгумулоны [488, 489] представляют собой производные циклогексатрионов, обладающих биологической активностью (антибиотики).

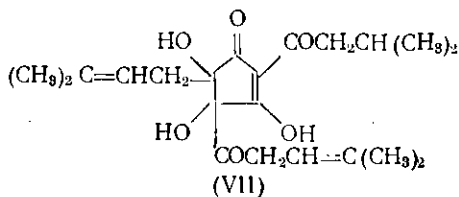


Эти вещества легко изомеризуются в производные цикlopentan-дионов, существующие в енольной форме и являющиеся  $\Delta^2$ -циклопентенонами. Благодаря близости строения этих соединений превращения их протекают достаточно однообразно, что позволяет характеризовать их типичными для них примерами. Так, например, изомеризация (сужение шестичленного цикла в пятичленный) гумулона (I) под влиянием метанольного раствора едкого натра ведет к образованию изогумулона (V), а деградация последнего под влиянием водной щелочи — к образованию гумулиновой кислоты (VI) [490—494].



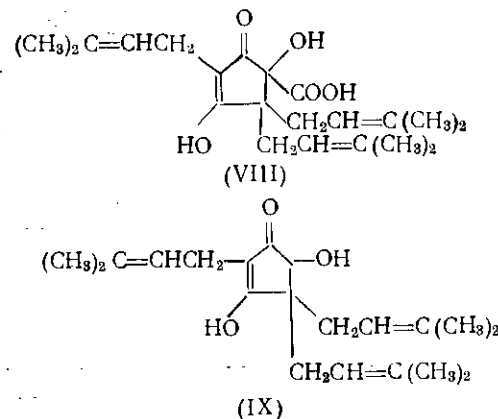
Аналогичные превращения в цикlopентеноны претерпевают когумулон (II), лупулон (III), колупулон (IV) и другие родственные этому классу соединения [488, 489, 495—501]. Число известных гумулиновых кислот и их производных растет. В последние годы открыты гумулиновые и когумулиновые кислоты рядов А, В и С. Изучению строения их посвящен ряд работ [502—506].

Подобные представители цикlopентенонов являются также продуктами окисления упомянутых антибиотиков (I—IV). Так, продуктом окисления гумулона является гумулион (VII), соединение, в свою очередь обладающее биологической активностью.



Изучению строения этого практически важного соединения посвящен ряд работ [507—511].

При окислении щелочной перекисью водорода природного и синтетического лупулona (III) получена лупулоксиновая кислота (VIII), а в результате ее декарбоксилирования получен лупуленол (IX) [496].

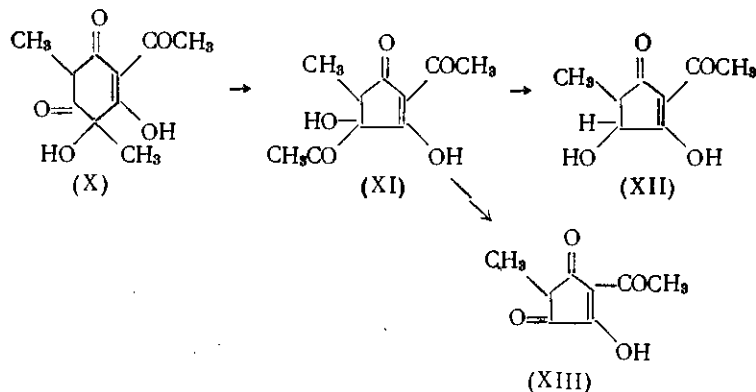


Ряд продуктов деградации, имеющих строение цикlopентенонов, получен при окислении колупулona и продуктов его превращения перекисью водорода и трехокисью висмута [497].

В силу того, что превращения гумулона в изогумулон являются практически важным процессом<sup>1</sup>, подобные изомеризация и деградация продуктов изомеризации были изучены [512] на примере синтетического аналога гумулона — 4-ацетил-5,6-диокси-2,6-диметил- $\Delta^4$ -циклопексен-1,3-диона (X). Кипящий 0,1 N раствор карбоната натрия, который превращает гумулон в изогумулон, превращает упомянутый аналог гумулона (X) в аналог изогумулона — 2,4-диацетил-3,4-диокси-5-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XI). Гидролиз последнего разбавленным раствором едкого натра ведет к образованию аналога гумулиновой кислоты — 2-ацетил-3,4-диокси-5-метил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XII). Потенциометрическое титрование

<sup>1</sup> Изучение превращений этих соединений тесно связано с запросами пивоваренной промышленности.

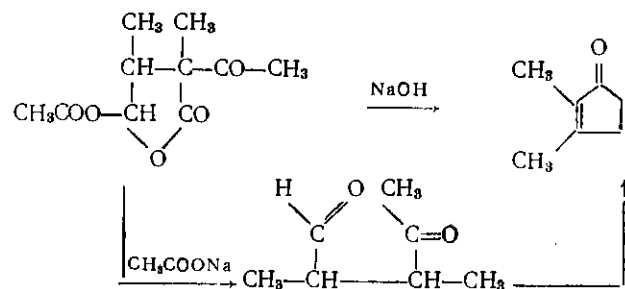
соединения (XI) метанольным раствором ацетата свинца привело к образованию, кроме обычной свинцовой соли (для подобных соединений), соединения (XIII), продукта окисления аналога изогумулона.



Для определения строения полученных соединений были привлечены химический и спектральный анализы.

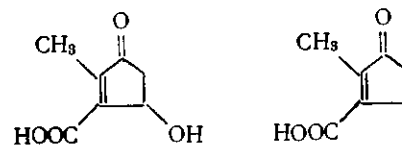
Циклопентеноны получены также в результате деградации антибиотиков в следующих случаях:

а) при гидролизе ацетомидина раствором едкого натра или уксуснокислого натрия, идущего с образованием 2,3-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенона [277]. Этот кетон был получен также при дегидрогенизации тетрагидротрихотеколдиона [513].

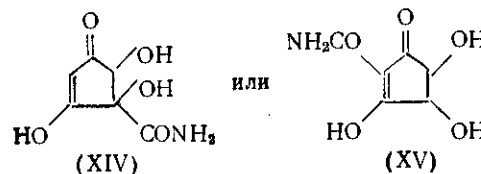


б) при расщеплении пикротоксина гидроокисью бария [514, 515], идущего с образованием 2-метил-3-карбокسي-4-окси- и 2-метил-3-карбокسي- $\Delta^2$ -циклопентенонов. Последний был выделен также при щелочном расщепле-

ния трихотеколлона [516, 517]. Схема этих превращений была обсуждена Коироем [518].

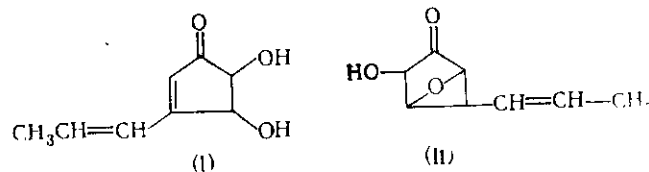


в) при деградации ауреомидина [519] с образованием 3,4-диокси-2,5-дикетодиклопентан-1-карбоксамида, существующего в енольном состоянии (XIV) или (XV).

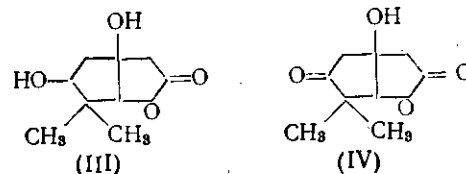


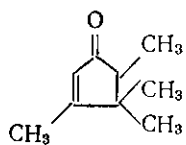
Циклопентеноны из других источников.

а) Оптиически активный кетол терреин (антибиотик), представляющий собой 4,5-диокси-3-пропилил- $\Delta^2$ -циклопентенон (I), был выделен из *Aspergillus terreus* [520]. Ранее [521] терреину приписывали строение 4-пропилил-2-окси-3,5-оксидоциклопентаноина (II).

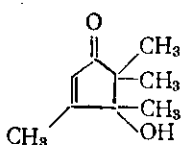


б) в процессе деградации камфоры образуются [522] три циклопентенона строения (V), (VI) и (VII):

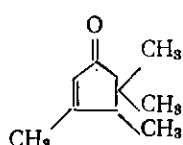




(V)



(VI)



(VII)

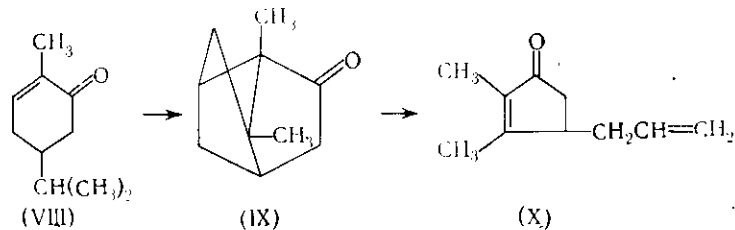
Взаимодействие промежуточного лактона (III) с горячими минеральными кислотами приводит к образованию 3,4,4,5-тетрамethyl-Δ²-циклопентенона (V).

При окислении лактона (III) хромовой кислотой в уксусной кислоте гладко образуется лактон (IV), который при последующем кипячении со спиртовым раствором едкого кали претерпевает вслед за омылением декарбоксилирование и дегидратацию, превращаясь в 3,4,5,5-тетрамethyl-4-окси-Δ²-циклопентенон (VI).

При восстановлении оксидциклопентенона (VI) цинком в уксусной кислоте образуется 3,4,5,5-тетрамethyl-Δ²-циклопентенон (VII).

Циклопентенон (V) ранее был получен Локэном [523]¹.

в) При пиролизе карвонкамфоры (IX) (при температуре 470°), полученной в процессе превращения карвона (VIII), образуется циклопентенон, которому Бюхи и Гольдман [524] на основании спектрального анализа приписали строение 2,3-димethyl-4-аллил-Δ²-циклопентенона (X).



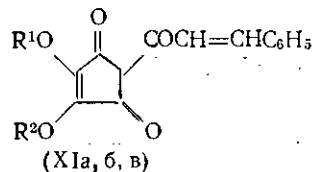
(VIII)

(IX)

(X)

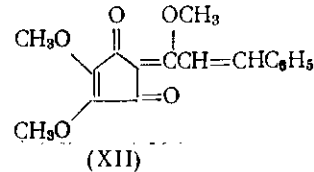
г) Из *Lindera pipericarpa* (Lauraceae) выделены линдерон (XIa) и метиллиндерон (XII), имеющие строение трикетониев [525].

¹ Конноли и Овертон [522] установили, что циклопентенон (V) идентичен образцу, полученному Назаровым и Бахмутской [118] путем циклогидратации 5,6-димethyl-1,5-гептадиен-3-ина (см. стр. 38—40).



(XIa, б, в)

а) R¹=R²=CH₃,



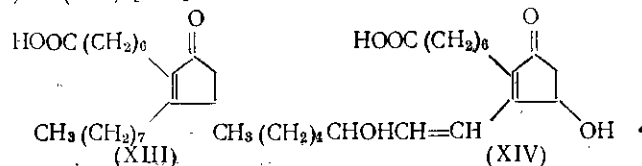
(XII)

б) R¹=CH₃, R²=H,

в) R¹=R²=H.

На основе линдерона (XIa) получены производные (XIб и XIв). Вещества употребляются в медицине и косметике.

д) Простагландин — вещество, стимулирующее активность мускулов живота и желудка — в результате деградации превращается в циклопентеноны (XIII), (XIV) и (XV) [526].



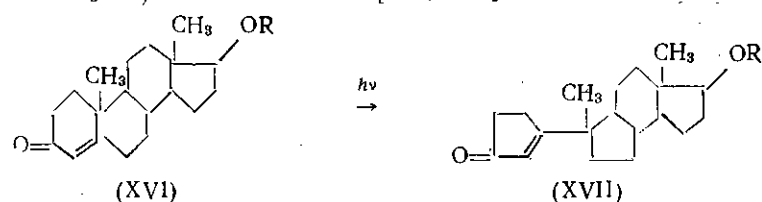
(XIII)

(XIV)

(XV)

е) 4-Карбоксимethyl-Δ²-циклопентенон и его метиловый эфир получены в случаях превращения α-трополона и его метилового эфира [174, 175, 527].

ж) При УФ-облучении тестостерона (андрогенный гормон) (XVI) и его ацетата образуются 3-замещенные Δ²-циклопентеноны (XVIIa R=H) и (XVIIб R=CH₃CO) соответственно [279, 528].



(XVI)

(XVII)

Из приведенного обзора работ по изучению и синтезу циклопентенонов, выделенных из природных источников, видно, что этот класс соединений в природе широко распространен и, несомненно, изучение его имеет как теоретическое, так и практическое значение.

# ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

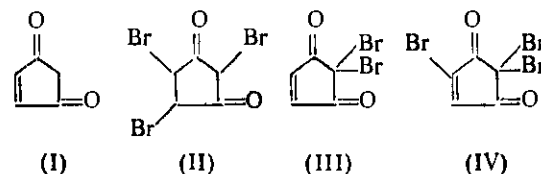
Изучение химических реакций циклопентенонив иосит довольно разрозненный характер, но тем не менее имеющийся фактический материал позволяет сгруппировать его и сделать некоторые выводы по определившимся направлениям в этой области. Так, в реакциях галондирования циклопентенонив прослежена зависимость направления реакции от среды и природы галондирующего реагента. В реакциях изомеризации замещенных циклопентенонив с перемещением двойной связи в цикле наблюдается зависимость устойчивости циклопентенонив от характера замещения их. Зависимость от характера замещения и природы заместителей прослежена в реакциях гидрирования циклопентенонив (способность и неспособность к гидрированию, стереонаправленность гидрирования).

Разнообразные реакции присоединения по кратной связи, конденсации по  $\alpha$ -метиленовой и карбонильной группам привели к обширному ряду производных циклопентенонив, в том числе к кетониклопентилкарбонным, фосфинным и уксусным кислотам, замещенным бициклопентанонам и циклопентадиенам, тетероциклическим и полициклическим соединениям. Изучение химических превращений этих производных, как и исходных циклопентенонив, взаимосвязано и имеет несомненный теоретический и практический интерес.

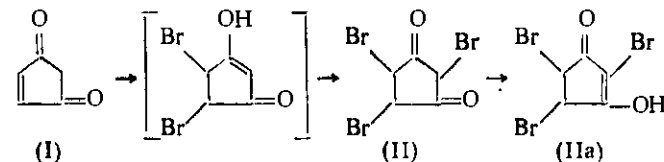
## РЕАКЦИИ ГАЛОИДИРОВАНИЯ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

Направление реакции галондирования кетонив, как известно, существенно зависит от среды, в которой протекает реакция. Так, при действии брома на 4-кетон- $\Delta^2$ -циклопентенонив (циклопентендион-3,5) (I) в четырех-

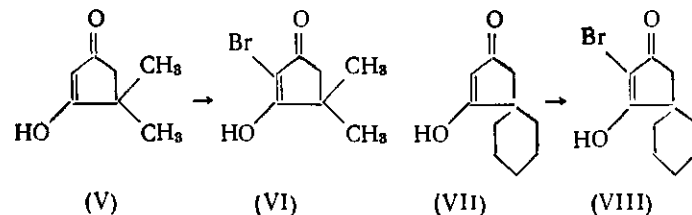
хлористом углероде главным продуктом является 2,4,5-трибромциклопентандион-1,3 (II), а в водном растворе бикарбоната натрия — 4,4-дибромциклопентендион-3,5 (III) [529].



Щелочная среда, способствующая отщеплению водорода в виде протонов [530, стр. 553] и электрофильной атаке брома [531, стр. 215], направляет реакцию в сторону замещения водорода бромом в метиленовой группе, с образованием дибромциклопентендиона (III). В случае же действия брома на ендион (I) в четыреххлористом углероде направляющим реакцию фактором, очевидно, является поляризация сопряженной системы двойных связей, способствующая присоединению брома по этиленовой связи, а последующее замещение бромом атомов водорода метиленовой группы обрывается на стадии образования бромкетона (II), по-видимому, вследствие его енолизации в циклопентенонив (IIa) [531, стр. 138; 530, стр. 549].

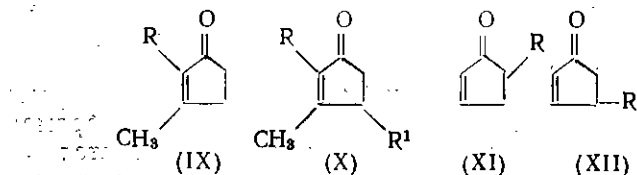


Известно [225] аналогичное енольное состояние бромкетонив (VI) и (VIII). Эти соединения образуются при действии свободного брома на оксикетонив (V) и (VII) (с выходом 18 и 100% соответственно).



При действии на эндион (I) N-бромсукцинимидом образуется смесь diketонов (III) и (IV). Очевидно, этот реагент сочетает в себе специфичность действия свободного брома в щелочной среде и прямого замещения [531, стр. 307]. Такое направление реакции несомненно обусловлено прежде всего наличием в соединении (I) двух карбонильных групп, сильно протонирующих атомы водорода метиленовой группы.

Механизм замещения бромом атома водорода при двойной связи (соединение IV), так же как и замещения водорода в положении 4 в циклопентенонах (IX), происходящее при бромировании последних N-бромсукцинимидом, еще ждет своего объяснения. Известно, что действие N-бромсукцинимидом на кетоны (IX) ведет к образованию 4-бромзамещенных циклопентенонов (X,  $R^1 = Br$ ) [376, 379, 405].



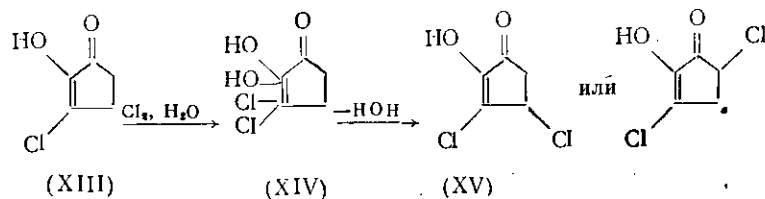
Принятое [532, 533] для продукта бромирования N-бромсукцинимидом  $\Delta^2$ -циклопентенона строение 5-бром- $\Delta^2$ -циклопентенона (XI,  $R = Br$ ) опровергнуто Де Пюи и сотрудниками [534], которые с помощью ПМР спектрального анализа<sup>1</sup> показали, что бромциклопентенон и отвечающий ему ацетоксидциклопентенон имеют строение 4-замещенных  $\Delta^2$ -циклопентенонов (XII,  $R = Br$  и  $CH_3COO$  соответственно).

Этим методом бромирования с последующим замещением брома на гидроксил, как сообщалось выше (см. стр. 103), были синтезированы оксидциклопентеноны, идентичные природным дигидроцинеролону (X,  $R = C_4H_9$ ,  $R^1 = OH$ ) и тетрагидропиретролону (X,  $R = C_5H_{11}$ ,  $R^1 = OH$ ), но он оказался неприменимым к циклопентенонам с непредельными боковыми цепями, так как в последнем случае N-бромсукцинимид реагирует предпочтительно с непредельной цепью и вызывает полимеризацию продукта.

<sup>1</sup> Спектры протонного магнитного резонанса.

Черезвычайно легко под действием N-бромсукцинимидом осуществляется обратный переход от оксидциклопентенонов к бромциклопентенонам и через последние к сложным эфирам [379]. Так, обычно бромирование циклопентенонов в 4-бромциклопентеноны N-бромсукцинимидом требует 15—20-часового<sup>1</sup> кипячения эквимольных количеств реагентов в четыреххлористом углероде, а переход от оксидциклопентенонов к бромциклопентенонам завершается в 30 минут.

Галоидирование циклопентенонов свободным хлором не изучено. Ванцик и Сукров [535, 536] изучали хлорирование 3-хлор-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенона; им удалось показать, что хлорирование в водной среде идет по следующей схеме:



Для получения хлорзамещенных циклопентенонов чаще всего прибегают к действию тионилхлорида на оксидциклопентеноны. От хлорциклопентенонов легко осуществляется переход к сложным эфирам [537, 538] и циклопентенонам [361, 64].

Дилтей и сотрудники [539] получили 2-хлор-2,3,4,5-тетрафенил- $\Delta^3$ -циклопентенон действием пятихлористого фосфора на 2,3,4,5-тетрафенил- $\Delta^3$ -циклопентенон.

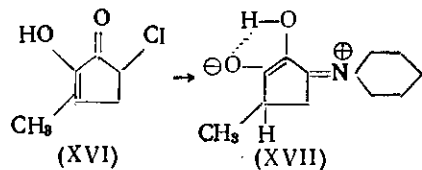
Галоидзамещенные циклопентеноны легко дегидрогалогенируются с образованием циклопентадиенов или их димеров. Кромби и сотрудники [402] при обработке бромтетрагидропиретрона метилатом натрия в метиловом спирте получили 2-амил-3-метил- $\Delta^{2,4}$ -циклопентадиенон, выделенный ими в виде семикарбазона. Де Пюи и сотрудники [534] при обработке 4-бром- $\Delta^2$ -циклопентенона триэтиламином в эфире при комнатной темпера-

<sup>1</sup> Бромирование тем же реагентом арилзамещенных циклопентенонов длится несколько десятков часов [222].

туре получили димер циклопентадиенон с выходом близким к количественному. При этом авторы показали, что 4-бром- $\Delta^2$ -циклопентенон дегидробромируется в 1,5 раза быстрее, чем соответствующий предельный бромкетон.

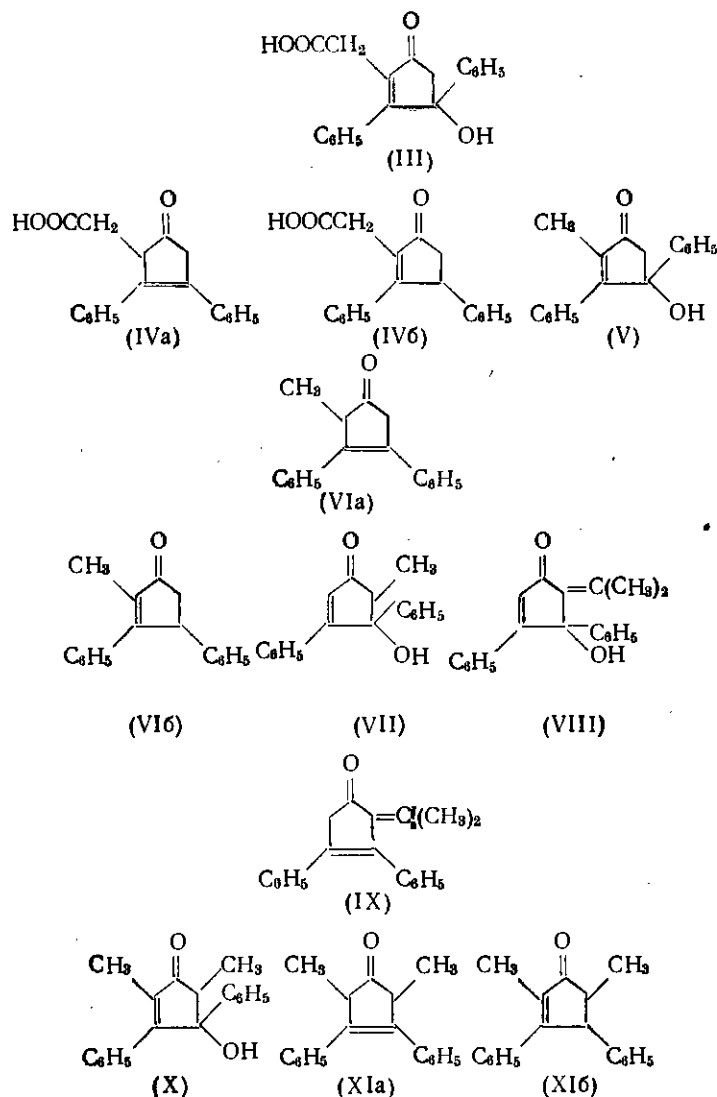
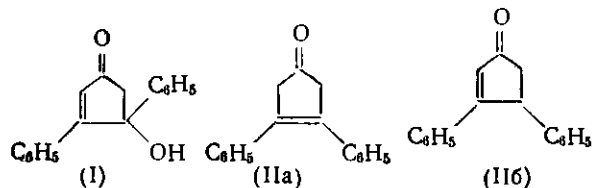
Дегидробромирование 4-бром- $\Delta^2$ -циклопентенона под влиянием различных аминов изучали Гафнер и Голиаш [532, 533]; в зависимости от примененного для этой цели амина выход димера циклопентадиенон колебался от 0,5 до 78%.

Нестойкость галоидциклопентенонот отмечали также Дилтей и сотрудники [539], Аллеи и Рудольф [540]. Вейганд и сотрудники [541] использовали легкость дегидрохлорирования 3-метил-2-оксн-5-хлор- $\Delta^2$ -циклопентенон (XVI) для синтеза редуктона (XVII). Действием пиперидина на раствор хлоркетона (XVI) в бензоле, при охлаждении реакционной массы смесью льда и соли, они получили редуктон (XVII) с выходом более 75%.



#### РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

Об изомеризации циклопентенонот с перемещением двойной связи в цикле в пределах трех углеродных атомов ( $\Delta^2 \rightarrow \Delta^3$ ) впервые сообщили Джапп и сотрудники [245, 542, 247, 248, 179]. При восстановлении иодистоводородной кислотой ацетонбензила (I) и его гомологов (III, V, VII, VIII, X) они получили циклопентенонот, которым приписали строение  $\Delta^3$ -циклопентенонот (IIa, IVa, VIa, IX, XIa) соответственно.



Однако, как оказалось позднее [180, 249, 253], образующиеся при этом циклопентенонот имеют строение  $\Delta^2$ -циклопентенонот, а именно (IIb, IVb, VIb и XIb) соответственно.

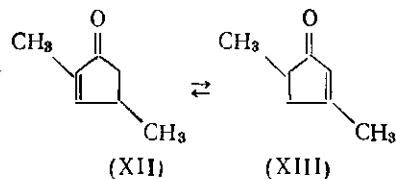


Изомеризацию  $\Delta^2$ -циклопентенон в  $\Delta^3$ -циклопентенон, изолированно от реакции восстановления ангидроацетонбензильов иодистоводородной кислотой, изучали многие авторы, например, Джапп и Мейтланд [179], Райан и Леннон [254], О'Доног и сотрудники [255, 257]. Но во всех этих случаях образование  $\Delta^3$ -циклопентенон достоверно не доказано, и, следовательно, требует дополнительного изучения.

Об образовании  $\Delta^3$ -циклопентенон сообщалось также в случаях восстановления тетрафенилциклопентадиенон [539] при дибензилровании 3,5,5-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон [162], при изомеризации перхлор- $\Delta^2$ -циклопентенон [543] и дегалондировании 4-хлор-3,4-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон [544].

Известно, что непредельные соединения с двойной связью в  $\beta,\gamma$ -положении к карбоксильной группе очень легко изомеризуются с перемещением двойной связи в  $\alpha,\beta$ -положение. Это справедливо и для циклопентенон, что косвенно подтверждено вышеупомянутыми работами Аллена и Ван Аллана [249, 253] и Иатеса и сотрудников [180], которыми отвергнуто образование  $\Delta^3$ -циклопентенон в рассмотренных выше случаях.

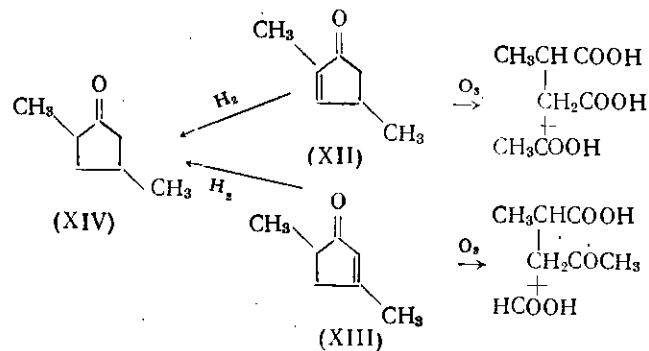
Убедительно это показано работой по изомеризации 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XII) в 3,5-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XIII) [256]. Авторы исследовали новый тип изомеризации, протекающей с перемещением двойной связи в молекуле циклопентенон между четырьмя углеродными атомами ( $\Delta^2 \rightarrow \Delta^4$ ). Они нашли, что 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон под влиянием кислот (HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), щелочей (KOH) или поташа, а также в отсутствие катализаторов при высокой температуре (выше 200°С) легко изомеризуется в 3,5-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (2,4-диметил- $\Delta^4$ -циклопентенон).



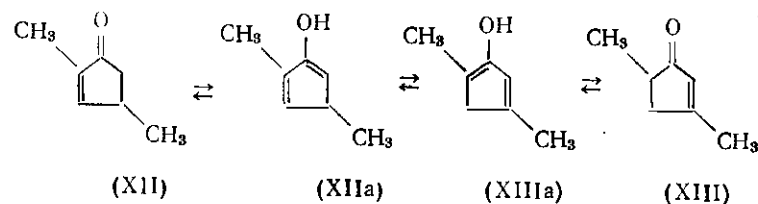
Изомеризация циклопентенон (XII) в циклопентенон (XIII) особенно легко протекает при нагревании в присутствии небольших количеств (1%) газообразного

хлористого водорода или в 1%-ном метанольном растворе едкого кали. Обратный процесс идет значительно труднее [545—548].

Строение диметилциклопентенон (XII и XIII) было доказано гидрированием и озонированием. При каталитическом гидрировании оба циклопентенон поглощают одну молекулу водорода и превращаются в 2,4-диметилциклопентанон (XIV). При озонировании кетона (XII) получены уксусная и метилантарная кислоты [95], а при озонировании кетона (XIII) — с высоким выходом получены муравьиная и  $\alpha$ -метиллемульновья кислоты.

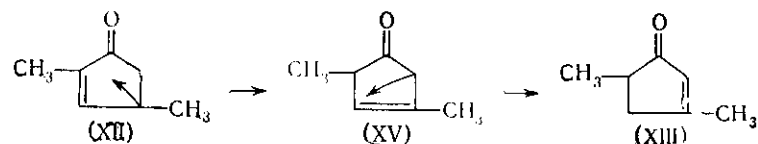


Для объяснения этой изомеризации авторами был предложен енольный механизм, согласно следующей схеме:

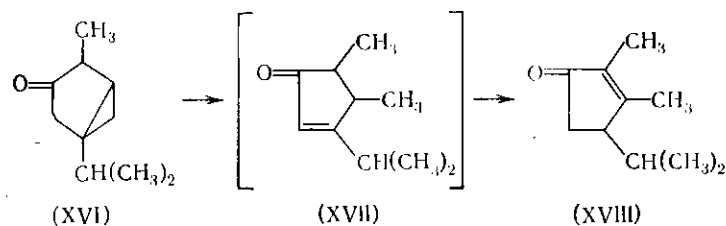


Но не исключена возможность изомеризации циклопентенон как следствие последовательных прототропных перегруппировок. В благоприятных условиях это течение

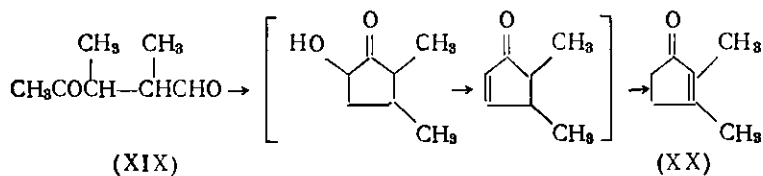
реакции могло быть установлено наличием в реакционной смеси  $\Delta^3$ -циклопентенона (XV). Несмотря на то, что последний обнаружен не был, вероятность такой схемы не отпадает.



Подвижность двойной связи в циклопентенонах является характерным для них свойством, правда, пока недостаточно изученным; часто проявление этого свойства приходится наблюдать в образовании конечных продуктов превращений. Так, при изомеризации туйона (XVI) в изотуйон (XVIII) [332] и др., см. стр. 91) возможным промежуточным продуктом является кетон (XVII), который далее изомеризуется в циклопентенон (XVIII).

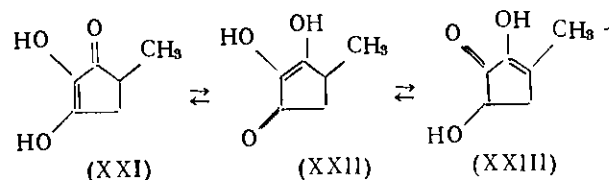


При образовании 2,3-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XX) из  $\alpha,\beta$ -диметиллевулинового альдегида (XIX) [277] имеет место также скрытое передвижение двойной связи в цикле.



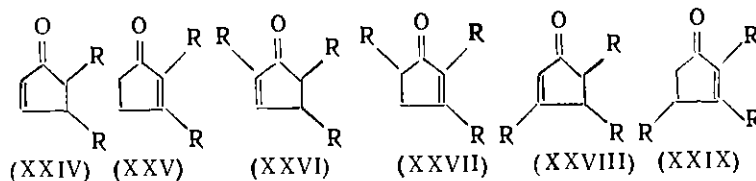
На основании установленных взаимных переходов метилредуктивных кислот возможно допустить, что метилредуктивная кислота существует в равновесной смеси двух изомерных форм (XXI и XXII), в свою очередь

находящихся в равновесии с изометилредуктивной кислотой (XXIII) [316, 484, 485].



Отсюда следует, что наблюдаемая в циклопентенонах подвижность двойной связи может иметь не только внешнее сходство с аналогичным свойством замещенных циклопентадиенов, существующих, как установлено в последнее время [305—311], в состоянии термодинамического равновесия между изомерами по внутрциклическим двойным связям, но и по существу механизма превращений.

Влияние структуры на стойкость циклопентенонов очевидно из следующих статистических данных. В общем числе 460—470 известных представителей  $\Delta^2$ -циклопентенонов (см. гл. V) отсутствуют кетоны (XXIV), тогда как кетоны одинаковой структуры, но с перемещенной двойной связью (XXV) известны в значительном количестве (около 90). По-видимому, там, где могли образоваться кетоны (XXIV), образуются кетоны (XXV). Это находит подтверждение в вышеприведенных случаях образования изотуйона и 2,3-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенона в результате перемещения кратной связи в первоначально образующихся кетонах, а также в восстановлении окикетонов (V) и (VII) в один и тот же циклопентенон (VIб); при этом восстановление кетона (VII) несомненно идет с перемещением двойной связи в цикле. Изомеризация упомянутых кетонов направлена в сторону образования циклопентенонов с двутретичной двойной связью.



Неустойчивы также кетоны с  $\alpha$ -замещенной двойной связью (XXVI). Известны только единичные, образующиеся в мягких условиях [285, 559] представители этой структуры, легко изомеризующиеся в кетоны (XXVII) с перемещенной кратной связью [559]. Более устойчивы, по-видимому, кетоны с  $\beta$ -замещенной двойной связью (XXVIII) (13 представителей); однако известно значительно большее число кетонов той же структуры с перемещенной двойной связью (XXIX) (около 80).

Совершенно очевидно, что эти факты не носят случайного характера и имеют свое основание, обусловленное энергетической выгодностью структур (XXV, XXVII, XXIX) в сравнении со структурами (XXIV, XXVI, XXVIII).

В свете сложности исследования природных пиретринов (см. стр. 98) большое значение имеет изучение изомеризации боковой цепи *цис*-пиретролона, заключающейся в передвижении двойной связи и изменении *цис*-конфигурации цепи в *цис-транс*-конфигурацию [396].

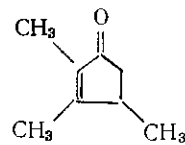
#### РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

Способность к гидрированию двойных связей у замещенных циклопентенонов зависит от строения последних. Эта зависимость наблюдалась Назаровым и сотрудниками на многочисленных примерах. Так ими было показано, что один заместитель при двойной связи не затрудняет гидрирования, и присоединение молекулы водорода идет легко в присутствии Pt-катализатора в спиртовом растворе с образованием цикlopentanонов с высоким выходом [95, 96, 114, 118, 121, 256].

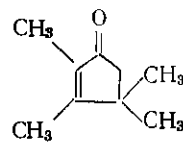
Аналогичные результаты были получены ранее и позднее другими авторами [5, 8, 47, 87, 200] при гидрировании цикlopентенонов в присутствии Pd- или Ni-катализатора.

Цикlopентеноны с двутретишной двойной связью, как правило, гидрируются трудно или в обычных условиях (в спирте, в присутствии Pt-катализатора) совершенно не гидрируются. Так, цикlopентеноны (I) [108], (II) [115], (III) [103] и (IV) [101] гидрируются только в ледяной уксусной кислоте, цикlopентенон (V) [103] гидрируется чрезвычайно трудно даже в ледяной уксусной кислоте, цикlopентенон (VI) [107] — в ледяной уксусной

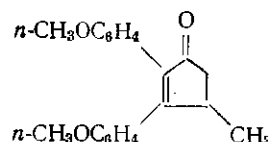
кислоте при повышенной температуре (100°, 200 час.), а цикlopентенон (VII) [105] в присутствии Pt-катализатора не гидрируется. Последний гидрируется в соответствующий предельный кетон в присутствии Pd-катализатора в эфире.



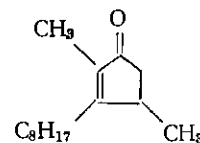
(I)



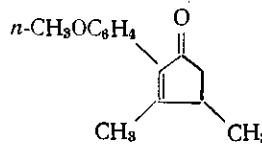
(II)



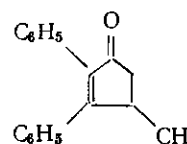
(III)



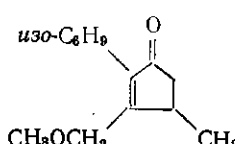
(IV)



(V)

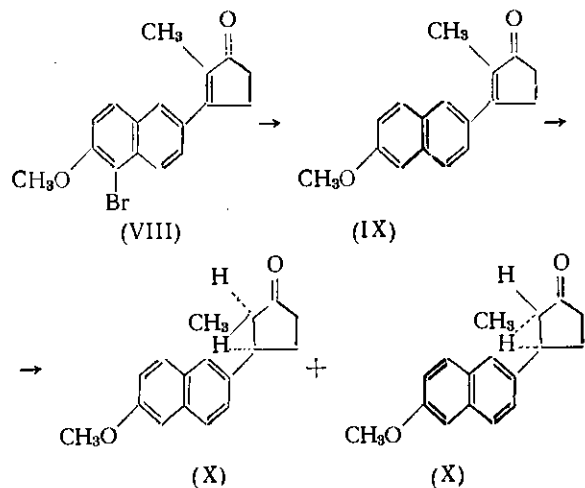


(VI)



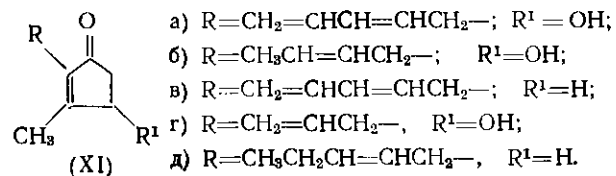
(VII)

Штаудингер и Ружичка [71] пытались гидрировать в обычных условиях 3-метил-2-амил- $\Delta^2$ -циклопентенон, но неудачно, гидрирование удалось только по методу Сабатье, пропусканием смеси кетона и водорода над никелевым катализатором при 200°. Вейдлик и Мейер-Делиус [6] при гидрировании 2-метил-3-(5'-бром-6'-метокси-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенона (VIII) в спирте в присутствии Pd-катализатора (Pd/CaCO<sub>3</sub>) с прибавлением небольшого количества едкого кали получили непредельный кетон (IX), который только при последующем гидрировании с окисью палладия в спиртовом растворе дал смесь *цис*- и *транс*-кетонов (X). При гидрировании со внесением в раствор кетона щелочи образуется исключительно *транс*-форма.



Кебнер и Робинзон [13] гидрировали этот же бромкетон (VIII) в циклопентанон (X) в спирте в присутствии  $\text{Pd/SrCO}_3$  при нагревании ( $60^\circ$ ).

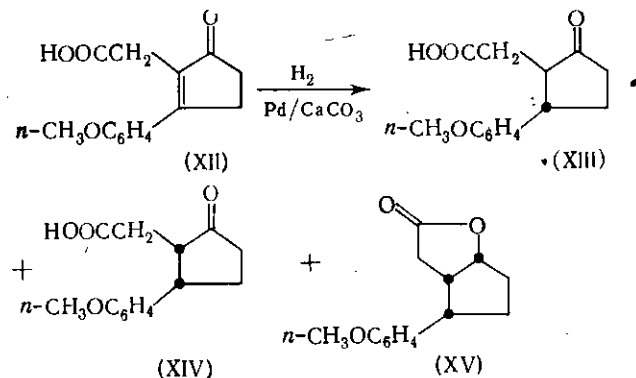
Затрудненность гидрирования двутретичной двойной связи позволяет избирательно гидрировать циклопентеноны с непредельными цепями; последние гидрируются очень легко, благодаря чему гидрирование после насыщения кратных связей цепи самопроизвольно прерывается или может быть прервано на стадии, не затрагивающей двойной связи в цикле. Так, селективно гидрируются пиретролон (XIa) в тетрагидропиретролон [386], цинеролон (XIб) в дигидроцинеролон [64, 363], пиретрон (XIв) в тетрагидро- и в дигидропиретрон [382, 383, 342, 404], аллетролон (XIг) в 3-метил-2-пропил- $\Delta^2$ -циклопентенон [549], жасмон (XIд) в дигидрожасмон [340].



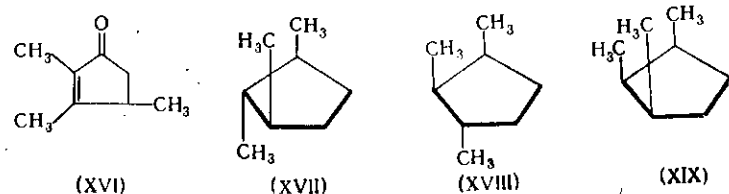
Аналогичные результаты были получены при гидрировании изогумулона, который превращается в тетрагидро-

изогумулол [491]. Однако в отдельных случаях [339] отмечена исключительная активность гидрирования двойной связи как непредельной цепи, так и цикла (см. также [34]).

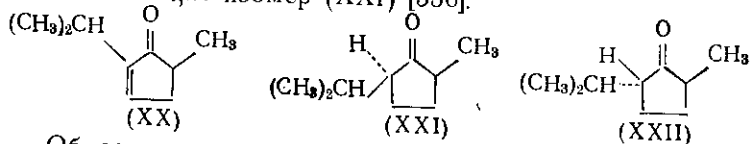
Известно [550—553], что гидрирование двутретичной двойной связи  $\alpha,\beta$ -непредельных кетон в щелочной или нейтральной среде ведет к *транс*-изомеру, а в кислой — к *цис*-изомеру. Однако это положение не имеет категорического значения. Так, при гидрировании 2-карбоксиметил-3-*n*-метоксифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XII) как в щелочной, так и в нейтральной среде образуется смесь, состоящая из *транс*-изомера (XIII) (выход 77%), *цис*-изомера (XIV) (выход 8,5%) и лактона *син-цис*-2-карбоксиметил-3-*n*-метоксифенилциклопентаиола-1 (XV) с выходом 5,8% [554].



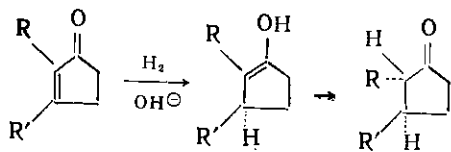
При гидрировании кетокислоты (XII) в кислой среде получена только *цис*-кетокислота (XIV). Но при гидрировании 2,3,4-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XVI) в нейтральной и кислой среде получена смесь всех трех теоретически возможных изомеров триметилциклопентана (XVII, XVIII и XIX) [555].



Очевидно, что на направленность гидрирования оказывают влияние не только наличие заместителей при двойной связи, но и их объем. Направленность гидрирования зависит также от применяемого катализатора. Так, при гидрировании 2-изопропил-5-метил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XX) в присутствии скелетного никеля в нейтральной или щелочной среде образуются *цис*- (XXI) и *транс*- (XXII)-изомеры с преобладанием последнего; в присутствии Pt-катализатора в нейтральной среде образуется только *транс*-изомер (XXII), а в кислой среде — только *цис*-изомер (XXI) [556].



Образование стереоизомеров при гидрировании 2,3-замещенных  $\Delta^2$ -циклопентенонов объяснено Вейдlichem [552, 553], согласно которому гидрирование в кислой среде сопровождается 1,2-присоединением к двойным связям ( $C=O$  и  $C=C$ ), а в щелочной среде — 1,4-присоединением к сопряженной системе двойных связей с последующей кетоинтацией.

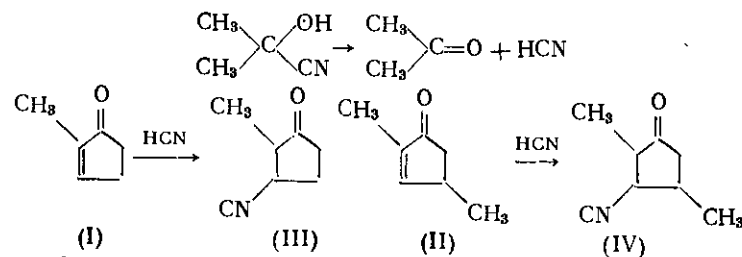


Эта схема легко позволяет объяснить образование стереоизомеров во всех рассмотренных выше случаях, а также образование изомерных триолов при гидрировании 2-окси-3-(2'-оксикиклопентил)- $\Delta^2$ -циклопентенона [557].

#### ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

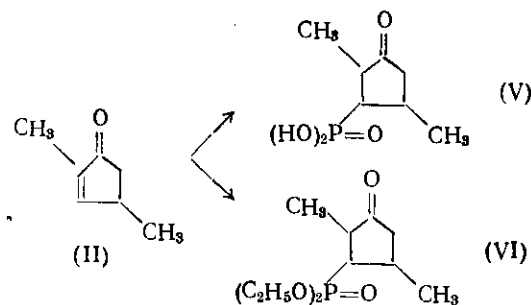
Двойная связь циклопентенонов активна. Известные реакции присоединения по двойной связи  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов позволяют получать на основе циклопентенонов разнообразные производные, имеющие синтетическое и практическое значение. При взаимодействии с ацетонциангидрином в присутствии водного раствора

соды при 70—80°С циклопентеноны (I) и (II) легко присоединяют элементы циангидридной кислоты с образованием нитрилов (III) и (IV) с выходом 77 и 55% соответственно [558].



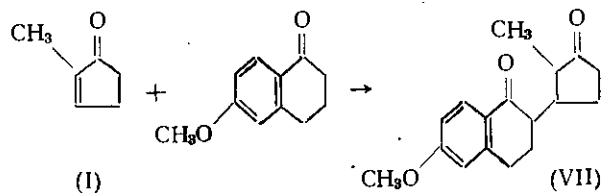
Омыление нитрилов ведет к соответствующим циклопентанонкарбоновым кислотам [558, 559].

При действии треххлористого фосфора на 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (II) в ледяной уксусной кислоте легко образуется продукт присоединения, гидролиз которого ведет к кетофосфиновой кислоте (V). Циклопентенон (II) легко присоединяет также диэтилфосфат с образованием этилового эфира  $\gamma$ -кетофосфиновой кислоты (VI) [560].

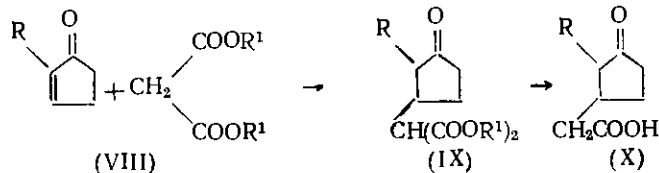


Циклопентеноны легко вступают в реакцию Михаэля в качестве акцепторов¹. Назаров, Завьялов и Бурмистрова [561] получили с выходом 50% продукт михаэлевской конденсации 2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенона и 6-метокси- $\alpha$ -тетралона (VII). Реакция проводилась в трет. бутиловом спирте в присутствии трет. бутилата калия.

¹ О реакциях циклопентенонов в качестве доноров см. стр. 144.



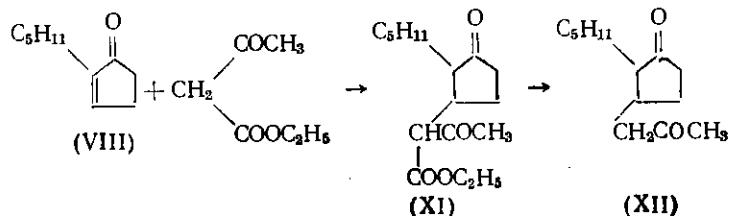
Михаэлевская конденсация циклопентенонов (VIII) и диэтилмалоната применяется для синтеза кетодиклопентилуксусных кислот (X).



Так были получены кислоты (X), где  $R = C_6H_5$  [157];  $C_5H_{11}$  [344], [562];  $C_5H_{11}$ , *изо*- $C_5H_{11}$ ,  $C_4H_9$  и  $C_6H_{13}$  [563]. С высоким выходом продукта (90%) идет присоединение диэтилмалоната к незамещенному  $\Delta^2$ -циклопентенону [564]. Кислотный гидролиз аддукта дает с 80%-ым выходом циклопентанонуксусную кислоту.

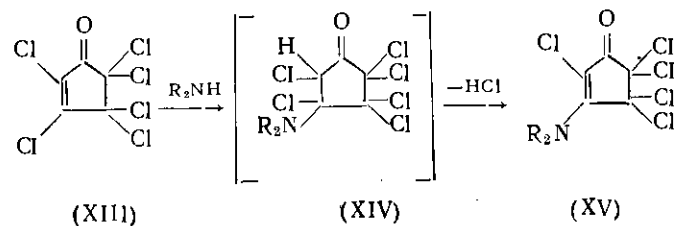
Амиель и сотрудники [199] осуществили михаэлевскую конденсацию 2-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенона (VIII,  $R = C_6H_5$ ) с дибензилмалонатом и получили после гидролиза продукта 3-кето-2-фенилциклопентаималоновую кислоту (IX,  $R = C_6H_5$ ,  $R^1 = H$ ).

Попытка [565] синтезировать реакцией Михаэля 2-амил-3-ацетонилциклопентанон (XII) по нижеприведенной схеме, применив в качестве донора ацетоуксусный эфир, оказалась безуспешной вследствие дальнейшей альдольной конденсации образующегося  $\delta$ -дикетона.



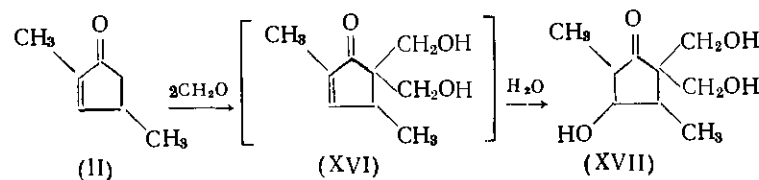
Синтез ацетонилзамещенного циклопентанона (XII) был осуществлен другим путем [565].

К перхлорциклопентенону легко присоединяются вторичные амины с образованием  $\beta$ -аминозамещенных циклопентанонов. Взаимодействие вторичных аминов с перхлор- $\Delta^2$ -циклопентенон (XIII) сопровождается дегидрогалогенированием с образованием  $\beta$ -аминоперхлорциклопентенона (XV) [566].

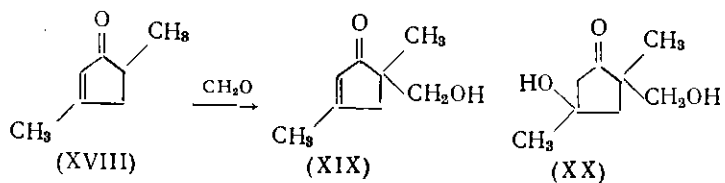


3-Амино- $\Delta^2$ -циклопентеноны при взаимодействии с гидроксидом образуют продукты молекулярного присоединения с участием одной молекулы гидрохинона и одной или двух молекул аминокетона [567].

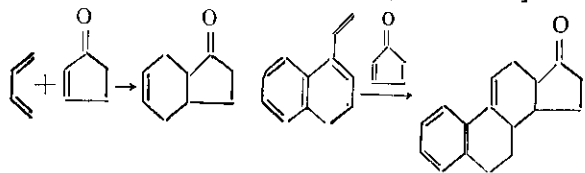
Гидратация замещенной двойной связи циклопентенонов наблюдается редко и главным образом в процессе образования самого кетона. При этом твердо не установлено, происходит ли гидратация кратной связи образовавшегося циклопентенона или гидратация предшествует циклизации [5, 125]. Присоединение молекулы воды по двойной связи в процессе реакции наблюдалось при конденсации 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенона (II) с формальдегидом, в результате которой образуется диметил-олоксициклопентаион (XVII) [256].



Однако в аналогичных условиях 3,5-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XVIII) с формальдегидом дает только циклопентенон (XIX); продукт гидратации (XX) не образуется, по-видимому, благодаря неустойчивости третичного спирта (XX).



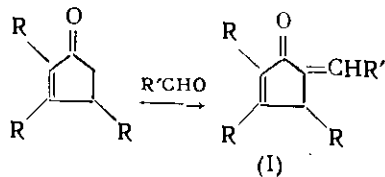
Активность двойной связи цикlopентенонов позволяет использовать их в качестве диенофилов в диеновых синтезах с целью получения производных индана, стероидных и родственных им, а также нильх полициклических соединений [145, 182, 198, 202, 568—585].



Цикlopентеноны с заместителями при двойной связи вступают в диеновые конденсации с различной степенью легкости и структурно направлены в зависимости от своего строения и строения диена, с которым они вступают в реакцию. Относящиеся сюда работы подробно рассмотрены в монографиях Онищенко [586] и Назарова и Бергельсона [587].

#### РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ПО $\alpha$ -МЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППЕ

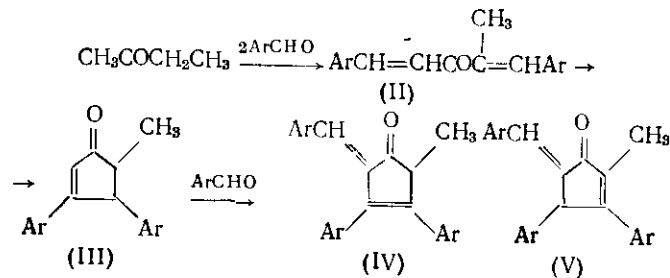
$\alpha$ -Метиленовая группа цикlopентенонов очень легко вступает в конденсацию с ароматическими альдегидами, образуя арилиденные производные<sup>1</sup>.



Известно большое число арилиденных производных цикlopентенонов, из них: бензилиденные (I,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ) [2, 3, 233, 239, 247, 248, 325, 483, 536, 537, 589—598], пипе-

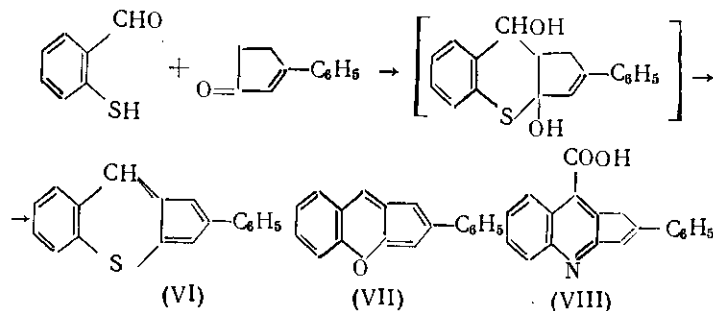
<sup>1</sup> В одном случае [588] на основании спектрального анализа продукт конденсации цикlopентенона с бензальдегидом приписано строение  $\beta$ -производного.

ронилиденные (I,  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) [327, 514, 515, 599], кумпилиденные (I,  $\text{R}' = n\text{-изо-C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4$ ) [589], пиннамилиденные (I,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}$ ) [589, 591], салицилиденные (I,  $\text{R}' = o\text{-HOC}_6\text{H}_4$ ) [2, 4, 600, 601, 602] и  $o$ - и  $p$ -метоксибензилиденные (I,  $\text{R}' = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ) [3, 600]. Известен также ряд арилиденных производных, образующихся в процессе получения самих исходных цикlopентенонов. Так, при конденсации ароматических альдегидов с метилэтилкетонотом образующиеся на первой стадии замещенные дивинилкетоны (II) циклизуются в цикlopентеноны (III) и последние, вступая в реакцию с новой молекулой ароматического альдегида, дают арилиденные производные (IV). При этом реакция сопровождается перемещением двойной связи в цикле [254, 255, 257, 258].

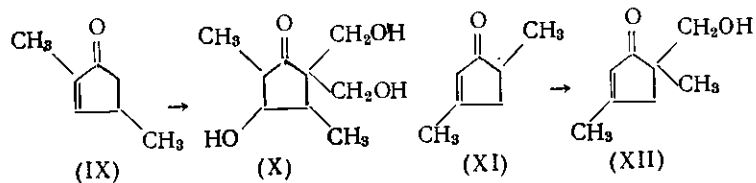


Не исключено, однако, что строение получаемых цикlopентенонов отвечает формуле (V) (см. стр. 127).

Особый интерес представляют реакции цикlopентенонов с  $o$ -меркаптобензальдегидом, салициловым альдегидом и изатинотом [4, 603, 604], в результате которых образуются гетероциклические изо- $p$ -электроны аналоги азулена (VI, VII, VIII) соответственно.



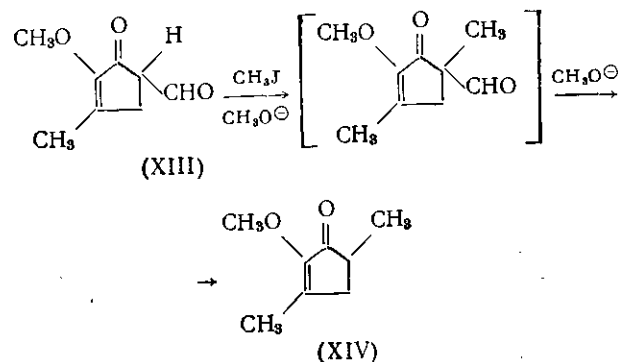
Менее доступны алкилиденвые производные циклопентенонов (I, R — алкил): этилиденвые [546], 4-карбокспентиленые [142], изопропилиденые [248, 605] и производное с  $\beta,\beta$ -дихлоракролеином [606]. В двух случаях осуществлена конденсация циклопентенонов с формальдегидом [256]; 2,4-(IX) и 3,5-(XI) диметилциклопентеноны конденсируются с формальдегидом в солянокислой или щелочной среде с образованием метилольных производных (X) и (XII) соответственно



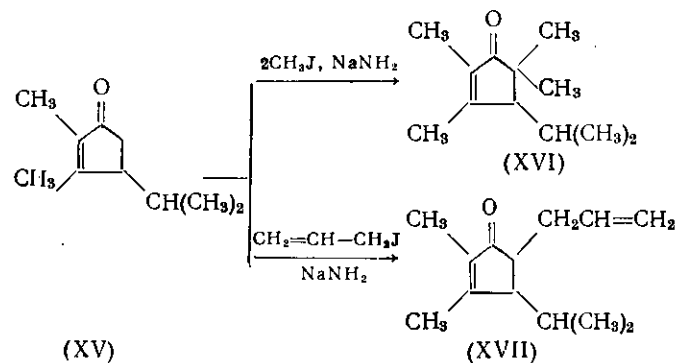
Теоретически подвижность водородных атомов  $\alpha$ -метиленовой группы циклопентенонов позволяет получать разнообразные алкильные производные, однако эти реакции остаются мало изученными.

Алкилирование циклопентенонов главным образом сводится к случаям введения в молекулу метильного или аллильного радикалов под действием иодистого метила и соответственно иодистого аллила в присутствии метилата или амида натрия.

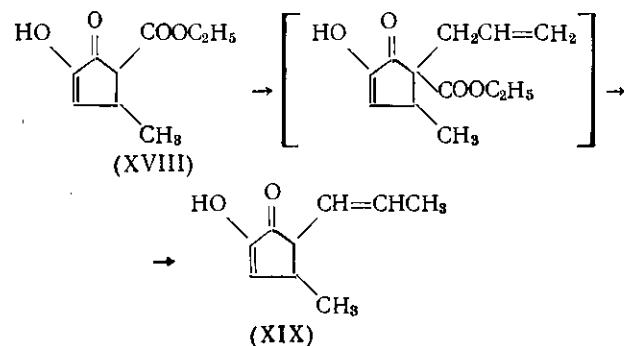
Джантурко и Фридель [315] метилировали иодистым метилом в присутствии метилата натрия 3-метил-2-метоксигидрокси-5-формил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XIII) в 3,5-диметил-2-метоксигидрокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (XIV).



Халлер [607] алкилировал изотуйон (XV) в диметилизотуйон (XVI) и в моноаллилизотуйон (XVII). Алкилирование проводилось последовательной обработкой изотуйона амидом натрия в эфире и соответственно нодистым метилом или иодистым аллилом.

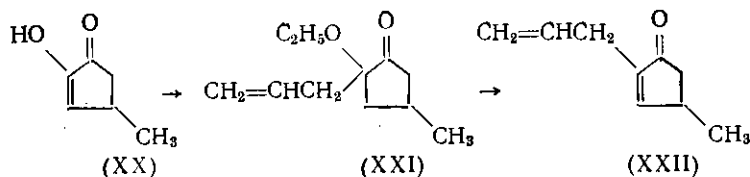


Штаудингер и Ружичка [227] при попытке ввести аллильный радикал в 4-метил-2-оксигидрокси- $\Delta^2$ -циклопентенон действием бромистого аллила на эфир (XVIII) в присутствии этилата натрия в аллиловом спирте, бензоле или ксилоле после гидролиза продукта неизменно получали метилпропенилциклопентенон (XIX).

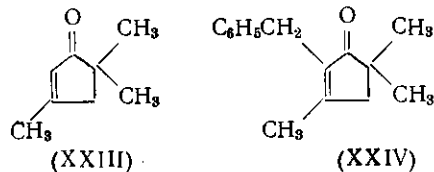


Но аллилирование метилциклопентеноната (XX) в среде этилового спирта привело к аллилированному продукту присоединения этанола (XXI), гидролиз которого привел к 2-аллил-4-метил- $\Delta^2$ -циклопентенону (XXII).



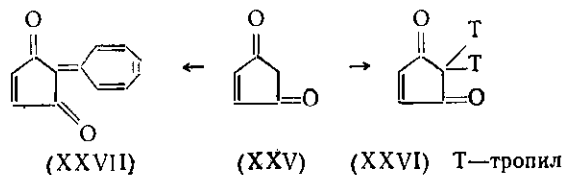


Аналогично этому при дибензилровании 3,5,5-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XXIII) бромистым бензилом в эфире в присутствии трет. амлата натрия наряду со сложной смесью дибензильных производных неопределенного строения образуется монобензильное производное (XXIV) с бензильной группой при двойной связи [162].



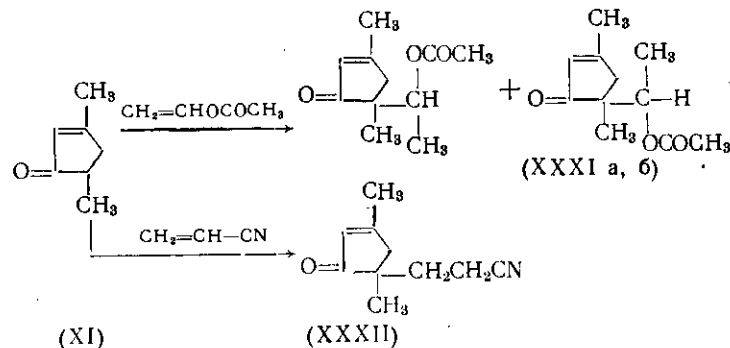
Авторы показали, что образование дибензильных производных идет с перемещением двойной связи в цикле и с образованием экзоциклической двойной связи.

При действии на 4-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон (циклопентендион) (XXV) бромистого тропилия в водном растворе  $\text{NaHCO}_3$  при pH 6—7 образуется с выходом 93,5% 5,5-днтропил-4-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXVI). Взаимодействие эквимолекулярных количеств исходного кетона и бромистого тропилия в присутствии моль-эквивалента бромистого водорода приводит к маслообразному продукту, дегидрогенизация которого хлораином в ксеноле дает хинон (XXVII) [608].

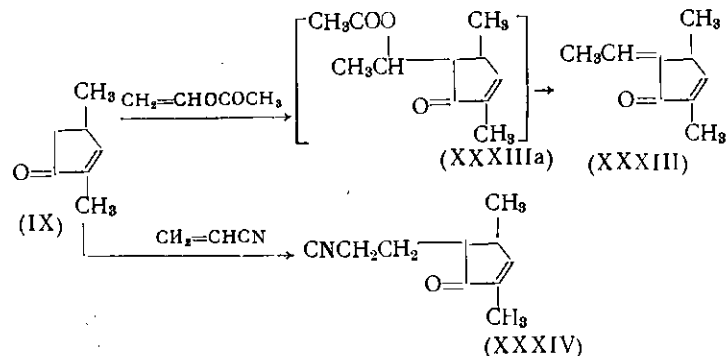


Циклопентенонии могут участвовать в качестве доионов в реакции Михаэля. Так, при конденсации 3,5-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XI) с винилацетатом [546, 547, 548, 609] и акрилонитрилом [610] наряду с другими про-

дуктами образуются аддукты (XXXI, а и б, эритро- и treo-изомеры) и (XXXII).

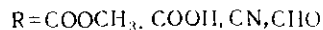
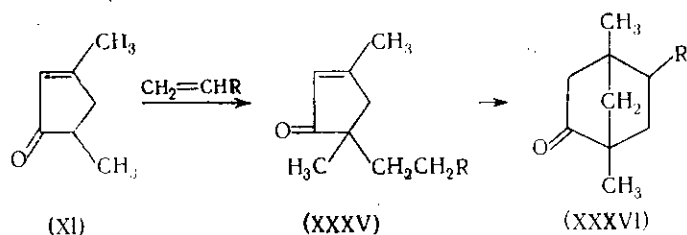


При конденсации тех же реагентов с 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (IX) получаются наряду с другими аддукты (XXXIII и XXXIV).

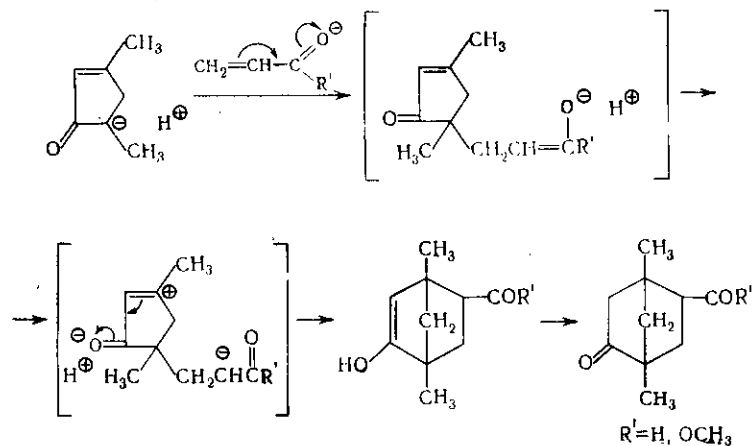


При образовании аддукта (XXXIIIa), очевидно, проявляется влияние нуклеофильного заместителя (ацетокси-группа) на протонизацию атома водорода при соседнем третичном атоме углерода, в результате чего в процессе реакции отщепляется уксусная кислота с образованием этилндренового производного (XXXIII).

Соединения типа аддукта (XXXII) являются промежуточными продуктами (XXXV) в образовании бициклопентаионов (XXXVI) при конденсациях циклопентенон (XI) с метилакрилатом, акролеином, маленовым ангидридом и акрилонитрилом [532, 610].

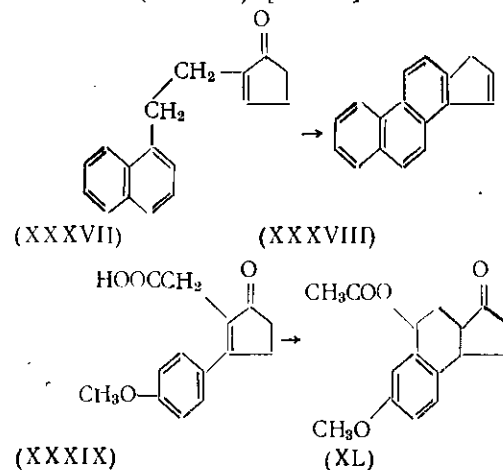


Образование бициклопентанонов — это новое направление использования цикlopентенонa, позволяющее одиостадийными синтезами получать разнообразныe производные норкамфоры. Реакция идет при нагревании эквимолекулярных количеств исходных реагентов в автоклаве при температуре 180—230°С или при перемешивании их в эфире в присутствии порошкообразного едкого кали при комнатной температуре. Механизм этой реакции, по-видимому, включает две стадии: электрофильное замещение атома водорода  $\alpha$ -метиленовой группы и внутримолекулярную циклизацию образующегося замещенного цикlopентенона в бициклопентанон:



Известные до сих пор случаи внутримолекулярной циклизации замещенных цикlopентенонa относятся к образованию следующих полициклических соединений: 1,2-циклопентенофенантрена (XXXVIII) при нагревании 2-( $\beta$ -1-нафтилэтил)- $\Delta^2$ -циклопентенона (XXXVII) с фос-

форным ангидридом [196, 611] и трициклического кетона (XL), образующегося при нагревании в кипящем уксусном ангидриде 3-*n*-метоксифенил-2-карбоксиметил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XXXIX) [14, 16].

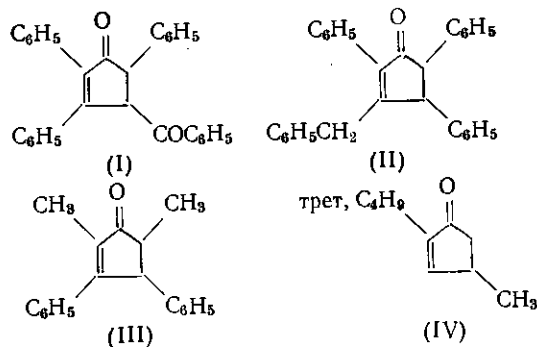


Аналогично ведут себя 3-фенил-2-карбоксиметил- [612] и 3-(3',4'-диметоксифенил)-2-карбоксиметил- $\Delta^2$ -циклопентеноны [20].

#### РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И КОНДЕНСАЦИИ ПО КЕТОГРУППЕ

Цикlopентенонaм свойственны обычные реакции кетонa и лишь в случаях, когда на реакционную способность карбонильной группы оказывают влияние заместители, последняя проявляет инертность. Так, например, не все цикlopентеноны дают кристаллические производные по кетогруппе. Образование их зависит от характера заместителей в  $\alpha$ -положении;  $\beta$ -заместители, как правило, на образование производных не влияют. Так, 3-фенил- и 2,3-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентеноны [2,3] производные по кетогруппе (оксим, семикарбазон и фенилгидразон, 2,4-динитрофенилгидразон), а 5,5-дифенил- и 3-метил-5,5-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентеноны их не образуют [50]. 2,3,5-Трифенил-4-бензоил-(I) и 2,4,5-трифенил-3-бензил-(II)- $\Delta^2$ -циклопентеноны [11] также не образуют производных по кетогруппе ни с гидразином, ни с фенилгидразином.

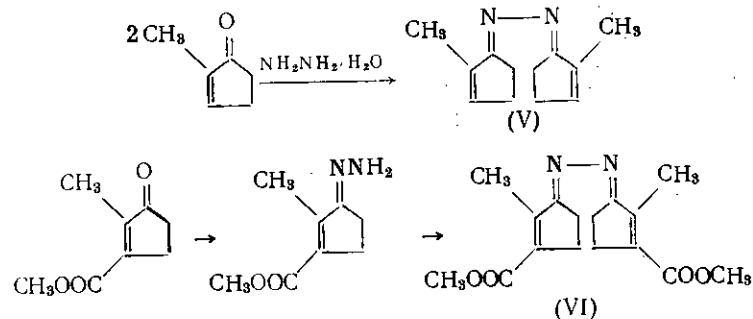
Однако циклопентеноны аналогичного строения, у которых  $\alpha, \alpha$ -положения заняты метильными группами, например (III), легко образуют подобные производные [179].



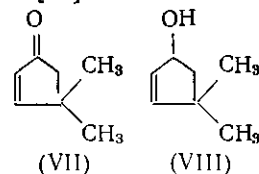
Препятствуют образованию кристаллических производных также алифатические радикалы изостроения, например, 4-метил-2-трет.бутил- $\Delta^2$ -циклопентенон (IV) не дает производных [96].

Таким образом, влияние заместителей на реакционную способность карбонильной группы циклопентенонов носит характер стерических препятствий. В тех случаях, когда заместители объемно малы ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ), образование производных идет очень легко, а по мере увеличения заместителя образование их затрудняется или полностью отсутствует.

В реакцию с гидразингидратом иногда вступают две молекулы кетона с образованием соответствующих азинов, например (V) [613] и (VI) [158].



Карбонильная группа циклопентенонов легко восстанавливается в спиртовую. Восстановление циклопентенонов в циклопентенолы легко проходит под действием алюмогидрида лития [27, 197, 307, 310, 529, 544, 614, 615] или боргидрида натрия [616]. Обычно эта реакция идет с высоким выходом продукта, например, 4,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VII) восстанавливается алюмогидридом лития в эфире в 4,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (VIII) с выходом 90% [614], а 3,4,4,5,5-пентаметил- $\Delta^2$ -циклопентенон восстанавливается в соответствующий циклопентенон количественно [27].



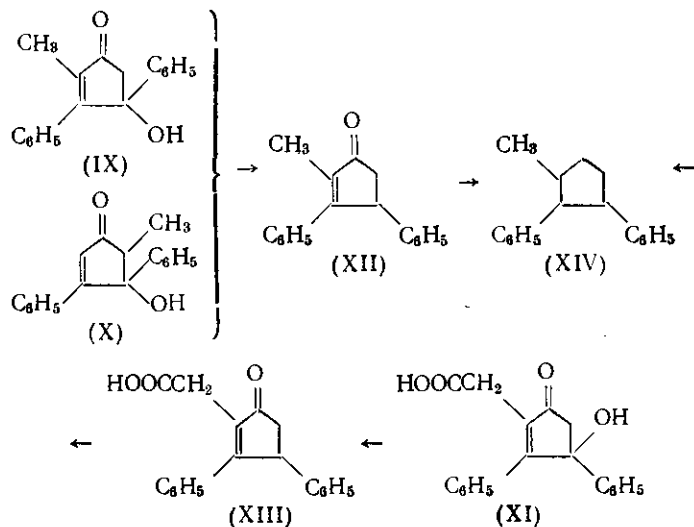
В этих же целях применяются изопропилат алюминия [65, 539], натрий во влажном эфире [382] или амальгама натрия [617]. В последнем случае наблюдается димеризация кетона.

При восстановлении 2,3,4,5-тетрафенилциклопентенона по Клемменсену [539] вместо ожидаемого углеводорода неожиданно был получен тетрафенилциклопентенон.

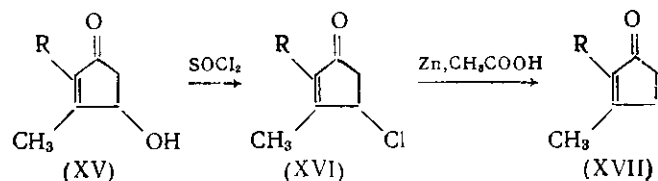
Каталитическое избирательное восстановление карбонильной группы, не затрагивая двойной связи, осуществлено в присутствии цинкового или цинкмедного катализатора в применении к 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенону [618, 618a].

Оксидциклопентеноны в соответствии с целью могут быть восстановлены в кетоны или углеводороды, что чаще всего достигается кипячением их с дымящей иодистоводородной кислотой и красным фосфором. При таком восстановлении, например, 2-метил-3,4-дифенил-4-окси- (IX), 5-метил-3,4-дифенил-4-окси- (X) и 2-карбоксиметил-3,4-дифенил-4-окси- (XI) - $\Delta^2$ -циклопентеноны в конечном итоге дают 1-метил-2,3-дифенилциклопентан (XIV), однако процесс может быть остановлен на стадиях образования кетонов (XII) и (XIII) <sup>1</sup> [590, 594].

<sup>1</sup> Приписываемое [590, 594] образующимся кетонами строение  $\Delta^3$ -циклопентенонов позднее опровергнуто на основании спектрального анализа этих соединений [180, 249, 253].



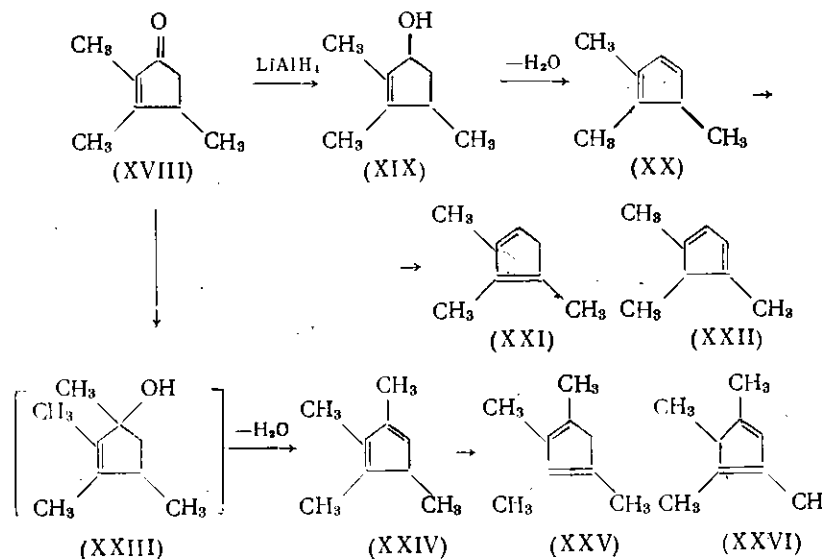
Восстановление оксидициклопентенонов в циклопентеноны достигается также действием тионилхлорида на оксикетоны с последующим восстановлением образующихся хлоркетонов (XVI) цинком в уксусной кислоте. Так, были восстановлены природные цинеролон (XVa) в цинерон (XVIIa), пиретролон (XVб) в пиретрон (XVIIб) и родственные им соединения в соответствующие кетоны [64, 386, 436].



а)  $R=CH_3CH=CHCH_2$ , б)  $R=CH_2=CHCH=CHCH_2$ .

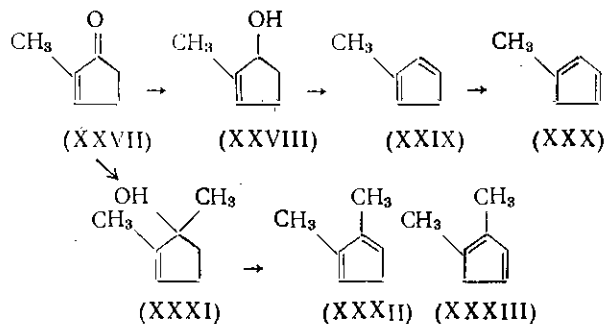
Известно, что циклопентеноны являются одним из источников получения замещенных циклопентадиенов. Это превращение циклопентенонов в циклопентадиены идет также при участии карбонильной группы кетонов. Благодаря высокой реакционной способности последней на основе циклопентенонов легко идут реакции Реформатского, Гриньяра и, как показано выше, восстановление в непредельные спирты; все эти реакции использу-

ются для получения циклопентадиенов заданной структуры. В последнее время [302—311] установлено, что замещенные циклопентадиены, изомерные по внутрциклическим двойным связям, находятся в состоянии термодинамического равновесия, но так как потенциальные барьеры взаимных превращений изомеров достаточно велики, то в определенных температурных пределах можно выделить практически однородные диены. Следовательно, синтез циклопентадиенов с определенным расположением двойных связей требует применения специальных условий; несоблюдение последних часто приводит к получению циклопентадиенов с иным расположением кратных связей, чем это можно было ожидать в соответствии со строением исходного циклопентенона. Так, при восстановлении 2,3,4-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XVIII) алюмогидридом лития и последующей дегидратации полученного спирта (XIX) в качестве главного продукта (95%) был получен 1,2,3-триметилциклопентадиен (XXI) вместо 1,2,5-замещенного циклопентадиена (XX), ожидаемого по схеме образования [310 и 615]. Два других теоретически возможных изомера (XX) и (XXII) обнаружены спектральным анализом лишь в виде следов.

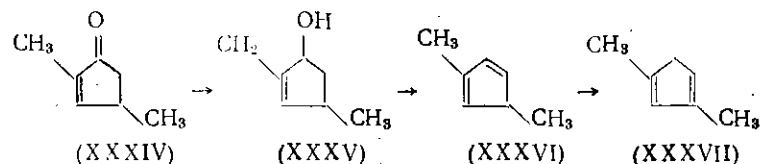


При действии на триметилциклопентенон (XVIII) метилмагнийиодида вместо ожидаемого по схеме диена (XXIV) образуется с выходом 70% днен (XXV) наряду с (XXIV и XXVI) [307].

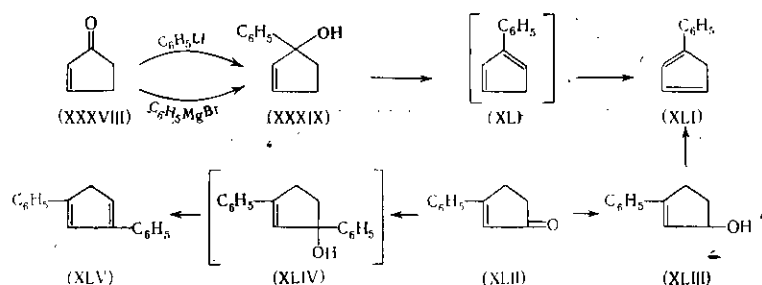
2-Метил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XXVII) при восстановлении алюмогидридом лития и последующей дегидратации спирта (XXVIII) дает ожидаемый 2-метилциклопентадиен (XXIX) [197], однако при перегонке образуется равновесная смесь его с 1-замещенным диеном (XXX) [309]. Этот же кетон (XXVII) в реакции Гриньяра дает спирт (XXXI), при дегидратации которого в качестве главного продукта (60%) образуется днен с перемещенной двойной связью (XXXII) [311].



Аналогичным образом при восстановлении 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XXXIV) и дегидратации полученного спирта (XXXV) вместо ожидаемого диена (XXXVI) был получен в качестве главного продукта днен (XXXVII) [303].



1-Фенилциклопентадиен (XLI) образуется вместо 2-фенилциклопентадиена (XL) при действии фениллития [619] или фенилмагнибромид [620] на  $\Delta^2$ -циклопентенон (XXXVIII). Такой же результат был получен при восстановлении 3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XLII) изопропилом алюминия [620].



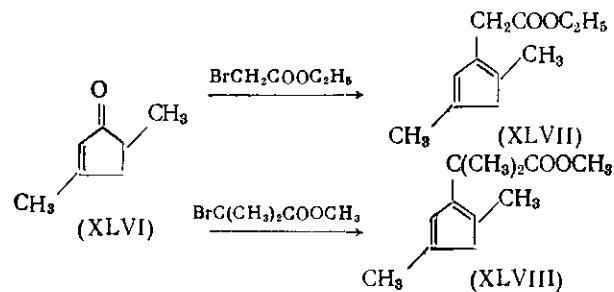
Борше и Менц [2] действием фенилмагнибромид на 3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XLII) получили дифенилциклопентадиен (XLV), а при действии на него метилил или этилмагнибромид получили соответственно метилфенил- и этилфенилциклопентадиены.

Из приведенных результатов следует, что решающее значение в преимущественном образовании одного из возможных изомеров имеет характер замещения исходного циклопентенона, а не способ получения диена (различные способы восстановления, дегидратации) и не природа заместителя. Так, главными продуктами, образующимися при восстановлении 2,4-диметилциклопентенона (XXXIV) в днен (XXXVII) (заместители — метильные группы), и при конденсации 3-фенилциклопентенона с фенилмагнибромидом в днен (XLV) (заместители — фенильные группы), являются соединения, имеющие одинаковое строение (1,3-замещенные диены). Дальнейшее изучение связи между структурой, природой заместителей и свойствами как исходных циклопентенонов, так и образующихся из них циклопентадиенов представляет собой интереснейшую проблему.

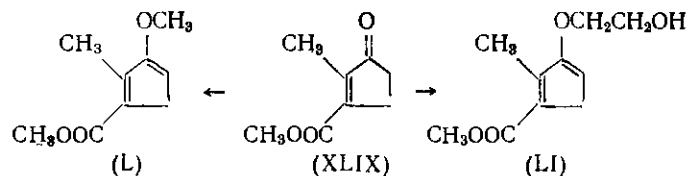
Упомянутыми методами циклопентадиены или равновесные смеси изомерных по внутрициклическим двойным связям циклопентадиенов были получены также на основе 2,4- и 3,5-диметил- [256], 2-( $\beta$ -метилгептил)-3-метил- [72], 2-метил-3-этил- [621], 2,3-дифенил- [622], 2,3,4-трифенил- [616] и 5-метил-2,3,4-трифенил-4-окси- [582]- $\Delta^2$ -циклопентенонов, а в случае 3,4,4,5,5-пентаметилциклопентенон получен днен с экзоциклической двойной связью [27].

Циклопентадиены образуются также при взаимодействии циклопентенонов с эфирами галондзамещенных алифатических кислот (реакция Реформатского). Так,

Назаров и Кузнецов [623], действуя на 3,5-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XLVI) этиловым эфиром бромуксусной кислоты или метиловым эфиром бромизомасляной кислоты в присутствии сулемы, получили эфиры диметилциклопентаденилуксусной (XLVII) и диметилциклопентаденилизомасляной (XLVIII) кислоты<sup>1</sup>.

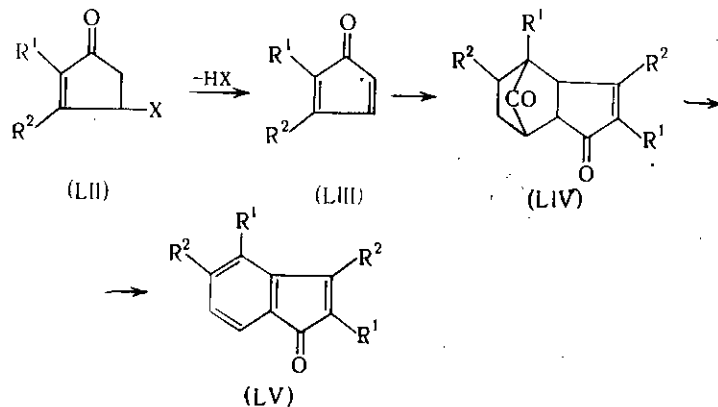


Неожиданно циклопентадиены были получены при попытке получить кетали, исходя из 2-метил-3-карбометокси- $\Delta^2$ -циклопентенона (XLIX) [158]. При действии на последний триметилортоформатом в абсолютном метиловом спирте, содержащем следы хлористого водорода, образуется с выходом 89% 3-метокси-2-метил-1-карбометоксид- $\Delta^{1,3}$ -циклопентадиен (L). При обработке 2-метил-3-карбометоксид- $\Delta^2$ -циклопентенона (XLIX) этиленгликолем в бензоле в присутствии сульфоированного полистирольного каучука (Dowex-50) образуется циклопентадиен (LI) с выходом 85%.



Попутно следует отметить, что галоид-, окси- и алцилокси-замещенные циклопентеноны являются источниками другого типа циклопентадиенов — кетопятичленов. Соединения типа (LII) легко отщепляют элементы HX (X — галоид, OH, OCOR) с образованием

циклопентадиенов (LIII)<sup>1</sup>. Особенностью последних является их чрезвычайная активность как диенов, благодаря которой они почти всегда в условиях образования димеризуются в дикетодициклопентадиены (LIV), а последние при нагревании легко ароматизируются с отщеплением окиси углерода и образованием замещенных инденов (LV) [549, 622, 624—636 и др.].



В этих случаях переход от циклопентенонов к циклопентадиенам идет без прямого участия карбонильной группы.

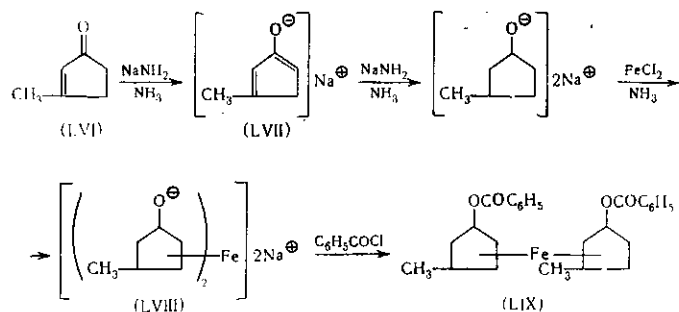
В редких случаях в зависимости от строения замещенные циклопентадиеноны могут быть выделены в свободном состоянии в мономерной форме [539, 629, 637, 252, 540, 638, 402]. Незамещенный циклопентадиенон в свободном виде не известен [532, 533, 534, 580, 639].

Легкость перехода циклопентенонов в циклопентадиены позволяет использовать их в синтезах ферроценов с оксигруппами в циклах [640, 641]. Так, 3-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон (LVI) реагирует с двумя молекулами амида натрия в жидком аммиаке с образованием динатрийоксициклопентадиена (LVII); последний при обработке безводным хлористым железом дает нестойкое (чрезвычайно чувствительное к воздуху) динатрийбис-(1-оксид-3-метилциклопентаденил)железо (LVIII),

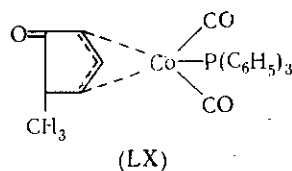
<sup>1</sup> По-видимому, в обоих случаях были получены смеси изомеров по внутрциклическим двойным связям.

<sup>1</sup> Изучению поведения, особенно димеризации и конденсации циклопентадиенов, посвящено большое количество работ многих авторов; обзор их выполнен в монографии А. С. Онищенко [586].

дибензоат которого представляет собой стойкое кристаллическое вещество (LIX).

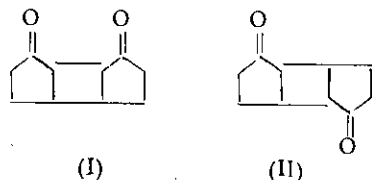


На основе 2-метилциклопентенона получен 2-метил- $\pi$ -циклопентеноилкобальтдикарбонилтрифенилфосфин (LX) [642].



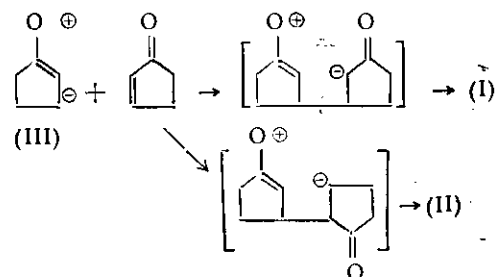
### РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

Известные случаи димеризации циклопентенонов не могут быть объединены одной схемой образования димеров. Так, при действии света с длиной волны выше 300  $m\mu$  на  $\Delta^2$ -циклопентенон в растворителе или без него образуется смесь двух изомеров (I) и (II) приблизительно в равных количествах.



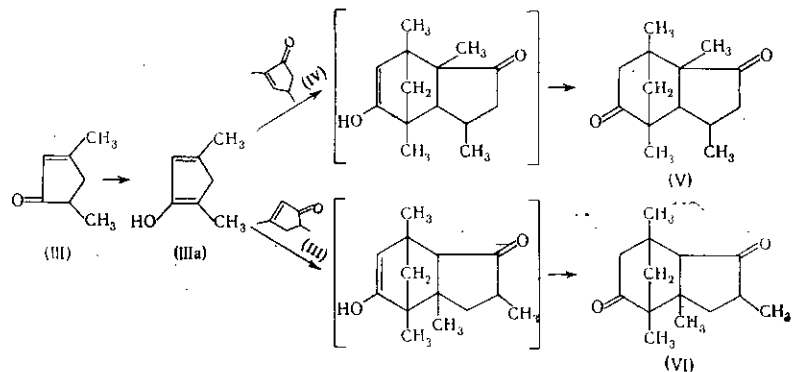
Автор этого исследования (Итои [643, 644]), обсуждая механизм вызываемой ультрафиолетовым облучением димеризации, допускает, что в процессе реакции может возникнуть поляризованная форма (III) циклопентенона, которая, взаимодействуя с неактивированной моле-

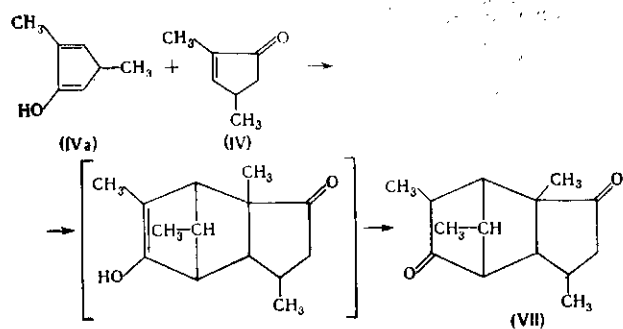
кулой в двух направлениях, превращается в димер (I) или (II).



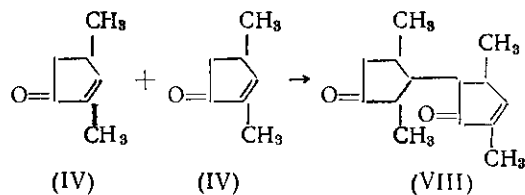
Войтила [163] наблюдал димеризацию 4,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенона с образованием кристаллического димера, протекающую также под влиянием ультрафиолетового света. Строение этого димера автор не установил.

Новый тип димеризации установлен в случаях димеризации 3,5-(III) и 2,4-(IV)-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенонов или конденсации их друг с другом. Эти реакции идут под влиянием кислых и щелочных реагентов с образованием димеров, являющихся производными бициклопептанонов [256, 545] или замещенными циклопентенонами в зависимости от строения исходного кетона [559]. Вначале было предположено, что образование димеров бициклопептановой структуры идет по схеме диенового синтеза енольной формы циклопентенона, представляющей собой активную диеновую систему с неизолированной молекулой.

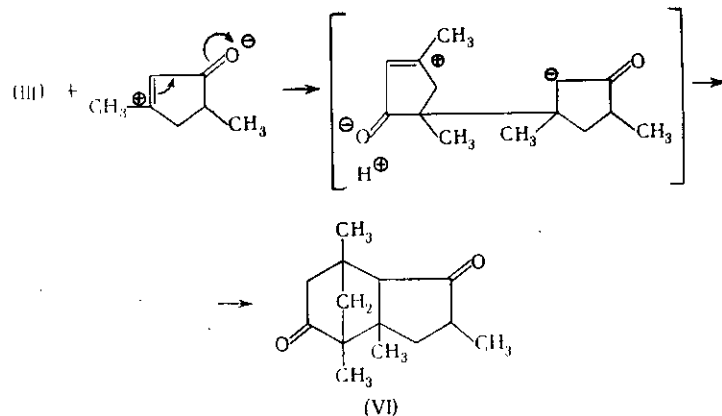
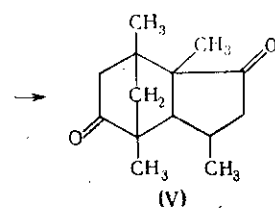
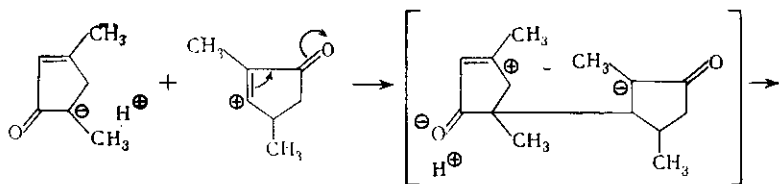




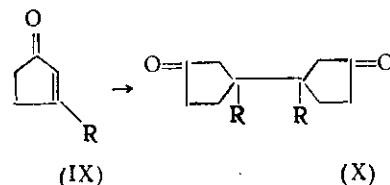
Однако при более подробном изучении строения димеров оказалось, что не все они содержат бициклопентаноновую группировку. Так, при димеризации 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенона (IV), по-видимому, вследствие стерических препятствий, димер оказался замещенным циклопентенонном (VIII), а не бициклопентаноновым производным (VII). Образование димера (VIII) может быть объяснено конденсацией по схеме типа реакции Михаэля, где одна молекула циклопентенона вступает в реакцию как донор, а другая — как акцептор.



Отсюда следует, что образование димеров (V) и (VI) является двуступенчатым процессом; первой ступенью является конденсация по Михаэлю и второй — внутримолекулярная циклизация.



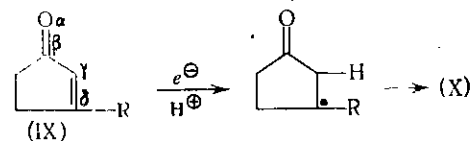
При восстановлении  $\Delta^2$ -циклопентенона (IX, R = H) и 3-метил- $\Delta^2$ -циклопентенона (IX, R = CH<sub>3</sub>) 3%-ной амальгамой натрия в среде водной ортофосфорной кислоты Виман и сотрудники [617] получили с высоким (50 и 80% соответственно) выходом смеси диастереоизомерных дикетонов (X, R = H и CH<sub>3</sub> соответственно).



Выбор структур для каждого изомера (*мезо*- и *dl*-) был сделан на основании изучения спектров ядерного магнитного резонанса. Образование димеров (восстановленных) авторы представляют как свободно-радикальный



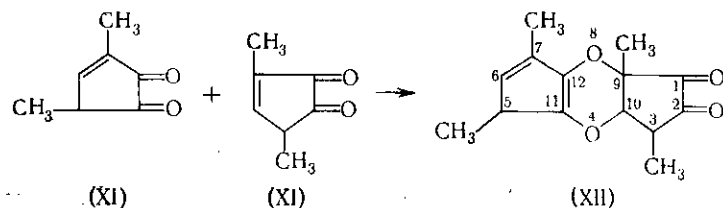
процесс, протекающий по следующей схеме:



Образование свободных радикалов идет путем фиксации электрона и протона в  $\gamma$ - и  $\delta$ -положениях конъюгированной системы кетона (IX).

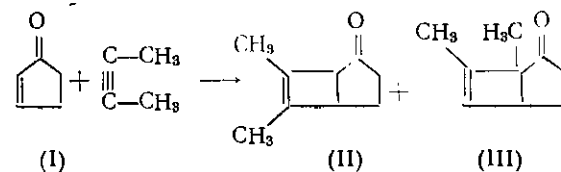
Два радикала, соединяясь, дают дикетодициклопентил (X).

Димеризация по типу диеновой конденсации наблюдается в случае циклопентендиона (XI). Этот дикетон (кетодициклопентенон) под влиянием щелочных реагентов или уксусного ангидрида с почти количественным выходом димеризуется в 3,5,7,9-тетраметилбициклопентандиоксид- $\Delta^{6,11}$ -диен-1,2-дион- (XII) [217].



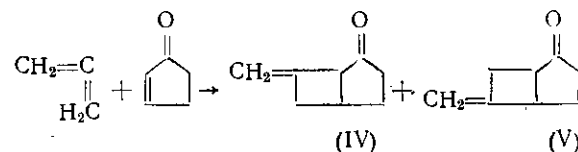
#### ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ

В последнее время появилось новое направление в химии циклопентенонов — фотохимия. Кроме обсужденных выше случаев димеризации циклопентенонов [163, 643, 644], происходящей под влиянием облучения кетона ультрафиолетовым светом, активно изучаются так называемые реакции фотоприсоединения и фотоперегруппировок. Итон [645] при облучении  $\Delta^2$ -циклопентенона (I) в 2-бутине получил кетон (II), который при последующем облучении был превращен в изомерный кетон (III). Автор показал обратимость этой изомеризации, установив, что каждый из изомеров под влиянием ультрафиолетового облучения дает смесь двух изомеров (II) и (III).



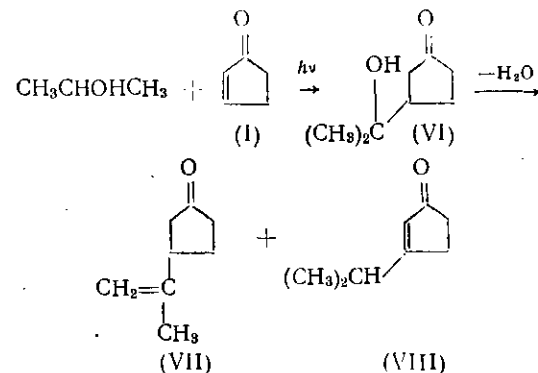
Аналогичный результат был получен Крнже и Фурре-ром [646], которые наряду с димерами  $\Delta^2$ -циклопентенона выделили те же кетоны (II) и (III).

Присоединение аллена к  $\Delta^2$ -циклопентенону (I) под влиянием ультрафиолетового облучения (в бензоле, содержащем избыток аллена) ведет к смеси кетонов (IV) и (V) [645].



Строение последних было доказано озонированием.

При облучении  $\Delta^2$ -циклопентенона в изопропиловом спирте [647] в присутствии бензофенона образуется продукт присоединения (VI), при дегидратации которого *n*-толуолсульфокислотой в кипящем бензоле получена смесь (1 : 1,4) <sup>1</sup> кетонов (VII) и (VIII).



<sup>1</sup> Соотношение кетонов определено методом газожидкостной хроматографии.

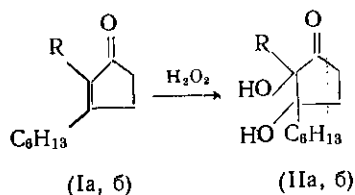
Образование циклопентенона (VIII) представляет собой редкий случай алкилирования в  $\beta$ -положение  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного кетона, протекающего в две стадии.

### РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

Реакции окисления циклопентенонов имеют как теоретический, так и практический интерес и потому исследовались неоднократно. Они широко применяются для установления строения циклопентенонов, ими пользуются также для введения в молекулу циклопентенона гидроксильных групп (например, при синтезах редуктонов или сложных эфиров типа пиретринов) или с целью перехода от циклопентенонов к циклопентандионам и циклопентандионам. Последние имеют большое значение как исходные вещества во многих синтезах в разных областях органической химии и, в частности, при синтезах винилированных циклопентенонов [205, 206], енаминопроизводных [236] или сложных [235] и простых [208, 227, 315, 529, 580] эфиров циклопентенолонов.

Введение гидроксильной группы в молекулу циклопентенона может протекать в трех направлениях: а) гидроксирование двойной связи, б) замещение гидроксильной группой атома водорода в  $\alpha$ -метиленовой группе, в) то же в  $\beta$ -метиленовой группе.

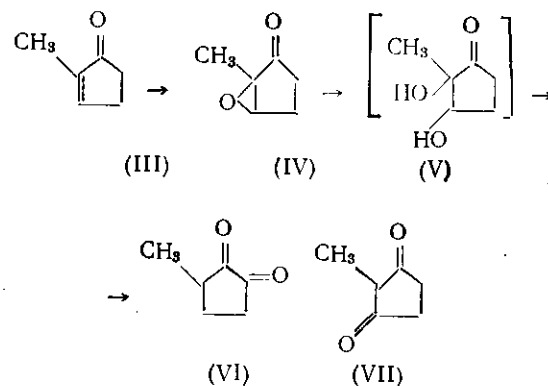
Все эти теоретически возможные варианты осуществимы на практике. Больмай и сотрудники [28] гидроксировали щелочным раствором перекиси водорода циклопентеноны (Ia и б) с образованием оксипроизводных (IIa и б).



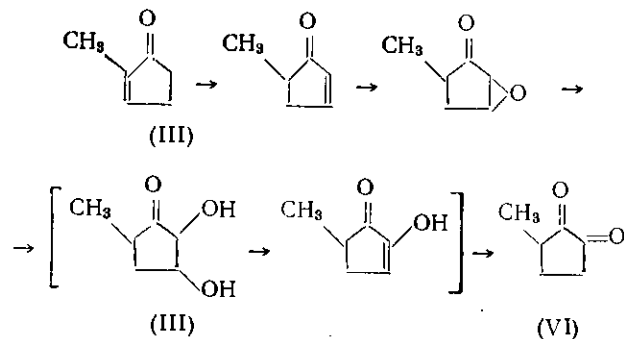
- а)  $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  
б)  $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Но реакция окисления циклопентенонов щелочной перекисью водорода протекает не всегда гладко, по-видимому, прежде всего вследствие склонности циклопен-

тенонов к изомерным превращениям (см. стр. 127). Так, Назаров и Ахрем [648], действуя щелочной перекисью водорода на 2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон (III) в метаноле и последующим гидролизом образующейся окиси (IV), получили с небольшим выходом дикетон (VI) вместо ожидаемого дикетона (VII).



Дикетон (VI) мог образоваться как вследствие перегруппировки промежуточного гликоля (V), так и вследствие изомеризации исходного циклопентенона с перемещением двойной связи в цикле и последующего нормального гидроксирования двойной связи и дегидратации.

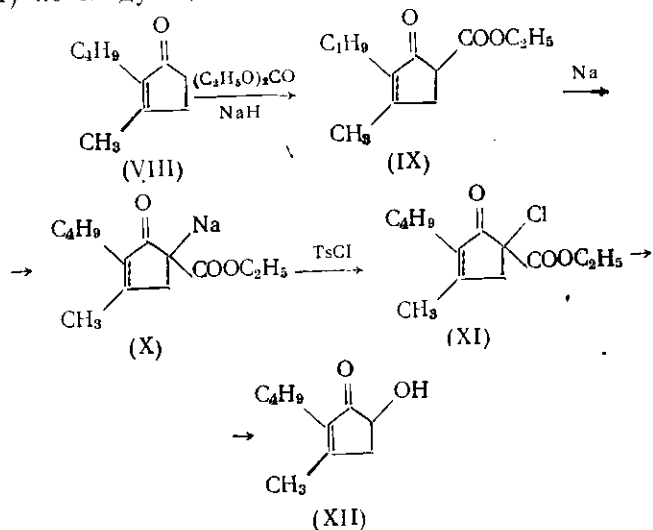


При аналогичном окислении 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенона авторы выделили в качестве конечных продуктов гликоль и дикетон; строение последнего осталось

невьясненным<sup>1</sup>. При окислении 3,5-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенона были выделены соответствующие кетоокись и окись кетона. Таким образом, разнообразие продуктов — дикетоны, кетогликоли, окиси кетолов — получаемых при окислении замещенных циклопентенонов щелочной перекисью водорода, в аналогичных условиях указывает на зависимость этой реакции от строения исходного кетона.

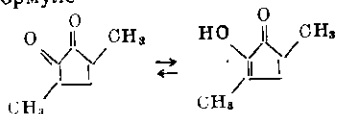
Введение гидроксильной группы в  $\alpha$ -метиленовую группу циклопентенона неоднократно осуществляли Ля Форж и Соловей [374, 378] (см. стр. 100—104).

Кроме того, авторы получили 5-оксидиклопентенон (XII) по следующей схеме:



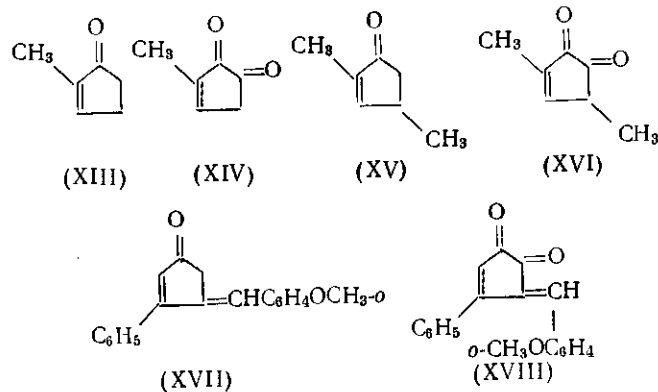
Введение гидроксильной группы в  $\beta$ -метиленовую группу циклопентенона долгое время оставалось неразрешимой проблемой. Последняя была решена с разработкой метода бромирования  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов

<sup>1</sup> Джантурко и Фридель [315] полагают, что строение этого дикетона отвечает формуле



N-бромсукцинимидом, направляющим заместителем (Br) в аллильное положение (см. стр. 103). Последующий гидролиз 4-галогидзамещенного циклопентенона легко приводит к желаемому оксикетону<sup>1</sup>.

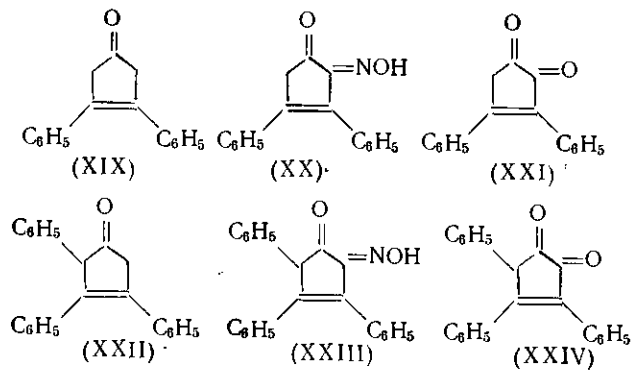
Окисление циклопентенонов щелочной перекисью водорода в определенных условиях ведет к гидроксированию двойной связи с образованием соответствующих гликолей [28] или через дегидратацию последних к циклопентандионам [648]. Если же окисление циклопентенонов вести под действием двуокиси селена, то продуктами окисления будут непредельные циклические дикетоны. Таким путем были окислены 2-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XIII) в 2-метил- $\Delta^2$ -циклопентен-1,5-дион (XIV) [182], 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (XV) в 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентен-1,5-дион (XVI) [649] и 3-фенил-4-ометоксibenзилиден- $\Delta^2$ -циклопентенон (XVII) в 3-фенил-4-ометоксibenзилиден- $\Delta^2$ -циклопентен-1,5-дион (XVIII) [600]



Аналогичные результаты были получены при окислении циклопентенонов методом оксимирования. Кэлш и Гейсман [218, 216] окислили 3,4-дифенил- $\Delta^3$ -циклопентенон (XIX) в 3,4-дифенил- $\Delta^3$ -циклопентен-1,5-дион (XXI) и 2,3,4-трифенил- $\Delta^3$ -циклопентенон (XXII) в 2,3,4-трифенил- $\Delta^3$ -циклопентен-1,5-дион (XXIV) путем нитрозирования кетонов (XIX) и (XXII) бутилнитритом и концентрированной соляной кислотой (в спиртовом растворе)

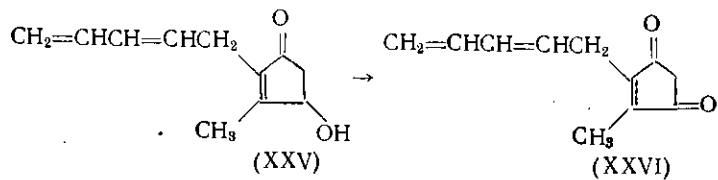
<sup>1</sup> Наиболее успешным методом получения 4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенонов, как мы видели выше, явилась циклизация  $\beta$ -окси- $\alpha,\gamma$ -дикетонов (см. стр. 104).

при 50—55°) в изонитрозосоединения (XX) и (XXIII), а последние гидролизовали в дикетоны (XXI) и (XXIV) (концентрированной соляной кислотой в уксусной кислоте и в присутствии формалина как акцептора гидроксил-амина, образующегося в процессе гидролиза).

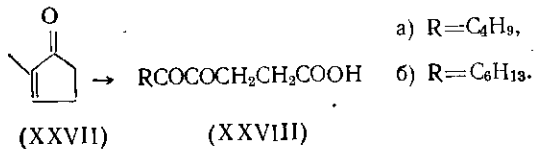


В подобных же условиях был окислен 3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон в 3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон-1,5 [600].

Окисление оксидоциклопентенонов в соответствующие циклопентеидионы осуществляется под влиянием хромового ангидрида в ацетоне или перекисью марганца в хлороформе. Этот метод применим к высоконепредельным соединениям, например, в случаях окисления пиретролона (XXV) или его аналогов [650].



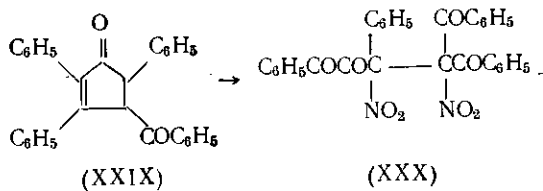
Окисление  $\Delta^2$ -циклопентенонов с расщеплением цикла идет под влиянием различных реагентов с образованием  $\alpha$ -дикетопроизводных или продуктов их дальнейшего окисления. Так, например, при окислении 2-бутил-(XXVIIa) и 2-гексил-(XXVIIб)- $\Delta^2$ -циклопентенонов перманганатом калия в водном ацетоне при 0° были получены нонандион-4,5-овая (XXVIIIa) и, соответственно, ундекандион-4,5-овая (XXVIIIб) кислоты [651].



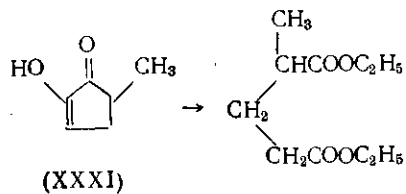
Однако выход дикетокислот составляет всего 13—14%, основная же часть подвергается дальнейшему расщеплению.

В целях определения строения циклопентенонов были окислены водным раствором перманганата калия 2,4-диметил-3-этил- $\Delta^2$ -циклопентенон [99] и 2,4-диметил-3-октил- $\Delta^2$ -циклопентенон [101].

При окислении азотной кислотой 2,3,5-трифенил-4-бензозил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XXIX) получен тетракетон (XXX). В этом случае наряду с энергичной реакцией окисления идет реакция нитрования [11].

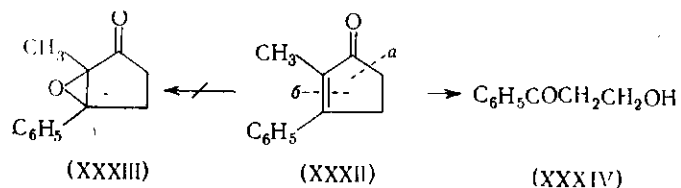


Окисление метилциклопентенолона (XXXI) надсерной кислотой ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) в спирте ведет к образованию диэтилового эфира  $\alpha$ -метилглutarовой кислоты [299].

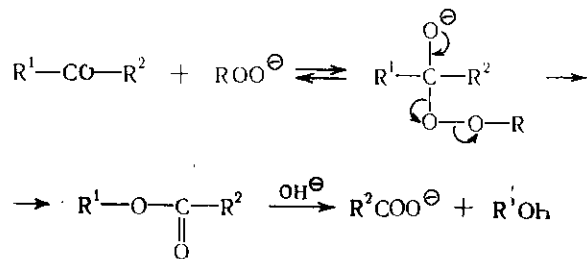


Неожиданный результат был получен при окислении 2-метил-3-фенил-2'-циклопентенона (XXXII) щелочной перекисью водорода. Хоуз и Вассон [652, 653] получили при этом 8-оксипропиофенон (XXXIV) вместо ожидаемого 2,3-оксидо-2-метил-3-фенил-циклопентанона (XXXIII).

## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ



Образование  $\beta$ -оксипропиофенона идет через расщепление С—С-связей циклопентенонона (XXXII) в положении  $\alpha$  и  $\beta$ . Расщепление цикла по связи  $\alpha$  авторы принимают как аналогию байер-виллигеровского расщепления кетонов с образованием эфира или после гидролиза спирта и карбоновой кислоты.



Анион гидроперекиси, имеющий нуклеофильный характер, взаимодействует с кетоном и образует промежуточный анион, перегруппировывающийся в эфир; гидролиз последнего приводит к кислоте и спирту. Это окислительное расщепление идет быстрее, чем образование окиси (XXXIII), катализируемое щелочью.

Для определения строения циклопентенониев широко используется окислительное расщепление озонированием [95, 96, 98, 102, 104—107, 114—118, 120, 121, 168, 339, 654].

Физические свойства циклопентенониев определяются не только составом и строением заместителей, но и характером замещения [655]. Из сопоставления свойств пар а) и б) изомерных циклопентенониев с одинаковыми заместителями, находящимися в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении, видно, что изомеры с  $\beta$ -заместителями имеют более высокую температуру кипения, показатель преломления и более высокий удельный вес.

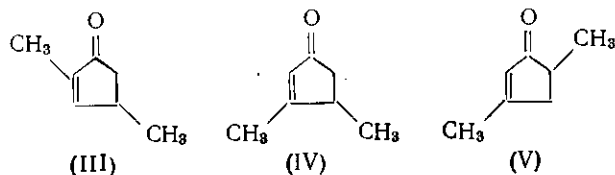
Эта же закономерность сохраняется для изомерных циклопентенониев (II) с заместителями при простой свя-

Таблица 2

 (I)                      (II)	Т., кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	Показатель преломления, (°С)	Литература
1. а) $R=CH_3, R^1=H$ б) $R=H, R^1=CH_3$	52—53 (15) 74 (15) 74—76 (16)	— — —	1,4770 (22) 1,4893 (20) 1,4858 (20)	[148, 656] [23] [617]
1. а) $R=(CH_3)_2CH, R^1=H$ б) $R=H, R^1=(CH_3)_2CH$	88—90 (20) 97,5 (13) 212—214	— — —	1,4720 (20) 1,4788 (20) —	[204, 51] [647] [657]
1. а) $R=C_6H_5, R^1=H$ б) $R=H, R^1=C_6H_5$	110—113 (2) 173 (10)	72 83—84	— —	[263] [2, 4]
11. а) $R=CH_3, R^1=H$ б) $R=H, R^1=CH_3$	140 (760) 57—59 (11)	— —	— —	[152, 153] [226]

зи в  $\alpha'$ - или  $\beta'$ -положении. Так, 5-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон ( $\alpha'$ -замещение) кипит значительно ниже, чем 4-метил- $\Delta^2$ -циклопентенон ( $\beta'$ -замещение).

Последовательность приведенных данных может быть подтверждена многими примерами неоднократно замещенных циклопентенонов. Так, в соответствии с наблюдаемой закономерностью для  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенных циклопентенонов, температура кипения 2,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенона (III) ( $\alpha, \beta'$ -замещение) ниже температуры кипения 3,4-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенона (IV) ( $\beta, \beta'$ -замещение); последний же в соответствии с той же закономерностью для  $\alpha'$ - и  $\beta'$ -замещенных циклопентенонов имеет более высокую температуру кипения, чем 3,5-диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (V) ( $\beta, \alpha'$ -замещение) (см. табл. 2).



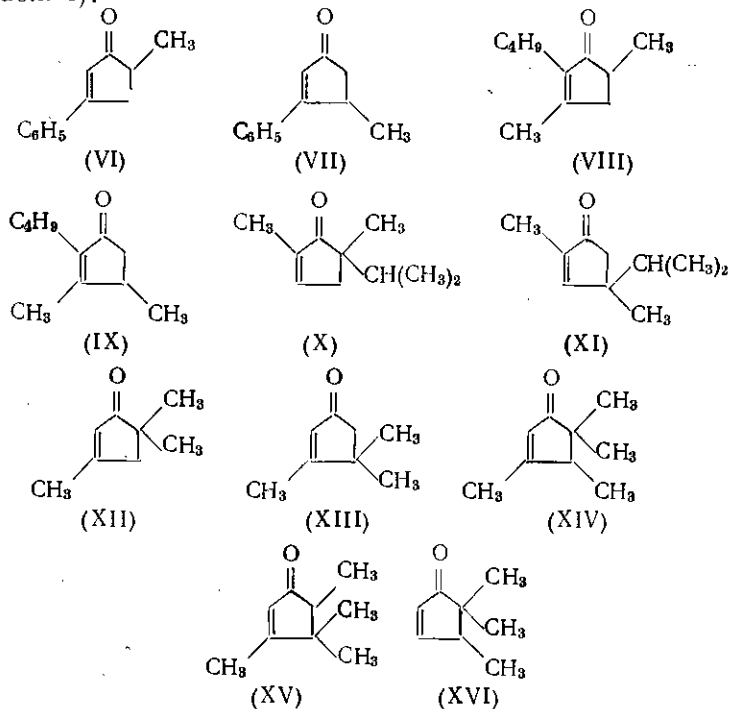
Сравнение показателей преломления и удельных весов кетонов (III) и (V) подтверждает, что упомянутые выше закономерности распространяются на дизамещенные циклопентеноны, и, очевидно, на полизамещенные циклопентеноны (три-, тетра-).

В случаях неоднократно замещенных циклопентенонов с  $\alpha'$ - или  $\beta'$ -заместителями при простой связи сохра-

Таблица 3

Кетон	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Показатель преломления, (°C)	Удельный вес	Литература
III	167—169 52—52,5 (10)	1,4681 (20) 1,4692 (16)	0,9423	[95]
IV	67—68 (9) 70 (12)	— —	— —	[34] [526]
V	180—182 63,5—65 (10)	1,4770 (20) 1,4788 (17)	0,9440	[256]

нение закономерности подтверждается сравнением свойств следующих пар изомерных циклопентенонов: VI—VII, VIII—IX, X—XI, XII—XIII и XIV—XV (см. табл. 4).

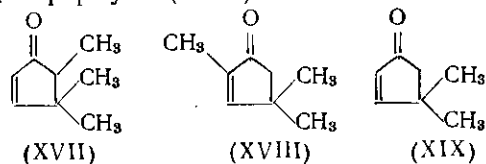


Систематичность в изменении температуры кипения циклопентенонов в зависимости от характера замещения позволяет критически отнестись к известным в литературе фактам, отклоняющимся от наблюдаемой закономерности. Так, например, невероятно, чтобы кетон, известный под названием лауренон, имел приписанное ему [659] строение 4,4,5-триметил- $\Delta^2$ -циклопентенона (XVII). Это очевидно из сопоставления температур кипения следующих кетонов: (XII) ( $\beta, \alpha, \alpha'$ -замещение) и (XVI) ( $\beta', \alpha', \alpha'$ -замещение). Кетон (XII) с  $\beta$ -заместителем при двойной связи кипит выше, чем кетон (XVI) с  $\beta$ -заместителем при ординарной связи (см. табл. 4). При сравнении же кетонов (XVII) ( $\alpha', \beta', \beta'$ -замещение) (формула, приписанная лауренону) (т. кип. 92—95°/16 мм) и

Таблица 4

Кетон	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Показатель преломления, (°C)	Удельный вес, (°C)	Литература
VI	130 (0,4) (т. пл. 41° C)	—	—	[5]
VII	107—116 (0,1) (т. пл. 73° C.)	—	—	[489]
VIII	104 (11)	—	—	[26, 18]
IX	115 (14)	—	—	[26, 18]
X	196—196,4	—	—	[333]
XI	211—211,5	—	—	[333, 430]
XII	76,5—77 (20)	1,4608 (30)	0,906 (30)	[37]
XIII	87,5—88 (20)	1,4720 (30)	0,925 (30)	[37]
XIV	78 (10)	1,4720 (20)	0,911 (20)	[522, 658]
XV	82—86 (10) 74—76,5 (8)	1,4742 (20)	0,9266 (20)	[523] [118]
XVI	169—170 (740) 66—66,5 (19)	1,4599 (20)	—	[62]

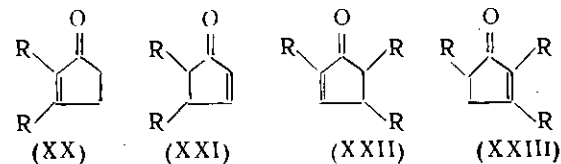
(XVIII) ( $\alpha, \beta, \beta'$ -замещение) (т. кип. 66°/20 мм;  $n_D^{25}$  1,4573;  $d_4^{25}$  0,9044) [251] (т. кип. 171°;  $n_D^{20,45}$  1,4595;  $d_4^{20,45}$  0,9104) [163] видно, что температура кипения изомера (XVII), у которого заместитель находится при простой связи ( $\alpha'$ ), выше температуры кипения изомера с заместителем в положении  $\alpha$ , т. е. у двойной связи. Кроме того, разница в температурах кипения этой пары изомерных соединений значительно превышает обычную для изомеров по  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещению. Отсюда, не боясь ошибки, можно заключить, что строение лауренона иное, не отвечающее формуле (XVII).



Как следствие закономерного изменения температуры кипения при переходе от циклопентенона с заместителем при двойной связи к изомеру с аналогичным заме-

щением при ординарной связи, гем-замещенные циклопентеноны имеют более низкую температуру кипения и показатель преломления, чем соответствующие им изомеры. Так, кетон (XIX) ( $\beta, \beta'$ -замещение) (т. кип. 158°; 48°/14 мм;  $n_D^{25}$  1,4540;  $d_4^{20}$  0,9075) [163] кипит ниже, чем отвечающий ему изомер (IV) ( $\beta, \beta'$ -замещение) (табл. 3).

Как показано выше (см. стр. 127), положение заместителей влияет на устойчивость циклопентенонов. Так, образование циклопентенонов (XX) в тех случаях, когда по схеме реакции следовало ожидать образования циклопентенонов (XXI), несомненно говорит о неустойчивости последних.



По-видимому, эти превращения идут всегда, как только возникает структура циклопентенона с незамещенной кратной связью. Доказательством этому служит абсолютное отсутствие циклопентенонов (XXI), в то время как из общего числа (~470) известных циклопентенонов (36 типов замещения) около 100 принадлежит к циклопентенонам (XX).

Обращает на себя внимание также малочисленность представителей структуры (XXII) (всего два соединения), мягкость условий их образования и легкость изомеризации в циклопентеноны (XXIII) [285, 559].

Таким образом, на рассмотренных примерах можно проследить зависимость химических свойств (в данном случае, устойчивость соединений) от структуры изомеров при одинаковых заместителях, следовательно, от распределения реакционных центров (групп с высокой электронной плотностью) в молекуле, вне зависимости от состава и строения заместителей.

Что касается влияния строения и функциональной природы заместителей на свойства циклопентенонов (физические, химические, биологические), то существующая разрозненность материала — отсутствие пар изомеров с заместителями нормального и изостроения, отсут-

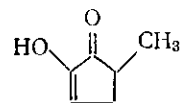
авителей одного типа замещения с различными группами в боковой цепи — может сделать сколько-нибудь существенных

биологические свойства циклопентенонов крайне малознаны. Основное направление в их исследовании — это изучение инсектицидных свойств сложных эфиров циклопентенонолов — пиретринов, цинеринов и их синтетических аналогов (аллетрина, циклетрина и др., см. стр. 98). Высокой инсектицидной активностью, иногда более высокой, чем пиретрины, цинерины и аллетрин, обладают синтетические эфиры, в которых место хризантемовых кислот занимают другие кислоты, содержащие циклопропановое кольцо [444, 445, 660].

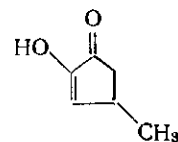
Интенсивно изучаются также свойства циклопентенонов как душистых веществ (жасмон и его аналоги, см. стр. 94). Применение циклопентенонов в практике ограничено главным образом их свойствами инсектицидов и душистых веществ. Другие возможности практического применения циклопентенонов, например в качестве гербицидов, бактерицидов, фармацевтических препаратов, находятся на начальной стадии развития. В настоящее время в качестве гербицидов нашли применение перхлор- $\Delta^2$ - и перхлор- $\Delta^3$ -циклопентеноны [55, 56, 661]. Растворы этих циклопентенонов в минеральных маслах или керосине являются высокоэффективными гербицидами [662]. Эффективным и экономически выгодным гербицидом оказался 3-амино-2,4,4,5,5-пентахлор- $\Delta^2$ -циклопентенон [663]. На основе тексахлор- $\Delta^2$ -циклопентенона путем конденсации его с некоторыми иминами получают производные, обладающие высокой пестицидной и фунгицидной активностью [664]. Фунгицидную активность, используемую для защиты растений, проявляют бромзамещенные циклопентендионы [665].

В фармацевтической промышленности нашли применение физиологически активные редуцированные кислоты и их аналоги. Отдельные представители циклопентенонов обладают бактерицидными или бактериостатическими свойствами и, следовательно, могут найти применение в пищевой промышленности, животноводстве и медицине. Известно, например, что один из дитиосемикарбазоидов метилциклопентенолоидов (XXIV) и (XXV) облада-

ет сильным туберкулостатическим действием, равным действию контебена [666]<sup>1</sup>.



(XXIV)



(XXV)

Очевидно, что в исследовании биологических свойств циклопентенонов и их производных существует большой пробел, который требует быстреего заполнения. Благодаря большой доступности циклопентенонов самых разнообразных типов замещения они могут быть весьма плодотворно использованы для установления связи между строением и биологическими свойствами этих уже проявивших многостороннюю биологическую активность соединений. Несомненно также, что применение при определении строения циклопентенонов и продуктов их превращений таких современных методов исследования, помимо инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, которые в настоящее время стали неперемennыми способами исследования, как спектры протонного магнитного резонанса [10, 12, 27, 279, 282, 284, 285, 293, 300, 333, 525, 529, 534, 609, 617, 645, 665—672] и комбинационного рассеивания [673], полярография [674], колонная, тонкослойная и газожидкостная хроматография [314, 315, 343, 347, 348, 463, 506, 675], будет способствовать дальнейшему развитию работ в этом направлении.

Интенсивное изучение строения циклопентенонов, выделенных в процессе деградации антибиотиков и других биологически активных соединений (см. стр. 110), несомненно приведет в недалеком будущем к использованию их в целях синтеза подобных соединений и применения их в медицине и других отраслях народного хозяйства.

<sup>1</sup> Не применяется вследствие своей токсичности, не меньшей, чем токсичность контебена.



## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

В специальной литературе в большинстве случаев циклопентеноны охарактеризованы физическими константами (т. кип., т. пл.,  $n_D$ ,  $d$ ,  $[\alpha]_D$ ) и химическими производными — 2,4-динитрофенилгидразонами (2,4-ДНФГ), семикарбазонами (СК), оксимами, арилиденовыми производными и др. В последние годы в органической химии широко применяются методы спектрального анализа соединений, как-то: электронная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области, спектроскопия комбинационного рассеяния, протонного магнитного резонанса и инфракрасная спектроскопия. Полученные этими методами спектры относятся к числу важнейших характеристик органических соединений, определяющих строение последних.

Для идентификации циклопентенонов методами спектрального анализа применяются главным образом ультрафиолетовые (УФ) и инфракрасные (ИК) спектры, а также спектры протонного магнитного резонанса (ПМР), выраженные в соответствующих единицах измерения.

В УФ-спектроскопии в качестве характеристических величин приняты длины волн поглощаемого излучения, а в качестве единицы измерения длины волны ( $\lambda$ ) используются ангстрем (Å) или миллимикрон (мμ).

В ИК-спектроскопии для обозначения различных характеристических полос поглощения используются как длины волн ( $\lambda$ ), выраженные в микронах (μ), так и волновые числа ( $\nu$ ), выраженные в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ) (величины, обратные длинам волн,  $\nu = \frac{1}{\lambda}$  измеренным в сантиметрах). В спектрах протонного

(ядерного) магнитного резонанса химические сдвиги протонов приводятся в значениях  $\tau$ <sup>1</sup>.

С применением тонкослойной (ТХ) и газожидкостной (ГЖХ) хроматографии в качестве новых методов идентификации веществ начали появляться новые характеристики циклопентенонов:  $R_f$  — отношение расстояния между положением пятна (вещества) и старта к расстоянию от старта до фронта на хроматограмме (величина, характеризующая положение пятна на определенном сорбенте и при определенной системе растворителей);  $RT$  (в минутах) в ГЖХ — время удерживания вещества от начала анализа до выхода максимума пика, являющееся характеристической величиной для данного вещества в определенных условиях опыта (размер колонки, наполнитель, температура, скорость потока и др.).

В приведенном ниже обзоре физико-химических характеристик циклопентенонов во всех случаях, когда соединения подвергались спектральному анализу, приведены соответствующие спектральные данные, выраженные в упомянутых выше единицах измерения.

Приведенные в таблицах значения  $R_f$  относятся к хроматограммам, полученным на тонком слое окиси алюминия II активности, в системе гексан:эфир = 1:2.

Приведенные значения  $RT'$  и  $RT''$  относятся к следующим условиям газожидкостной хроматографии:

а)  $RT'$  — в колонке (4 м × 6 мм) с наполнителем АЕГА<sup>2</sup> (15% на хромосорбе) при 175° и токе гелия 110 мл/мин;

б)  $RT''$  — в колонке (2 м × 6 мм), наполненной силиконовым полимером (15% на хромосорбе) при 125° и токе гелия 70 мл/мин.

### Δ<sup>2</sup>-ЦИКЛОПЕНТЕНОНЫ

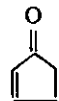
Физические и химические характеристики циклопентенонов размещены в таблицах в соответствии с типами замещения (А — Ж) Δ<sup>2</sup>- и Δ<sup>3</sup>-циклопентенонов. Цифры, следующие за буквенным обозначением типа замещения, указывают на положение заместителя (2, 3, 4, 5-е) в цикле. Далее следуют указания страниц монографии, на которых приведены сведения о кетонах данного типа.

<sup>1</sup>  $\tau = \left[ 10 - \frac{\Delta[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]}{V_c} \right]$  в миллионных долях напряженности магнитного поля ( $V_c$  в мэгц).

<sup>2</sup> АЕГА — полидиэтиленглутароадипат.

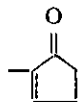
# Типы замещения $\Delta^2$ -циклопентенонов

## Незамещенный $\Delta^2$ -циклопентенон (тип «А»)



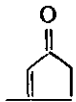
стр. 180

## Монозамещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (тип замещения «Б»)



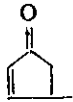
Б-2

стр. 181



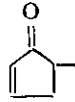
Б-3

стр. 183



Б-4

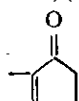
стр. 186



Б-5

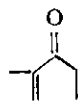
стр. 186

## Дизамещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (тип замещения «В»)



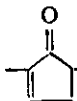
В-2, 3

стр. 187



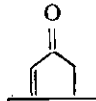
В-2, 4

стр. 203



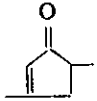
В-2, 5

стр. 204



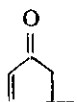
В-3, 4

стр. 205



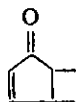
В-3, 5

стр. 206



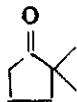
В-4, 4

стр. 207



В-4, 5

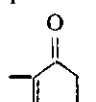
стр. 208



В-5, 5

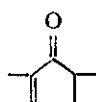
стр. 208

## Тризамещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (тип замещения «Г»)



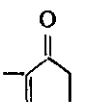
Г-2, 3, 4

стр. 208<sup>1</sup>



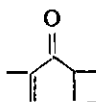
Г-2, 3, 5

стр. 223



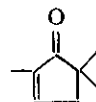
Г-2, 4, 4

стр. 227



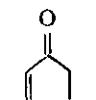
Г-2, 4, 5

стр. 228



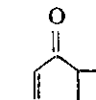
Г-2, 5, 5

стр. 228



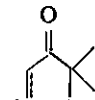
Г-3, 4, 4

стр. 229



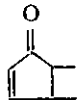
Г-3, 4, 5

стр. 231



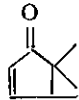
Г-3, 5, 5

стр. 233



Г-4, 4, 5

стр. 234

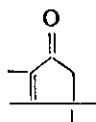


Г-4, 5, 5

стр. 235

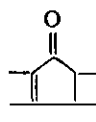
<sup>1</sup> Ретролоны см. стр. 214.

## Тетразамещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (тип замещения «Д»)



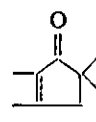
Д-2, 3, 4, 4

стр. 235



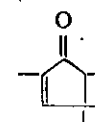
Д-2, 3, 4, 5

стр. 238



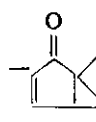
Д-2, 3, 5, 5

стр. 241



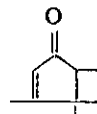
Д-2, 4, 4, 5

стр. 243



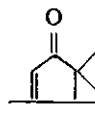
Д-2, 4, 5, 5

стр. 243



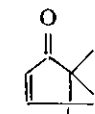
Д-3, 4, 4, 5

стр. 243



Д-3, 4, 5, 5

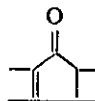
стр. 245



Д-4, 4, 5, 5

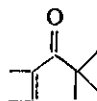
стр. 245

## Пентазамещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (тип замещения «Е»)



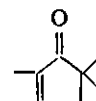
Е-2, 3, 4, 4, 5

стр. 246



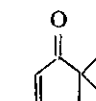
Е-2, 3, 4, 5, 5

стр. 250



Е-2, 4, 4, 5, 5

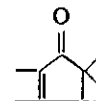
стр. 251



Е-3, 4, 4, 5, 5

стр. 251

## Гексазамещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (тип замещения «Ж»)



Ж-2, 3, 4, 4, 5, 5

стр. 252

Внутри каждого типа (А — Ж), объединяющего группу циклопентенонов с равным количеством заместителей, циклопентеноны распределяются в порядке от более простого гомолога к более сложному. Циклопентеноны, содержащие несколько одинаковых заместителей, располагаются в порядке убывания их количества. Кроме того, учитывается положение, занимаемое простейшим заместителем; так, если циклопентеноны имеют одну метильную группу и несколько других заместителей, то до тех пор пока не исчерпаны представители, имеющие

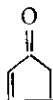
CH<sub>3</sub>-группу в положении 2, циклопентеноны с CH<sub>3</sub>-группой в положении 3 в таблицу не включаются.

Циклопентеноны с функциональными группами в боковых цепях располагаются в следующем порядке их очередности: CO, CHO, COOH, CN, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OH, галоиды.

Циклопентеноны с непредельными заместителями следуют за циклопентенонами с соответствующими предельными заместителями. Соблюдается очередность от предельных к более непредельным.

Циклопентеноны с ароматическими заместителями следуют за представителями с алифатическими заместителями. Далее последовательно идут циклопентеноны, у которых участвуют в качестве заместителей альдегидные, карбоксильные, нитрильные, амино-, нитро-, оксигруппы или галоиды.

В конце помещены циклопентеноны со спиро-заместителями и второй кетогруппой (циклопентендионы).



### Δ²-Циклопентенон (А)

а) Т. кип. 151—152°, 52—53° (19 мм);  $n_D^{20}$  1,4745;  $\lambda_{\max}$  217 и 319 мμ (ε 12000 и 35);  $\nu$  1705 (CO—C=C) и 1592 см<sup>-1</sup> (C=C); СК: т. пл. 201—202°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 171—172° [617].

б) Т. кип. 154—155° (760 мм), 43° (10 мм), 96—97° (100 мм);  $n_D^{20}$  1,4787;  $d_4^{20}$  1,0098 [136, 137].

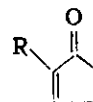
в) Оксим: т. пл. 52—53° [143, 144].

г) СК: т. пл. 217—218° [146, 147].

д) Бензилиденовое производное: т. пл. 160°;  $\lambda_{\max}$  306 мμ (lg ε 3,75) [592].

См. также<sup>1</sup> [51, 145, 148—150, 187, 189, 264—266а, 619, 620, 656, 673, 676—684].

<sup>1</sup> Под рубрикой «см. также» здесь и везде далее приводятся литературные ссылки, относящиеся как к сообщению констант, так и описанию методов получения и превращений обсуждаемых циклопентенонов.



### 2-Замещенные Δ²-циклопентеноны (Б: 2—R)

1. R = CH<sub>3</sub>. 2-Метил-Δ²-циклопентенон

а) Т. кип. 52—53° (15 мм);  $n_D^{22}$  1,4770; оксим: т. пл. 128°; СК: т. пл. 218°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 219—220°;  $\lambda_{\max}$  354, 365, 385 мμ [148, 656].

б) Т. кип. 157—158° (760 мм);  $n_D^{20}$  1,4730;  $d_4^{20}$  0,975; СК: т. пл. 230° (из разб. CH<sub>3</sub>COOH) [189].

в)  $\lambda_{\max}$  227, 305 мμ (ε 11200, 51);  $\nu$  1705 см<sup>-1</sup> (C=O), 1640 и 785 см<sup>-1</sup> (>C=C<); RT': 19 мин. [176].

г) Дибромид оксима: т. пл. 99° [197, 201, 288].

См. также [51, 58, 182, 184, 198, 202—204, 288, 289, 309, 311, 613, 685].

2. R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. 2-Этил-Δ²-циклопентенон

а) Т. кип. 69—72° (16 мм);  $n_D^{20}$  1,4728; СК: т. пл. 209—210°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 219—220° [51, 204].

б) Т. кип. 176° (745 мм);  $n_D^{20}$  1,4830;  $d_4^{20}$  0,9700;  $\lambda_{\max}$  326 мμ (lg ε 1,79); СК: т. пл. 191,7—192,7° (из ацетона);  $\lambda_{\max}$  261 мμ (lg ε 4,39); 2,4-ДНФГ: т. пл. 192—193° (из смеси спирта и этилацетата);  $\lambda_{\max}$  363 мμ (lg ε 3,96) [184].

в)  $\nu$  1706 и 1634 см<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\max}$  227 мμ (ε 9300) [686].

См. также: [58].

3. R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. 2-Пропил-Δ²-циклопентенон

а) Т. кип. 90—90,5° (24 мм);  $n_D^{20}$  1,4778;  $\lambda_{\max}$  228, 319 мμ;  $\lambda_{\min}$  278 мμ (lg ε 4,03, 1,63, 1,09); СК: т. пл. 217—219°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 198—199° [51, 204].

б) Т. кип. 191,6° (743 мм);  $n_D^{20}$  1,4780;  $d_4^{20}$  0,9484;  $\lambda_{\max}$  328 мμ (lg ε 1,54); СК: т. пл. 184—185° (из бензола);  $\lambda_{\max}$  263 мμ (lg ε 4,20); 2,4-ДНФГ: т. пл. 211—212° (из смеси спирта и этилацетата);  $\lambda_{\max}$  363 мμ (lg ε 3,77) [184].

См. также [687].

4. R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH. 2-Изопропил-Δ²-циклопентенон

Т. кип. 88—90° (20 мм);  $n_D^{20}$  1,4720; СК: т. пл. 205—207°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 202—203° [51, 204].

См. также [178, 332].

5.  $R = C_4H_9$ . 2-Бутил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 98—100° (12 мм);  $n_D$  1,4749; СК: т. пл. 199—200°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 137—138° [204].

б) Т. кип. 102° (5 мм);  $n_D$  1,4759;  $d_4^{20}$  0,9484; 2,4-ДНФГ: т. пл. 177,4° [48].

См. также [80, 651].

6.  $R = C_5H_{11}$ . 2-Амил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 114—116° (15 мм);  $n_D$  1,4743; СК: т. пл. 200—201°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 99—100° [204].

См. также [47, 197].

7.  $R = C_6H_{13}$ . 2-Гексил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 97—100° (5 мм);  $n_D^{20}$  1,4675;  $d_{20}^{20}$  0,9100;  $\lambda_{\max}$  229 мμ (lg ε 2,70); СК: т. пл. 194,5—196° (из водного спирта) [62].

б) 2,4-ДНФГ: т. пл. 92—93° [80].

в) Бензилиденовое производное: т. пл. 80°;  $\lambda_{\max}$  307 мμ (lg ε 3,43) [592].

См. также [47, 48, 204, 651, 688].

8.  $R = C_6H_5$ . 2-Фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 110—113° (2 мм); т. пл. 72°; СК: т. пл. 235—237°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 209—210° [263].

б) Т. кип. 114—120° (0,5 мм); т. пл. 72°;  $\nu$  1726 см<sup>-1</sup>; оксим: т. пл. 158—159° [199].

См. также [157, 192, 204].

9.  $R = C_6H_5CH_2$ . 2-Бензил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Бензилиденовое производное: т. пл. 141° [239].

10.  $R = C_6H_5CH(OCOCH_3)$ . 2-(1'-Ацетоксибензил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Бензилиденовое производное: т. пл. 119—120° [593].

11.  $R = C_6H_5(CH_2)_2$ . 2-β-Фенилэтил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 97—98° (0,1 мм);  $n_D^{20}$  1,5490; СК: т. пл. 254—256°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 153—154° [204].

12.  $R = C_6H_5(CH_2)_3$ . 2-γ-Фенилпропил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 131—132° (0,1 мм);  $n_D^{20}$  1,5437; СК: т. пл. 190—191°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 118—119° [204].

13.  $R = C_{10}H_7$ . 2-(1'-Нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 110—112° (из циклогексана);  $\nu$  1700 см<sup>-1</sup>; оксим: т. пл. 208—210° (из смеси спирта и этилацетата); 2,4-ДНФГ: т. пл. 248—250° [200].

14.  $R = C_{10}H_7$ . 2-(2'-Нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 157—158° (0,02 мм); т. пл. 103—104° (из гексана);  $\nu$  1700 см<sup>-1</sup>; оксим: т. пл. 181—182° (из бензола); СК: т. пл. 220—222° (из спирта); 2,4-ДНФГ: т. пл. 254—255° (из нитрометана) [200].

15.  $R = C_{10}H_7(CH_2)_2$ . 2-β-(1'-нафтил)этил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 165—167° (0,3 мм); оксим: т. пл. 106,5—107,5°; СК: т. пл. 226—227° [196].

См. также [611, 689].

16.  $R = OH$ . 2-Окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл. 55—56° [316, 317].

б) Т. пл. 50—52°;  $RT'$  25,2;  $RT''$  8,5;  $\lambda_{\max}$  251 мμ (lg ε 3,9) [314, 315].

См. также [202, 210].

17.  $R = CH_3O$ . 2-Метоксн- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 112—114° (16 мм);  $n_D^{20}$  1,4980; 2,4-ДНФГ: т. пл. 207—208° [231].

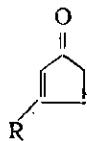
18.  $R = (CH_3)_2CHCH_2O$ . 2-Изобутоксн- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 130—132° (15 мм);  $n_D^{20}$  1,4770 [204].

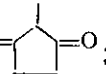
19.  $R = Cl$ . 2-Хлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 88° (10 мм);  $n_D^{20}$  1,5135;  $d_4^{20}$  1,263; 2,4-ДНФГ: т. пл. 170°; бензилиденовое производное: т. пл. 112° [536, 595].

б) СК: т. пл. 220—221° [690].

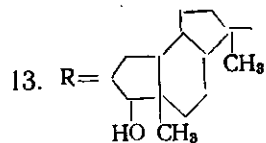


### 3-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентенонны (Б: 3 — R)

1. R = CH<sub>3</sub>. 3-Метил- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 74—76° (16 мм);  $n_D^{20}$  1,4858;  $\lambda_{\max}$  226,5, 300 мμ (ε 12000, 34);  $\nu$  1703, 1623, 962 см<sup>-1</sup>; оксим; т. пл. 143—145°; СК: т. пл. 220—221°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 180—181° [617]. См. также [23, 31, 90, 141, 151, 185, 186, 351, 588, 686, 691—695].
2. R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH. 3-Изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (танацетифорон).  
а) Т. кип. 212—214°;  $n_D^{20}$  1,4788;  $d_4^{20}$  0,938; СК: т. пл. 187—188° [657].  
б) Т. кип. 97,5° (13 мм); 2,4-ДНФГ: т. пл. 151—152° [647].  
в) Т. кип. 75—76° (3 мм);  $n_D^{15}$  1,4850;  $\lambda_{\max}$  226,5 н 301 мμ (ε 13750, 66);  $\nu$  1613 и 1708 см<sup>-1</sup>; ПМР 4,22, 7,2—7,8 и 8,83 τ [293].  
См. также [89, 279, 290—292, 435, 696, 697].
3. R =  3-(2',5'-Дикетоциклопентил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (одна из возможных формул)  
Т. пл. 225—227° [237].
4. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. 3-Фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон  
а) Т. кип. 173° (10 мм); т. пл. 83—84°; оксим: т. пл. 146—147°; СК: т. пл. 234°; фенилгидразон: т. пл. 154—155 [1, 2].  
б) Т. пл. 81—83°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 256—257° [620].  
в)  $\lambda_{\max}$  217, 222 н 281 мμ (lg ε 4,06, 4,03, 4,36);  $\lambda_{\min}$  220,5 и 223 мμ (lg ε 4,02 н 3,21) [698].  
г) Бензилиденное производное:  $\lambda_{\max}$  326 мμ (lg ε 4,43) [592];  $\nu$  1699 см<sup>-1</sup> [596].  
д) о-Оксибензилиденное производное: т. пл. 204°; о-Метоксибензилиденное производное: т. пл. 127° [600—602]. См. также [4, 5, 84, 193, 249, 261, 604, 691, 699, 700].

5. R = НОС<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. 3-(п-Оксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

- а) Т. пл. 234—236° [8].
- б)  $\lambda_{\max}$  231 н 314,5 мμ (lg ε 405 и 4,40);  $\lambda_{\min}$  252,5 мμ (lg ε 3,06) [698].
6. R = CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. 3-(п-Метоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
а) Т. пл. 140—141°; оксим: т. пл. 189—191,5°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 252—253° [8, 701].  
б)  $\lambda_{\max}$  229,5 и 309,5 мμ (lg ε 4,07 и 4,44);  $\lambda_{\min}$  250 мμ (lg ε 3,01) [698].
7. R = CH<sub>3</sub>COOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. 3-(п-Ацетоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 122—123° (из метанола);  $\lambda_{\max}$  219 и 284 мμ (lg ε 4,11 н 4,43);  $\lambda_{\min}$  237,5 мμ (lg ε 3,37) [698].
8. R = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>. 3-(2'-Нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 126—127° (из смеси ацетона и петр. эфира); СК: т. пл. 244° [5].  
См. также [87, 702].
9. R = C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>. 3-(5',6',7',8'-Тетрагидро-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 150° (0,05 мм); т. пл. 82—82,5°; СК: т. пл. 235—236° [87].
10. R = НОС<sub>10</sub>H<sub>6</sub>. 3-(6'-Окси-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 252—253°; СК: т. пл. 260—262° [87].
11. R = CH<sub>3</sub>OC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>. 3-(6'-Метокси-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 175—177°; СК: т. пл. 250—251°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 275—277° [7].  
См. также [87].
12. R = CH<sub>3</sub>OC<sub>10</sub>H<sub>5</sub>Br. 3-(5'-Бром-6'-метоксн-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 215—216,5°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 350° [7].

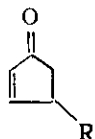


13. R = 3-(Асимм.-3',5'-диметил-6'-

оксипергидроиндацен-3'-ил)-Δ²-циклопентенон

Т. пл. 148—149°;  $[\alpha]_D + 58^\circ$ ;  $\lambda_{\max}$  234  $m\mu$  ( $\epsilon$  21800);  $\nu$  3610, 1700, 1678, 1595, 857, 849  $cm^{-1}$ ; (ацетат: т. пл. 106—107°;  $[\alpha]_D + 38^\circ$  [279, 528]).

14. R = Cl. 3-Хлор-Δ²-циклопентенон  
СК: т. пл. 235—237° [190, 690].



#### 4-Замещенные Δ²-циклопентеноны (Б: 4 — R)

1. R = CH<sub>3</sub>. 4-Метил-Δ²-циклопентенон  
Т. кип. 57—59° (11 мм); СК: т. пл. 223°; *n*-нитрофенилгидразон: т. пл. 175—176° [226].

2. R = HOOCCH<sub>2</sub>. 4-Карбоксиметил-Δ²-циклопентенон

а) Т. пл. 102—103°;  $\lambda_{\max}$  218  $m\mu$  ( $\epsilon$  12000);  $\nu$  1710, 1680 и 1590  $cm^{-1}$ ; метиловый эфир:  $n_D^{24}$  1,4830;  $\lambda_{\max}$  215  $m\mu$  ( $\epsilon$  10100);  $\nu$  1740, 1715 и 1580  $cm^{-1}$ ; этиловый эфир:  $n_D^{24}$  1,4728;  $\lambda_{\max}$  216  $m\mu$  ( $\epsilon$  11000);  $\nu$  1740, 1710 и 1590  $cm^{-1}$  [174, 527].

б) Метиловый эфир: т. кип. 58—60° (0,05 мм); 2,4-ДНФГ: т. пл. 134—135°;  $\lambda_{\max}$  375  $m\mu$  [175].

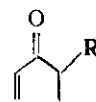
3. R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N. 4-(N,N-Диметиламино)-Δ²-циклопентенон

Т. кип. 57° (1 мм); метилиодид: т. пл. 176—177° [683].

4. R = OH. 4-Оксн-Δ²-циклопентенон  
Фенилгидразон: т. пл. 67° [280].

См. также [281].

5. R = Br. 4-Бром-Δ²-циклопентенон  
Этиленкеталь [683].



#### 5-Замещенные Δ²-циклопентеноны (Б: 5 — R)

1. R = CH<sub>3</sub>. 5-Метил-Δ²-циклопентенон  
Т. кип. 140° (760 мм);  $n_D^{18}$  1,4460;  $d_4^{18}$  0,942; СК: т. пл. 175—176° [152, 153].  
См. также [184].

2. R = HOOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 5-(Диметилкарбоксиметил)-Δ²-циклопентенон  
Т. пл. 150°; СК: т. пл. 225° [703].

3. R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. 5-Гексил-Δ²-циклопентенон  
Т. кип. 60—70° (5 мм);  $n_D^{20}$  1,4854;  $\lambda_{\max}$  212  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  2,40); СК: т. пл. 192—193,5° [62].  
См. также: [47].

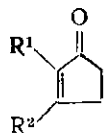
4. R = OH. 5-Окси-Δ²-циклопентенон<sup>1</sup>  
а) Т. кип. 86—89° (2 мм);  $\nu$  3380 и 1105  $cm^{-1}$  (ОН);  $\nu$  1725  $cm^{-1}$  (CO—C=C) [533].  
б) *n*-Нитробензоат: т. пл. 145—146° [704].

5. R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O. 5-Этоксн-Δ²-циклопентенон<sup>1</sup>  
Т. кип. 81—82° (15 мм);  $\lambda_{\max}$  219  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  3,77); 2,4-ДНФГ: т. пл. 154,5—155,5° [529].

6. R = CH<sub>3</sub>COO. 5-Ацетоксн-Δ²-циклопентенон<sup>1</sup>  
Т. кип. 72—72,5° (2 мм); т. пл. 18—19°;  $n_D^{20}$  1,4784;  $d_4^{20}$  1,236 [533].

7. R = Br. 5-Бром-Δ²-циклопентенон<sup>1</sup>  
Т. кип. 50—51° (0,8 мм);  $\lambda_{\max}$  339 и 326  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  1,38 и 1,35);  $\nu$  1730  $cm^{-1}$  [533].  
См. также [704].

<sup>1</sup> Строение кетонов (4—7), полученных бромированием *N*-бромсукцинимидом, не является строго установленным (см. [534]).



### 2,3-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентен-2-оны (В: 2 — $R^1$ , 3 — $R^2$ )

1.  $R^1 = R^2 = CH_3$ . 2,3-Диметил- $\Delta^2$ -циклопентен-2-он

а) Т. кип.  $75^\circ$  (15 мм);  $\lambda_{max}$  235 и 300 мμ (lg ε 4,16 и 1,76); ν 1695 и 1655 см<sup>-1</sup>; СК: т. пл. 246—248°;  $\lambda_{max}$  263 мμ (lg ε 4,35); 2,4-ДНФГ: т. пл. 234—235° (из смеси этилацетата и хлороформа);  $\lambda_{max}$  220, 257, 290 и 393 мμ (lg ε 4,13, 4,21, 3,93 и 4,39) [277].

б) Т. кип.  $80^\circ$  (10 мм);  $n_D^{25,5}$  1,4855;  $d_4^{25,5}$  0,9677; 2,4-ДНФГ: т. пл. 226—227° (из лед. уксусной кислоты) [79].

в) Оксим: т. пл. 120,5°;  $\lambda_{max}$  239 мμ (ε 15150) [33].

г) 4-α-Карбоксипентилиденное производное: т. пл. 199°;  $\lambda_{max}$  204 и 294 мμ (ε 28000 и 15000) [142].

См. также [18, 26, 62, 77, 513, 705, 706].

2.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ . 2-Метил-3-этил- $\Delta^2$ -циклопентен-2-он

а) Т. кип.  $85^\circ$  (10 мм);  $n_D^{23}$  1,4810;  $\lambda_{max}$  235 мμ (ε 13,500); ν 1694 и 1652 см<sup>-1</sup>. СК: т. пл. 217—218° [207].

б) Т. кип. 180—185°; 105—110° (21 мм); оксим: т. пл. 97—98°; СК: т. пл. 185° [38, 39].

в) *n*-Нитрофенилгидразон: т. пл. 204° [22].

См. также [77].

3.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_2 = CH$ . 2-Метил-3-винил- $\Delta^2$ -циклопентен-2-он

Т. кип.  $63^\circ$  (1,5 мм);  $n_D^{23}$  1,5481;  $d_4^{23}$  0,985; 2,4-ДНФГ: т. пл. 242° (из бензола) [205].

4.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3CH = CH_2$ . 2-Метил-3-пропен-2-ил- $\Delta^2$ -циклопентен-2-он

Т. кип.  $69^\circ$  (0,1 мм);  $n_D^{25}$  1,5034;  $d_4^{25}$  0,974; 2,4-ДНФГ: т. пл. 221° (из спирта) [205].

5.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = (CH_3)_2C = CH$ . 2-Метил-3-изобутил-1'-ил- $\Delta^2$ -циклопентен-2-он

Т. кип. 88—92° (0,5 мм); т. пл. 60° (из петр. эфира); 2,4-ДНФГ: т. пл. 246° (из бензола) [205].

6.  $R^1 = CH_3$ ;  $R^2 = C_6H_5$ . 2-Метил-3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентен-2-он

а) Т. кип. 90—91° (0,6 мм); т. пл. 49—50°;  $\lambda_{max}$  242 и 279,5 мμ (ε 1500 и 10300); ν 1695 и 1610 см<sup>-1</sup>; 2,4-ДНФГ: т. пл. 232—232,5° [652].

б) Т. пл. 51—52° [262].

в) Т. кип. 163° (11 мм); СК: т. пл. 238° (из метаиола) [5]. См. также [13, 700].

7.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = n-CH_3OC_6H_4$ . 2-Метил-3-*n*-метоксифенил- $\Delta^2$ -циклопентен-2-он

Т. кип. 142—145° (1 мм); т. пл. 61—62° (из этилацетата); СК: т. пл. 238—239° [9].

8.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_6H_5C(CH_3) = CH_2$ . 2-Метил-3-1'-метилстирил- $\Delta^2$ -циклопентен-2-он

Т. пл. 85° [205].

9.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_{10}H_7$ . 2-Метил-3-(2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентен-2-он

Т. пл. 128—129° (из спирта) [5].

10.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = HOC_{10}H_6$ . 2-Метил-3-(6'-оксн-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентен-2-он

Т. пл. 204—205° (из спирта) [13].

11.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3OC_{10}H_6$ . 2-Метил-3-(6'-метокси-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентен-2-он

Т. пл. 113—116° (из метилового спирта); СК: т. пл. 269°; 5-бромпроизводное: т. пл. 177—178° (из этилацетата); 2,4-ДНФГ: т. пл. 292—293° (из пиридина) [6, 13].

12.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = HOOC$ . 2-Метил-3-карбоксн- $\Delta^2$ -циклопентен-2-он

а) Т. пл. 176—177° (из эфира);  $\lambda_{max}$  243 и 329 мμ (lg ε 4,2 и 1,6); пиперонилиденное производное: т. пл. 259,5—260°; метиловый эфир: т. пл. 132—133,5°; оксим: т. пл. 181—182,5°; СК: т. пл. 250—255°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 202—203° [514, 515].

б) Т. пл. 176—177° (возгоняется выше 120°);  $\lambda_{max}$  243 мμ (lg ε 4,1); ν 1075, 1230, 1605, 1635, 1695, 1710, 2600—2900, 3100—3300, 3470 см<sup>-1</sup>. ПМР-спектр: триплет при 7,7 τ (CH<sub>3</sub>), мультиплет при 7,25 и 7,6 τ (CH<sub>2</sub>), синглет при 0,08 τ (COOH) [671].

в) Т. пл. 175°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 260°; этиловый эфир: т. кип. 80—92 (0,5 мм);  $n_D^{31}$  1,4852; 2,4-ДНФГ: т. пл. 176° [242]. См. также [158—160, 516, 517].

13.  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle N-$  2-Метил-3-

(N-пирролидино) -  $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 100°;  $\lambda_{max}$  296  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,55);  $\nu$  2959, 2890, 1661, 1572, 1439, 1312, 1087, 867, 828  $cm^{-1}$ ; молекулярное соединение с гидрохионом: т. пл. 149°;  $\lambda_{max}$  296  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,58) [236, 567].

14.  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle N-$  2-Метил-3-

(N-морфолино) -  $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 84—86°;  $\lambda_{max}$  291  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,52);  $\nu$  2941, 2874, 1661, 1558, 1439, 1309, 1119, 1092, 865, 825, 688, 655  $cm^{-1}$ ; молекулярное соединение с гидрохионом:  $C_{26}H_{36}O_6N_2$ ; т. пл. 180—182°;  $\lambda_{max}$  291  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,82) [236, 567].

15.  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=OH$ . 2-Метил-3-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 214—215° [236, 707].  
См. также [708].

16.  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=CH_3O$ . 2-Метил-3-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 116—117° (7 мм); т. пл. 63—65° [708].

17.  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=(CH_3)_2CHCH_2O$ . 2-Метил-3-изобутоксид- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 95,5—96° (0,4 мм), 84,5—85° (0,2 мм) [236].

18.  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=CH_3COO$ . 2-Метил-3-ацетоксид- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 96—97° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,4870 [708].

19.  $R^1=HOOCCH_2$ ,  $R^2=CH_3$ . 3-Метил-2-карбоксиметил- $\Delta^2$ -циклопентенон  
а) Т. пл. 108,5—110,5°; СК: т. пл. 215° [18, 26].  
б) Т. пл. 109—110° (из петр. эфира) [13].

20.  $R^1=CH_3SCH_2$ ,  $R^2=CH_3$ . 3-Метил-2-метилтиометил- $\Delta^2$ -циклопентенон  
 $n_D^{22}$  1,5438; СК: т. пл. 218,5—219,5° [709].

21.  $R^1=(CH_3)_3SiCH_2$ ,  $R^2=CH_3$ . 3-Метил-2-( $\beta, \beta$ -триметилсилаэтил) -  $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 118° (21 мм); т. пл. 58—58,5°;  $n_D^{20}$  1,4827;  $d_4^{20}$  0,9323;  $\lambda_{max}$  248  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,08); оксим: т. пл. 108—108,5° [32, 358, 453].

22.  $R^1=C_2H_5$ ,  $R^2=CH_3$ . 3-Метил-2-этил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 95—96° (18 мм); 86—87° (10 мм);  $n_D^{20}$  1,4790;  $\lambda_{max}$  234  $m\mu$  ( $\epsilon$  13200); 2,4-ДНФГ: т. пл. 186° (из спирта) [75, 204].

См. также [124].

23.  $R^1=C_3H_7$ ,  $R^2=CH_3$ . 3-Метил-2-пропил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 105° (17 мм);  $n_D^{20}$  1,4775; СК: т. пл. 210—211° (из спирта); 2,4-ДНФГ: т. пл. 182° (из спирта) [75, 204].

б) Т. кип. 55—58° (2 мм);  $\lambda_{max}$  235  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  3,04); СК: т. пл. 209—210°;  $\lambda_{max}$  235 и 286  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,18 и 1,85) [62, 592].

в) Бензилиденное производное: т. пл. 159—160°;  $\lambda_{max}$  309  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  3,80) [241];  $\nu$  1694  $cm^{-1}$  [596].

См. также [18, 26, 77].

24.  $R^1=HOCH_2CH_2CH_2$ ,  $R^2=CH_3$ . 3-Метил-2-(3'-оксипропил) -  $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 108—110° (4—4,5 мм) [31].

25.  $R^1=CH_2=CHCH_2$ ,  $R^2=CH_3$ . 3-Метил-2-аллил- $\Delta^2$ -циклопентенон (аллетрон)

а) Т. кип. 125—126° (25 мм);  $n_D^{20}$  1,4996; СК: т. пл. 220—222° (из спирта); 2,4-ДНФГ: т. пл. 173—174° (из спирта) [404].

б) Т. кип. 120° (3 мм);  $n$  1,4501;  $\nu$  3080, 1640, 995 и 906  $cm^{-1}$  (концевая винильная группа) 1698 и 1640  $cm^{-1}$  (циклопентенон) [78].

См. также [348, 355].

26.  $R^1=(CH_3)_2CH$ ,  $R^2=CH_3$ . 3-Метил-2-изо-пропил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 65° (5 мм);  $d_4^{15}$  0,9362; СК: т. пл. 210—211° [354, 710].

б). Т. кип. 100° (26 мм);  $n_D^{20}$  1,4812 [77].

27.  $R^1=C_4H_9$ ,  $R^2=CH_3$ . 3-Метил-2-бутил- $\Delta^2$ -циклопентенон (дигидроцинерон)



а) Т. кип. 124—125° (20 мм), 115—116° (10 мм);  $n_D^{20}$  1,4775;  $\lambda_{\max}$  234 мμ (ε 12730); СК: т. пл. 191—192° (из спирта); 2,4-ДНФГ: т. пл. 153—155° (из спирта) [75, 204].

б) 4-α-Карбоксипентилиденовое производное: т. пл. 106—107° (из водного спирта);  $\lambda_{\max}$  294 мμ (ε 15000); ν 1709, 1665 и 1635 см<sup>-1</sup>; 2,4-ДНФГ: т. пл. 136—137°;  $\lambda_{\max}$  397 мμ; метиловый эфир: т. кип. 180° (0,01 мм);  $n_D^{18}$  1,5152;  $\lambda_{\max}$  294 мμ; ν 1730 и 1706 см<sup>-1</sup>; 2,4-ДНФГ: т. пл. 136—137°;  $\lambda_{\max}$  397 мμ [142].

в) Т. кип. 105° (10 мм);  $n_D^{25}$  1,4794;  $d_4^{25}$  0,9192; *n*-нитрофенилгидразон: т. пл. 133° [64, 401].

г) Природный дигидроцинерон: т. кип. 115° (17 мм);  $n_D^{24}$  1,4800;  $d_4^{24}$  0,9150; СК: т. пл. 191,5—192,5°; *n*-нитрофенилгидразон: т. пл. 128—131°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 149—151° [401].

См. также [18, 26, 52, 77, 353, 354, 402, 710].

28.  $R^1 = \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(4'-оксибутил)-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон  
Т. кип. 118—120° (3 мм) [31].

29.  $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(3'-изоамилоксибутил)-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. кип. 132° (3 мм); СК: т. пл. 131° [18].

30.  $R^1 = \text{цис-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(цис-бутен-2-ил)-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон.

Синтетический *цис*-цинерон

Т. кип. 120° (15 мм);  $n_D^{25}$  1,4982;  $\lambda_{\max}$  232 мμ (ε 12200); СК: т. пл. 214°;  $\lambda_{\max}$  265 мμ (ε 24000); *n*-нитрофенилгидразон: т. пл. 152,5°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 138° [390, 403].

См. также [380, 401].

Природный цинерон:

$n_D^{31}$  1,4978;  $n_D^{25}$  1,5002; СК: т. пл. 213—214°; *n*-нитрофенилгидразон: т. пл. 148—150°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 161° [390, 401, 403].

31.  $R^1 = \text{транс-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(транс-бутен-2-ил)-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон.

Т. кип. 119° (15 мм), 130° (27 мм);  $n_D^{25}$  1,4983,  $n_D^{20}$  1,5002; СК: т. пл. 220°; *n*-нитрофенилгидразон: т. пл. 162°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 161° [390, 403].

32.  $R^1 = \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(бутен-3'-ил)-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. кип. 110° (13 мм);  $n_D^{25}$  1,4948;  $d_4^{20}$  0,9407; СК: т. пл. 188°; *n*-нитрофенилгидразон: т. пл. 127°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 146° [401, 403].

См. также [380, 402].

33.  $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-изобутил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

а) Т. кип. 84° (7—8 мм),  $d_4^{15}$  0,9250; СК: т. пл. 171—172° [354, 710].

б) Т. кип. 112° (18 мм);  $n_D^{20}$  1,4807 [77].

34.  $R^1 = \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(2'-метилаллил)-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. кип. 70—72° (0,4 мм); СК: т. пл. 194—210° (разложение); 2,4-ДНФГ: т. пл. 154,5—156° [404].

35.  $R^1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-амил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Синтетический дигидрожасмон

а) Т. кип. 138—139° (20 мм); 127—128° (10 мм);  $n_D^{20}$  1,4760; СК: т. пл. 175—176° (из спирта); 2,4-ДНФГ: т. пл. 123° (из спирта) [75, 204].

б) Т. кип. 102—107° (13 мм);  $n_D^{20}$  1,4718,  $d_4^{20}$  0,9126;  $\lambda_{\max}$  227 мμ (lg ε 4,19); 2,4-ДНФГ: т. пл. 104,5—105°;  $\lambda_{\max}$  365 мμ (lg ε 4,57) [711].

в) Т. кип. 79—81° (0,2 мм);  $\lambda_{\max}$  237 мμ (ε 12000); ГЖХ: единственный пик (20% SE-30 при 175°); СК: т. пл. 175—176° [347].

г) *n*-Нитрофенилгидразон: т. пл. 118—119° (из метилового спирта) [71].

д)  $\lambda_{\max}$  3,43, 5,85, 6,05, 6,93, 7,09, 7,23, 7,40, 7,48, 7,72, 7,90, 8,50, 9,33, 9,84, 10,05, 10,62, 10,80, 12,20, 13,75 м [350].

См. также [18, 26, 38, 39, 52, 59, 61, 67, 68, 76, 77, 80, 89, 249, 340, 354, 386, 387, 402, 404, 466, 710, 712, 713].

Природный дигидрожасмон

а) Т. кип. 120° (12 мм); СК: т. пл. 175—176°; *n*-нитрофенилгидразон: т. пл. 111° (из водн. метилового спирта) [339].

б) Т. кип. 101—102° (5 мм);  $n_D^{15}$  1,4817;  $d_4^{15}$  0,9201; СК: т. пл. 175—176° [340].

Дегидрожасмон из природного пиретрона:

т. кип. 82° (1 мм);  $n_D^{20}$  1,4805;  $\lambda_{\max}$  236 и 305 мμ (ε 13300 и 55); СК: т. пл. 175—176° (из бензола); 2,4-ДНФГ: т. пл. 121—122° (из спирта) [466].

См. также [387].

Природный тетрагидропиретрон:

$n_D^{25}$  1,4760; СК: т. пл. 176°; *n*-нитрофенилгидразон: т. пл. 106—107° [383, 386].

См. также [357, 388, 465].

36.  $R^1 = \text{HOOC}(\text{CH}_2)_5$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(5'-карбоксиамил) - Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. кип. 182° (2 мм); т. пл. 63°; метиловый эфир: т. кип. 136° (1 мм) [18, 26].

37.  $R^1 = \text{CH}_3\text{OC}_5\text{H}_{10}$ ;  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(5'-метоксиамил) - Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. кип. 145° (14 мм); СК: т. пл. 151° [18, 26].

38.  $R = \text{цис-CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(цис-пентен-2'-ил) - Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Синтетический жасмон

а) Т. кип. 122—124° (9 мм);  $n_D^{20}$  1,4985; СК: т. пл. 204—205°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 118,5—119° [346].

б) Т. кип. 109—110 (5 мм);  $n_D^{15}$  1,5005;  $d_4^{15}$  0,9466; оксим: т. пл. 45° [341].

в) Т. кип. 92—93° (2 мм); 84° (1,5 мм);  $n_D^{20}$  1,4980;  $d_4^{20}$  0,9377;  $\lambda_{\max}$  235 мμ (lg ε 4,19); ν 968, 1652 и 1704 см<sup>-1</sup>; СК: т. пл. 207—208°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 126—128° [349].

См. также [25, 26, 342, 348, 440, 714].

Природный жасмон

а) Т. кип. 134—135° (12 мм);  $n_D^{24}$  1,4979;  $d_4^{20}$  0,9437; СК: т. пл. 209—210° [339].

б) Т. кип. 108—110° (5—6 мм);  $n_D^{15}$  1,5006;  $d_4^{15}$  0,9462; оксим: т. пл. 45° [340, 341].

в) 2,4-ДНФГ: т. пл. 121—122,5° [342, 715].

См. также [336, 337].

Дегидропиретрон:

т. кип. 115—118° (11 мм); 85—86° (0,6 мм);  $n_D^{20}$

1,5010;  $\lambda_{\max}$  235 мμ (ε 14300); СК: т. пл. 203—205° [342, 383, 466].

39.  $R^1 = \text{транс-CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(транс-пентен-2'-ил) - Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Транс-жасмон

а) Т. кип. 142° (23 мм);  $n_D^{20}$  1,4974; СК: т. пл. 200—202°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 128,5° [342].

б) Т. кип. 118° (13 мм);  $n_D^{15}$  1,4992; СК: т. пл. 230°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 127° [78].

40.  $R^1 = \text{цис-CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(цис-пентен-3'-ил) - Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

а) Т. кип. 85—86° (0,6 мм);  $n_D^{20}$  1,5010;  $\lambda_{\max}$  235 мμ (ε 14300) [466];

б) СК: т. пл. 174—175° [342].

41.  $R^1 = \text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(транс-пентен-3'-ил) - Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. кип. 130° (20 мм);  $n_D^{20}$  1,4946; СК: т. пл. 171—172°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 165° [342].

42.  $R^1 = \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(пентен-4'-ил) - Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. кип. 126° (15 мм);  $n_D^{20}$  1,4955; СК: т. пл. 173°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 118° [342, 402].

43.  $R^1 = \text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2-(пентаден-2,4'-ил) - Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Природный пиретрон

а) Т. кип. 85—87° (0,35 мм), 122—124° (11 мм);  $n_D^{21}$  1,5268;  $d_4^{21}$  0,965; СК: т. пл. 216—218°; оксим: т. пл. 63°; бензоксим: т. пл. 94°; *n*-нитрофенилгидразон: т. пл. 193° [383].

б) Т. кип. 90—91° (0,75 мм);  $n_D^{15}$  1,5282;  $d_4^{15,5}$  0,973;  $\lambda_{\max}$  230 мμ (ε 28000); СК: т. пл. 217—219° [466].

в) Т. кип. 89° (0,5 мм);  $n_D^{20}$  1,5337;  $d_4^{20}$  0,9693; 2,4-ДНФГ: т. пл. 132° (из метанола) [349].

44.  $R^1 = \text{транс-CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ .

3-Метил-2-(транс-пентадиен-2',4'-ил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 70—72° (0,08 мм);  $n_D^{20}$  1,5350; т. пл. 60°; СК: т. пл. 198—200° [382].

45.  $R^1 = C_5H_{11}$ ,  $R^2 = CH_3O$ . 3-Метоксн-2-нзo-амил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 114,5—118,5° (12 мм); СК: т. пл. 181—182° [18, 26].

б) Т. кип. 91° (0,5 мм);  $n_D^{20}$  1,4791;  $d_4^{20}$  0,9118; СК: т. пл. 178—180° [45].

46.  $R^1 = C_6H_{13}$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-гексил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 145—147° (20 мм), 137—138° (10 мм);  $n_D^{20}$  1,4735;  $\lambda_{max}$  234 мμ (ε 12060); 2,4-ДНФГ: т. пл. 135° [75].

б) Т. кип. 119—121° (9 мм);  $n_D^{20}$  1,4792;  $d_4^{20}$  0,9066; СК: т. пл. 164—165° [59].

См. также [18, 26, 41, 67, 77, 354, 710].

47.  $R^1 = CH_2OH(CH_2)_5$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-(6'-оксигексил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 108—110° (3 мм) [31].

48.  $R^1 = CH_3CH_2CH_2CH = CHCH_2$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-(гексен-2-ил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 110° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,4972;  $d_4^{20}$  0,9381; 2,4-ДНФГ: т. пл. 117° (из метанола) [349].

49.  $R^1 = CH_3CH_2CH = CHCH_2CH_2$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-(гексен-3'-ил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 116—118° (0,5 мм); СК: т. пл. 158—159° [355].

50.  $R^1 = C_7H_{15}$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-гептил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 126° (5 мм);  $d_4^{15}$  0,9076; СК: т. пл. 159—166° [354, 710].

51.  $R^1 = CH_3CH(CH_3)CH_2CH = CHCH_2$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-(5'-метилгексен-2'-ил-1')- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 86° (0,5 мм);  $n_D^{20}$  1,4925;  $d_4^{20}$  0,9228; 2,4-ДНФГ: т. пл. 116° (из метанола) [349].

52.  $R^1 = C_8H_{17}$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-октил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 157—160° (12 мм); СК: т. пл. 159° [18, 26].

б) Т. кип. 122—124° (1 мм);  $n_D^{20}$  1,4782;  $\lambda_{max}$  235 мμ (ε 13900); СК: т. пл. 158—159° (из этилацетата); 2,4-ДНФГ: т. пл. 103—104° (из спирта) [52].

53.  $R^1 = C_5H_{11}CH(CH_3)CH_2$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-(2'-метилгептил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 126—130° (11 мм) [65, 72].

54.  $R^1 = CH_2 = CH(CH_2)_7$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-(нонен-8'-ил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 152—154° (7—8 мм); СК: т. пл. 149,5—150,5° [355].

55.  $R^1 = C_{10}H_{21}$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-децил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 124—126° (0,5 мм);  $n_D^{20}$  1,4770;  $\lambda_{max}$  235 мμ (ε 13900); СК: т. пл. 152—153°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 100° [52].

56.  $R^1 = C_{12}H_{25}$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-додецил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 171—173° (2,5 мм); т. пл. 34—35,5°; СК: т. пл. 151,5—152,5 [18, 26].

57.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон<sup>1</sup>.

а) Т. пл. 105—107°; возгоняется при 210°, фенилозозон: т. пл. 140°; *n*-нитрофенилозозон: т. пл. 262—263°; β-нафтилозозон: т. пл. 214—217° и 178—180°; дисемикарбазоны: т. пл. 250° и 238°, диоксим: т. пл. 173—174°; *n*-нитрофенилгидразон: т. пл. 227°; бензоат: т. пл. 37—41°; фенилуретан: т. пл. 140—142° [295].

б) Т. пл. 102—104°;  $\lambda_{max}$  258 мμ (lg ε 4,05); ГЖХ: RT' 37,5; RT'' 16,3 [314, 315].

в)  $\lambda_{max}$  2,83, 2,97, 3,42, 5,80, 5,97, 6,93, 7,08, 7,14, 7,34, 7,74, 8,14, 8,33, 9,00 и 9,77 μ [350].

г) Гидрат: т. пл. 77—81° [350].

д) Ацетат

1) Т. кип. 75° (0,075 мм);  $n_D^{20}$  1,4859 [235].

2) Т. кип. 129—130° (12 мм); т. пл. 65° [294].

<sup>1</sup> В некоторых из приведенных здесь работ строение этого кетона принимается как 5-метил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон. Возможно существование обеих форм, связанных взаимными переходами, и в зависимости от условий эксперимента может быть обнаружена та или другая форма или их смесь.

3) Пропиленкеталь ацетата: т. кип. 104—106,5° (3 мм);  $n_D^{25}$  1,4653 [350].

е) Пропионат: т. кип. 82,5—85° (0,1 мм);  $n_D^{20}$  1,4739 [235].

ж) Изовалерат: т. кип. 119—120° (2 мм);  $n_D$  1,4750;  $d_4^{20}$  1,0470 [297, 716].

з) Сложные эфиры угольной, тиофосфорной, карбаминной и других кислот [235].

См. также [29, 154, 155, 210, 296, 298, 299, 300, 313, 316, 370, 691, 717—720].

58.  $R^1 = CH_3O$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-метоксид- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 91—92° (17 мм);  $n_D^{25}$  1,4880 [314, 315].

б) Т. кип. 85—92° (17 мм); т. пл. 58—59° [295].

59.  $R^1 = CH_2 = CHCH_2O$ ,  $R^2 = CH_3$ . 2-Метил-2-аллилокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 87,5° (1 мм) [370].

60.  $R^1 = (CH_3)_2CHCH_2O$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2-изобутоксид- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 90—92° (4 мм);  $n_D^{20}$  1,4598 [721].

61.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = n-CH_3OC_6H_4$ . 2-Карбоксиметил-3-(*n*-метоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Метилловый эфир: Т. пл. 87—89° [19].

62.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = C_6H_5$ . 2-Карбоксиметил-3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл. 141° (из бензола);  $\lambda_{max}$  278 мμ (lg ε 4,26),  $\nu$  1700 см<sup>-1</sup>; 2,4-ДНФГ: т. пл. 272—273° (из ксилола);  $\lambda_{max}$  265, 302 и 405 мμ; этиловый эфир: т. кип. 160—165° (0,7 мм);  $n_D^{27}$  1,5535;  $\lambda_{max}$  270 мμ (lg ε 4,38); 2,4-ДНФГ: т. пл. 186° (из петр. эфира, затем бутанола);  $\lambda_{max}$  268, 300 и 393 мμ [612, 722].

б) Этиловый эфир: т. пл. 46—47° (из петр. эфира). [132].

См. также [14, 19, 146, 723].

63.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = CH_3C_6H_4$ . 2-Карбоксиметил-3-(*n*-толил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 162—163° [19].

64.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = C_2H_5C_6H_4$ . 2-Карбоксиметил-3-(*n*-этилфенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 175—176° [19].

65.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = (CH_3)_2CHC_6H_4$ . 2-Карбоксиметил-3-изопропилфенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 164—166° [19].

66.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = C_5H_{11}C_6H_4$ . 2-Карбоксиметил-3-(*n*-втор. амилфенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 113—114° [19].

67.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = C_6H_{11}C_6H_4$ . 2-Карбоксиметил-3-(*n*-циклогексилфенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 188—189° [19].

68.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = C_6H_5C_6H_4$ . 2-Карбоксиметил-3-бифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 206—207° [19].

69.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = CH_3OC_6H_4$ . 2-Карбоксиметил-3-(*n*-метоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл. 145,6—146°;  $\lambda_{max}$  228 и 301 мμ (lg ε 4,04 и 4,33); метиловый эфир: т. пл. 88—89° [21, 554].

б) Т. пл. 132°;  $\lambda_{max}$  225 и 301 мμ;  $\nu$  1700 см<sup>-1</sup>; 2,4-ДНФГ: т. пл. 252—253° (из ледяи. CH<sub>3</sub>COOH + этилацетат 1:1); СК: т. пл. 225° (из водного спирта); этиловый эфир: т. кип. 200° (1 мм); 2,4-ДНФГ: т. пл. 210° [722].

См. также [16, 19].

70.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = (CH_3O)_2C_6H_3$ . 2-Карбоксиметил-3-(3',4'-диметоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 147° (из смеси хлороформа и петр. эфира), 2,4-ДНФГ: т. пл. 185° (из смеси спирта и этилацетата).

71.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = m-C_2H_5OC_6H_4$ . 2-Карбоксиметил-3-(*m*-этоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 96—97° (из смеси эфира и хлороформа);  $\lambda_{max}$  272 мμ (ε 16300) [724].

72.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = C_{10}H_{11}$ . 2-Карбоксиме-

тил-3-(5',6',7',8'-тетрагидро-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 129—130° (из хлороформа); оксим: т. пл. 160—161° (из этилацетата); метиловый эфир: т. пл. 88—89° (из спирта) [725].

73.  $R^1 = \text{HOOCCH}_2$ ,  $R^2 = \text{C}_{10}\text{H}_7$ . 2-Карбоксиметил-3-(2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 169—170°;  $\lambda_{\text{max}}$  215 (lg  $\epsilon$  4,65), 267 (lg  $\epsilon$  4,57) и 295  $m\mu$  (lg  $\epsilon$  4,28);  $\nu$  1725  $\text{cm}^{-1}$ ; 2,4-ДНФГ: т. пл. 320° (из нитробензола); этиловый эфир: т. кип. 220° (1 мм);  $\lambda_{\text{max}}$  215, 268, 302  $m\mu$  (lg  $\epsilon$  4,72, 4,58, 4,74); 2,4-ДНФГ: т. пл. 235—236° (из нитрометана);  $\lambda_{\text{max}}$  262, 315, 400  $m\mu$  (lg  $\epsilon$  4,40, 4,10, 4,56) [722].

См. также [14].

74.  $R^1 = \text{HOOCCH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3\text{OC}_{10}\text{H}_6$ . 2-Карбоксиметил-3-(6'-метокси-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 204—205° (из уксусной кислоты) [14].

75.  $R^1 = \text{HOOCCH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3\text{OC}_{10}\text{H}_5\text{Cl}$ . 2-Карбоксиметил-3-(6'-метокси-5'-хлор-2'-нафтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 215 [15].

76.  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ . 2-Этил-3-изобутил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 128,5—130° (15 мм);  $n_D$  1,4837; СК: т. пл. 202,5—204° [35].

77.  $R^1 = \text{HOCH}_2\text{CH}_2$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$ . 2-( $\beta$ -Оксиэтил)-3-гексил- $\Delta^2$ -циклопентенон

$\lambda_{\text{max}}$  230  $m\mu$ ;  $\nu$  3500  $\text{cm}^{-1}$ , 1730, 1640  $\text{cm}^{-1}$  [28].

78.  $R^1 = \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 2-Карбоксиэтил-3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 130° [726].

79.  $R^1 = \text{HOC}_4\text{H}_8$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ . 3-Этил-2-(4'-оксипропил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 160—162° (2 мм) [31].

80.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ . 3-Этил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 65—68° (1 мм);  $\lambda_{\text{max}}$  259  $m\mu$  (lg  $\epsilon$  4,04);  $RT'$ : 24,6 [314, 315].

81.  $R^1 = \text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_2$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$ . 2-(3'-Оксипропил)-3-гексил- $\Delta^2$ -циклопентенон

$\lambda_{\text{max}}$  230  $m\mu$  ( $\epsilon$  14700);  $\nu_{\text{OH}}$  3650  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=O}}$  1720  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C=C}}$  1645  $\text{cm}^{-1}$  [28].

82.  $R^1 = R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ . 2,3-Диизопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 126—127,5° (16 мм);  $n_D^{21}$  1,4810—1,4815; 2,4-ДНФГ: т. пл. 184—185,5° (из спирта) [35].

83.  $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ . 2-Изопропил-3-изобутил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 121—122° (5 мм);  $n_D^{22}$  1,4778; СК: т. пл. 185—186° [35].

84.  $R^1 = \text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_3$ ,  $R^2 = \text{HOC}_6\text{H}_3\text{CH}_2$ . 2-(4'-Оксипропил)-3-( $n$ -оксибензил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 160—165° (1—1,5 мм) [31].

85.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{HOC}_5\text{H}_8$ . 2-Окси-3-(2'-оксипропил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 149—150° (из хлороформа); диоксим: т. пл. 192—194° (из 95%-ного спирта); бис-фенилгидразон; т. пл. 202—203°; бис-нитробензоат: т. пл. 157—158°; бис- $n$ -толуолсульфонат: т. пл. 163—165° [557].

86.  $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 2,3-Дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 185—190° (1 мм); т. пл. 95°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 226°; бензилиденное производное: т. пл. 158°;  $n$ -метоксибензилиденное производное: т. пл. 159° [3].

б) Т. кип. 162—164° (0,5 мм); т. пл. 95—96°; салицилиденное производное: т. пл. 208—209° (из метанола) [4].

в)  $\lambda_{\text{max}}$  225 и 290  $m\mu$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  5,95  $\mu$  [249].

См. также [253].

87.  $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{CN}$ . 2-Фенил-3-циан- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 112°;  $\lambda_{\text{max}}$  224 и 292  $m\mu$  ( $\epsilon$  13200 и 7600) [208].

88.  $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{OCH}_3$ . 2-Фенил-3-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 98°;  $\lambda_{\text{max}}$  248, 258 и 268  $m\mu$  ( $\epsilon$  15450, 14950, 13750) [208].

89.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 3-Фенил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 191—191,5°;  $\lambda_{\text{max}}$  226, 233 и 307  $m\mu$  ( $\epsilon$  7500, 6900 и 24600);  $\nu$  3300  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1635  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) [691].

90.  $R^1 = \text{OCH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$ . 3-(2',3',4'-триоксифенил)-2-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 211—212° [727].

91.  $R^1 = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $R^2 = \text{HOOCCH}_2(\text{OH})_3$ . 3-(2',3',4'-триокси-6'-карбоксифенил)-2-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 189°; лактон (бrevifолин):  $\lambda_{\text{max}}$  278, 350, 365  $m\mu$ ; триметоксибrevифолин: т. пл. 213—214° [727, 728].

92.  $R^1 = R^2 = \text{OH}$ . 2,3-Диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (редукциновая кислота).

а) Т. пл. 213°; монометилловый эфир: т. пл. 138°; диметилловый эфир: т. кип. 120° (12 мм), фенилгидразон: т. пл. 247,5—248,5° [471].

б) Т. пл. 208°; озон: т. пл. 208°; триоксим: т. пл. 198—199° [470].

См. также [229, 299, 317, 483, 729, 730].

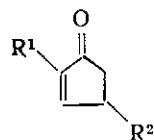
93.  $R^1 = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $R^2 = \text{OH}$ . 2-Метокси-3-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
 $\lambda_{\text{max}}$  257  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,20) [729].

94.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3\text{O}$ . 3-Метокси-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
 $\lambda_{\text{max}}$  270  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,16) [729].

95.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{Cl}$ . 2-Окси-3-хлор- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 138°; бензилиденовое производное: т. пл. 205° [483].

96.  $R^1 = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $R^2 = \text{Cl}$ . 2-Метокси-3-хлор- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 99—100° (12 мм) [730].

97.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{J}$ . 2-Окси-3-иод- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 155° [730].



### 2,4-Замещенные- $\Delta^2$ -циклопентеноны (В:2— $R^1$ , 4— $R^2$ )

1.  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ . 2,4-Диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 167—169°;  $n_D^{20}$  1,4681;  $d_4^{20}$  0,9423; СК: т. пл. 169,5—170° [95, 122, 123].

б) 2,4-ДНФГ: т. пл. 211°.  $\lambda_{\text{max}}$  357, 376 и 392  $m\mu$  [656].

в) Димер: т. пл. 83—84° [332, 545, 559].

г) Этилиденовое производное: т. кип. 86° (9 мм);  $n_D^{20}$  1,5026;  $d_4^{20}$  0,9750;  $R_f$  0,67; ИК-спектр:  $\nu$  1660  $\text{cm}^{-1}$  (экзоциклич. C=C), 1638  $\text{cm}^{-1}$  (C=C); 2,4-ДНФГ: т. пл. 172—173°;  $\lambda_{\text{max}}$  393  $m\mu$  [546].

См. также [303, 547, 548, 609].

2.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 2-Метил-4-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон  
СК: т. пл. 180—181° [163].

3.  $R^1 = \text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-2-аллил- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 112—115° (17 мм); СК: т. пл. 215° [227].

4.  $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-2-изобутил- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 63—64° (4 мм) [60].

5.  $R^1 = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-2-трет.бутил- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 71—73° (10 мм);  $n_D^{20}$  1,4657;  $d_4^{20}$  0,9011 [96].

6.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 105° (21 мм); т. пл. 58—59° (из петр. эфира); ацетат: т. кип. 128—130° (12 мм); метилловый эфир: т. кип. 105—106° (15 мм); этиловый эфир: т. кип. 112—113° (10 мм) [226].

б) Т. пл. 60—62°;  $\lambda_{\text{max}}$  252  $m\mu$ ; ( $\lg \epsilon$  3,90);  $RT'$  27,8;  $RT''$  9,7 [314, 315].

в) Этиловый эфир: т. кип. 116° (20 мм) [731].

г) Аллиловый эфир: т. кип. 76—77° (0,75 мм) [227].

д) Гераниловый эфир: т. кип. 138—142° (0,75 мм) [227].

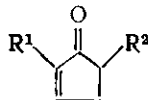
См. также [317, 666].

7.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 4-Фенил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 130—140° (0,5 мм); т. пл. 103—105° [228].

8.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$ . 4-Стирил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 150—155° в высоком вакууме; т. пл. 96—98° (из петр. эфира) [228].



### 2,5-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны

(В: 2 —  $R^1$ , 5 —  $R^2$ )

1.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{HOOCCH}_2$ . 2-Метил-5-карбоксиметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 48—49° (из смеси эфира и бензола);  $\lambda_{\text{max}}$  228 и 310  $m\mu$  ( $\epsilon$  9850 и 484);  $\nu$  1670, 1630, 2700—2500 и 1738  $\text{cm}^{-1}$ ; метиловый эфир: т. кип. 80° (0,01 мм);  $\lambda_{\text{max}}$  228 и 307  $m\mu$  ( $\epsilon$  9750 и 627);  $\nu$  1640, 1712 и 1745  $\text{cm}^{-1}$  [241].

2.  $R = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 5-Метил-2-нзопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (пулегенон)

а) Т. кип. 189—190°;  $n_D^{20}$  1,4645;  $d_4^{20}$  0,914; СК: т. пл. 183—184°; оксим: т. кип. 237—42°; 123—126° (15 мм) [318].

б) Т. кип. 190—191°; т. кип. 76° (15 мм);  $n_D^{20}$  1,45916;  $d_4^{20}$  0,9130;  $[\alpha]_D + 0,52$ ; СК: т. пл. 184° [321].

в) dl-Пулегенон (синтетический); т. кип. 75° (15 мм);  $n_D^{20}$  1,4660; СК: т. пл. 183°, 2,4-ДНФГ: т. пл. 105° [721].

См. также [320].

3.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 5-Метил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл. 104,5°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 238° [154].

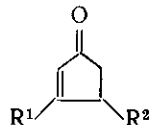
б) Т. пл. 106°; метиловый эфир: т. кип. 76—78° (12 мм) [299].

в) Т. пл. 107°; днйоднд: т. пл. 174°; монойоднд: т. пл. 119—120° [730].

См. также [29, 155, 210, 235, 294, 295, 370, 666, 691, 718, 719].

4.  $R^1 = R^2 = \text{Cl}$ . 2,5-Дихлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 117,5—118,5 (10 мм), 123—124° (14 мм); т. пл. 13°;  $n_D^{18}$  1,5382;  $d_4^{20}$  1,430; безизлиденное производное: т. пл. 153° [483].



### 3,4-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны

(В: 3 —  $R^1$ , 4 —  $R^2$ )

1.  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ . 3,4-Диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 67—68° (9 мм) [4].

б) Т. кип. 70° (12 мм); 2,4-ДНФГ: т. пл. 210—212° [127].

См. также [694, 731].

2.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{HOOCCH}_2$ . 3-Метил-4-карбоксиметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Метиловый эфир: т. пл. 29—30°;  $\lambda_{\text{max}}$  228  $m\mu$  ( $\epsilon$  14100);  $\lambda_{\text{max}}$  5,76 и 5,85  $\mu$  [527].

3.  $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 107—116° (0,1 мм); т. пл. 73° (из эфира и петр. эфира); СК: т. пл. 203° [5].

б) ИК-спектр:  $\lambda_{\text{max}}$  5,81 и 5,89  $\mu$  [700].

4.  $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 3,4-Дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл. 108—109°;  $\lambda_{\text{max}}$  285  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,30);  $\lambda_{\text{max}}$  5,83 и 5,92  $\mu$  [180].

б)  $\lambda_{\text{max}}$  215 и 274  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,30 и 4,32);  $\lambda_{\text{max}}$  6,0  $\mu$  [249, 700].

См. также [216, 246, 248, 253, 544].

5.  $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{HOOC}$ . 3-Фенил-4-карбоксо- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 147—148°; этиловый эфир: т. кип. 193—194° [1].

См. также [694].

6.  $R^1 = R^2 = n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ . 3,4-Ди-*n*-хлорфенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

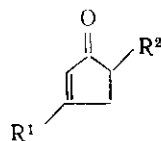
Т. пл. 233—234° [635].

7.  $R^1 = n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ . 4-*n*-Хлорфенил-3-*n*-толнл- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 175—176° [635].

8.  $R^1 = R^2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . 3,4-Диэтокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 91—99° (1 мм);  $\lambda_{\text{max}}$  227 мμ (lg ε 3,52);  $\lambda_{\text{max}}$  6,27 μ [529].



### 3,5-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (В: 3 — $R^1$ , 5 — $R^2$ )

1.  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ . 3,5-Диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 180—182°;  $n_D^{20}$  1,4770;  $d_4^{20}$  0,9440; СК: т. пл. 191—192°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 184—185° [256].

б) 2,4-ДНФГ: т. пл. 184—185°;  $\lambda_{\text{max}}$  353, 371 и 387 мμ [656].

в) Димер: т. пл. 109—110° [545].

См. также [303, 546, 547, 548, 609, 610].

2.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ . 3-Метил-5-этил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 57—59° (5 мм);  $n_D^{20}$  1,4860;  $d_4^{20}$  0,9502;  $\lambda_{\text{max}}$  230 мμ (ε 11630); 2,4-ДНФГ: т. пл. 163—163,5° (из метанола и бензола);  $\lambda_{\text{max}}$  389 мμ [546].

3.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{HOOC}(\text{CH}_3)_2$ . 3-Метил-5-(диметилкарбоксиметил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 126—127°; СК: т. пл. 212—216° [703].

4.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ . 3-Метил-5-(γ-карбоксипропил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 171—173° (1,8 мм);  $n_D^{22}$  1,5013; ν 1710 и 1632 см<sup>-1</sup>; СК: т. пл. 201—202° (из спирта);  $\lambda_{\text{max}}$

261,5 мμ (ε 21100); 2,4-ДНФГ: т. пл. 170—171,5°;  $\lambda_{\text{max}}$  382 мμ (ε 21200) [732].

5.  $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 5-Метил-3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

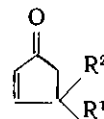
а) Т. кип. 130° (0,4 мм); т. пл. 41° (из эфира и петр. эфира); СК: т. пл. 211° (из метанола) [5].

б) Т. пл. 38—39°;  $\lambda_{\text{max}}$  284 мμ (lg ε 4,28); 2,4-ДНФГ: т. пл. 204—205;  $\lambda_{\text{max}}$  397 мμ (lg ε 4,51);  $\lambda_{\text{max}}$  401 мμ (lg ε 4,54) [262].

6.  $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $R^2 = \text{COOCH}_3$ . 3-Изопропил-5-карбометокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 92—93° (0,5 мм);  $n_D^{19}$  1,4841;  $\lambda_{\text{max}}$  233 и 313 мμ (ε 14000 и 580); ν 1615, 1712 и 1743 см<sup>-1</sup>; 2,4-ДНФГ: т. пл. 112—113,5°; ν 1611, 1624, 1760 см<sup>-1</sup> [293].

7.  $R^1 = \text{CH}_3\text{OC}_{10}\text{H}_6$ ,  $R^2 = \text{COOH}$ . 3-(6'-Метокси-2'-нафтил)-5-карбокси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Метиловый эфир: т. пл. 125—126° [87].



### 4,4-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (В: 4 — $R^1$ , 4 — $R^2$ )

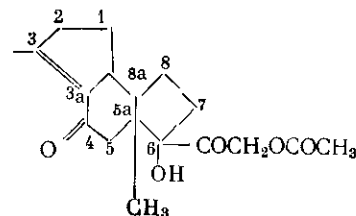
1.  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ . 4,4-Диметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 158°; 48° (14 мм);  $n_D^{23}$  1,4540;  $d_4^{23,4}$  0,9075; 2,4-ДНФГ: т. пл. 163—164°; димер: т. пл. 174—175° [163].

б) Т. кип. 75° (45 мм); 2,4-ДНФГ: т. пл. 163—164° (из абсолют. спирта) [733].

2.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{HOOCCH}_2$ . 4-Метил-4-карбоксиметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Метиловый эфир:  $\lambda_{\text{max}}$  218 мμ (ε 7680);  $\lambda_{\text{max}}$  5,77 и 5,86 μ [527].



3.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 =$

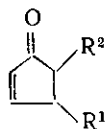


4-Метил-4-[4'-кето-5'-а-метил-5'-а,8а-(6'-окси-6'-ацетоксиацетилциклопентано)- $\Delta^3$ -инденил]- $\Delta^2$ -циклопентенон (изолюми преднизонацетат)

Т. пл. 202—204°;  $[a]_D^{103}$  103°;  $\lambda_{\max}$  241 ( $\epsilon$  1060);  $\nu$  1735, 1710, 1675, 1585  $\text{см}^{-1}$ ;  $\lambda_{\max}$  210 и 241  $m\mu$  ( $\epsilon$  8000 и 10600) [734, 735].

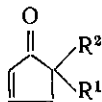
4.  $R^1, R^2 = O$ . 4-Кето- $\Delta^2$ -циклопентенон (циклопент-2-еидион-1,4).

Т. пл. 36—37° (возгонка);  $\lambda_{\max}$  222, 322 и 367  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,16, 1,30 и 130);  $\nu$  1745 и 1715  $\text{см}^{-1}$  [213, 736, 737].



4,5-Замещенные  $\Delta^2$ -циклопентеноны  
(В: 4 —  $R^1$ , 5 —  $R^2$ )

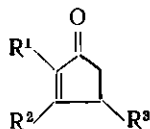
Представителей такого типа замещения нет.



5,5-Замещенные  $\Delta^2$ -циклопентеноны  
(В: 5 —  $R^1$ , 5 —  $R^2$ )

1.  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ . 5,5-Дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 97—98,5°; монобромид: т. пл. 100—101° [50].



2,3,4-Замещенные  $\Delta^2$ -циклопентеноны  
(Г: 2 —  $R^1$ , 3 —  $R^2$ , 4 —  $R^3$ )

1.  $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$ . 2,3,4-Триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 79—80° (12 мм);  $n_D^{20}$  1,4838;  $d_4^{20}$  0,9414; СК: т. пл. 203—204° [98].

б) Т. кип. 197°, 89—91° (19 мм) [99].

в) 2,4-ДНФГ: т. пл. 173°;  $\lambda_{\max}$  357, 376 и 392  $m\mu$  [656].  
См. также [93, 98, 128, 310, 615].

2.  $R^1 = R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_3CH(COOH)$ , 2,3-Диметил-4-( $\alpha$ -карбоксиэтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 123—124°;  $\lambda_{\max}$  236  $m\mu$  ( $\epsilon$  14000); метиловый эфир: т. пл. 78° [142].

3.  $R^1 = R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_2 = CHCH_3$ . 2,3-Диметил-4-аллил- $\Delta^2$ -циклопентенон

$\nu$  1704 ( $C=O$ ), 919, 992, 1653 и 3090  $\text{см}^{-1}$  ( $CH_2 = CH$ -группа); СК: т. пл. 172—174°;  $\lambda_{\max}$  237  $m\mu$  ( $\epsilon$  11400) [524].

4.  $R^1 = R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = (CH_3)_2CH$ . 2,3-Диметил-4-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон (изотуйон)

а) Т. кип. 231—232°;  $n_D^{20}$  1,4827;  $d_4^{20}$  0,9282; СК: т. пл. 209° и 184—185°; оксим: т. пл. 119—120°; гидразон: т. кип. 152—153° (25 мм), 143—144° (17 мм) [322].

б) Т. кип. 112—113° (14 мм); 2,4-ДНФГ: т. пл. 159—160 [738].

в)  $\lambda_{\max}$  5,90 и 6,08  $\mu$ ;  $\lambda_{\max}$  237 и 300  $m\mu$  ( $\epsilon$  15000 и 60); СК: т. пл. 221—222° (из спирта) [332].

г) Бензилиденовое производное: т. пл. 83°; т. кип. 210—212° (12 мм) [325].

д) Пиперонилиденное производное: т. пл. 131—132° [327].

е) Природный изотуйон:  $\lambda_{\max}$  237  $m\mu$  ( $\epsilon$  12000) [328, 387, 465].

См. также [88, 191, 324, 329, 331, 657, 739].

5.  $R^1 = R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = COOH$ . 2,3-Диметил-4-карбокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Этиловый эфир: т. кип. 65° (0,01 мм);  $n_D^{17}$  1,4659;  $\lambda_{\max}$  235  $m\mu$  ( $\epsilon$  9000) 2,4-ДНФГ: т. пл. 142°;  $\lambda_{\max}$  387  $m\mu$  ( $\epsilon$  31000) [142].

6.  $R^1 = R^3 = CH_3$ ,  $R^2 = C_2H_5$ . 2,4-Диметил-3-этил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 83—84° (9 мм);  $n_D^{20}$  1,4820;  $d_4^{20}$  0,9326; СК: т. пл. 186—187° [98].

б) Т. кип. 92—93° (14 мм);  $n_D^{20}$  1,4838; 2,4-ДНФГ: т. пл. 165° [93, 100].

в) 2,4-ДНФГ:  $\lambda_{\max}$  354, 376 и 395  $m\mu$  [656].

7.  $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ . 2,4-Диметил-3-октил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 134—135° (2 мм);  $n_D^{20}$  1,4765;  $d_4^{20}$  0,8929; СК: т. пл. 134—135°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 99—100° [93, 101].

б) 2,4-ДНФГ:  $\lambda_{\text{max}}$  354, 376, 392 мμ [656].

8.  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ . 3,4-Диметил-2-этил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 96—97° (17 мм);  $n_D^{20}$  1,4819;  $d_4^{20}$  0,9344; СК: т. пл. 168—170° [93, 98, 100].

9.  $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ . 3,4-Диметил-2-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 78° (2,5 мм) [18].

10.  $R^1 = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ . 3,4-Диметил-2-бутил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 115° (14 мм); СК: т. пл. 262° [18, 26].

11.  $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ . 3,4-Диметил-2-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 130° (1,7 мм);  $n_D^{20}$  1,5725;  $d_4^{20}$  1,0501; СК: т. пл. 204—205° [93, 102].

12.  $R^1 = \text{HOC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ . 3,4-Диметил-2-(*n*-оксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 175—177° (0,04 мм); т. пл. 134° [93, 103].

13.  $R^1 = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ . 3,4-Диметил-2-(*n*-метоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 150° (1,5 мм);  $n_D^{20}$  1,5775; СК: т. пл. 204,5° [93, 103].

14.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ . 3,4-Диметил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 86—89° (4 мм); т. пл. 71—72°;  $\lambda_{\text{max}}$  259 мμ ( $\lg \epsilon$  4,06);  $\text{RT}'$ : 45,3;  $\text{RT}''$ : 19,8 [314, 315].

15.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 2-Метил-3,4-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Бензилиденовое производное: т. пл. 227° [597].

См. также [700].

16.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{OH}$ ,  $R^3 = \text{COOH}$ . 2-Метил-4-карбокси-3-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 157,5—158° [514, 599].

17.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{COOH}$ ,  $R^3 = \text{OH}$ . 2-Метил-3-карбокси-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 157,5—158° (из эфира);  $\lambda_{\text{max}}$  243 и 329 мμ ( $\lg \epsilon$  4,2 и 1,6); оксим: т. пл. 204°; 3,5-динитробензоат метилового эфира: т. пл. 106—107,5° (хлороформ: пентан); ацетат: т. пл. 127—127,5° (из хлороформа, пентана); ацетат оксима: т. пл. 204°; пиперонилидеиновое производное: т. пл. 192,5—194,5 (из эфира, пентана) [514, 515, 599].

18.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{COOH}$ ,  $R^3 = \text{OCH}_3$ . 2-Метил-3-карбокси-4-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 132,5—133°; метиловый эфир: т. пл. 58,5—59,5°; оксим: т. пл. 105,5—106° [515].

19.  $R^1 = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{COOH})$ . 3-Метил-2-бутил-4-( $\alpha$ -карбоксиамил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 85—86°;  $\lambda_{\text{max}}$  238 мμ; метиловый эфир: т. кип. 180° (0,1 мм);  $n_D^{18}$  1,4787;  $\nu$  1740 и 1706  $\text{cm}^{-1}$ ; 2,4-ДНФГ: т. пл. 115—116°;  $\lambda_{\text{max}}$  387 мμ [142].

20.  $R^1 = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{COOH}$ . 3-Метил-2-бутил-4-карбокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Амид: т. пл. 133° (из воды);  $\lambda_{\text{max}}$  238,5 мμ ( $\epsilon$  10900); этиловый эфир: т. кип. 106—110° (0,5 мм);  $n_D^{19}$  1,4758;  $\lambda_{\text{max}}$  235 мμ ( $\epsilon$  11750); 2,4-ДНФГ: т. пл. 82—83° [52].

21.  $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-3-метоксиметил-2-изобутил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 109—110° (6 мм);  $n_D^{20}$  1,4735;  $d_{20}^{20}$  0,9636 [93, 105].

22.  $R^1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{COOH}$ . 3-Метил-2-амил-4-карбокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Амид: т. пл. 136,5° (из бензола);  $\lambda_{\text{max}}$  237,5 мμ ( $\epsilon$  11680); этиловый эфир: т. кип. 103—106° (0,03 мм);  $n_D^{20}$  1,4745;  $\lambda_{\text{max}}$  235 мμ ( $\epsilon$  10950); 2,4-ДНФГ: т. пл. 122—123° (из спирта);  $\lambda_{\text{max}}$  257,5 и 385 мμ ( $\epsilon$  17200 и 28360); СК: т. пл. 115—117°;  $\lambda_{\text{max}}$  265 мμ ( $\epsilon$  23600) [52].

23.  $R^1 = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-3-этил-2-пропил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 103—105° (10 мм);  $n_D^{20}$  1,4770;  $d_4^{20}$  0,9116; СК: т. пл. 185—186°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 127—128° (из спирта) [104].

б) 2,4-ДНФГ:  $\lambda_{\text{max}}$  354, 376, 395 мμ [656].

24.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-3-этил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $112^\circ$  (10 мм) [226].

25.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-3-аллил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $80\text{--}82^\circ$  в глубоком вакууме [227].

26.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-3-пропенил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $110^\circ$  (из петр. эфира); ацетат: т. кип.  $108^\circ$  (0,5 мм); хризантемат: т. кип.  $165^\circ$  (1 мм) [227].

27.  $R^1 = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-3-пропенил-2-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $127\text{--}128^\circ$  (12 мм); СК: т. пл.  $192$  [227].

28.  $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-2,3-дихлоргексил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $142\text{--}143^\circ$  (2,5 мм);  $n_D^{20}$  1,5225;  $d_4^{20}$  0,9973; 2,4-ДНФГ: т. пл.  $136\text{--}137$  и  $199^\circ$  [106].

29.  $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-2,3-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $184^\circ$  (1,5 мм); т. пл.  $109^\circ$  (из бензина); СК: т. пл.  $229^\circ$  [93, 107].

30.  $R^1 = R^2 = \text{HOC}_6\text{H}_4$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-2,3-ди-( $n$ -оксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $268^\circ$ ; оксим: т. пл.  $223^\circ$  (из водного метанола); монометиловый эфир: т. пл.  $172^\circ$  [93, 103].

31.  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-2,3-ди-( $n$ -метоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $229\text{--}230^\circ$  (0,067 мм); т. пл.  $134^\circ$  (из бензола); оксим: т. пл.  $185^\circ$  (из спирта) [93, 113].

32.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{COOH}$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ . 4-Метил-3-карбокси-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Метиловый эфир: т. кип.  $103\text{--}107^\circ$  (0,5 мм); этиловый эфир: т. кип.  $120^\circ$  (1 мм); т. пл.  $103^\circ$  [226].

33.  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{OH}$ ,  $R^3 = \text{C}_3\text{H}_7$ . 2-Этил-4-пропил-3-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $172\text{--}176^\circ$  (1 мм); т. пл.  $119,4\text{--}120,5^\circ$  (из этил-ацетата) [220].

34.  $R^1 = \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $R^3 = \text{OH}$ . 3-Изопропил-2-аллил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Хризантемат: т. кип.  $124\text{--}129^\circ$  (3 мм);  $n_D^{25}$  1,4838 [424, 740].

35.  $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}$ ,  $R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $R^3 = \text{OH}$ . 3-Изопропил-2-изобутирил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Хризантемат: т. кип.  $115\text{--}117^\circ$  (0,3 мм);  $n_D^{23}$  1,4963 [424].

36.  $R^1 = \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = \text{C}_3\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{OH}$ . 2-Аллил-3-циклопропил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Хризантемат: т. кип.  $140\text{--}142^\circ$  (0,00005—0,0001 мм);  $n_D^{25}$  1,5208 [432].

37.  $R^1 = \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}$ ,  $R^3 = \text{OH}$ . 2-Аллил-3-изобутирил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Хризантемат: т. кип.  $92\text{--}100^\circ$  (0,00001—0,00002 мм);  $n_D^{25}$  1,5009 [432].

38.  $R^1 = \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{OH}$ . 2-Аллил-3-фенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип.  $153\text{--}155^\circ$  (0,6 мм);  $n_D^{25}$  1,5975; СК: т. пл.  $212\text{--}213^\circ$  [406, 409, 432].

б) Т. кип.  $150\text{--}155^\circ$  (0,5 мм);  $n_D^{15}$  1,5998; т. пл.  $97^\circ$  [740].

39.  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 2,3,4-Трифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $142\text{--}143^\circ$  [218].

См. также [616, 629].

40.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 3,4-Дифенил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл.  $173\text{--}176^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  306 мμ (lg ε 4,39), ν 1686 (CO—C=C) и 3250 см<sup>-1</sup> (OH); ацетат: т. пл.  $146^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  285 мμ (lg ε 4,3) и  $\lambda_{\text{min}}$  236 мμ (lg ε 2,35) [129].

б) Т. пл. 177°; оксим: т. пл. 162°; фенилгидразон: т. пл. 175—180°; анилид: т. пл. 133°; бензилиденное производное: т. пл. 223—224°; ацетат: т. пл. 149° [233].

в) Т. пл. 174°;  $\nu$  3200  $\text{см}^{-1}$  (ОН), 1680  $\text{см}^{-1}$  (СО); 2,4-ДНФГ: т. пл. 255° [214].

г) Бензилиденные производные: 1) т. пл. 216°; ацетат: т. пл. 176°; метиловый эфир: т. пл. 112°; 2) т. пл. 223°; ацетат: т. пл. 148°; метиловый эфир: т. пл. 124° [597].

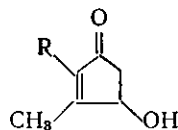
д) Бензилиденные производные: Т. пл. 216 и 223° (желтые иглы); ацетаты: т. пл. 175—176 и 152° [741].

е) Изопропилиденное производное: т. пл. 252°; хлорид: т. пл. 188° [605]; хлорид: т. пл. 128—129°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 217° [537].

См. также [56, 215, 232, 314, 315].

41.  $R^1 = \text{Cl}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 3,4-Дифенил-2-хлор- $\Delta^2$ -циклопентенон<sup>1</sup>  
 $\lambda_{\text{max}}$  282  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon$  4,53) [249].

42.  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Cl}$ . 2,3,4-Трихлор- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 27—28° [627].



**2-R-3-Метил-4-окси- $\Delta^2$ циклопентеноны**  
(ретролоны)

1.  $R = \text{CH}_3$ . 2,3-Диметил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 108—110° (0,29 мм);  $n_D^{26}$  1,5079 [414, 417, 434, 740].

2.  $R = \text{C}_2\text{H}_5$ . 3-Метил-2-этил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 132—135° (1,3 мм);  $n_D^{28,5}$  1,5082; 3,5-динитробензоат: т. пл. 126° [414, 434, 740].

3.  $R = \text{C}_3\text{H}_7$ . 3-Метил-2-пропил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

<sup>1</sup> Исправление формулы (см. [253]).

Т. кип. 123—125° (0,7 мм);  $n_D^{25}$  1,4960; 2,4-ДНФГ: т. пл. 203—204°; фталат: т. пл. 124—126° [549].

4.  $R = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ . 3-Метил-2-изопропил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 103—107° при 2 мм; 2,4-ДНФГ: т. пл. 173—175°; 3,5-динитробензоат: т. пл. 125,5—126,5° [419].

См. также [421, 742].

5.  $R = \text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}$ . 3-Метил-2-пропенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

СК: т. пл. 205—206° [419].

6.  $R = \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$ . 3-Метил-2-аллил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон (аллетролон)

а) Т. кип. 100—103° (0,15 мм);  $n_D^{25}$  1,5141; СК: т. пл. 213—214°; 3,5-динитробензоат: т. пл. 129—130° [406, 407, 409, 432].

б) Т. кип. 132—135° (1 мм);  $n_D^{25}$  1,5141; СК: т. пл. 210° [434].

в) Т. кип. 90—95° (0,07 мм);  $n_D^{20}$  1,5112—1,5132.

Хризантематы: ( $\pm$ )-транс-: т. кип. 127—130° (0,002 мм);  $n_D^{20}$  1,5051—1,5056; (+)-транс-: т. кип. 100—102° (0,001 мм);  $n_D^{20}$  1,5038—1,5054; (—)-транс-: т. кип. 100—102° (0,001 мм);  $nn_D^{20}$  1,5054—1,5056; (+)-цис-: т. кип. 108—110° (0,002 мм);  $n_D^{20}$  1,5060—1,5062 [404].

См. также [424].

г) d-Аллетролон: т. кип. 125—128° (0,5 мм);  $[\alpha]_D^{25} + 8,6^\circ$ ; l-аллетролон: т. кип. 101—109° (0,05 мм);  $[\alpha]_D^{25} - 8,7^\circ$ ; d-аллетролон-цис-d-хризантемат-(1): т. кип. 142—148° (0,25 мм);  $n_D^{25}$  1,5080;  $[\alpha]_D^{25} + 5,6^\circ$  (в керосине),  $+13,5^\circ$  (без растворителя); l-аллетролон-цис-l-хризантемат-(1): т. кип. 135—140° (0,05 мм);  $n_D^{25}$  1,5070;  $[\alpha]_D^{25} - 5,5^\circ$  (в керосине),  $-14,8^\circ$  (без растворителя); d-аллетролон-цис-l-хризантемат-(1): т. кип. 144—146° (0,1 мм);  $n_D^{25}$  1,5074;  $[\alpha]_D^{25} - 19,7^\circ$  (в керосине),  $-19,4^\circ$  (без растворителя); l-аллетролон-цис-d-хризантемат-(1): т. кип. 147—148° (0,1 мм);  $n_D^{25}$  1,5076;  $[\alpha]_D^{25} + 19,1^\circ$  (в керосине),  $+19,0^\circ$  (без растворителя) [426, 432].

д) ( $\pm$ )-цис-II-Хризантемат (не перегоняется):  $\lambda_{\text{max}}$  232—233  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon$  22800); ( $\pm$ )-транс-II-хризантемат:

т. кип. 170—180° (0,02 мм);  $\lambda_{\max}$  232—234  $m\mu$  ( $\epsilon$  27300) [744].

е) Циклопропаикарбоксилат: т. кип. 103—107° (0,09 мм);  $n_D^{20}$  1,504—1,505 [438].

Дигидрохризантематы: ( $\pm$ )-*транс*-. т. кип. 136° (0,09 мм);  $n_D^{20}$  1,4832; ( $\pm$ )-*цис*-. т. кип. 128—132° (0,06 мм);  $n_D^{20}$  1,4847; (+)-*цис*-. т. кип. 130° (0,08 мм);  $n_D^{20}$  1,506; (—)-*цис*-. т. кип. 117° (0,001 мм);  $n_D^{20}$  1,505—1,508 [438].

ж) 2,2-Дихлоро - 3 - фенилциклопропанкарбоксилат:  $n_D^{20}$  1,5546;  $d_{20}$  1,214 [660].

См. также [213, 411, 413, 414, 418—421, 427, 443, 463, 549, 740, 742—745].

7. R = CH<sub>2</sub> = CClCH<sub>2</sub>. 3-Метил-2-(2'-хлораллил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 120—125° (0,2 мм);  $n_D^{25}$  1,5297; СК: т. пл. 214—214,5° [392, 746].

8. R = CHCl = CHCH<sub>2</sub>. 3-Метил-2-(3'-хлораллил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 136—138° (0,1 мм);  $n_D^{25}$  1,5342; СК: т. пл. 204—205° [392, 746].

9. R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. 3-Метил-2-бутил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон (синтетический дигидроцинеролон)

а) Т. кип. 111—113° (0,2 мм);  $n_D^{25}$  1,4945; СК: т. пл. 199—200°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 140,5—141,5°; 3,5-динитробензоат: т. пл. 111,5—112° [406, 407, 409].

б) Т. кип. 113° (0,1 мм);  $n_D^{20}$  1,4929; 2,4-ДНФГ: т. пл. 163—165°.

Хризантематы: ( $\pm$ )-*транс*-. т. кип. 134,5—140° (0,005 мм);  $n_D^{20}$  1,4948—57; ( $\pm$ )-*цис*-. т. кип. 128—139° (0,009 мм);  $n_D^{20}$  1,4928—80 [404].

в) Т. кип. 114—117° (0,8 мм);  $n_D^{20}$  1,4942; СК: т. пл. 184—185°; 3,5-динитробензоат: т. пл. 110—115°; ацетат: т. кип. 100—103° (0,75 мм);  $n_D^{20}$  1,4772; СК: т. пл. 148—163°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 125—126° и 136—137° [402].

См. также [64, 376, 381, 399, 424, 432, 742, 747].

10. R = CH<sub>3</sub>CH = CHCH<sub>2</sub>. 3-Метил-2-(бутен-2'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 110—114° (0,15 мм);  $n_D^{25}$  1,5143; СК: т. пл. 222—223°; 3,5-динитробензоат: т. пл. 125—126° [406, 409].

б) Т. кип. 127—132° (0,5 мм);  $n_D^{18,5}$  1,5096; СК: т. пл. 208—209° [434, 740].

См. также [389, 432].

11. R = CH<sub>3</sub>CH = CHCH<sub>2</sub>. 3-Метил-2-(*цис*-бутен-2'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон (синтетический цинеролон)

а) *цис*-Цинеролон: т. кип. 102—105° (0,05 мм);  $n_D^{25}$  1,5100;  $\lambda_{\max}$  230  $m\mu$  ( $\epsilon$  10800); СК: т. пл. 197—199°;  $\lambda_{\max}$  265  $m\mu$  ( $\epsilon$  25200); СК ацетата: т. пл. 147—148°.

Хризантематы (цинерины): (+)-*транс*-. т. кип.  $\sim$ 132° (0,005 мм);  $n_D^{20}$  1,5049; ( $\pm$ )-*транс*-. т. кип.  $\sim$ 130° (0,0001 мм);  $n_D^{20}$  1,5000 [390].

б) Т. кип. 113—114° (0,1 мм);  $n_D^{25}$  1,5168; СК: т. пл. 205—206°; СК ацетата: т. пл. 150—151°; 3,5-динитробензоат: т. пл. 124—125° [392].

См. также [391, 395, 400, 403, 748].

Природный цинеролон:

а) *dl*-Цинеролон: т. кип. 118—122° (0,4 мм);  $n_D^{25}$  1,5190; СК: т. пл. 201—202°; СК ацетата: т. пл. 150,5—151,5°; 3,5-динитробензоат: т. пл. 121—123,5° [392].

б) (+)-Цинеролон: т. кип. 120—124° (1 мм);  $n_D^{25}$  1,5214 [390].

в)  $\lambda_{\max}$  2,91, 3,30, 3,42, 5,85, 6,06, 6,96, 7,23 и 14,29  $\mu$  [200].

г) СК:  $\lambda_{\max}$  265  $m\mu$  ( $\epsilon$  21000) [390].

См. также [381, 391, 403].

12. R = CH<sub>3</sub>CH = CHCH<sub>2</sub>. 3-Метил-2-(*транс*-бутен-2'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 110—114° (0,15 мм);  $n_D^{25}$  1,5143 [407].

б) Т. кип. 116—118° (0,6 мм);  $n_D^{20}$  1,5144; СК: т. пл. 208—209°;  $\lambda_{\max}$  265  $m\mu$  ( $\epsilon$  22000); СК ацетата: т. пл. 157—159°.

Хризантематы: ( $\pm$ )-*транс*-. т. кип. 136—137° (0,005 мм);  $n_D^{20}$  1,5071—1,5073; ( $\pm$ )-*цис*-. т. кип. 133—136° (0,007 мм);  $n_D^{20}$  1,5054—1,5068 [390, 404].

в) Т. кип. 113—115° (0,25 мм);  $n_D^{25}$  1,5132;  $\lambda_{\max}$  2,91, 3,30, 3,42, 5,89, 6,06, 6,96, 7,23 и 10,36 м [200].

См. также [403, 434, 740].

13.  $R = CH_3CCl = CHCH_2$ . 3-Метил-2-(3'-хлорбутен-2'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 135—139° (0,2 мм);  $n_D^{25}$  1,5267; СК: т. пл. 220—221° [392].

14.  $R = CH_2 = CHCH_2CH_2$ . 3-Метил-2-(бутен-3'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 109—113° (0,2 мм);  $n_D^{25}$  1,5089; СК: т. пл. 195—196°; 3,5-динитробензоат: т. пл. 109—112° [406, 409].

б) Т. кип. 126—132° (0,5 мм);  $n_D^{18}$  1,5151; СК: т. пл. 187° [434, 740].

в) Т. кип. 90—98° (0,03 мм);  $n_D^{26}$  1,5040—1,5054; (+)-транс-хризантемат: т. кип. 100—101,5° (0,001 мм);  $n_D^{20}$  1,5018—1,5021 [404].

См. также [407, 432, 749].

15.  $R = (CH_3)_2C = CH$ . 3-Метил-2-изобутил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 121—126° (0,2 мм);  $n_D^{25}$  1,5120; СК: т. пл. 208—209° [740].

См. также [414].

16.  $R = CH_2 = C(CH_3)CH_2$ . 3-Метил-2-(2'-метилаллил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 115—120° (0,3 мм);  $n_D^{20}$  1,5113; СК: т. пл. 213—214° [407, 409].

б) Т. кип. 110—115° (0,07 мм);  $n_D^{20}$  1,5048—1,5099.

Хризантематы: (±)-транс-: т. кип. 122—132° (0,004 мм);  $n_D^{20}$  1,5014—1,5047; (+)-транс-: т. кип. 126—138° (0,002 мм);  $n_D^{20}$  1,5018—1,5049 [404].

См. также [406, 432, 434, 749].

17.  $R = CH_3C \equiv CCH_2$ . 3-Метил-2-(бутин-2'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 125—127° (0,15 мм);  $n_D^{25}$  1,5302; СК: т. пл. 245—246° [392].

18.  $R = C_5H_{11}$ . 3-Метил-2-амил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Синтетический тетрагидропиретрол

а) Т. кип. 118—120° (0,3 мм);  $n_D^{25}$  1,4921; СК: т. пл. 170,2—170,6°; 3,5-динитробензоат: т. пл. 105—105,5°; СК метилового эфира: т. пл. 122,5—123°; ацетат: т. кип. 120—123° (1—1,4 мм);  $n_D^{26}$  1,4755; СК ацетата: т. пл. 85—86°; *n*-нитрофенилгидразон ацетата: т. пл. 146° [379].

б) Т. кип. 134—137° (0,4 мм);  $n_D^{20}$  1,4901;  $\lambda_{\max}$  230 мμ (ε 11800); СК: т. пл. 175,5—177°;  $\lambda_{\max}$  264 мμ (ε 16000) [393].

См. также [363, 382, 402, 750, 751].

Природный тетрагидропиретрол

а) Т. кип. 124° (0,6 мм);  $n_D^{20}$  1,4912;  $[\alpha]_D^{20}$  9,8;  $\lambda_{\max}$  232 и 313 мμ (ε 11800 и 65) [381].

б) Т. кип. 126—127° при 0,8 мм;  $n_D^{20}$  1,4932;  $[\alpha]_D^{20}$  10,2°; СК: т. пл. 192—193°; ацетат: т. кип. 117° (1,3 мм);  $n_D^{20}$  1,4761;  $[\alpha]_D^{20}$  27,4°;  $d_{15,5}^{15,5}$  1,016;  $\lambda_{\max}$  230 мμ (ε 11750); СК: т. пл. 140—141°;  $\lambda_{\max}$  265,5 мμ (ε 20700) [466].

в) СК *dl*-метилового эфира: т. пл. 122—123° [571].

г) (±)-транс-хризантемат (тетрагидропиретрин-1)

Т. кип. 96° (в глубоком вакууме);  $n_D^{20}$  1,4970; 2,4-ДНФГ: т. пл. 167°; (±)-цис-хризантемат: т. кип. 120—124° (в глубоком вакууме);  $n_D^{20}$  1,4980 [402].

См. также [367, 372, 387, 398, 399, 405].

19.  $R = CH_3CH_2CH = CHCH_2$ . 3-Метил-2-(цис-пентен-2'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 89—95° (0,03 мм);  $n_D^{20}$  1,506—1,508 [391].

20.  $R = CH_2 = CHCH_2CH_2CH_2$ . 3-Метил-2-(пентен-4'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 126—134° (0,1 мм);  $n_D^{20}$  1,504—1,505; транс-хризантемат: т. кип. 154—164° (0,005 мм);  $n_D^{20}$  1,5023—1,5026; цис-хризантемат: т. кип. 152—161° (0,01 мм);  $n_D^{20}$  1,5013—1,5030 [342].

21.  $R = CH_3C(CH_3) = CHCH_2$ . 3-Метил-2-(3'-метилбутен-2'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 116—119° (0,3 мм);  $n_D^{25}$  1,5100; СК: т. пл. 222—223° [406, 409, 432].

22.  $R = \text{—}$ . 3-Метил-2-(циклопентен-2'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $140^\circ$  (0,2 мм);  $n_D^{20}$  1,5289; СК: т. пл.  $210^\circ$  (из спирта); хризантемат (циклетрин): т. кип.  $190\text{—}200^\circ$  (0,1 мм);  $n_D^{20}$  1,5220 [421].

См. также [433, 442, 742, 752].

23.  $R = \text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CHCH}_2$ . 3-Метил-2-(пентадиен-2',4'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Синтетический пиретролон

а) Цис-( $\pm$ )-пиретролон: т. кип.  $120\text{—}123^\circ$  (0,06 мм);  $n_D^{20}$  1,536;  $\lambda_{\text{max}}$  222 и 227 мμ (ε 26000, 26000); СК: т. пл.  $199\text{—}200^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  228 и 264 мμ (ε 18300 и 20700); (+)-транс-хризантемат:  $n_D^{20}$  1,514;  $\lambda_{\text{max}}$  225 мμ (ε 28900) [238, 393].

б) (+)-пиретролон: т. кип.  $124^\circ$  (0,015 мм);  $n_D^{20}$  1,5475;  $\lambda_{\text{max}}$  225 мμ (ε 33700);  $[\alpha]_D^{20} +17,8^\circ$ ; гидрат: т. пл.  $38,8\text{—}39,6^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  225 мμ (ε 33800),  $[\alpha]_D^{20} +13,7^\circ$ ; СК: т. пл.  $212\text{—}214^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  229 и 265 мμ (ε 27300 и 21800);  $[\alpha]_D^{20} -186^\circ$ ; 2,4-ДНФГ: т. пл.  $163\text{—}164^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19} -157^\circ$ ; ацетат: т. кип.  $126\text{—}128^\circ$  (0,2 мм);  $n_D^{20}$  1,5192,  $[\alpha]_D^{20} +35,50$  [400].

в) Т. кип.  $120\text{—}122^\circ$  (0,1 мм);  $n_D^{20}$  1,540; ( $\pm$ )-транс-пиретролоил-(+)-транс-хризантемат: т. кип.  $112\text{—}113^\circ$  (0,002 мм);  $n_D^{20}$  1,5210 [382].

г) транс-( $\pm$ )-Пиретролон: т. кип.  $132\text{—}134^\circ$  (0,15 мм);  $n_D^{20}$  1,545;  $\lambda_{\text{max}}$  227 мμ (ε 37400); СК: т. пл.  $199\text{—}200^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  227 и 265 мμ (ε 27500 и 22600); ( $\pm$ )-транс-хризантемат:  $n_D^{20}$  1,517;  $\lambda_{\text{max}}$  226 мμ (ε 38300) [238, 393].

д) Т. кип.  $164\text{—}166^\circ$  (2 мм);  $n_D$  1,5420; СК: т. пл.  $208^\circ$ ; еиол пиретролоиа: т. кип.  $105\text{—}106^\circ$  (1 мм);  $n_D^{21}$  1,5122;  $\lambda_{\text{max}}$  243,5 мμ (ε 15000); енол изопиретролоиа: т. кип.  $165^\circ$  (1 мм);  $n_D^{21}$  1,5445; ацетат еиола: т. кип.  $143^\circ$  (1,5 мм);  $n_D^{21}$  1,5010;  $\lambda_{\text{max}}$  231 мμ (ε 19300) [650, 750, 751].

Природный пиретролон

а) Т. кип.  $115\text{—}118^\circ$  (0,125 мм),  $111\text{—}112^\circ$  (0,05 мм); СК: т. пл.  $200^\circ$ ; *n*-нитрофеилгидразон: т. разл. выше  $350^\circ$ ; ацетат: т. кип.  $104\text{—}105^\circ$  (0,5 мм);  $[\alpha]_D^{15} -23,79$ ; СК ацетата: т. пл.  $143\text{—}145^\circ$ ; метиловый эфир: т. кип.  $82\text{—}83^\circ$

(0,25 мм); СК: т. пл.  $183^\circ$ ; этиловый эфир: т. кип.  $102\text{—}103^\circ$  (в высоком вакууме); СК: т. пл.  $179\text{—}180$  [367].

б) Т. кип.  $134\text{—}135^\circ$  (1,1 мм),  $140\text{—}144^\circ$  (1,3 мм);  $n_D^{20}$  1,5350—1,5402; метиловый эфир: т. кип.  $100\text{—}102^\circ$  (1,2 мм);  $n_D^{20}$  1,5091 [466]; хризантематы (пиретрины); пиретрин-I: т. кип.  $145\text{—}150^\circ$  (0,125 мм); СК: т. пл.  $104\text{—}105^\circ$  (из бензола); пиретрин-II: т. кип.  $195^\circ$  (0,167 мм) [371].

См. также [360, 361, 363, 365, 373—376, 378, 379, 381, 382, 388, 396, 402, 405, 571, 650, 750, 751, 753, 754].

24.  $R = \text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{CCH}_2$ . 3-Метил-2-(пентадиен-4'-ин-2'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $128\text{—}131^\circ$  (0,1 мм);  $n_D^{20}$  1,552;  $\lambda_{\text{max}}$  226 мμ (ε 21100); (+)-транс-хризантемат:  $n_D^{20}$  1,523;  $\lambda_{\text{max}}$  225 мμ (ε 29000) [238, 393].

25.  $R^1 = \text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH} = \text{CH}$ . 3-Метил-2-(пентадиен-1',3'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон (изопиретролон)

Т. пл.  $63\text{—}64,5^\circ$ ; 2,4-ДНФГ: т. пл.  $198\text{—}200^\circ$  [396].

26.  $R = \text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH} = \text{CH}$ . 3-Метил-2-(пентадиен-1',3'-ил)-4-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (метиловый эфир изопиретролоиа)

( $\pm$ ) Т. кип.  $92\text{—}94^\circ$  (0,004 мм);  $n_D^{20}$  1,5525;  $\lambda_{\text{max}}$  260, 270 и 279 мμ (ε 18800, 20400 и 17500); СК: т. пл.  $198^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  220 и 273 мμ (ε 17000 и 31700); 2,4-ДНФГ: т. пл.  $189\text{—}191^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  232, 282 и 380 мμ (ε 25000, 26700, 22700); (+) т. кип.  $103\text{—}106^\circ$  (0,3 мм); т. пл.  $23^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,5592;  $[\alpha]_D^{20} +92,7^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  259 и 269 мμ (ε 18700 и 21100) [396].

27.  $R = \text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}-\text{CH} = \text{CHCH}_2$ . 3-Метил-2-(транс-транс-гексадиен-2,4-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $130\text{—}138^\circ$  (0,8 мм);  $n_D^{20}$  1,539;  $\lambda_{\text{max}}$  227 мμ (ε 30000); СК: т. пл.  $210\text{—}212^\circ$  (из спирта) [393].

28.  $R = \text{—}$ . 3-Метил-2-(циклогексен-2'-ил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $170^\circ$  (0,2 мм);  $n_D^{20}$  1,5359 [421].

См. также [742].

29.  $R = C_6H_5$ . 3-Метил-2-фенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип.  $150^\circ$  (0,15 мм); т. пл.  $101^\circ$  [735].

б) 2,4-ДНФГ: т. пл.  $166-167^\circ$  [425]; хризантемат: т. кип.  $145-150^\circ$  (0,0001 мм);  $n_D^{25}$  1,5502 [432].

См. также [742].

30.  $R = C_6H_4Cl$ . 3-Метил-2-(*n*-хлорфенил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Хризантемат: т. кип.  $165-170^\circ$  (0,0001—0,0005 мм);  $n_D^{25}$  1,5389 [432].

31.  $R = C_6H_5CH_2$ . 3-Метил-2-бензил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Хризантемат: т. кип.  $161-165^\circ$  (0,15 мм);  $n_D^{21}$  1,5680; СК: т. пл.  $215-216^\circ$  [424, 434, 740].

б) 2,4-ДНФГ: т. пл.  $196-197^\circ$  [425].

в) Хризантемат:  $n_D^{25}$  1,5250 [432].

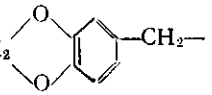
См. также [414, 418, 742].

32.  $R = CH_3OC_6H_4CH_2$ . 3-Метил-2-(*n*-метоксибензил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

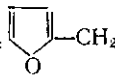
*n*-Нитробензоат: т. пл.  $115-116^\circ$  [425].

33.  $R = CH_3OC_6H_4CH_2$ . 3-Метил-2-(*o*-метоксибензил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

*n*-Нитробензоат: т. пл.  $157-158^\circ$  [425].

34.  $R = CH_2$   3-Метил-2-пиперонил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $146-150^\circ$  (0,23 мм);  $n_D^{23}$  1,5670 [434, 740].

35.  $R =$   3-Метил-2-фурфурил-4-оксн- $\Delta^2$ -циклопентенон (фуретролон)

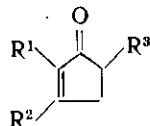
а) Т. кип.  $140-141^\circ$  (0,3 мм);  $n_D^{25}$  1,5410; СК: т. пл.  $216,5-217^\circ$  (из этилацетата); 3,5-динитробензоат: т. пл.  $168-169^\circ$ ; *n*-нитробензоат: т. пл.  $108-109^\circ$  [434, 449].

б) Хризантемат: т. кип.  $155-160^\circ$  (0—0,1 мм);  $n_D^{20}$  1,5120 [441]; т. кип.  $109-114^\circ$  (0,002 мм);  $n_D^{25}$  1,5171 [432]; т. кип.  $145-148^\circ$  (0,05 мм),  $n_D^{25}$  1,5350 [424].

См. также [414, 416, 440, 441, 755].

36.  $R = \alpha-(C_4H_7O)CH_2$ . 3-Метил-2-тетрагидрофурфурил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $113-120^\circ$  (0,1 мм);  $n_D^{19}$  1,5095 [434, 740].



### 2,3,5-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (Г: 2 — $R^1$ , 3 — $R^2$ , 5 — $R^3$ )

1.  $R^1 = R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = COOCH_3$ . 2,3-Диметил-5-карбометокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $60-61^\circ$ ;  $\lambda_{max}$  239 мμ (ε 13000); ν 1655, 1705 и 1745 см<sup>-1</sup>; СК: т. пл.  $172-173^\circ$ ;  $\lambda_{max}$  267,5 мμ (ε 23400) [33].

2.  $R^1 = R^3 = CH_3$ ;  $R^2 = C_6H_5$ . 2,5-Диметил-3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $140^\circ$  (5 мм);  $\lambda_{max}$  279 мμ (lg ε 4,24); 2,4-ДНФГ: т. пл.  $177-178^\circ$ ;  $\lambda_{max}$  287 и 390 мμ (lg ε 4,40 и 4,41) [262].

3.  $R^1 = R^3 = CH_3$ ,  $R^2 = COOH$ . 2,5-Диметил-3-карбокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $129-130,5^\circ$ ;  $\lambda_{max}$  245 и 334 мμ (ε 12200 и 41), ν 1720, 1707 и 1645 см<sup>-1</sup>; метиловый эфир: т. кип.  $73^\circ$  (3 мм);  $n_D^{20}$  1,4880;  $\lambda_{max}$  246 и 336 мμ (ε 13250 и 42); ν 1724 и 1640 см<sup>-1</sup>; СК: т. пл.  $228^\circ$  [243].

4.  $R^1 = C_4H_9$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3$ . 3,5-Диметил-2-бутил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип.  $104^\circ$  (11 мм) [18, 26].

5.  $R^1 = HOOCCH_2CH_2$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3$ . 3,5-Диметил-2-(β-карбоксиэтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $94-95^\circ$  (из воды); 2,4-ДНФГ: т. пл.  $131-132^\circ$  (из метанола) [167].

6.  $R^1 = HO$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3$ . 3,5-Диметил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл.  $91-92^\circ$ ;  $\lambda_{max}$  259 мμ (lg ε 4,07); RT' 38,2, RT'' 16,8 [314, 315].



6) Бис-2,4-ДНФГ: т. пл. 196—198°; ацетат: т. кип. 115° (8 мм);  $n_D^{20}$  1,4775;  $d_4^{20}$  1,0771 [217].

7.  $R^1 = CH_3O$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3$ . 3,5-Диметил-2-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
 $RT''$  16,3 [315].

8.  $R^1 = C_4H_9$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = COOH$ . 3-Метил-2-бутил-5-карбокси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Метиловый эфир: т. кип. 130° (5 мм) [18].

9.  $R^1 = C_4H_9$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = OH$ . 3-Метил-2-бутил-5-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 92° (0,3 мм);  $n_D^{27}$  1,4930; СК: т. пл. 169°; фенилоззон: т. пл. 147°; 3,5-динитробензоат: т. пл. 125—126°; хлорид: т. кип. 84° (0,4 мм);  $n_D^{23}$  1,5000 [374, 375].

10.  $R^1 = CH_3CH=CHCH_2$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = COOH$ . 3-Метил-2-(бутен-2'-ил)-5-карбокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Этиловый эфир: т. кип. 100—115° (0,04 мм) [407].

11.  $R^1 = CH_3CH=CHCH_2$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = OH$ . 3-Метил-2-(бутен-2'-ил)-5-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 93—96° (0,4 мм);  $n_D^{25}$  1,5130; СК: т. пл. 183—184° [380].

12.  $R^1 = CH_2=CHCH_2CH_2$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = OH$ . 3-Метил-2-(бутен-3'-ил)-5-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 90—92° (0,2 мм);  $n_D^{25}$  1,5130; 3,5-динитробензоат: т. пл. 90°; СК: т. пл. 176—177° [380].

13.  $R^1 = CH_3O$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CHO$ . 3-Метил-5-формил-2-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 101—102°;  $RT'$  38,4 [314, 315].

14.  $R^1 = R^3 = OH$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2,5-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (изометилредукциновая кислота)

Т. пл. 155—156° (возгоняется при 100—120° при 12 мм); бис-2,4-ДНФГ: т. пл. 235°; бензилиденовое производное: т. пл. 126—127°; бис-СК: т. пл. 230° (из 50% спирта) [484].

15.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_3O$ . 3-Метил-5-метокси-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 98° (из этилацетата и нстр. эфира); ацетат: т. кип. 132—133°; СК ацетата: т. пл. 179—180° [484].

16.  $R^1 = CH_3O$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = OH$ . 3-Метил-2-метокси-5-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 44°; СК: т. пл. 195°; ацетат: т. кип. 128° (10 мм); СК: т. пл. 175—176° [484].

17.  $R^1 = R^3 = CH_3O$ ,  $R^2 = CH_3$ . 3-Метил-2,5-ди-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 63—65° (0,5 мм); СК: т. пл. 128° [484].

18.  $R^1 = HOOCCH_2CH_2$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-2-( $\beta$ -карбоксиэтил)-3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 94—95° (из воды); 2,4-ДНФГ: т. пл. 131—132° (из метилового спирта) [624].

19.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = CH_3CO$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-3-ацетил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 138—139° (из хлористого метилена);  $\lambda_{max}$  270  $m\mu$  ( $\epsilon$  7850), 305 (5100), 357 (12640) (спирт, щелочь);  $\nu$  3509, 3333, 1724, 1669 и 1613  $cm^{-1}$ ; строение подтверждено ПМР-спектром [669].

20.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = CH_3CH_2CO$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-3-пропионил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 124—125° (хлороформ-гексан);  $\lambda_{max}$  268  $m\mu$  ( $\epsilon$  6730), 305 (340), 355 (10900);  $\nu$  3521, 3333, 1715, 1667, 1605  $cm^{-1}$  [669].

21.  $R^1 = R^2 = OH$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-2,3-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (метилредукциновая кислота)

а) Т. кип. 175° (2 мм), т. пл. 70°; динитрофенилоззон: т. пл. 228—229°; фенилоззон: т. пл. 80° [316, 299].

б) Природная метилредукциновая кислота: т. пл. 84° [316].

См. также [468, 469].

22.  $R^1 = HOOCCH_2$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = COOH$ . 2-Карбоксиметил-5-карбокси-3-фенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Этиловый эфир (5-карбэтокс):  $\lambda_{max}$  275  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,03);  $\nu$  1700 и 1740  $cm^{-1}$ ; 2,4-ДНФГ: т. пл. 164°;  $\lambda_{max}$  263, 301 и 387  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,48, 4,04, 4,52) [612].

15 А. Н. Елизарова

23.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{COOH}$ . 3-Этил-2-окси-5-карбоксих- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Этиловый эфир: т. кип.  $120-121^\circ$  (0,4 мм);  $\lambda_{\text{max}}$  2,82, 2,97 (ОН); 5,72—5,57 (плечо  $\text{C}=\text{O}$  эфирн.), 5,96 ( $\text{CO}-\text{C}=\text{C}$ ) и 6,61 ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\mu$  [314, 315].

24.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_4\text{H}_9$ . 3,5-Дибутил-2-оксн- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $108-108,5^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  263  $m\mu$  ( $\epsilon$  11900), в щел. растворе:

$\lambda_{\text{max}}$  265  $m\mu$  ( $\epsilon$  8800);  $\nu$  3470 (ОН), 1703 ( $\text{CO}-\text{C}=\text{C}$ ), 1658  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) [168, 169].

25.  $R^1 = R^3 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ,  $R^2 = \text{OH}$ . 2,5-Диизоамил-3-оксн- $\Delta^2$ -циклопентенон (дез-оксигумулиновая кислота)

Т. пл.  $146^\circ$  [490].

26.  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 2,3,5-Трифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $148-149^\circ$  [221].

27.  $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{OH}$ . 2,3-Дифенил-5-оксн- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $176^\circ$  (из диоксана);  $\lambda_{\text{max}}$  303  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,63) [253].

См. также [56, 129, 214, 215, 232, 233, 314, 315, 537, 597, 605, 741].

28.  $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{Cl}$ . 2,3-Дифенил-5-хлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $142^\circ$  (из спирта);  $\lambda_{\text{max}}$  228 и 299  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,50 и 4,45) [249, 253].

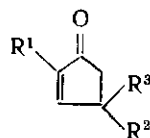
29.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{COOH}$ . 2-Окси-3,5-дикарбоксих- $\Delta^2$ -циклопентенон

Диэтиловый эфир: т. пл.  $116-118^\circ$  [315].

См. также [317].

30.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{Cl}$ . 2-Окси-3,5-дихлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $124^\circ$  [536].



## 2,4,4-Замещенные- $\Delta^2$ -циклопентеноны (Г: 2 — $R^1$ , 4 — $R^2$ , 4 — $R^3$ )

1.  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ . 2,4,4-Триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип.  $87-89^\circ$  (49 мм);  $n_D^{20}$  1,4610;  $d_4^{20}$  0,9087; СК: т. пл.  $171-172^\circ$  [93, 114].

б) Т. кип.  $171^\circ$ ,  $81-82^\circ$  (41 мм);  $n_D^{20,45}$  1,4595;  $d_4^{20,45}$  0,9104; 2,4-ДНФГ: т. пл.  $215,5-216,5^\circ$  [163].

в) Т. кип.  $66^\circ$  (20 мм);  $n_D^{25}$  1,4573;  $d_4^{25}$  0,9044; СК: т. пл.  $169-170^\circ$  [659].

2.  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ . 2,4-Диметил-4-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон

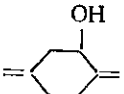
Т. кип.  $211-211,5^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  230  $m\mu$ ;  $\nu$  1707  $\text{cm}^{-1}$ ; 2,4-ДНФГ: т. пл.  $120-121^\circ$  (из спирта) [333].

3.  $R^1 = \text{HO}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ . 4,4-Диметил-2-оксн- $\Delta^2$ -циклопентенон

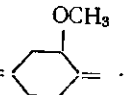
Т. пл.  $45-46^\circ$  [314, 315].

4.  $R^1 = \text{Cl}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ . 4,4-Диметил-2-хлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $45^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  234 и 310  $m\mu$  ( $\epsilon$  9540 и 49);  $\nu$  1605, 1720, 1740  $\text{cm}^{-1}$ ; ПМР-спектр:  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ : 8,71;  $\text{CH}_2$ : 7,89;  $\text{CH}=\text{C}$ : 2,64  $\tau$  [171].

5.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 R^3 =$  . 2-Метил-4,4-спиро-(2'-окснцклогексая)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Масло;  $\lambda_{\text{max}}$  234  $m\mu$  ( $\epsilon$  9500);  $\lambda_{\text{max}}$  2,76, 5,86, 6,08  $\mu$ ; ПМР: 2,76 ( $\text{CH}_4$ ), 7,20 и 8,04 ( $\text{CH}_2$ -1), 8,22 ( $\text{CH}_3$ ), 8,80  $\tau$  ( $\text{CH}_3$ -8a); СК: т. пл.  $201-202^\circ$ ; ацетат: т. пл.  $70-71^\circ$  (из петр. эфира);  $\lambda_{\text{max}}$  229  $m\mu$  ( $\epsilon$  9700);  $\lambda_{\text{max}}$  5,78, 5,86, 6,08  $\mu$ ; ПМР: 2,80, 7,22, 8,00, 8,06 ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ), 8,22, 8,54  $\tau$  [284].

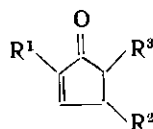
6.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 R^3 =$  . 2-Метил-4,4-спиро-

(2-метоксициклогексан) -  $\Delta^2$  - циклопентенон

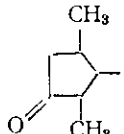
Масло;  $\lambda_{\max}$  230  $m\mu$  ( $\epsilon$  7000);  $\nu$  5,86 и 6,10  $\mu$ ; ПМР: 2,70, 6,88 (ОСН<sub>3</sub>), 7,18, 8,14, 8,26, 9,00  $\tau$ ; СК: т. пл. 164—165° [284].

7.  $R^1 = Br$ ,  $R^2 = OH$ ,  $R^3 = HOOCCH_2CH_2$ . 4-Карбоксиэтил-2-бром-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 102—103°; метиловый эфир ацетата: т. пл. 53—54° [756].



### 2,4,5-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (Г: 2 — $R^1$ , 4 — $R^2$ , 5 — $R^3$ )

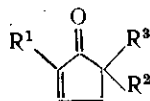
1.  $R^1 =$  ,  $R^2 = R^3 = CH_3$ . 4,5-Диметил-2-

(2',5' - диметил-3'-кетопентил) -  $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 83—84° (из этилацетата);  $\nu$  1643, 1704, 1713, 1748  $cm^{-1}$ ;  $R_f$  0,55; СК: т. пл. 191—192°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 172—173° (из этилацетата) [559].

2.  $R^1 = R^3 = (CH_3)_3C$ ,  $R^2 = C_6H_5CO$ . 2,5-Дитретбутил-4-бензоил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 157—158,2°;  $\lambda_{\max}$  328  $m\mu$  ( $\epsilon$  249), 318 ( $\epsilon$  249), 277 ( $\epsilon$  1440), 223 ( $\epsilon$  22400);  $\nu$  1691, 1681 и 1007  $cm^{-1}$ ; 2,4-ДНФГ: т. пл. 166—167,4°;  $\nu$  1691  $cm^{-1}$  [285].



### 2,5,5-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (Г: 2 — $R^1$ , 5 — $R^2$ , 5 — $R^3$ )

1.  $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$ . 2,5,5-Триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

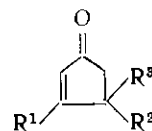
RT'' 19;  $\lambda_{\max}$  228 и 317  $m\mu$  ( $\epsilon$  10840 и 60);  $\nu$  1710  $cm^{-1}$  ( $>C=O$ ); 1355 и 1380  $cm^{-1}$  (гем-диметильная группа), 828  $cm^{-1}$  ( $R_2C=CHR$ ) [176].

2.  $R^1 = R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = (CH_3)_2CH$ . 2,5-Диметил-5-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 196—196,4°;  $\lambda_{\max}$  228  $m\mu$ ;  $\nu$  1700  $cm^{-1}$  [333].

3.  $R^1 = Br$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ . 5,5-Дифенил-2-бром- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 100—101° [50].



### 3,4,4-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (Г: 3 — $R^1$ , 4 — $R^2$ , 4 — $R^3$ )

1.  $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$ . 3,4,4-Триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 87,5—88° (20  $mm$ );  $n_D^{30}$  1,4720;  $d_4^{30}$  0,925; СК: т. пл. 199,5—200° [37].

б) Т. кип. 88—90° (19  $mm$ );  $n_D^{25}$  1,4698; СК: т. пл. 202—203° [90].

См. также [36].

2.  $R^1 = n\text{-}CH_3C_6H_4$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3$ . 4,4-Диметил-3-( $n$ -толил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Масло;  $\nu$  1675  $cm^{-1}$ ; 2,4-ДНФГ: т. пл. 223—224° (из уксусной кислоты);  $\lambda_{\max}$  400  $m\mu$  [10].

3.  $R^1 = COOH$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3$ . 4,4-Диметил-3-карбокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 180°; СК: т. пл. 255° [757, 758].

4.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3$ . 4,4-Диметил-3-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 97° (из эфира); бромид: т. пл. 203° (из водного спирта) [225, 757].

5.  $R^1 = COOH$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = (CH_3)_2CH$ . 4-Метил-4-изопропил-3-карбокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 194—195,5°;  $\lambda_{\max}$  240  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,1) [334, 335].

6.  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = OH$ . 3,4-Дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл. 149° [718, 759].

б)  $\lambda_{\max}$  287  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,31);  $\lambda_{\max}$  2,75, 2,90, 5,84 и 5,90  $\mu$  [180, 592].

в)  $\nu$  1720  $cm^{-1}$  [596].

г) Метилловый эфир: т. пл. 126°; окснм: т. пл. 173° [598].

д) Хлорид: т. пл. 116—117° [249, 537].

е) Бензилиденовые производные: т. пл. 213,5° и 232° [537, 597];  $\lambda_{\max}$  330 и 268  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,31 и 4,00);  $\nu$  1697  $cm^{-1}$  [592, 596].

ж) Метилловые эфиры бензилиденовых производных: т. пл. 124 и 160° [597, 598].

з) Этиловый эфир бензилиденового производного: т. пл. 159; ацетат бензилиденового производного: т. пл. 175° [589, 592].

и) Изопропилиденовое производное: т. пл. 205,5° [248];  $\lambda_{\max}$  302  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,15) [241];  $\nu$  1688  $cm^{-1}$  [596].

к) Ацетаты изопропилиденового производного: т. пл. 139—140° и 154—155° (диморфизм) [605].

л) Кумилиденовое производное: т. пл. 148° [589].

м) Циннамиллиденовое производное: т. пл. 222° [589]. См. также [741, 760].

7.  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = Cl$ . 3,4-Дифенил-4-хлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл. 118—119° (из пентана и бензола);  $\nu$  1698 и 1724  $cm^{-1}$ ; ПМР-спектр:  $\delta$  3,27 (квартет, два метиленовых протона) и 6,85 р.р.т. (синглет, olefinный протон) [544].

См. также [598].

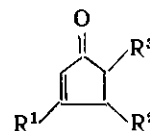
б)  $\lambda_{\max}$  284  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,54) [249].

8.  $R^1 = R^2 = C_6H_4Cl$ ,  $R^3 = OH$ . 3,4-Дин-*n*-хлорфенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 233—234° [635].

9.  $R^1 = R^2 = CH_3C_6H_4$ ,  $R^3 = OH$ . 3,4-Ди-(*n*-толил)-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 175—176° [635].



### 3,4,5-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (Г: 3 — $R^1$ , 4 — $R^2$ , 5 — $R^3$ )

1.  $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$ . 3,4,5-Триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 78° (11 мм);  $d_4^{21}$  0,939; СК: т. пл. 209° [34].

б) Т. кип. 80° (17 мм); СК: т. пл. 209° [761].

2.  $R^1 = R^3 = CH_3$ ,  $R^2 = COOH$ . 3,5-Диметил-4-карбокси- $\Delta^2$ -циклопентенон<sup>1</sup>

Т. пл. 98° [694].

3.  $R^1 = (CH_3)_2CH$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3$ . 4,5-Диметил-3-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон  
 $\lambda_{\max}^{изоктан}$  222 и 325  $m\mu$  ( $\epsilon$  11500 и 36);  $\lambda_{\max}^{опирт}$  230 и 312  $m\mu$  ( $\epsilon$  14900 и 51);  $\lambda_{\max}$  5,89 и 6,33  $\mu$ ; СК: т. пл. 172—173° [332].

4.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3OC_6H_4$ . 3-Метил-4,5-ди-(*n*-метоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 134—135° (из метилового спирта); СК: т. пл. 184° (из водного спирта) [762].

5.  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-3,4-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 57—58,5°; дибромид: т. пл. 136—137° [254].

6.  $R^1 = CH_3OC_6H_4$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-4-фенил-3-(*n*-метоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 120—121° [254].

7.  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = CH_3OC_6H_4$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-3-фенил-4-(*n*-метоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 57—59° [258].

8.  $R^1 = 3,4-(CH_2O_2)C_6H_3$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-4-фенил-4-(3',4'-метилendiоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 113—114° (из спирта) [254].

<sup>1</sup> Одна из возможных формул.

9.  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = 3,4-(CH_2O_2)C_6H_3$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-3-фенил-4-(3',4'-метилendioксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 88,6—89,4° [255].

10.  $R^1 = CH_3OC_6H_4$ ,  $R^2 = 3,4-(CH_2O_2)C_6H_3$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-3-(*n*-метоксифенил)-4-(3',4'-метилendioксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 112—113° [255].

11.  $R^1 = 3,4-(CH_2O_2)C_6H_3$ ,  $R^2 = CH_3OC_6H_4$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-4-(*n*-метоксифенил)-3-(3',4'-метилendioксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 113—114° [258].

12.  $R^1 = R^2 = CH_3OC_6H_4$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-3,4-ди-(*n*-метоксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 88,5—90° [258].

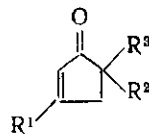
13.  $R^1 = R^2 = 3,4-(CH_2O_2)C_6H_3$ ,  $R^3 = CH_3$ . 5-Метил-3,4-ди-(3',4'-метилendioксифенил)- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 127—128° [255].

14.  $R^1 = CH_3CH = CH_2$ ,  $R^2 = R^3 = OH$ . 3-Пропенил-4,5-диоксид- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Природный терреин

а) Т. пл. 127°;  $[\alpha]_D^{19} +19,2^\circ$ ;  $\lambda_{\max}$  276 и 282  $m\mu$  ( $\epsilon$  25000 и 26500);  $\nu$  1703 и 1639  $cm^{-1}$  [520].

б) Бензоат: т. пл. 145—146°; моно-ДНФГ: т. пл. 211°; бис-ДНФГ: т. пл. > 350° [521].

в)  $\lambda_{\max}$  275 и 342  $m\mu$  ( $\epsilon$  26000 и 130);  $\nu$  3620 и 3420  $cm^{-1}$  (ОН); 1700, 1640 и 1575  $cm^{-1}$  (CO—C=C—C=C) 967  $cm^{-1}$  (транс-CH=CH); диацетат-2,4-ДНФГ: т. пл. 195—196°;  $\lambda_{\max}$  391  $m\mu$  ( $\epsilon$  38700);  $\nu$  3350  $cm^{-1}$  (NH); 1742 и 1225  $cm^{-1}$  (ацетат), 967  $cm^{-1}$  (транс-CH=CH) [763].



### 3,5,5-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (Г: 3 — $R^1$ , 5 — $R^2$ , 5 — $R^3$ )

1.  $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$ , 3,5,5-Триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 76,5—77° (20 мм);  $n_D^{20}$  1,4608;  $d_4^{20}$  0,906; оксим: т. пл. 108—108,2°; СК: т. пл. 205—205,5° [37].

б) Т. кип. 74,5° (19 мм);  $n_D^{18}$  1,4672;  $\lambda_{\max}$  310  $m\mu$  ( $\epsilon$  82); 227  $m\mu$  ( $\epsilon$  15400);  $\nu$  1700  $cm^{-1}$  (C=O); 852  $cm^{-1}$  (C—H); 1630  $cm^{-1}$  (C=C); оксим: т. пл. 99°;  $\lambda_{\max}$  245,5  $m\mu$  ( $\epsilon$  12000); СК: т. пл. 201°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 220°;  $\lambda_{\max}$  384  $m\mu$  [162, 764].

2.  $R^1 = R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_3CH(OH)$ . 3,5-Диметил-5-( $\alpha$ -оксэтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (эритро- и treo-изомеры)

Эритро-изомер: т. кип. 92—93° (5 мм); т. пл. 40—41° (из петр. эфира);  $R_f$  0,19 (из эфира и бензола);  $\nu$  1694 (C=O) и 1630  $cm^{-1}$  (C=C); 2,4-ДНФГ: т. пл. 158—158,5° (из метанола);  $\lambda_{\max}$  383  $m\mu$  [547, 548, 609].

Treo-изомер: т. пл. 72—73° (из метанола);  $R_f$  0,07;  $\nu$  1627, 1695, 3575 и 3485  $cm^{-1}$ ; 2,4-ДНФГ: т. пл. 158—158,5° [547, 548, 609].

3.  $R^1 = R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_3COOCH(CI_3)$ . 3,5-Диметил-5-( $\alpha$ -ацетоксэтил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (эритро- и treo-изомеры)

Эритро-изомер: т. пл. 69—70° (из петр. эфира);  $R_f$  0,44;  $\nu$  1627  $cm^{-1}$ , 1746  $cm^{-1}$  и 1713  $cm^{-1}$ ;  $\lambda_{\max}$  228  $m\mu$  ( $\epsilon$  14000); 2,4-ДНФГ: т. пл. 171—173° (из смеси бензола и метанола);  $\lambda_{\max}$  381  $m\mu$  [546, 547, 548, 609].

Treo-изомер: т. пл. 51—52° (из петр. эфира);  $R_f$  0,33;  $\nu$  1630, 1743 и 1717  $cm^{-1}$ ;  $\lambda_{\max}$  227,5  $m\mu$  ( $\epsilon$  12450) [546, 547, 548, 609].

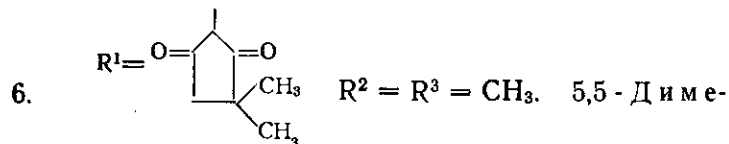
4.  $R^1 = R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = CH_2 = CH$ . 3,5-Диметил-5-винил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 56° (5 мм);  $n_D^{20}$  1,4866;  $d_4^{20}$  0,9468;  $R_f$  0,60;  $\nu$  1630, 1710  $cm^{-1}$ ;  $\lambda_{\max}$  228  $m\mu$  ( $\epsilon$  12510); СК: т. пл. 171—

171,5° (из смеси метанола и бензола); 2,4-ДНФГ: т. пл. 167—167,2°;  $\lambda_{\max}$  382  $m\mu$  ( $\text{CO} - \text{C} = \text{C}$ ) [546, 609].

5.  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_3\text{CO}$ . 3,5-Диметил-5-ацетил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 92—93° (5 мм);  $n_D^{20}$  1,4877;  $d_4^{20}$  1,0471;  $R_f$  0,45;  $\nu$  1634 и 1703  $\text{см}^{-1}$ ; 2,4-ДНФГ: т. пл. 151—152° (из смеси метанола и бензола);  $\lambda_{\max}$  359  $m\mu$ ;  $\nu$  1703, 1622 и 1596  $\text{см}^{-1}$  [548].



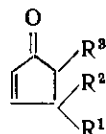
Т. пл. 225,5—226° [765].

7.  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 3-Метил-5,5-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 106—108,5° [50].

8.  $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $\text{R}^2 = \text{COOCH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ . 5-Метил-3-изопропил-5-карбометокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 65—66° (0,05 мм);  $n_D^{21}$  1,4741;  $\lambda_{\max}$  232 и 310  $m\mu$  ( $\epsilon$  13090 и 220);  $\nu$  1617, 1709 и 1747  $\text{см}^{-1}$  [293].



#### 4,4,5-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (Г: 4 — $\text{R}^1$ , 4 — $\text{R}^2$ , 5 — $\text{R}^3$ )

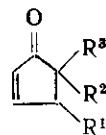
1.  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$ . 4,4,5-Триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон (лауренон)<sup>1</sup>

Т. кип. 92—95° (16 мм); оксим: т. пл. 105—107° [194].

2.  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ . 4,4-Диметил-5-( $n$ -толил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 52°;  $\lambda_{\max}$  219  $m\mu$  ( $\epsilon$  20000);  $\nu$  1715  $\text{см}^{-1}$  [10].

<sup>1</sup> Константы не отвечают приписываемой формуле (см. стр. 171); кетон, по-видимому, имеет другое строение.



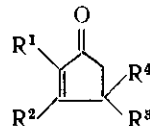
#### 4,5,5-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (Г: 4 — $\text{R}^1$ , 5 — $\text{R}^2$ , 5 — $\text{R}^3$ )

1.  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$ . 4,5,5-Триметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 66—66,5° (19 мм), 169—170° (740 мм);  $n_D^{20}$  1,4599;  $d_4^{20}$  0,911;  $\lambda_{\max}$  221  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  2,77); СК: т. пл. 189—190° (из спирта) [62].

2.  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{COOH}$ . 4,5-Диметил-5-карбоксил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Этиловый эфир: т. пл. 90—95°; СК: т. пл. 212—215° [66].



#### 2,3,4,4-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (Д: 2 — $\text{R}^1$ , 3 — $\text{R}^2$ , 4 — $\text{R}^3$ , 4 — $\text{R}^4$ )

1.  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$ . 2,3,4,4-Тетраметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 68—70° (8 мм);  $n_D^{20}$  1,4770;  $d_4^{20}$  0,9259; СК: т. пл. 202—203° [93, 115].

2.  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$ . 2,3,4-Триметил-4-этил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 101—103° (17 мм);  $n_D^{20}$  1,4808;  $d_4^{20}$  0,9264; СК: т. пл. 191—192° (из водного спирта) [93, 116].

б) Т. кип. 81—82° (8 мм);  $n_D^{25}$  1,4793;  $d_4^{25}$  0,9268; СК: т. пл. 192—194; 2,4-ДНФГ: т. пл. 163—164° [659].

3.  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{OH}$ . 2,3,4-Триметил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 65—66° (из тетрагидрофурана);  $\lambda_{\max}$  231 и 308  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,13 и 1,86); 3425 (ОН), 1700 ( $\text{C} = \text{O}$ ) и 1650  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C} = \text{C}$ ); ПМР-спектр: 8,60, 8,40, 8,02, 7,64,

6,44 т; бензоат, т. пл. 43—44° (из метанола); СК: т. пл. 220—222° (метанол — вода) [278].

4.  $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{C}_3\text{H}_7$ . 2,4-Диметил-3-этил-4-пропил- $\Delta^2$ -циклопентенои.  
Т. кип. 109—110° (7 мм);  $n$  1,4802;  $d_4^{20}$  0,9169; СК: т. пл. 158—159° [93, 117].

5.  $R^1 = \text{Br}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^4 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ . 3,4-Диметил-4-изопропил-2-бром- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 57—59° (из водного спирта);  $\lambda_{\text{max}}$  243 и 310 мμ (lg ε 4,3 и 2,1);  $[\alpha]_D^{25}$  —58° [334, 335].

6.  $R^1 = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^4 = \text{OH}$ . 3,4-Диметил-2-бутил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 124—128° (2 мм);  $n$  1,4882; 2,4-ДНФГ: т. пл. 124—124,5°; 3,5-динитробензоат: т. пл. 107—108° [419].

7.  $R^1 = R^2 = \text{OH}$ ,  $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$ . 4,4-Диметил-2,3-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 104—106° (15 мм) [487].

8.  $R^1 = \text{Cl}$ ,  $R^2 = \text{OH}$ ,  $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$ . 4,4-Диметил-2-хлор-3-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 213° [757].

9.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{Cl}$ ,  $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$ . 4,4-Диметил-3-хлор-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 97—98° [487].

10.  $R^1 = \text{Br}$ ,  $R^2 = \text{OH}$ ,  $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$ . 4,4-Диметил-2-бром-3-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 203° (из разбавл. спирта) [225].

11.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{OH}$ . 2-Метил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон (метилангидроацетонбензил)  
а) Т. пл. 181°; бензилиденовое производное: т. пл. 225° [247, 248, 594, 597].

б)  $\lambda_{\text{max}}$  280 мμ (lg ε 4,18) [249].

в)  $\nu$  1712 см<sup>-1</sup> [596].

См. также [592, 635].

12.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{OCH}_3$ . 2-Метил-3,4-дифенил-4-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 69° [760].

13.  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . 2-Метил-3,4-дифенил-4-этокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 110°; бензилиденовое производное: т. пл. 110° [760].

14.  $R^1 = \text{HOOCCH}_2$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{OH}$ . 2-Карбоксиметил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 178—179°; бензилиденовое производное: т. пл. 214—216° [589, 590].

15.  $R^1 = \text{Br}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = \text{CH}_2\text{Br}$ ,  $R^4 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ . 3-Метил-4-бромметил-4-изопропил-2-бром- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 118—119°;  $\lambda_{\text{max}}$  250 и 307 мμ (lg ε 4,0 и 2,0);  $[\alpha]_D^{25}$  +6,8° [334, 335].

16.  $R^1 = R^3 = R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ . 3-Метил-2,4,4-триэтил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 117° (13 мм);  $n_D^{25}$  1,4780;  $d_{25}^{25}$  0,9136; СК: т. пл. 198—199°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 139—140° [659].

17.  $R^1 = \text{Br}$ ,  $R^2 = \text{COOH}$ ,  $R^3 = \text{CH}_2\text{Br}$ ,  $R^4 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ . 4-Бромметил-4-изопропил-3-карбокси-2-бром- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 145—146° (из гексана);  $\lambda_{\text{max}}$  262 мμ (lg ε 4,0) [334, 335].

18.  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{OH}$ . 2-Этил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 156°; бензилиденовое производное: т. пл. 162—178° [247, 594].

19.  $R^1 = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{OH}$ . 2-Пропил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 89° [247].

20.  $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{OH}$ . 2-Изопропил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 142°; бензилиденовое производное: т. пл. 179° [248].

21.  $R^1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{OH}$ . 2-Амил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 150,5°; бензилиденовое производное: т. пл. 156° [247, 594].

22.  $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = OH$ . 2,3,4-Трифенил-4-оксн- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл. 162—164°; фенилгидразон: т. пл. 173—174°; *n*-интрофенилгидразон: т. пл. 214—215°; бензилденовое производное: т. пл. 217, 5—218° [218].

б) Т. пл. 166—167° [616].


в)  $\nu$  1712  $cm^{-1}$  [596].

г)  $\lambda_{max}$  290,5 и 225,8  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,00 и 4,23); бензилиденное производное:  $\lambda_{max}$  332 и 274  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,23 и 4,20) [592].

См. также [629, 635].

23.  $R^1 = COOH$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = OH$ . 3,4-Дифенил-2-карбокси-4-оксн- $\Delta^2$ -циклопентенон

Бензилденовое производное: т. пл. 245° [589].

24.  $R^1=Br$ ,  $R^2=NO$ ,  $R^3R^4=$   2-Бром-3-

окси-4,4-спироциклотексан

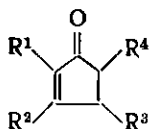
Т. пл. 238° (из разбавл. спирта) [225].

25.  $R^1 = R^2 = Cl$ ,  $R^3, R^4 = O$ . 2,3-Дихлор-4-кетод- $\Delta^2$ -циклопентенон (4,5-дихлор- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

Т. пл. 163—164° (из лигронна);  $\lambda_{max}$  258  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,19);  $\lambda_{max}$  5,76 и 6,20  $\mu$  [765a].

26.  $R^1 = Cl$ ,  $R^2 = Br$ ,  $R^3, R^4 = O$ . 2-Хлор-3-бром-4-кетод- $\Delta^2$ -циклопентенон (4-бром-5-хлор- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

Т. пл. 157—158° (из лигронна);  $\lambda_{max}$  269  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,12);  $\lambda_{max}$  5,85 и 6,36  $\mu$  [765a].



### 2,3,4,5-Замещенные $\Delta^3$ -циклопентенонны (D: 2 — $R^1$ , 3 — $R^2$ , 4 — $R^3$ , 5 — $R^4$ )

1.  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$ . 2,3,4,5-Тетраметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 59,8° (3,3 мм);  $n_D^{20}$  1,4772;  $\lambda_{max}$  236 и 302  $m\mu$ ;  $\nu$  1700 и 1650  $cm^{-1}$  [126, 766].

2.  $R^1 = R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = (CH_3)_2CH$ ,  $R^4 = CH_2 = CHCH_2$ . 2,3-Диметил-4-изопропил-5-аллил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 144—146° (18 мм);  $n_D^{20}$  1,4930;  $d_4^{20}$  0,9280 [607].

3.  $R^1 = R^4 = CH_3$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ . 2,5-Диметил-3,4-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл. 128°; оксим: т. пл. 121,5°; дибромид: т. пл. 185° [179, 181].

б) Т. пл. 121,5—122°<sup>1</sup>;  $\lambda_{max}$  276  $m\mu$ ;  $\lambda_{max}$  5,89  $\mu$ .

в)  $\lambda_{max}$  215 и 275  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,18 и 4,50) [180, 249].

См. также [700, 767].

4.  $R^1 = (CH_3)_2CH$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = COOH$ . 3,4-Диметил-2-изопропил-5-карбокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Метилловый эфир: т. кип. 93° (3 мм) [18].

5.  $R^1 = R^4 = CH_2 = CHCH_2$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = OH$ . 3-Метил-2,5-диаллил-4-оксн- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 112—114° (0,1 мм);  $n_D^{25}$  1,5114; СК: т. пл. 226—227° [392].

См. также [746].

6.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = R^4 = COOH$ ,  $R^3 = CH_3$ . 4-Метил-3,5-днкарбокси-2-оксн- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Диэтиловый эфир: т. пл. 106—108° [315].

См. также [316].

7.  $R^1 = CH_3CO$ ,  $R^2 = R^3 = OH$ ,  $R^4 = CH_3$ . 5-Метил-2-ацетил-3,4-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 111—112°;  $\lambda_{max}$  2,86, 5,80, 6,10, 6,30, 7,65, 8,0, 8,17, 8,40, 8,94, 9,08, 9,45, 10,41, 11,15 и 12,13  $\mu$ ; анирид: т. пл. 205° (из спирта); *n*-хлоранирид: т. пл. 177° (из спирта); 2,4-днхлоранирид: т. пл. 204° (из спирта) [512].

8.  $R^1 = R^4 = C_2H_5$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ . 2,5-Днэтил-3,4-дифенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 82—84°;  $\lambda_{max}$  216 и 274  $m\mu$ ;  $\lambda_{max}$  5,95  $\mu$  [767].

9.  $R^1 = CH_3CO$ ,  $R^2 = R^3 = OH$ ,  $R^4 = (CH_3)_2CHCH_2CH_2$ . 5-Изоамил-2-ацетил-3,4-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

<sup>1</sup> Кетон с т. пл. 128° изомеризуется в кетон с т. пл. 122°. Природа изомерин строго не установлена.



Т. пл. 88—89° [768].

10.  $R^1 = (CH_3)_2CHCO$ ,  $R^2 = R^3 = OH$ ,  $R^4 = (CH_3)_2CHCH_2CH_2$ . 5-Изоамил-2-изобутирил-3,4-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (дигидрокогулиновая кислота)

Т. пл. 91—92° [495].

См. также [506].

11.  $R^1 = (CH_3)_2CHCH_2CO$ ,  $R^2 = R^3 = OH$ ,  $R^4 = (CH_3)_2CHCH_2CH_2$ . 5-Изоамил-2-изовалерил-3,4-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (дигидрогумулиновая кислота)

а) Т. пл. 122—123° [493].

б) Т. пл. 126° (из циклогексана);  $\lambda_{max}$  259 и 267  $m\mu$  ( $\epsilon$  9500 и 10500); оксим: т. пл. 125°;  $\lambda_{max}$  251 и 303  $m\mu$  ( $\epsilon$  16400 и 17200);  $\lambda_{min}$  272  $m\mu$  ( $\epsilon$  6700) [500].

См. также [490, 499, 506].

12.  $R^1 = (CH_3)_2CHCO$ ,  $R^2 = R^3 = OH$ ,  $R^4 = (CH_3)_2C = CHCH_2$ . 5-(3-Метилбутен-2'-ил)-2-изобутирил-3,4-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (когулиновая кислота)

Т. пл. 79—80° [495].

См. также [501, 506].

13.  $R^1 = (CH_3)_2CHCH_2CO$ ,  $R^2 = R^3 = OH$ ,  $R^4 = (CH_3)_2C = CHCH_2$ . 5-(3-Метилбутен-2'-ил)-2-изовалерил-3,4-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (гумулиновая кислота)

а) Т. пл. 92; оксим: т. пл. 152—153° [493].

б) Т. пл. 93° (из циклогексана);  $\lambda_{max}^{OH}$  266 и 225  $m\mu$  ( $\epsilon$  9620 и 9630);  $\lambda_{max}^{OH}$  250, 262,5—269  $m\mu$  (плечо) ( $\epsilon$  20600 и 16420); оксим:  $\lambda_{max}$  251 и 303  $m\mu$  ( $\epsilon$  16700 и 18000),  $\lambda_{min}$  272  $m\mu$  ( $\epsilon$  6800) [500].

См. также [488, 490, 494, 501, 506].

14.  $R^1 = (CH_3)_2C = CHCH_2$ ,  $R^2 = R^4 = OH$ ,  $R^3 = (CH_3)_2CHCH_2CH_2CO$ . 2-(3'-Метилбутен-2'-ил)-4-(4'-метилвалерил)-2,5-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 88—90° (получен из природного предгумулона); т. пл. 96,5—97,5° (получен из синтетического предгумулона) [489].

15.  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = C_6H_5$ . 2,3,4,5-Тетрафенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл. 162—163; 2,4-ДНФГ: т. пл. 260—261° [271].

б) Т. пл. 161—162°;  $\lambda_{max}$  292  $m\mu$  ( $\epsilon$  12970) [249].

в) Т. пл. 163°;  $\nu$  1695 и 2950  $cm^{-1}$  [273].

См. также [49, 138, 252, 253, 272, 731, 770, 771, 772, 767, 769].

16.  $R^1 = R^3 = R^4 = C_6H_5$ ,  $R^2 = C_6H_5CH_2$ . 2,4,5-Трифенил-3-бензил- $\Delta^2$ -циклопентенон

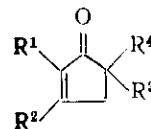
а) Т. пл. 147—148° [11].

б) Т. пл. 150—150,5° (из спирта);  $\nu$  700, 780, 1640 и 1700  $cm^{-1}$  [12].

17.  $R^1 = R^2 = R^4 = C_6H_5$ ,  $R^3 = C_6H_5CO$ . 2,3,5-Трифенил-4-бензонл- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл. 192° [11].

б) Т. пл. 130—131° (из спирта);  $\nu$  695, 710, 750, 760, 1625 и 1695  $cm^{-1}$  [12].



### 2,3,5,5-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (Д: 2 — $R^1$ , 3 — $R^2$ , 5 — $R^3$ , 5 — $R^4$ )

1.  $R^1 = R^3 = R^4 = CH_3$ ,  $R^2 = OH$ . 2,5,5-Триметил-3-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 180° (10 мм); т. пл. 163°; фенилгидразон: т. пл. 229°; ацетат: т. кип. 124° (21 мм) [224].

2.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$ . 3,5,5-Триметил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 87—88°;  $RT'$  12 [315].

3.  $R^1 = C_6H_5CH_2$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$ . 3,5,5-Триметил-2-бензил- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. кип. 178° (18 мм);  $\lambda_{max}$  315 и 233  $m\mu$ ;  $\nu$  1705, 1653, 872 и 847  $cm^{-1}$ ; 2,4-ДНФГ: т. пл. 175°;  $\lambda_{max}$  382  $m\mu$  [162, 764].

4.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = C_2H_5$ ,  $R^3 = R^4 = CH_3$ . 5,5-Диметил-3-этил-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
Т. пл. 92—93°;  $RT'$ : 14 мин.;  $RT''$ : 20 мин. [315].

5.  $R^1 = \text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ,  $R^2 = \text{CH}_3\text{O}$ .  
 $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$ . 5,5-Диметил-3-метокси-2-( $\alpha$ , $\gamma$ , $\gamma$ -триметил- $\gamma$ -карбоксипропил)- $\Delta^2$ -циклопентенон

Метилловый эфир: т. пл. 54—54,5° [773].

6.  $R^1 = \text{Br}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = R^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 3-Метил-5,5-дифенил-2-бром- $\Delta^2$ -циклопентенон  
 Т. пл. 117—119° [50].

7.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3\text{CO}$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ .  
 5-Метил-3-ацетил-5-карбэтокси-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 142—143° (0,7 мм); т. пл. 52—53,5° (из эфира и гексана);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$  293 мμ (ε 13200), 360 (1200), 360 (13800); ν 3448, 1754, 1724, 1667 и 1600 см<sup>-1</sup>; ПМР-спектр: 8,73 и 5,77 (этиловый эфир), 8,55 и 7,56 (метил и ацетил), 0,8 (протон гидроксила), 6,79 и 7,48 τ (протоны группы CH<sub>2</sub>) [669].

8.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ . 5-Метил-3-пропионил-5-карбэтокси-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 143—145° (0,1 мм);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$  293 мμ (ε 11600), 360 (515), 360 (13700); ν 3509, 1754, 1724, 1672, 1600 см<sup>-1</sup>; ПМР-спектр: 8,79 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C=O), 8,69 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>—O), 8,53 (CH<sub>3</sub>—C), 7,45 и 6,74 (H—C—H), 7,10 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>—C) 5,73 τ (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>—O); СК: т. пл. 181—181,5° (из этанола) [669].

9.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ . 5-Метил-3,5-дикарбэтокси-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 125—142° (1 мм);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$  282 мμ (ε 8950), 343 (2080), 343 (9450); ν 3390, 1724, 1695, 1661, 1587 см<sup>-1</sup>; ПМР: 8,93, 8,68, 8,67, 7,71, 7,06, 5,94 и 5,71 τ [669].

10.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = \text{CHO}$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ ,  $R^4 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ .  
 5-Метил-3-формил-5-карбэтокси-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

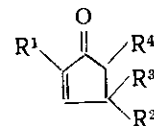
Т. пл. 102—103° (хлороформ—гексан);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$  300 мμ (ε 8060), 367 (1690), 367 (12600); ν 3390, 2850, 1742, 1718, 1681 и 1597 см<sup>-1</sup>. ПМР-спектр: 8,74, 8,45, 7,40, 6,62, 5,76, 0,7 τ [669].

11.  $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{COOH}$ ,  $R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$ .  
 5-Этил-3,5-дикарбокси-2-этокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Диэтиловый эфир: т. кип. 136—137° (0,3 мм);  $\lambda_{\text{max}}$  5,70, 5,76, 5,80 и 6,11 μ [314, 315].

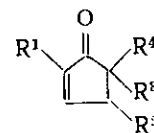
12.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $R^4 = \text{Br}$ . 3,5-Дибутил-2-окси-5-бром- $\Delta^2$ -циклопентенон  
 ν 1712, 1658 и 3470 см<sup>-1</sup> [169].

13.  $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^3 = R^4 = \text{CH}_3\text{O}$ . 2,3-Дифенил-5,5-диметокси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
 Т. пл. 120—121° [216].



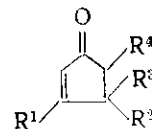
2,4,4,5-Замещенные  $\Delta^2$ -циклопентеноны  
 (Д: 2 — R<sup>1</sup>, 4 — R<sup>2</sup>, 4 — R<sup>3</sup>, 5 — R<sup>4</sup>)

Представителей такого типа замещения нет.



2,4,5,5-Замещенные  $\Delta^2$ -циклопентеноны  
 (Д: 2 — R<sup>1</sup>, 4 — R<sup>2</sup>, 5 — R<sup>3</sup>, 5 — R<sup>4</sup>)

$R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^3 = R^4 = \text{CH}_3\text{COO}$ . 2,4-Диметил-5,5-диацетокси- $\Delta^2$ -циклопентенон  
 Т. кип. 124—125° (1,5 мм);  $n_D^{20}$  1,4760;  $d_4^{20}$  1,153 [217].



3,4,4,5-Замещенные  $\Delta^2$ -циклопентеноны  
 (Д: 3 — R<sup>1</sup>, 4 — R<sup>2</sup>, 4 — R<sup>3</sup>, 5 — R<sup>4</sup>)

1.  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{CH}_3$ . 3,4,4,5-Тетраметил- $\Delta^2$ -циклопентенон  
 а) Т. кип. 74—76,5° (8 мм);  $n_D^{20}$  1,4742;  $d_4^{20}$  0,9266;

СК: т. пл. 173° (из метанола); 2,4-ДНФГ: т. пл. 196 и 160° (из метанола) [93, 118].

б) Т. кип. 82—86° (10 мм), 95—96° (18 мм);  $d_4^{20}$  1,062; СК: т. пл. 198 и 150°; окснм: т. кип. 122—128° (10 мм); при длительном стоянии выделяются кристаллы т. пл. 95—96° [523].

в) Т. кип. 78—80° (12 мм);  $n_D^{20}$  1,4750;  $\lambda_{\max}$  228 мμ (ε 12800); 2,4-ДНФГ: т. пл. 202—203°;  $\lambda_{\max}$  385 мμ (ε 24800) [522, 658].

2.  $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = HOOCCH_2$ . 3,4,4-Триметил-5-карбоксиметил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. пл. 124,5°; СК: т. пл. 216—218° [703].

3.  $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = (CH_3)_2CH$ . 3,4,4-Триметил-5-изопропил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. кип. 100° (10 мм);  $n_D^{20}$  1,4778;  $d_4^{20}$  0,9205; СК: т. пл. 201,5° (из спирта); 2,4-ДНФГ: т. пл. 128° [93, 119, 124, 125].

4.  $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = (CH_3)_3C$ . 3,4,4-Триметил-5-трет. бутил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. кип. 90—93° (6 мм);  $n_D^{20}$  1,4780;  $d_4^{20}$  0,9231 [93, 120].

5.  $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = C_6H_5$ . 3,4,4-Триметил-5-фенил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. кип. 129—130° (2 мм),  $n_D^{20}$  1,5520; т. пл. 46° (из водн. спирта); СК: т. пл. 221,5° [93, 121].

6.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = Cl$ . 4,4-Диметил-5-хлор-3-окси-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. пл. 122° [757].

7.  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = OH$ ,  $R^4 = CH_3$ . 5-Метил-3,4-дифенил-4-окси-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

а) Т. пл. 180,5° [246, 247, 248].

б)  $\lambda_{\max}$  218 и 285 мμ (lg ε 4,48 и 4,79) [249].

См. также [1, 592].

8.  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = OH$ ,  $R^4 = C_2H_5$ . 5-Этил-3,4-дифенил-4-окси-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. пл. 156° [246, 247].

9.  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = OH$ ,  $R^4 = C_3H_7$ . 5-Пропил-3,4-дифенил-4-окси-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. пл. 152° [247].

10.  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = OH$ ,  $R^4 = (CH_3)_2CH$ . 5-Изопропил-3,4-дифенил-4-окси-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

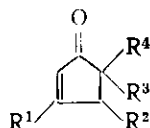
Т. пл. 161,5° [248].

11.  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = OH$ ,  $R^4 = C_5H_{11}$ . 5-Амил-3,4-дифенил-4-окси-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. пл. 150,5° [246, 247].

12.  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = OH$ ,  $R^4 = COOH$ . 3,4-Дифенил-5-карбокси-4-окси-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. пл. 167—168° [250].



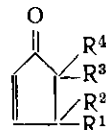
### 3,4,5-Замещенные Δ<sup>2</sup>-циклопентеноны (Д: 3 — R<sup>1</sup>, 4 — R<sup>2</sup>, 5 — R<sup>3</sup>, 5 — R<sup>4</sup>)

1.  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$ . 3,4,5,5-Тетраметил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. кип. 78° (10 мм);  $n_D$  1,4730;  $\lambda_{\max}$  228 мμ (ε 12900); ν 1697 и 1615 см<sup>-1</sup>; 2,4-ДНФГ: т. пл. 200—201°;  $\lambda_{\max}$  380 мμ (ε 27800) [522, 658].

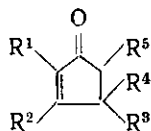
2.  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = R^4 = CH_3$ . 5,5-Диметил-3,4-дифенил-Δ<sup>2</sup>-циклопентенон

Т. пл. 96° (из метанола);  $\lambda_{\max}$  285 мμ (lg ε 4,68) [253].



### 4,4,5-Замещенные Δ<sup>2</sup>-циклопентеноны (Д: 4 — R<sup>1</sup>, 4 — R<sup>2</sup>, 5 — R<sup>3</sup>, 5 — R<sup>4</sup>)

Представителей такого типа замещения нет.



**2,3,4,4,5-Замещенные  $\Delta^2$ -циклопентеноны**  
(Е: 2 —  $R^1$ , 3 —  $R^2$ , 4 —  $R^3$ , 4 —  $R^4$ , 5 —  $R^5$ )

1.  $R^1 = R^5 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{OH}$ . 2,5-Диметил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл.  $150^\circ$  [247, 594].

б) Т. пл.  $152\text{—}153^\circ$  (из метанола);  $\lambda_{\text{max}}$  276  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,16);  $\lambda_{\text{max}}$  2,8—3,0 и 5,88  $\mu$  [180].

См. также [1].

2.  $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$ ,  $R^5 = \text{OH}$ . 4,4-Диметил-2,3-дифенил-5-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $158^\circ$  (из диоксиана);  $\lambda_{\text{max}}$  303  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,70) [253].

См. также [249, 598, 741].

3.  $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$ ,  $R^5 = \text{OCH}_3$ . 4,4-Диметил-2,3-дифенил-5-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $88^\circ$  (из этанола);  $\lambda_{\text{max}}$  300  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,67) [253].

См. также [741].

4.  $R^1 = \text{OH}$ ,  $R^2 = R^5 = \text{COOCH}_3$ ,  $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$ . 4,4-Диметил-3,5-дикарбометокси-2-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $116^\circ$  [487].

5.  $R^1 = R^4 = \text{CH}_3\text{CO}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{OH}$ ,  $R^5 = \text{CH}_3$ . 5-Метил-2,4-диацетил-3,4-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $118\text{—}119^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}$  227 и 265  $m\mu$  ( $\epsilon$  10900 и 9100) (спирт + кислота);  $\lambda_{\text{max}}$  253 и 267  $m\mu$  ( $\epsilon$  19200 и 18100) (спирт + щелочь); англ: т. пл.  $168^\circ$  (из метанола); п-хлораил: т. пл.  $155^\circ$  (из спирта); 2,4-дихлораил: т. пл.  $168^\circ$  (из спирта) [512].

6.  $R^1 = R^5 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{OH}$ . 2,5-Диэтил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $113\text{—}114^\circ$  [247].

См. также [673].

7.  $R^1 = R^5 = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $R^2 = R^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{OH}$ . 2,5-Дипропил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $80^\circ$  (из лигроина) [637].

8.  $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{OH}$ ,  $R^4 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ,  $R^5 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ . 5-Изоамил-2-изовалерил-3,4-диокси-4-изокапроил- $\Delta^2$ -циклопентенон (тетрагидроизогуmulон)

а) *d*-изомер: т. пл.  $32\text{—}34^\circ$ ,  $[\alpha]_D + 24,5^\circ$ ; *dl*-изомер: т. пл.  $49\text{—}53^\circ$ ,  $[\alpha]_D - 2^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}}$  230 и 275  $m\mu$  (спектр идентичен для обоих изомеров);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$  253  $m\mu$  [491].

9.  $R^1 = R^3 = R^4 = (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_2$ ,  $R^2 = R^5 = \text{OH}$ . 2,4,4-Три-(3'-метилбутен-2'-ил)-3,5-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (лупуленол)

Т. пл.  $120,5\text{—}121,5^\circ$  (из водного метанола) [496].

См. также [497].

10.  $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{OH}$ ,  $R^4 = (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CO}$ ,  $R^5 = (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2$ . 5-(3'-Метилбутен-2'-ил)-2-изовалерил-3,4-диокси-4-(изобутирилацетил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (изогуmulон)

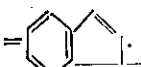
а) Т. пл.  $123\text{—}124^\circ$ ;  $[\alpha]_D - 15,7^\circ$ ; т. пл.  $129\text{—}130^\circ$ ;  $[\alpha]_D - 40,6^\circ$  [491].

б) *d*-Изогуmulон: т. пл.  $133\text{—}134^\circ$ ; *l*-изогуmulон: т. пл.  $134\text{—}135^\circ$ ; *dl*-изогуmulон: т. пл.  $145\text{—}146^\circ$  [492, 510].

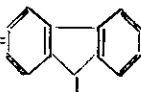
11.  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ . 2,3,4,4,5-Пентафенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл.  $214\text{—}215^\circ$  [269].

12.  $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 = \text{CH}_3\text{CO}$ . 2,3,4,5-Тетрафенил-4-ацетил- $\Delta^2$ -циклопентенон  $\nu$  1700  $\text{cm}^{-1}$  (плечо при 1680  $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{C} = \text{O}$ ), 1765  $\text{cm}^{-1}$  (сложная эфирая группа), 1366 и 1455  $\text{cm}^{-1}$  (метильная группа) [273].

13.  $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^4 =$  . 2,3,4,5-Тетрафенил-4-инденил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 151° (из разбавл. уксусной кислоты) [774].

14.  $R^1=R^2=R^3=R^5=C_6H_5$ ,  $R^4=$   2,3,4,5-Тетра-

фенил-4-флуоренил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 215—216° (из этилацетата) [774].

15.  $R^1=R^2=R^3=R^5=C_6H_5$ ,  $R^4=OH$ . 2,3,4,5-Тетрафенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. пл. 210° [252, 539].

б) Т. пл. 208; оксим: т. пл. 167°; *n*-бромфенилгидразон: т. пл. 168—169°; ацетат: т. пл. 218° [251].

в)  $\lambda_{max}$  216 и 270  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,16 и 4,06) [249].

16.  $R^1=R^4=R^5=C_6H_5$ ,  $R^2=R^3=BrC_6H_4$ . 2,4,5-Трифенил-3,4-*n*-бромфенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 178° [268].

17.  $R^1=R^5=C_6H_5$ ,  $R^2=R^3=R^4=CN$ . 2,5-Дифенил-3,4,4-трициано- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 164—165,5°;  $\lambda_{max}$  275  $m\mu$  ( $\epsilon$  14000), 287 (12000), 380 (4200), 473 (2000);  $\nu$  690, 700, 725, 750, 770, 800, 1610, 1740 и 2250  $cm^{-1}$  [12]; строение подтверждено спектром ПМР.

18.  $R^1=R^2=OH$ ,  $R^3,R^4=O$ ,  $R^5=C_6H_5CH_2CH_2CO$ . 5-( $\beta$ -Фенилпропионил)-2,3-диокси-4-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон (4,5-диокси-2-( $\beta$ -фенилпропионил)- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

Т. пл. 200—202° (из бензола);  $\lambda_{max}$  253 и 292  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,18 и 4,01);  $\nu$  1695 и 1630  $cm^{-1}$  [525].

19.  $R^1=R^2=CH_3O$ ,  $R^3,R^4=O$ ,  $R^5=C_6H_5CH_2CH_2CO$ . 5-( $\beta$ -Фенилпропионил)-2,3-диметокси-4-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон (4,5-диметокси-2-( $\beta$ -фенилпропионил)- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

Т. кип. 200—210° (0,15 мм); т. пл. 38—40°;  $\lambda_{max}$  258 и 282  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,29 и 4,25);  $\nu$  1730, 1665 и 1635  $cm^{-1}$  [525].

20.  $R^1=CH_3O$ ,  $R^2=HO$ ,  $R^3,R^4=O$ ,  $R^5=C_6H_5CH_2CH_2CO$ . 5-( $\beta$ -Фенилпропионил)-2-метокси-3-окси-4-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон (5-метокси-2-( $\beta$ -фенилпропионил)-4-окси- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

Т. пл. 195—197° (из бензола);  $\lambda_{max}^H$  256 и 293  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,26 и 4,11);  $\lambda_{max}^{OH}$  270 и 298  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,46 и 4,31);  $\nu$  1685, 1645 и 1635  $cm^{-1}$  [525].

21.  $R^1=R^2=OH$ ,  $R^3,R^4=O$ ,  $R^5=C_6H_5CH=CHCO$ . 5-Циннамоил-2,3-диокси-4-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон (2-цинамоил-4,5-диокси- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

Т. пл. 253° (смокание 243°);  $\lambda_{max}$  242, 318 и 362  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,25, 4,23 и 4,38);  $\nu$  1695, 1635 и 1600  $cm^{-1}$  [525].

22.  $R^1=R^2=CH_3O$ ,  $R^3,R^4=O$ ,  $R^5=C_6H_5CH=CHCO$ . 5-Циннамоил-2,3-диметокси-4-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон (2-цинамоил-4,5-диметокси- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион; линдерон)

Т. пл. 92—93° (из водного спирта);  $\lambda_{max}$  244, 262 и 357  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,29, 4,15, 4,47);  $\lambda_{max}^{OH}$  252, 285 и 352  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,35, 4,20 и 4,31);  $\nu$  1715, 1630, 1595, 985, 765 и 697  $cm^{-1}$ ; 2,4-ДНФГ: т. пл. 241—243° (две формы кристаллов с одной и той же темп. плавления); ацетат: т. пл. 160—161° (из водного спирта) (две формы кристаллов); бензоат: т. пл. 192—193° (из ацетона); толуол-*n*-сульфонат: т. пл. 170—171° (из ацетона); пикрат: т. пл. 106—108° (из спирта); аддукт с мочевиной: т. пл. 147—150°; аддукт с *o*-фенилендиамин: т. пл. 106—108° [525].

23.  $R^1=CH_3O$ ,  $R^2=OH$ ,  $R^3,R^4=O$ ,  $R^5=C_6H_5CH=CHCO$ . 2-Метокси-3-окси-4-кето-5-циннамоил- $\Delta^2$ -циклопентенон (5-метокси-2-циннамоил-4-окси- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

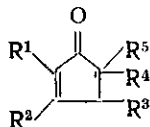
Т. пл. 217—218° (из спирта);  $\lambda_{max}$  246, 316 и 333  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,25, 4,27, 4,32);  $\lambda_{max}^{OH}$  261, 285 и 382  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,41, 4,32 и 4,19);  $\nu$  1680, 1640, 1595, 970, 755 и 695  $cm^{-1}$ ; моноацетат: т. пл. 156—157°;  $\lambda_{max}$  240, 288 и 345  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,34, 4,13 и 4,38);  $\nu$  1770 и 1250  $cm^{-1}$ ; диацетат: т. пл. 141—143° (из водного спирта);  $\lambda_{max}$  247 и 357  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,18 и 4,54);  $\nu$  1770 и 1250  $cm^{-1}$  [525].

24.  $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=Cl$ . 2,3,4,4,5-Пентахлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 82—83° [787].

25.  $R^1 = R^2 = R^5 = Cl$ ;  $R^3 = R^4 = F$ . 2,3,5-Трихлор-4,4-дифтор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 64—66° (4 мм);  $\lambda_{\max}$  241 и 324 мμ (lg ε 4,13 и 1,42);  $\lambda_{\max}$  5,80 и 6,40 μ [774a].



**2,3,4,5,5-Замещенные  $\Delta^2$ -циклопентеноны**  
(E: 2 —  $R^1$ , 3 —  $R^2$ , 4 —  $R^3$ , 5 —  $R^4$ , 5 —  $R^5$ )

1.  $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = CH_3$ ,  $R^3 = (CH_3)_2CH$ . 2,3,5-Тетраметил-4-изопропил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 120—122° (19 мм) [607].

2.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = R^5 = CH_3$ . 5,5-Диметил-3,4-дифенил-2-оксн- $\Delta^2$ -циклопентенон<sup>1</sup>

Т. пл. 155—156°; фенилгидразон: т. пл. 244°; ацетат: т. пл. 92,5° [741].

См. также [249, 598].

3.  $R^1 = CH_3O$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = R^5 = CH_3$ . 5,5-Диметил-3,4-дифенил-2-метокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 88,5° [741].

4.  $R^1 = C_2H_5O$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = R^5 = CH_3$ . 5,5-Диметил-3,4-дифенил-2-этоксн- $\Delta^2$ -циклопентенон

2,4-ДНФГ; т. пл. 205° [775].

5.  $R^1 = Cl$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = R^5 = CH_3$ . 5,5-Диметил-3,4-дифенил-2-хлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 120° (из ацетонитрила);  $\lambda_{\max}$  283 мμ (lg ε 4,51) [249, 253].

6.  $R^1 = (CH_3)_2CHCH_2CO$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = OH$ ,  $R^5 = (CH_3)_2C = CHCH_2$ . 2-Изовалерил-3,4,5-три-

<sup>1</sup> Опровержение формулы (см. [253]).

оксн-5-(3'-метилбутен-2'-ил)- $\Delta^2$ -циклопентенон (оксигумулиновая кислота)

Т. пл. 67°;  $\lambda_{\max}$  280 мμ [510].

7.  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = C_6H_5$ . 2,3,4,5,5-Пентафенил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 169—170;  $\lambda_{\max}$  304 мμ (lg ε 4,06; ν 1670 см<sup>-1</sup> [269 и 269a].

См. также [267].

8.  $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = HOOC - N = N$ ,  $R^5 = OH$ . 2,3,4-Трифенил-5-окси-5-карбокси-диазометил- $\Delta^2$ -циклопентенон

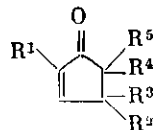
Т. пл. 165° (смакание 129—130°) [776].

9.  $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4, R^5 = O$ . 2,3,4-Трифенил-5-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 158° (из бензола) [776].

10.  $R^1 = R^2 = R^3 = Cl$ ,  $R^4, R^5 = O$ . 2,3,4-Трихлор-5-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон

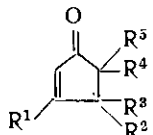
Т. пл. 68—69° (из хлористого метилена и пентана) [777].



**2,4,4,5,5-Замещенные  $\Delta^2$ -циклопентеноны**  
(E: 2 —  $R^1$ , 4 —  $R^2$ , 4 —  $R^3$ , 5 —  $R^4$ , 5 —  $R^5$ )

$R^1 = OH$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = CH_3$ . 4,4,5,5-Тетраметил-2-оксн- $\Delta^2$ -циклопентенон

Ацетат: т. кип. 114° (10 мм) [778].



**3,4,4,5,5-Замещенные  $\Delta^2$ -циклопентеноны**  
(E: 3 —  $R^1$ , 4 —  $R^2$ , 4 —  $R^3$ , 5 —  $R^4$ , 5 —  $R^5$ )

1.  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = CH_3$ . 3,4,4,5,5-Пентаметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 53—54° (1 мм);  $\lambda_{\max}$  230 мμ (ε 12500) [27].

2.  $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = CH_3$ ,  $R^2 = OH$ . 3,4,5,5-Тетраметил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 62—63° (из бензола и петролейного эфира);  $\lambda_{\max}$  222  $m\mu$  ( $\epsilon$  12000),  $\nu$  3570, 1710 и 1620  $cm^{-1}$ ; СК: т. пл. 216—218° (из водного метанола);  $\lambda_{\max}$  275  $m\mu$  ( $\epsilon$  15000) [424, 658].

3.  $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = (CH_3)_2CH$ ,  $R^5 = D$ . 3,4,4-Триметил-5-изопропил-5-дейтеро- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 113—114° (18 мм);  $n_D^{20}$  1,4776 [124].

4.  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ,  $R^4 = R^5 = CH_3$ ,  $R^3 = OH$ . 5,5-Диметил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

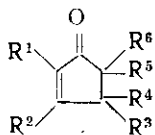
Т. пл. 181° [247]; 2,4-ДНФГ: т. пл. 217—218° [779]; оксим: т. пл. 190°; оксим ацетата: т. пл. 164° [2]; метиловый эфир: т. пл. 144°; ацетат: т. пл. 137° [598, 760]; 2,4-ДНФГ этилового эфира: т. пл. 204° [775].

5.  $R^1 = COOH$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3$ ,  $R^4, R^5 = O$ . 4,4-Диметил-3-карбокси-5-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 145°; оксим: т. пл. 205° [757].

6.  $R^1 = R^4 = C_6H_5$ ,  $R^2, R^3 = O$ ,  $R^5 = Br$ . 3,5-Дифенил-5-бром-4-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 205—206°;  $\lambda_{\max}$  337, 248, 298 (плечо) и 332  $m\mu$  ( $\epsilon$  19800, 17800, 7300 и 3900);  $\nu$  830 (тризамещ. двойн. связь), 1665 и 1670  $cm^{-1}$  ( $C=O$ ); ПМР-спектр: 2,10, 2,55, 2,90, 3,53  $\tau$  [670].



### 2,3,4,4,5,5-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (Ж: 2— $R^1$ , 3— $R^2$ , 4— $R^3$ , 4— $R^4$ , 5— $R^5$ , 5— $R^6$ )

1.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = CN$ ,  $R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = CH_3$ . 4,4,5,5-Тетраметил-2-окси-3-циано- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 172—173° [780].

2.  $R^1 = R^2 = OH$ ,  $R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = CH_3$ . 4,4,5,5-Тетраметил-2,3-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (тетраметилредукциновая кислота)

Т. пл. 170° [487].

3.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = Cl$ ,  $R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = CH_3$ . 4,4,5,5-Тетраметил-2-окси-3-хлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 116°; ацетат: т. пл. 47° [780].

4.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = Br$ ,  $R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = CH_3$ . 4,4,5,5-Тетраметил-2-окси-3-бром- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 116°; ацетат: т. пл. 74°; бензоат: т. пл. 92° [780].

5.  $R^1 = R^5 = R^6 = CH_3$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = OH$ . 2,5,5-Триметил-3,4-дифенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 131° [247].

6.  $R^1 = R^2 = R^5 = COOC_2H_5$ ,  $R^3 = R^4 = CH_3$ ,  $R^6 = CH_2COOC_2H_5$ . 4,4-Диметил-2,3,5-трикарбэтокси-5-карбэтоксиметил- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. кип. 195—196° (4 мм);  $n_D^{21,5}$  1,4804;  $d^{21,5}$  1,1530 [781].

7.  $R^1 = R^3 = R^4 = (CH_3)_2C = CHCH_2$ ,  $R^2 = R^5 = OH$ ,  $R^6 = COOH$ . 2,4,4-Три-(3'-метилбутен-2'-ил)-3,5-диокси-5-карбокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 106,5—108,5° (из водного спирта) [496].

См. также [497].

8.  $R^1 = (CH_3)_2CHCH_2CO$ ;  $R^2 = R^3 = R^5 = OH$ ;  $R^4 = (CH_3)_2C = CHCH_2CO$ ;  $R^6 = (CH_3)_2C = CHCH_2$ . 5-(3'-Метилбутен-2'-ил)-2-изовалерил-4-изобутирилацетил-3,4,5-триокси- $\Delta^2$ -циклопентенон (гумулинон, одна из возможных формул)

а) Три изомера: т. пл. 70—71°, 104—105°, 182° [509].

б)  $\lambda_{\max}$  280  $m\mu$  [510].

См. также [507, 508, 511].

9.  $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = R^6 = C_6H_5$ ,  $R^3 = OH$ . 2,3,4,5,5-Пентафенил-4-окси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 228—230°;  $\lambda_{\max}$  240, 292, 334  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,46, 4,17, 4,0);  $\nu$  1670, 2900 и 3540  $cm^{-1}$  [269].

10.  $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = R^6 = C_6H_5$ ;  $R^3 = Cl$ .  
2,3,4,5,5-Пентафенил-4-хлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 145—147°;  $\lambda_{\max}$  243, 290 и 350  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,46, 4,20 и 3,87) [269].

11.  $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = C_6H_5$ ,  $R^4 = R^6 = OH$ .  
2,3,4,5-Тетрафенил-4,5-диокси- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 190—191°;  $\lambda_{\max}$  306  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,06);  $\lambda_{\max}$  2,8 и 5,86  $\mu$  [782, 783].

12.  $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = C_6H_5$ ,  $R^4 = R^6 = Cl$ .  
2,3,4,5-Тетрафеиил-4,5-дихлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 193° (из изопропилового спирта) [774].

13.  $R^1 = R^4 = R^5 = R^6 = D$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ . 3,4-Дифенил-2,4,5,5-тетрадейтеро- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 109,5—110°;  $\lambda_{\max}$  5,86  $\mu$  [700].

14.  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = Cl$ . 2-Фенил-3,4,4,5,5-пентахлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 50,5—51° (из метанола);  $\lambda_{\max}$  295 и 237  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  3,85 и 4,19);  $\nu$  1748  $cm^{-1}$  [54].

15.  $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = Cl$ ,  $R^2 = (CH_3)_2N$ .  
3-Диметиламино-2,4,4,5,5-пентахлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 118—119° [566].

16.  $R^1 = Cl$ ,  $R^2 = (CH_3)_2N$ ,  $R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = F$ .  
3-Диметиламино-2-хлор-4,4,5,5-тетрафтор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 61—63° (из циклогексана и бензола) [784].

17.  $R^1 = Cl$ ,  $R^2 = CH_3NH$ ,  $R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = F$ .  
3-Метиламино-2-хлор-4,4,5,5-тетрафтор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 141—142° (из бензола) [784].

18.  $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = Cl$ ,  $R^2 = OH$ . 3-Окси-2,4,4,5,5-пентахлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

Т. пл. 136—137°;  $\nu$  2,83—2,88, 5,80, 6,15—6,40, 8,0—8,1, 9,36, 9,58, 10,33, 11,35, 12,18, 12,62, 13,52, 13,77, 14,67 и 15,10  $\mu$ ; фениловый эфир: т. пл. 66,5—67,5°; *n*-крезиловый эфир: т. пл. 91,5—92,5°; *n*-хлорфениловый эфир: т. пл. 92—93°; 2,4-дихлорфениловый эфир: т. пл. 72,5—73°; 2,4,5-трихлорфениловый эфир: т. пл. 108—108,5° [785].

19.  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = Cl$ . Перхлор- $\Delta^2$ -циклопентенон

а) Т. кип. 111—113° (17 мм);  $n_D^{20}$  1,5646; т. пл. 29° (из петр. эфира) [566, 777, 786].

б)  $\lambda_{\max}$  257  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,10);  $\nu$  1770  $cm^{-1}$  [54].

в) Т. пл. 28° [787].

20.  $R^1 = R^2 = R^5 = C_6H_5$ ,  $R^3, R^4 = O$ ,  $R^6 = CH_3$ .  
5-Метил-2,3,5-трифенил-4-кетон- $\Delta^2$ -циклопентенон (2-метил-2,4,5-трифенил- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

Т. пл. 105—106° (из метанола) [788].

21.  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = R^5 = R^6 = Cl$ ,  $R^3 = R^4 = O$ .  
2-Фенил-3,5,5-трихлор-4-кетон- $\Delta^2$ -циклопентенон (5-фенил-2,2,4-трихлор- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

Т. пл. 110—111° (из бензола);  $\lambda_{\max}$  246 и 318  $m\mu$  ( $lg \epsilon$  4,10 и 4,18);  $\nu$  1770  $cm^{-1}$ , 1730  $cm^{-1}$  [54].

См. также [785].

22.  $R^1 = R^5 = R^6 = Cl$ ,  $R^2 = C_2H_5O$ ,  $R^3 = R^4 = O$ .  
3-Этоксид-2,5,5-трихлор-4-кетон- $\Delta^2$ -циклопентенон (4-Этоксид-2,2,5-трихлор- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

Т. пл. 64,5—65,5° (из петр. эфира) [785].

23.  $R^1 = R^2 = R^5 = R^6 = Cl$ ,  $R^3, R^4 = O$ . Перхлор-4-кетон- $\Delta^2$ -циклопентенон (перхлор- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

Т. пл. 64—65,5° (из бензина) [785].

См. также [173, 777].

24.  $R^1 = R^2 = R^5 = Cl$ ,  $R^6 = Br$ ,  $R^3, R^4 = O$ .  
2,3,5-Трихлор-5-бром-4-кетон- $\Delta^2$ -циклопентенон (2,4,5-Трихлор-2-бром- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)



Т. пл. 77—78° (из бензина) [785].

25.  $R^1 = R^2 = R^5 = R^6 = \text{Br}$ ,  $R^3, R^4 = \text{O}$ . Пербром-4-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон (пербром- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

Т. пл. 141—142° (из бензина) [785].

См. также [173].

26.  $R^1 = R^2 = \text{Cl}$ ,  $R^3, R^4 = \text{O}$ ,  $R^5 = R^6 = \text{Br}$ . 2,3-Дихлор-5,5-дибром-4-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон (4,5-дихлор-2,2-дибром- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

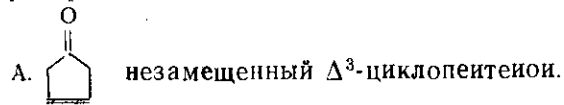
Т. пл. 228—229,5°;  $\lambda_{\text{max}}$  258  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,33);  $\lambda_{\text{max}}$  5,88 и 6,21  $\mu$  [789].

27.  $R^1 = \text{Cl}$ ,  $R^2 = R^5 = R^6 = \text{Br}$ ,  $R^3, R^4 = \text{O}$ . 2-Хлор-3,5,5-трибром-4-кето- $\Delta^2$ -циклопентенон (5-хлор-2,2,4-трибром- $\Delta^4$ -циклопентен-1,3-дион)

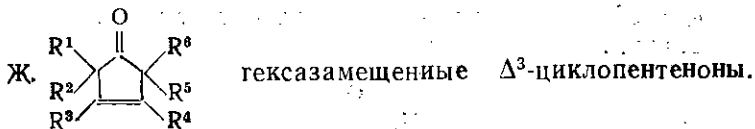
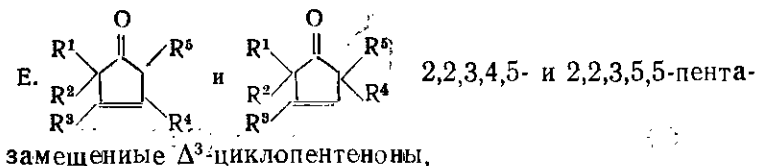
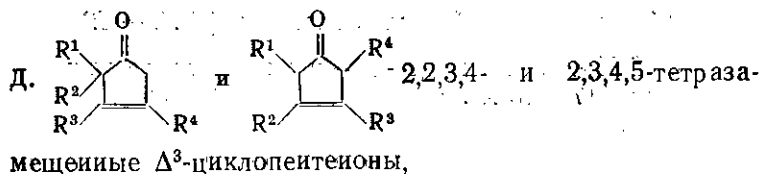
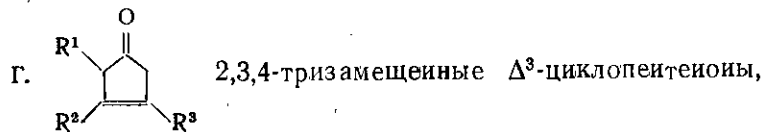
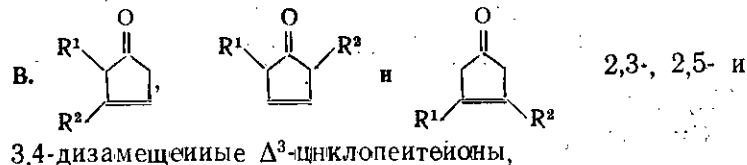
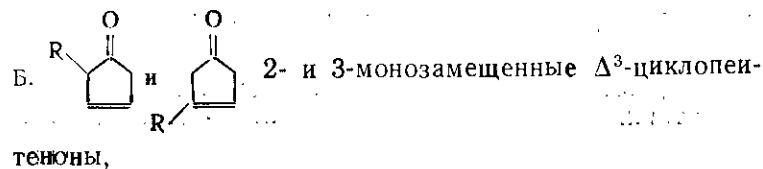
Т. пл. 222—223° (из лигроина);  $\lambda_{\text{max}}$  267  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  4,30);  $\lambda_{\text{max}}$  5,93 и 6,38  $\mu$  [789].

### $\Delta^3$ -ЦИКЛОПЕНТЕНОНЫ

Строение  $\Delta^3$ -циклопентенонов в большинстве случаев строго не доказано. В некоторых случаях соединения, которым приписывалось строение  $\Delta^3$ -циклопентенонов, в действительности оказались  $\Delta^2$ -циклопентенонами [180, 249, 253]. На основании изучения свойств  $\Delta^2$ -циклопентенонов вполне вероятно, что многие из известных  $\Delta^3$ -непредельных кетонов типов замещения Г-2,3,4, Д-2,3,4,5 и Е-2,2,3,4,5 (см. ниже) в действительности также являются  $\Delta^2$ -циклопентенонами. Во всяком случае соединения упомянутых типов замещения, несомненно, должны легко изомеризоваться в последние. Таким образом, строение приведенных ниже  $\Delta^3$ -циклопентенонов требует критического отношения и часто дополнительного изучения. Все известные представители этой группы соединений<sup>1</sup> распределяются между следующими типами замещения:



<sup>1</sup> В эту группу включены и соединения, строение которых позднее исправлено; при этом дается сноска на соответствующую работу.



### $\Delta^3$ -ЦИКЛОПЕНТЕНОН (А)

а) Т. кип. 133—135°;  $n_D^{20}$  1,4590;  $d_4^{20}$  0,9821; оксим. Т. пл. 50—51° [790].

б) Т. кип. 41° (40 мм);  $n_D^{20}$  1,4536;  $d_4^{20}$  0,991;  $\lambda_{\text{max}}$  299,

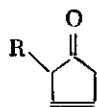
288 и 278  $m\mu$  ( $\lg \epsilon$  1,02, 1,05, 1,00);  $\nu$  1586, 1702  $cm^{-1}$ ; СК: т. пл. 182 [187].

в) Дибензилиденовое производное: т. пл. 150° [150, 239]; т. пл. 156—157°;  $\lambda_{max}$  316 и 232  $m\mu$  ( $\epsilon$  38900 и 11700) [791].

г) Ди-*n*-бромбензилиденовое производное: рентгенографическое исследование структуры [792].

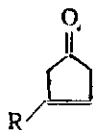
д) 1440 ( $CH_2$ ), 1660 ( $C=C$ ), 1710 ( $C=O$ ) и 2900 ( $CH$ )  $cm^{-1}$  [793].

См. также [149, 593, 794—796].



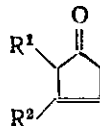
### 2-Замещенные $\Delta^3$ -циклопентеноны (Б: 2 — R)

R =  $C_6H_{13}$ . 2-Гексил- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. кип. 117° (10 мм);  $n_D^{20}$  1,4635;  $d_4^{20}$  0,9036 [47].



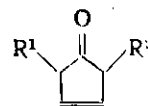
### 3-Замещенные $\Delta^3$ -циклопентеноны (Б: 3 — R)

R =  $CH_3$ , 3-Метил- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. кип. 70—80° (40 мм) [46].



### 2,3,4,4,5-Замещенные $\Delta^2$ -циклопентеноны (В: 2 — R¹, 3 — R²)

R¹ = , R² =  $C_2H_5$ . 3-Этил-2-( $\alpha$ -пиридил)- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. пл. 80°; СК: т. пл. 201° [797].



### 2,5-Замещенные $\Delta^3$ -циклопентеноны (В: 2 — R¹, 5 — R²)

1. R¹ = R² =  $CH_3$ . 2,5-Диметил- $\Delta^3$ -циклопентенон

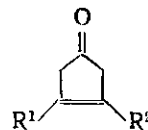
а) Т. кип. 156—157°;  $n_D^{20}$  1,4450;  $d_4^{20}$  0,8971; СК: т. пл. 160—162°; 2,4-ДНФГ: т. пл. 119° [788].

б) Т. кип. 154—156°;  $n_D^{20}$  1,4590;  $d_4^{20}$  0,8989;  $\nu$  1640, 1710 и 1740  $cm^{-1}$ ; СК: т. пл. 160—161° (из метанола); 2,4-ДНФГ: т. пл. 128—129° [798].

См. также [790].

2. R¹ =  $CH_3$ , R² =  $CH_3CO$ . 2-Метил-5-ацетил- $\Delta^3$ -циклопентенон

Т. кип. 71,7—73,5° (0,1 мм);  $n_D^{20}$  1,515; бис-2,4-ДНФГ: т. разл. 245—250° [170].



### 3,4-Замещенные $\Delta^3$ -циклопентеноны (В: 3 — R¹, 4 — R²)

1. R¹ = R² =  $CH_3$ . 3,4-Диметил- $\Delta^3$ -циклопентенон

Т. кип. 73—79° (9 мм) [46].

2. R¹ = R² =  $C_6H_5$ . 3,4-Дифенил- $\Delta^3$ -циклопентенон¹.

а) Т. пл. 146—147°;  $\nu$  1754  $cm^{-1}$ ; ПМР-спектр: 3,43 (синглет, две эквивалентные  $CH_2$ -группы) и 7,18 р.р.т (фенильные протоны) [544]

б) Т. пл. 167° [260].

в) Дибензилиденовое производное: т. пл. 201—202°; ди-*n*-нитробензилиденовое производное: т. пл. 308; ди-циннамилденовое производное: т. пл. 234° [591].

См. также [179, 216, 246, 248, 250, 597, 598, 605, 759, 760, 799, 800].

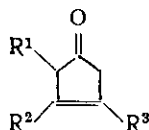
¹ Опровержение структуры (см. [180, 249 и 253]).

3.  $R^1 = R^2 = (CH_3)_2CHC_6H_4$ . 3,4-Ди-(*n*-изопропилфенил)- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. пл. 158° [260].

4.  $R^1 = R^2 = HOC_6H_4$ . 3,4-Ди-(*o*-оксифенил)- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Оксид: т. пл. 215° [260].

5.  $R^1 = R^2 = CH_3OC_6H_4$ . 3,4-Ди-(*o*-метоксифенил)- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. пл. 129° [260].

6.  $R^1 = R^2 = C_6H_5CH = CH$ . 3,4-Дистирил- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. пл. 206° [260].



**2,3,4-Замещенные- $\Delta^2$ -циклопентеноны**  
(Г: 2 —  $R^1$ , 3 —  $R^2$ , 4 —  $R^3$ )

1.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ . 2-Метил-3,4-дифенил- $\Delta^3$ -циклопентенон

а) Т. пл. 77—78°; фенилгидразон: т. пл. 145—152°; углеводород  $C_{18}H_{18}$ : т. пл. 62—63° [247].

б) Т. пл. 73,5—75°; бензилиденовое производное: т. пл. 157,5—158,5° [254].

См. также [36, 760, 801].

2.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = CH_3OC_6H_4$ . 2-Метил-3-фенил-4-*n*-метоксифенил- $\Delta^3$ -циклопентенон

Анизилиденовое производное: т. пл. 97,5—98,5° [254].

3.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = CH_3OC_6H_4$ ,  $R^3 = C_6H_5$ . 2-Метил-4-фенил-3-(*n*-метоксифенил)- $\Delta^3$ -циклопентенон

а) Анизилиденовое производное: т. пл. 173° [254].

б) Бензилиденовое производное: т. пл. 150—151° [258].

4.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = 3,4-(CH_2O_2)C_6H_3$ . 2-Метил-3-фенил-4-пиперонил- $\Delta^3$ -циклопентенон<sup>1</sup>

<sup>1</sup> См. справку на стр. 70.

а) Пиперонилиденовое производное: т. пл. 225—226° [254].

5.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = 3,4-(CH_2O_2)C_6H_3$ ,  $R^3 = C_6H_5$ . 2-Метил-4-фенил-3-пиперонил- $\Delta^3$ -циклопентенон<sup>1</sup>

а) Бензилиденовое производное: т. пл. 140—141° [255].

б) Пиперонилиденовое производное: т. пл. 191° [254].

6.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = R^3 = CH_3OC_6H_4$ . 2-Метил-3,4-ди-(*n*-метоксифенил)- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Анизилиденовое производное: т. пл. 158° [254].

Т. пл. 158—160° [258].

7.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = R^3 = 3,4-(CH_2O_2)C_6H_3$ . 2-Метил-3,4-дипиперонил- $\Delta^3$ -циклопентенон<sup>1</sup>

а) Т. пл. 133,5—134,5° [255].

б) Пиперонилиденовое производное: т. пл. 212° [254]; 220—222° [255, 257].

8.  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = 3,4-(CH_2O_2)C_6H_3$ ,  $R^3 = CH_3OC_6H_4$ . 2-Метил-3-пиперонил-4-(*n*-метоксифенил)- $\Delta^3$ -циклопентенон<sup>1</sup>

а) Анизилиденовое производное: т. пл. 195° [254]; 150—151° [255].

б) Пиперонилиденовое производное: т. пл. 172—174° [258].

9.  $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$ . 2,3,4-Трифенил- $\Delta^3$ -циклопентенон

Т. пл. 142—143° (из спирта) [218].

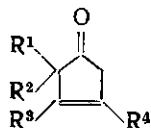
10.  $R^1 = OH$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ . 3,4-Дифенил-2-окси- $\Delta^3$ -циклопентенон

Пропилиденовое производное: т. пл. 207°; ацетат пропилиденового производного: т. пл. 140—141° [605].

11.  $R^1 = HOOCO$ ,  $R^2 = R^3 = C_6H_5$ . 3,4-Дифенил-2-оксалил- $\Delta^3$ -циклопентенон

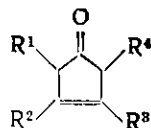
Т. пл. 179—183; этиловый эфир: т. пл. 131—132° [591]

<sup>1</sup> См. справку на стр. 70.



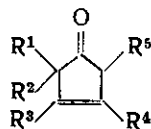
**2,2,3,4-Замещенные  $\Delta^3$ -циклопентеноны**  
(Д: 2 — R<sup>1</sup>, 2 — R<sup>2</sup>, 3 — R<sup>3</sup>, 4 — R<sup>4</sup>)

R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> = HOOC. 2,2,3-Триметил-4-карбокси- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. пл. 186—187° (из соляной кислоты); оксим: т. пл. 39—140° (из водного спирта) [801].



**2,3,4,5-Замещенные  $\Delta^3$ -циклопентеноны**  
(Д: 2 — R<sup>1</sup>, 3 — R<sup>2</sup>, 4 — R<sup>3</sup>, 5 — R<sup>4</sup>)

1. R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH. 2,3,5-Триметил-4-изопропил- $\Delta^3$ -циклопентенон<sup>1</sup>  
Т. кип. 103—105° (11 мм); 229—230° [802].
2. R<sup>1</sup> = R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. 2,5-Диметил-4-дифенил- $\Delta^3$ -циклопентенон<sup>2</sup>  
Т. пл. 122° [179].
3. R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. 2,3,4,5-Тетрафенил- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. пл. 162—163; енолацетат: т. пл. 183° [539].  
См. также [783].



**2,2,3,4,5-Замещенные  $\Delta^3$ -циклопентеноны**  
(Е: 2 — R<sup>1</sup>, 2 — R<sup>2</sup>, 3 — R<sup>3</sup>, 4 — R<sup>4</sup>, 5 — R<sup>5</sup>)

1. R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>5</sup> = OH. Диметил-3,4-дифенил-5-окси- $\Delta^3$ -циклопентенон

2,4-ДНФГ этилового эфира: т. пл. 182° [775, 779].

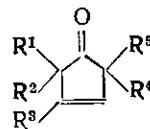
2. R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>5</sup> = OCH<sub>3</sub>. 2,2-Диметил-3,4-дифенил-5-метокси- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. пл. 144° (из метанола);  $\lambda_{\max}$  258 мμ (lg ε 4,33) [253].

3. R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>COO. 2,2-Диметил-3,4-дифенил-5-ацетокси- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. пл. 137° (из ацетонитрила);  $\lambda_{\max}$  252 мμ (lg ε 4,42) [253].

4. R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>5</sup> = Cl. 2,2-Диметил-3,4-дифенил-5-хлор- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. пл. 133° (из метанола);  $\lambda_{\max}$  252 мμ (lg ε 4,07) [253].

5. R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. 2,2,3,4,5-Пентафенил- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. пл. 194—195°;  $\lambda_{\max}$  261 мμ (lg ε 4,12); ν 1740 см<sup>-1</sup> [269, 270].  
См. также [667, 803].

6. R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. 2,3,4,5-Тетрафенил-2-окси- $\Delta^3$ -циклопентенон  
Т. пл. 208,5—210° [218].



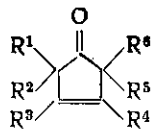
**2,2,3,5,5-Замещенные  $\Delta^3$ -циклопентеноны**  
(Е: 2 — R<sup>1</sup>, 2 — R<sup>2</sup>, 3 — R<sup>3</sup>, 5 — R<sup>4</sup>, 5 — R<sup>5</sup>)

R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>. 3,5,5-Триметил-2,2-дибензил- $\Delta^3$ -циклопентенон (смесь изомеров)

<sup>1</sup> Положение двойной связи не доказано.

<sup>2</sup> Опровержение строения см. [249, 180].

Т. кип. 235—250° (18 мм);  $\lambda_{\max}$  305 и 237 мμ (ε 2600 и 10500);  $\lambda_{\min}$  274 и 225 мμ (ε 1900 и 10000);  $\nu$  1740, 1700, 1645, 1626, 910 и 872 см<sup>-1</sup> [162].



**2,2,3,4,5,5-Замещенные Δ<sup>3</sup>-циклопентеноны**  
(Ж: 2 — R<sup>1</sup>, 2 — R<sup>2</sup>, 3 — R<sup>3</sup>, 4 — R<sup>4</sup>, 5 — R<sup>5</sup>, 5 — R<sup>6</sup>)

1. R<sup>1</sup> = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.  
2-Пропил-2,3,4,5,5-пентафеиил-Δ<sup>3</sup>-циклопентенон  
Т. пл. 198—199°;  $\lambda_{\max}$  266 мμ (lg ε 4,055);  $\nu$  1740 см<sup>-1</sup> [270].

2. R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub> = CHCH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.  
2-Аллил-2,3,4,5,5-пентафеиил-Δ<sup>3</sup>-циклопентенон  
Т. пл. 219—220° [270].

3. R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.  
2-Бензил-2,3,4,5,5-пентафеиил-Δ<sup>3</sup>-циклопентенон  
Т. пл. 197—198°;  $\lambda_{\max}$  267 мμ (lg ε 4,107);  $\nu$  1750 см<sup>-1</sup> [270].

4. R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>6</sup> = Cl. 2,2,3,4,5-пентафеиил-5-хлор-Δ<sup>3</sup>-циклопентенон  
Т. пл. 174—176° [269, 804].

5. R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>6</sup> = OH. 2,3,4,5-Тетрафеиил-2,5-диоксн-Δ<sup>3</sup>-циклопентенон

а) Диастереонзомеры: т. пл. 225,5—227° и 231,2—231,8°;  $\lambda_{\max}$  255 мμ (lg ε 4,162);  $\lambda_{\max}$  2,81 и 5,67 μ [782].  
б) Т. пл. 191—192°; моноацетат: т. пл. 145° (из спирта); эпоксид: т. пл. 149° (из спирта) [783].

6. R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>6</sup> = Cl. 2,3,4,5-Тетрафеиил-2-окси-5-хлор-Δ<sup>3</sup>-циклопентенон  
Т. пл. 206° (из бензола) [783].

7. R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>6</sup> = Cl. 2,3,4,5-Тетрафеиил-2,5-дихлор-Δ<sup>3</sup>-циклопентенон

Т. пл. 206° (из спирта) [783].

8. R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = Cl. Перхлор-Δ<sup>3</sup>-циклопентенон

а) Т. пл. 87,5—88,5° [777].

б) Т. пл. 92° (из петрол. эфира) [785].

См. также [787].

# ЛИТЕРАТУРА

1. W. Borsche, A. Fels. Ber., 39, 1922 (1906).
2. W. Borsche, W. Menz. Ber., 41, 190 (1908).
3. W. Borsche, A. Klein. Ber., 72, 2082 (1939).
4. D. Leaver, J. Smoliez, W. H. Stafford. J. Chem. Soc., 1962, 740.
5. H. A. Weidlich, G. H. Daniels. Ber., 72, 1590 (1939).
6. H. A. Weidlich, M. Meyer-Delius. Ber., 72, 1941 (1939).
7. S. Carboni, F. Bottari, A. Marsibi. Gazz. chim. ital., 89, 2321 (1959).
8. A. L. Wilds, T. L. Johnson. J. Am. Chem. Soc., 67, 286 (1945).
9. В. И. Максимов, З. А. Прахина. ЖОХ, 28, 246 (1958).
10. W. Parker, R. Pamiage, R. A. Raphael. J. Chem. Soc., 1962, 1558.
11. H. Kleinfeller, H. Trommsdorff. Ber., 72, 256 (1939).
12. R. C. Cookson, M. J. Nye. J. Chem. Soc., 1965, 2009.
13. A. Koebner, R. Robinson. J. Chem. Soc., 1941, 566.
14. R. Robinson. J. Chem. Soc., 1938, 1390.
15. R. Robinson, J. Willenz. J. Chem. Soc., 1941, 393.
16. L. C. Bateman, R. Robinson. J. Chem. Soc., 1941, 398.
17. H. Hunsdiecker. Ber., 75, 447 (1942).
18. H. Hunsdiecker. Ber., 75, 455 (1942).
19. D. L. Turner. J. Am. Chem. Soc., 71, 612 (1949).
20. A. Marchant. J. Chem. Soc., 1957, 3325.
21. Г. С. Гривенко, В. И. Максимов. ЖОХ, 28, 528 (1958).
22. E. E. Blaise. Compt. rend., 158, 708 (1914).
23. R. M. Acheson, R. Robinson. J. Chem. Soc., 1952, 1127.
24. M. Fetizon, H. Fritel, P. Baranger. Compt. rend., 238, 2542 (1954).
25. H. Hunsdiecker. Ber., 75, 460 (1942).
26. H. Hunsdiecker. Пат. США 2387587 (1945).
27. N. C. Deno, H. G. Richey, N. Friedman, J. D. Nodge, J. I. Houser, C. V. Pittman. J. Am. Chem. Soc., 85, 2991 (1963).
28. F. Bohlmann, P. Herbst, C. Arndt, H. Schonowsky, H. Gleinig. Ber., 94, 3193 (1961).
29. G. I. Fray. Tetrahedron, 14, 161 (1961).
30. F. Bohlmann, P. Herbst, I. Dohrmann. Ber., 96, 226 (1963).
31. A. F. Bowles. Пат. США 2623071 (1952).
32. J. H. Sommer, R. P. Pioch. J. Am. Chem. Soc., 76, 1606 (1954).
33. М. В. Магров, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 164.
34. R. Willstätter, C. H. Clarke. Ber., 47, 291 (1914).
35. O. Dann, E. Pietschmann, W. Dimmling. Arch. Farm., 292, 508 (1959).

36. O. Wallach, J. Rechenberg, F. Riesener. Ann., 408, 202 (1915).
37. H. Sargent. J. Org. Chem., 7, 154 (1942).
38. W. Reppe и др. Ann., 596, 158 (1955).
39. Герм. пат. 859613 (1952); С. А. 47, 11240с (1953).
40. A. L. Wilds. J. Am. Chem. Soc., 64, 1421 (1949).
41. Франц. пат. 765515 (1934); С. А., 28, 6724 (1934).
42. Герм. пат. 667156 (1938); С. А., 33, 2148 (1939).
43. Франц. пат. 785540 (1935).
44. Англ. пат. 453518 (1936).
45. Герм. пат. 639455 (1930); С. А., 31, 1434 (1937).
46. M. S. Raasch, C. W. Theobald. Пат. США 2418850 (1947).
47. P. A. Plattner, A. S. Pfau. Helv. Chim. Acta, 20, 1474 (1937).
48. S. Ishikawa, T. Sacurai, R. Someno. Sci. Repts. Tokyo Bunzika Daigaku, 3, N 74, 293 (1940).
49. В. Г. Абраменко, Б. Я. Еришев, В. Н. Белов. Бюлл. изобрет. и товарных знаков, 1963, 23.
50. P. N. Craig, I. H. Witt. J. Am. Chem. Soc., 72, 4925 (1950).
51. M. F. Ansell, S. S. Brown. J. Chem. Soc., 1958, 2953.
52. M. Elliott. J. Chem. Soc., 1956, 2231.
53. D. W. Mathieson. J. Chem. Soc., 1953, 3251.
54. G. Märkl, A. Roedig, V. Schaaf. Ber., 95, 2852 (1962).
55. E. D. Weil. Пат. США 2996548 (1961).
56. H. M. Molotsky, E. G. Ballweber. Пат. США 2795608 (1957); С. А., 52, 426d (1958).
57. W. E. Steinmetze. Пат. США 2789044 (1957); С. А., 52, 2052g (1958).
58. O. Riobe. Compt. rend., 247, 1016 (1958).
59. Л. Я. Брюсова, К. Копе. ЖПХ, 12, 1457 (1939).
60. S. Ishikawa, K. Kyoichi. Repts. Sci. Research Inst. Japan, 26, 258 (1950) (С. А., 46, 3953g).
61. R. L. Frank, P. G. Arvan, J. W. Richter, C. R. Vanneman. J. Am. Chem. Soc., 66, 4 (1944).
62. R. L. Frank, R. Armstrong, J. Kuratek, H. A. Price. J. Am. Chem. Soc., 70, 1379 (1948).
63. R. L. Frank, R. C. Pierle. J. Am. Chem. Soc., 73, 724 (1951).
64. F. B. La Forge, W. F. Barthel. J. Org. Chem., 10, 222 (1945).
65. P. K. Dutta. J. Indian Chem. Soc., 26, 545 (1949).
66. R. Sen Gupta, P. C. Dutta. J. Indian Chem. Soc., 25, 213 (1948).
67. S. M. Gupta, S. S. Deshapande. J. Indian Chem. Soc., 30, 23 (1953).
68. R. Rothstein, J. Ficini. Compt. rend., 234, 1694 (1952).
69. M. F. Ansell, D. H. Hey. J. Chem. Soc., 1950, 2874.
70. D. W. Mathieson. J. Chem. Soc., 1951, 177.
71. H. Staudinger, L. Ruzicka. Helv. Chim. Acta, 7, 245 (1924).
72. P. K. Dutta. Science and Culture, 15, 237 (1949).
73. W. S. Johnson, H. C. E. Johnson, J. W. Petersen. J. Am. Chem. Soc., 67, 1360 (1945).
74. W. S. Johnson, J. W. Petersen. J. Am. Chem. Soc., 67, 1366 (1945).
75. C. Rai, S. Dev. J. Indian Chem. Soc., 34, N 3, 178 (1957).
76. C. Rai, S. Dev. Experientia, 11, 114 (1955).
77. K. Sisido, S. Torii, M. Kawanisi. J. Org. Chem., 29, 904 (1964).
78. K. Sisido, S. Torii, M. Kawanisi. J. Org. Chem., 29, 2290 (1964).
79. S. Dev, S. Rai. J. Indian Chem. Soc., 34, N 4, 266 (1957).
80. J. A. Dominguez, G. L. Diaz, J. Slim. Ciencia (Mexico), 16, N 7—8, 151 (1956).

81. S. Dev. J. Indian Chem. Soc., **32**, 255 (1955).
82. S. Dev. J. Indian Chem. Soc., **34**, 169 (1957).
83. P. Linstead. J. Chem. Soc., 1932, 115.
84. T. Morel, P. E. Verkade. Rec. trav. chim., **72**, 269 (1953).
85. E. T. McBee, D. K. Smith, H. E. Ungrade. J. Am. Chem. Soc., **77**, 559 (1955).
86. W. Dieckmann. Ber., **27**, 102 (1894).
87. W. E. Bachmann, R. D. Morin. J. Am. Chem. Soc., **66**, 553 (1944).
88. P. C. Quha, A. Kurpusami. J. Indian Inst. Sci., **22A**, 249 (1939).
89. O. Wallach. Ann., **388**, 49 (1912).
90. H. E. Baumgarten. J. Am. Chem. Soc., **75**, 979 (1952).
91. H. W. Wanzlick, W. Sucrow. Ber., **91**, 2727 (1958).
92. F. Tiemann, F. W. Semmler. Ber., **30**, 440 (1897).
93. И. Н. Назаров, Усп. хим., **20**, 71 (1951).
94. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем, И. Г. Тищенко. ЖОХ, **25**, 708, 725 (1955).
- 94а. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая. ЖОХ, **27**, 624 (1957).
95. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая. Изв. АН СССР, ОХН, **1944**, 65.
96. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский. ЖОХ, **18**, 896 (1948).
97. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова. Изв. АН СССР, ОХН, **1944**, 392.
98. И. Н. Назаров, Я. М. Янбигов. Изв. АН СССР, ОХН, **1943**, 389.
99. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая. Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 529.
100. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая. ЖОХ, **18**, 665 (1948).
101. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая. Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 184.
102. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский. ЖОХ, **18**, 911 (1948).
103. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский. ЖОХ, **20**, 1431 (1950).
104. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая. Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 178.
105. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян. ЖОХ, **20**, 1582 (1950).
106. И. Н. Назаров, С. С. Бахмутская. ЖОХ, **19**, 1777 (1949).
107. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский. Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 293.
108. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина. Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 633.
109. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон. ЖОХ, **19**, 648 (1949).
110. И. И. Назаров, М. С. Бурмистрова. Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 51.
111. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина. ЖОХ, **18**, 675 (1948).
112. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина. ЖОХ, **18**, 681 (1948).
113. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина. ЖОХ, **20**, 2009 (1950).
114. И. Н. Назаров, С. С. Бахмутская. Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 205.
115. И. Н. Назаров, С. С. Бахмутская. ЖОХ, **18**, 1077 (1948).
116. И. Н. Назаров, Г. П. Верховлетова. Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 271.
117. И. Н. Назаров, Г. П. Верховлетова. ЖОХ, **18**, 1083 (1948).
118. И. Н. Назаров, С. С. Бахмутская. ЖОХ, **20**, 1837 (1950).
119. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина. ЖОХ, **19**, 1870 (1949).
120. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский. ЖОХ, **20**, 1449 (1950).
121. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский. ЖОХ, **20**, 1441 (1950).
122. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, И. И. Зарецкая, И. Н. Назаров. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 114.
123. Д. Н. Курсанов, И. И. Зарецкая, З. Н. Парнес, И. Н. Назаров. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 519.

124. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, И. И. Зарецкая, И. Н. Назаров. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 859.
125. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Т. Н. Соркина. ЖОХ, **30**, 746 (1960).
126. L. De Vries. J. Org. Chem., **25**, 1838 (1960).
127. N. Jones, H. T. Taylor. J. Chem. Soc., **1961**, 1345.
128. И. Н. Назаров, А. И. Кахнашвили. Сборник статей по общей химии, **2**, 896 (1954).
129. A. M. Cragg, F. M. Dean, G. Winfield. J. Chem. Soc., **1959**, 2431.
130. E. A. Braude, W. F. Forbes, E. A. Evans. J. Chem. Soc., **1953**, 2202.
131. E. A. Braude, W. F. Forbes. J. Chem. Soc. **1953**, 2208.
132. I. R. Nunn, W. S. Rapson. J. Chem. Soc., **1949**, 1051.
133. M. Islam, R. A. Raphael. J. Chem. Soc., **1953**, 2247.
134. G. Baddeley, H. T. Taylor, W. Pickles. J. Chem. Soc., **1953**, 124.
135. E. A. Braude, I. A. Coles. J. Chem. Soc., **1952**, 1430.
136. P. Pino, A. Miglierina. J. Am. Chem. Soc., **74**, 5551 (1952).
137. P. Pino, E. Pietra, B. Mondello. Gazz. chim. ital., **84**, 443 (1954).
138. G. P. Muller, F. L. Mac Artor. J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4621 (1954).
139. P. P. Klemchuk. Пат. США 2995607 (1959).
140. M. S. Raasch, C. W. Teobald. Англ. пат. 595161 (1947).
141. T. Y. Kealy, R. E. Benson. J. Org. chem. **26**, 3126 (1961).
142. P. J. Ashworth, G. H. Whitham, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., **1957**, 4633.
143. M. Godchot, F. Taboury. Bull. Soc. chim. France, **13**, 545 (1913).
144. M. Godchot, F. Taboury. Compt. rend., **156**, 332 (1913).
145. E. Dane, K. Eder. Ann., **539**, 207 (1939).
146. M. Mousseron, J. Iullien, F. Winternitz. Bull. Soc. chim. France, **1948**, 878.
147. M. Mousseron, R. Jacquier, A. Fontaine. Bull. Soc. chim. France, **1952**, 767.
148. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, И. В. Торгов, С. Н. Ананченко. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 889.
149. H.-W. Wanzlick, G. Gollmer, H. Miltz. Ber., **88**, 69 (1955).
150. H.-W. Wanzlick, G. Gollmer, H. Miltz. Angew. Chemie, **66**, 306 (1954).
151. M. Godchot, F. Taboury. Compt. rend., **156**, 1779 (1913).
152. M. Godchot, M. Mousseron. Compt. rend., **200**, 2189 (1935).
153. M. Mousseron, R. Richand, R. Granger. Bull. Soc. chim. France, **1946**, 625.
154. T. Enkwist, B. Alfredsson, M. Merikallio, P. Pääkkönen, O. Järvelä. Acta Chem. Scand., **8**, 51 (1954); C. A., **48**, 6690h (1954).
155. I. Lindberg, T. Enkwist. Soc. Sci. Fennicae Comm. Phys. Math., **17**, N 4, 1 (1953).
156. A. Kötze, K. Blendermann, F. Mähner, R. Rosenbuch. Ann., **400**, 72 (1913).
157. F. Winternitz, M. Mousseron, G. Rouzier. Bull. Soc. chim. France, **1954**, 316.
158. M. S. Newman, I. L. McPherson. J. Org. Chem., **19**, 1717 (1954).
159. М. М. Шемякин, Г. А. Равдель, Е. С. Чаман, Ю. Б. Швецов, Е. И. Виноградова, Р. Г. Вдовина, К. М. Ермолаев, Э. М. Бамдас. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2177.

150. M. M. Шемякин, Г. А. Равдель, Е. С. Чаман, Ю. Б. Швецов, Е. И. Виноградова. Изв. АН СССР, OXH, 1959, 2188.
161. A. Marquet, I. Jacques. Bull. Soc. chim. France, 1962, 90.
162. J. M. Conia, C. Nevot. Bull. Soc. chim. France, 1959, 493.
163. T. Voitila. Ann. Acad. Sci. Fennicae, 49, N 1, 110 (1938).
164. M. Qudrat-I-Khuda, S. K. Ghosh. J. Indian Chem. Soc., 16, 287 (1939).
165. A. W. Fort. J. Org. Chem., 26, 332 (1961).
166. H. Stetter, E. Siehnhold. Ber., 88, 271 (1955).
167. И. Н. Назаров, С. И. Завьялов, М. С. Бурмистрова. Изв. АН СССР, OXH, 1956, 205.
168. T. W. Campbell. J. Am. Chem. Soc., 73, 4190 (1951).
169. F. Slitt, G. F. Bailey, G. B. Coppinger, T. W. Campbell. J. Am. Chem. Soc., 76, 3642 (1954).
170. E. Zbiral, F. Wessely, E. Lahrmann. Monatsh., 91, 92 (1960).
171. N. Schamp, M. Verzele. Bull. Soc. chim. Belg., 73, 81 (1964).
172. H. J. Prins. Rec. trav. chim., 68, 364 (1949).
173. T. Zincke, E. Weishaupt. Ann., 437, 86 (1924).
174. W. I. Dauben, K. Koch, W. E. Thiessen. J. Am. Chem. Soc., 81, 5087 (1959).
175. A. H. Jackson. Proceed. Chem. Soc., 1961, 196.
176. O. E. Edwards, M. Lesage. Canad. J. Chem., 41, 1592 (1963).
177. O. E. Edwards, M. Lesage. Chem. Ind., 1960, 1107.
178. R. T. Conley, B. E. Nowak. J. Org. Chem., 27, 3196 (1962).
179. F. R. Iapp, W. Maitland. J. Chem. Soc., 85, 1473 (1904).
180. P. Yates, N. Yoda, W. Brown, B. Mann. J. Am. Chem. Soc., 80, 202 (1958).
181. M. Thiel, I. Deissner. Ann., 622, 98 (1959).
182. E. Dane, J. Schmitt, C. Rautenstrauch. Ann., 532, 29 (1937).
183. G. Stein. Angew. Chemie, 54, 146 (1941).
184. А. Ф. Плара, А. А. Мельников. ЖОХ, 30, 935 (1960).
185. M. Saito, Y. Fushizaki. Bull. Univ. Osaka Prefecture, 9, 57 (1961).
186. H. Miki, M. Saito, A. Endo, M. Tsutshi, Y. Fushizaki. Kogyo kagaku Zasshi, 65, 197 (1962); C. A., 58, 1326b (1963).
187. K. Alder, F. H. Flock. Ber., 89, 1732 (1956).
188. R. H. Snyder, H. I. Shine, K. A. Leibbrand, P. O. Towney. J. Am. Chem. Soc., 81, 4299 (1959).
189. W. Treibs, G. Franke, G. Leichsenring, H. Röder. Ber., 86, 616 (1953).
190. M. Mousseron, R. Jacquier, F. Winternitz. Comp. rend., 224, 1230 (1947).
191. A. G. Short, J. Read. J. Chem. Soc., 1939, 1040.
192. H. H. Wasserman, M. I. Gorbunoff. J. Am. Chem. Soc., 80, 4568 (1956).
193. L. F. Fieser, I. Szmugzkowicz. J. Am. Chem. Soc., 70, 3352 (1948).
194. F. Tiemann. Ber., 33, 2935 (1900).
195. I. Bigot, P. L. Kerkhoffs. Rec. trav. chim., 82, 677 (1963).
196. A. Cohen, I. W. Cook. J. Chem. Soc., 1935, 1570.
197. J. I. Rinkes. Rec. trav. chim., 57, 176 (1938).
198. A. M. Gaddis, L. W. Butz. J. Am. Chem. Soc., 69, 1203 (1947).
199. J. Amiel, A. Löffler, D. Ginsburg. J. Am. Chem. Soc., 76, 3625 (1954).
200. R. Bar-Shai, D. Ginsburg. J. Chem. Soc., 1957, 1289.
201. M. Godchot. Compt. rend., 158, 506 (1914).
202. H. H. Inhoffen, H. Krämer. Ber., 87, 488 (1954).
203. W. Hüchel, E. Mögle. Ann., 649, 13 (1961).
204. M. F. Ansell, I. W. Ducker. J. Chem. Soc., 1959, 329.
205. C. Crison, H. Normant. Bull. Soc. chim. France, 1957, 1451.
206. H. Normant. Bull. Soc. chim. France, 1959, 1764.
207. I. Cason, E. I. Reist. J. Org. Chem., 23, 1668 (1958).
208. B. E. Betts, W. Davey. J. Chem. Soc., 1961, 3333.
209. G. Hesse, F. Urbanek. Ann., 604, 47 (1957).
210. G. Schwarzenbach, C. Wittwer. Helv. Chim. Acta, 30, 663 (1947).
211. C. F. Koelsh, H. Hochman. J. Org. Chem., 3, 503 (1938).
212. R. Richter. Helv. Chim. Acta, 35, 478 (1952).
213. C. H. De Puy, E. F. Zaweski. J. Am. Chem. Soc., 81, 4920 (1959).
214. I. Gaoni. Bull. Soc. chim. France, 1959, 702.
215. D. Vorländer, H. J. Liebig. Ber., 37, 1133 (1904).
216. T. A. Geissman, C. F. Koelsh. J. Org. Chem., 3, 489 (1938).
217. И. Н. Назаров, И. Б. Топоз. Изв. АН СССР, OXH, 1951, 417.
218. C. F. Koelsh, T. A. Geissman. J. Org. Chem., 3, 480 (1938).
219. C. F. Koelsh, S. Wawzonek. J. Org. Chem., 6, 684 (1941).
220. R. B. Woodward, E. R. Blout. J. Am. Chem. Soc., 65, 562 (1943).
221. P. Ruggli, I. Schmidlin. Helv. Chim. Acta, 29, 396 (1946).
222. P. Ruggli, I. Schmidlin. Helv. Chim. Acta, 29, 383 (1946).
223. E. Eisler, W. Reiss. Ber., 87, 108 (1954).
224. C. Peletier de Rosambo. Ann. chim., 19, 327 (1923).
225. E. Rothstein, I. F. Thorpe. J. Chem. Soc., 1926, 2011.
226. H. Staudinger, L. Ruzicka. Helv. Chim. Acta, 7, 377 (1924).
227. H. Staudinger, L. Ruzicka. Helv. Chim. Acta, 7, 406 (1924).
228. H. Staudinger, L. Ruzicka. Helv. Chim. Acta, 7, 442 (1924).
229. G. Hesse, G. Krehbiel, F. Rämisch. Ann., 592, 137 (1955).
230. Г. Куттель, И. П. Цукерваник. ЖОХ, 20, 315 (1950).
231. R. M. Acheson. J. Chem. Soc., 1956, 4232.
232. D. Vorländer, M. Schraedter. Ber., 36, 1490 (1903).
233. H. I. Liebig. Ann., 405, 188 (1914).
234. B. Eistert, G. Bock, E. Kosch, F. Spalink. Ber., 93, 1451 (1960).
235. Н. Н. Мельников, К. Д. Швецова-Шиловская. ЖОХ, 28, 474 (1958).
236. I. I. Panouse, C. Sannie. Bull. Soc. chim. France, 1956, 1374.
237. S. Eskola. Suomen Kem., 30, N 3, 34 (1957).
238. S. H. Harper, F. C. Newman. Chem. Ind., 1954, 1109.
239. H.-W. Wanzlick, W. Menz. Ber., 87, 475 (1954).
240. A. Hassner, T. C. Mead. Tetrahedron Letters, 1963, 1223.
241. S. Umezawa, M. Kinoshita. Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 266 (1960).
242. K. Toki. Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 450 (1957).
243. M. Kinoshita, S. Nakada, S. Umezawa. Bull. Chem. Soc., Japan, 36, 860 (1963).
244. F. R. Iapp, N. H. I. Miller. Trans., 47, 21 (1885).
245. F. R. Iapp, C. I. Burton. J. Chem. Soc., 51, 420 (1887).
246. F. R. Iapp, G. D. Lander. J. Chem. Soc., 71, 123 (1897).
247. F. R. Iapp, A. N. Meldrum. J. Chem. Soc., 79, 1024 (1901).
248. F. R. Iapp, I. Knox. J. Chem. Soc., 87, 673 (1905).
249. C. F. H. Allen, J. A. Van Allan. J. Am. Chem. Soc., 77, 2315 (1955).
250. F. R. Iapp, G. D. Lander. J. Chem. Soc., 71, 139 (1897).
251. G. G. Henderson, R. H. Corstorphine. J. Chem. Soc., 79, 1256 (1901).



252. W. Dittley, F. Quint. J. prakt. Chem., 128, 139 (1930).
253. C. F. H. Allen, J. A. Van Allan, J. F. Tinker. J. Org. Chem., 20, 1387 (1955).
254. H. Ryan, J. J. Lennon. Proc. Roy. Irish. Acad., 37, 27 (1925).
255. B. O'Donoghue, H. Ryan, J. Keane. Proc. Roy. Irish. Acad., 37, 141 (1926).
256. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 295.
257. B. O'Donoghue, H. Ryan, J. Keane. Proc. Roy. Irish. Acad., 37, 149 (1926).
258. H. Ryan, P. M. Geown, J. Keane. Proc. Roy. Irish. Acad., 39, 132 (1929).
259. L. Claisen, A. C. Ponder. Ann., 223, 137 (1884).
260. E. Lippinann, R. Fritsch. Ber., 38, 1626 (1905).
261. M. Julia, M. Fetizon. Compt. rend., 240, 1109 (1955).
262. R. Jacquier, M. Mousseron, M. S. Boyer. Bull. Soc. Chim. France, 1956, 1653.
263. W. Baker, P. G. Jones. J. Chem. Soc., 1951, 787.
264. H. Adkins, S. H. Watkins. J. Am. Chem. Soc., 73, 2184 (1951).
265. E. R. Johnson, W. D. Walter. J. Am. Chem. Soc., 76, 6256 (1954).
266. M. Rosenblum. J. Am. Chem. Soc., 79, 3179 (1957).
- 266a. C. H. De Puy, K. L. Eilers. J. Org. Chem., 24, 1380 (1959).
267. C. F. H. Allen, J. A. Van Allan. J. Am. Chem. Soc., 65, 1384 (1943).
268. C. F. H. Allen, J. Van Allan. J. Am. Chem. Soc., 66, 7 (1944).
269. C. Dufraisse, G. Rio, A. Ranjon. Compt. rend., 253, 2441 (1961).
270. C. Dufraisse, G. Rio, A. Liberles. Compt. rend., 256, 1873 (1963).
271. N. O. V. Sonntag, S. Linder, B. I. Becker, P. E. Spoerri. J. Am. Chem. Soc., 75, 2283 (1953).
272. L. Fortina, G. Montando. Ann. di chim., 50, 1401 (1960).
273. P. H. Given, M. E. Peover. J. Chem. Soc., 1960, 465.
274. H. Günther. Ber., 96, 1801 (1963).
275. P. Yates, G. H. Stout. J. Am. Chem. Soc., 76, 5110 (1954).
276. B. Eistert, A. Langbein. Ann., 678, 78 (1954).
277. K. Keller-Schierlein, M. L. Mihailovic, V. Prelog. Helv. Chim. Acta, 41, 220 (1958).
278. R. Criegee, D. Seebach. Ber., 96, 2704 (1963).
279. O. L. Chapman, T. A. Rettig, A. A. Griswold, A. I. Dutton, P. Fitton. Tetrahedron Letters, 1963, 2049.
280. G. O. Schenck. Angew. Chem., 64, 12 (1952).
281. G. O. Schenck, D. E. Dunlap. Angew. Chem., 68, 248 (1956).
282. H. Hart, A. J. Waring. Tetrahedron Letters, 1965, 325.
283. P. J. Kropp, W. F. Erman. Tetrahedron Letters, 1963, 21.
284. P. J. Kropp. J. Am. Chem. Soc., 86, 4053 (1964).
285. E. R. Altwicker, C. D. Cook. J. Org. Chem., 29, 3087 (1964).
286. E. F. Ullman. J. Am. Chem. Soc., 85, 3529 (1963).
287. J. M. Dunston, P. Yates. Tetrahedron Letters, 1964, 505.
288. E. Looft. Ann., 275, 366 (1893).
289. L. Bouveault. Bull. Soc. chim. France, (3), 25, 435 (1901).
290. H. Pringsheim, J. Bondi. Ber., 58, 1409 (1925).
291. F. Tiemann, F. W. Semmler. Ber., 30, 429 (1897).
292. O. Wallach. Ann., 414, 195 (1918).
293. L. Crombie, D. A. Mitchard. J. Chem. Soc., 1964, 5640.
294. D. Y. Meyerfeld, Chr. Ohlgarty. Chem. Zeit., 36, 549 (1912).
295. C. A. Rojahn, F. Rühl. Arch. Pharm., 264, 211 (1928).

296. В. Тищенко, К. Бардышева, Н. Пособа. ЖНХ, 21, 9, 9 (1948).
297. В. М. Дашунин, М. С. Товбина, Т. А. Фридман. ЖНХ, 21, 9, 9 (1948).
298. H. Gault, J. Burkhard. Compt. rend., 205, 1416 (1937).
299. G. Hesse, K. Breig. Ann., 592, 120 (1955).
300. J. Bredenberg. Acta Chem. Scand., 13, 1733 (1959).
301. J. Bredenberg. Acta Chem. Scand., 14, 214 (1960).
302. В. А. Миронов, М. В. Мавров, А. Н. Елизарова. ЖОХ, 32, 2723 (1962).
303. В. А. Миронов, А. Н. Елизарова. ЖОХ, 32, 2731 (1962).
304. В. А. Миронов, М. В. Мавров, А. Н. Елизарова. ЖОХ, 32, 2739 (1962).
305. В. А. Миронов, Е. В. Соболев, А. Н. Елизарова. Докл. АН СССР, 143, 1112 (1962).
306. В. А. Миронов, Е. В. Соболев, А. Н. Елизарова. Докл. АН СССР, 146, 1092 (1962).
307. В. А. Миронов, Т. М. Фадеева, Е. В. Соболев, А. Н. Елизарова. ЖОХ, 33, 84 (1963).
308. В. А. Миронов, Е. В. Соболев, А. Н. Елизарова. Tetrahedron, 19, 1939 (1963).
309. В. А. Миронов, Е. В. Соболев, А. Н. Елизарова. Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1607.
310. В. А. Миронов, С. Н. Костина, Е. В. Соболев, А. Н. Елизарова. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 864.
311. В. А. Миронов, С. Н. Костина, А. Н. Елизарова. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 875.
312. M. B. Jacobs. Amer. Perfum. Arom., 64, 135 (1954).
313. В. Ф. Быстров, В. П. Лезина, В. М. Дашунин, М. С. Товбина. ЖОХ, 34, 2886 (1964).
314. M. A. Gianturco, A. S. Giammarino, R. G. Pitcher. Tetrahedron, 19, 2051 (1963).
315. M. A. Gianturco, P. Friedel. Tetrahedron, 19, 2039 (1963).
316. G. Hesse, K. W. F. Böckmann. Ann., 563, 37 (1949).
317. G. Hesse, E. Rüking. Ann., 563, 31 (1949).
318. O. Wallach, E. Grote. Ann., 418, 36 (1919).
319. O. Wallach. Ann., 327, 125 (1903); 331, 318 (1904).
320. H. M. Кужнер. ЖРФНО, 44, 849 (1912).
321. R. Calas. Bull. Soc. chim. France, 6, 1374 (1939).
322. O. Wallach. Ann., 286, 101 (1895).
323. O. Wallach. Ann., 408, 163 (1915).
324. O. Wallach. Ber., 28, 1955 (1895).
325. O. Wallach. Ann., 323, 333 (1902).
326. A. C. Shaw. Canad. J. Chem., 31, 277 (1953).
327. A. Haller. Compt. rend., 140, 1626 (1905).
328. E. A. Gillam, T. F. West. J. Chem. Soc., 1941, 811.
329. F. W. Semmler. Ber., 33, 275 (1900).
330. F. W. Semmler. Ber., 33, 2454 (1900).
331. J. Verghese, L. M. Yeddnapalli. J. Sci. Ind. Research., 16A, N 10, 530 (1957).
332. K. H. Eastman, A. V. Winn. J. Am. Chem. Soc., 82, 5908 (1960).
333. W. E. Doering, M. R. Willcoit, M. Jones. J. Am. Chem. Soc., 84, 1224 (1962).
334. R. H. Eastman, A. Oken. J. Am. Chem. Soc., 75, 1029 (1953).
335. H. E. Smith, A. W. Gordon. J. Am. Chem. Soc., 84, 2840 (1962).

336. A. Hesse, Ber., 32, 2616 (1899).
337. H. Schmidt, Ber., 80, 538 (1947).
338. E. Sundt, B. Wilthalm, M. Stoll, Helv. Chim. Acta, 47, 408 (1964).
339. L. Ruzicka, M. Pfeiffer, Helv. Chim. Acta, 16, 1208 (1933).
340. W. Treff, H. Werner, Ber., 66, 1521 (1933).
341. W. Treff, H. Werner, Ber., 68, 640 (1935).
342. L. Crombie, S. H. Harper, J. Chem. Soc., 1952, 869.
343. E. Demole, E. Lederer, D. Mercier, Helv. Chim. Acta, 45, 675 (1962).
344. E. Demole, E. Lederer, D. Mercier, Helv. Chim. Acta, 45, 685 (1962).
345. E. Demole, M. Stoll, Helv. Chim. Acta, 45, 692 (1952).
346. S. H. Harper, K. I. D. Smith, J. Chem. Soc., 1955, 1512.
347. G. Stork, R. Borch, J. Am. Chem. Soc., 86, 935 (1964).
348. G. Stork, R. Borch, J. Am. Chem. Soc., 86, 936 (1964).
349. H. C. Зедуров, П. В. Костецкий, Ю. К. Юпов, ЖОХ, 34, 1069 (1964).
350. J. L. E. Erickson, F. E. Collins, J. Org. Chem., 30, 1050 (1955).
351. Farbenindustrie, Герм. пат. 859466 (1952).
352. Heine и Co. Франц. пат. 792660 (1936).
353. Heine и Co. Герм. пат. 613308 (1935).
354. Heine и Co. Франц. пат. 767725 (1934).
355. Heine и Co. Герм. пат. 658920 (1938).
356. Heine и Co. Герм. пат. 711077 (1941).
357. H. Katsuragi, Koryo (Aromatics), N 24, 16 (1953).
358. L. H. Sommer, Пат. США 2698859 (1955).
359. A. Eschenmoser, H. Schinz, R. Fischer, I. Colonge, Helv. Chim. Acta, 34, 2329 (1951).
360. F. B. La Forge, W. F. Barthel, J. Org. Chem., 9, 242 (1944).
361. F. B. La Forge, W. F. Barthel, J. Org. Chem., 10, 106 (1945).
362. F. B. La Forge, W. F. Barthel, J. Org. Chem., 12, 199 (1947).
363. F. B. La Forge, W. F. Barthel, J. Org. Chem., 10, 114 (1945).
364. P. J. Godin, R. I. Sleeman, M. Snarey, E. M. Thain, Chem. Ind., 1964, 371.
365. H. Staudinger, L. Ruzicka, Helv. Chim. Acta, 7, 177 (1924).
366. H. Staudinger, L. Ruzicka, Helv. Chim. Acta, 7, 201 (1924).
367. H. Staudinger, L. Ruzicka, Helv. Chim. Acta, 7, 212 (1924).
368. H. Staudinger, L. Ruzicka, Helv. Chim. Acta, 7, 236 (1924).
369. H. Staudinger, L. Ruzicka, Helv. Chim. Acta, 7, 390 (1924).
370. H. Staudinger, L. Ruzicka, E. Reuss, Ann. Acad. Sci. Fennicae, 29, N 17, 8; 29, N 18, 3 (1927).
371. H. Staudinger, L. Ruzicka, Helv. Chim. Acta, 7, 448 (1924).
372. F. B. Forge, H. L. Haller, J. Am. Chem. Soc., 57, 1893 (1935).
373. F. B. La Forge, H. L. Haller, J. Am. Chem. Soc., 58, 1061 (1936).
374. F. B. La Forge, S. B. Soloway, J. Am. Chem. Soc., 69, 186 (1947).
375. F. B. La Forge, S. B. Soloway, J. Am. Chem. Soc., 69, 2932 (1947).
376. S. B. Soloway, F. B. La Forge, J. Am. Chem. Soc., 69, 979 (1947).
377. N. Green, F. B. La Forge, J. Am. Chem. Soc., 70, 2287 (1948).
378. S. B. Soloway, F. B. La Forge, J. Am. Chem. Soc., 69, 2677 (1947).
379. H. I. Dauben, E. Wenkert, J. Am. Chem. Soc., 69, 2074 (1947).
380. F. B. La Forge, N. Green, W. A. Gersdorff, J. Am. Chem. Soc., 70, 3707 (1948).
381. E. Baer, T. F. West, J. Chem. Soc., 1949, 93.
382. L. Crombie, S. H. Harper, D. Thompson, J. Chem. Soc., 1951, 2906.
383. F. B. La Forge, H. L. Haller, J. Org. Chem., 2, 546 (1937).
384. F. B. La Forge, F. Acree, J. Org. Chem., 6, 208 (1941).
385. F. Acree, F. B. La Forge, J. Org. Chem., 5, 430 (1940).
386. F. B. La Forge, H. L. Haller, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1777 (1936).
387. A. E. Gillam, T. F. West, J. Chem. Soc., 1942, 486.
388. A. E. Gillam, T. F. West, J. Chem. Soc., 1942, 671.
389. H. L. Cupples, J. Am. Chem. Soc., 72, 4522 (1950).
390. L. Crombie, S. H. Harper, J. Chem. Soc., 1950, 1152.
391. L. Crombie, S. H. Harper, R. E. Stedman, D. Thompson, J. Chem. Soc., 1951, 2445.
392. M. S. Schechter, N. Green, F. B. La Forge, J. Am. Chem. Soc., 74, 4902 (1952).
393. L. Crombie, S. A. Harper, F. C. Newman, J. Chem. Soc., 1956, 3963.
394. T. F. West, J. Chem. Soc., 1944, 239.
395. F. B. La Forge, N. Green, J. Org. Chem., 17, 1635 (1952).
396. M. Elliott, J. Chem. Soc., 1964, 888.
397. M. Elliott, J. Chem. Soc., 1965, 3097.
398. T. F. West, J. Chem. Soc., 1944, 642.
399. T. E. West, J. Chem. Soc., 1946, 463.
400. M. Elliott, J. Chem. Soc., 1964, 5225.
401. S. H. Harper, J. Chem. Soc., 1946, 892.
402. L. Crombie, M. Elliott, S. H. Harper, J. Chem. Soc., 1950, 971.
403. L. Crombie, S. H. Harper, Nature, 164, 534 (1949).
404. L. Crombie, A. J. B. Edgar, S. H. Harper, M. W. Lowe, D. Thompson, J. Chem. Soc., 1950, 3552.
405. L. Crombie, M. Elliott, S. H. Harper, H. W. Reed, Nature, 162, 222 (1948).
406. M. S. Schechter, N. Green, F. B. La Forge, J. Am. Chem. Soc., 71, 3165 (1949).
407. M. S. Schechter, N. Green, F. B. La Forge, J. Am. Chem. Soc., 71, 1517 (1949).
408. M. S. Schechter, F. B. La Forge, Пат. США 2574500 (1951); C. A. 46, 5078h (1952).
409. M. S. Schechter, F. B. La Forge, Пат. США 2661374 (1953); C. A. 49, 1788c (1955).
410. S. H. Harper, Chem. Ind., 1949, 636.
411. M. Matsui, S. Kitamura, T. Kato, S. Sugihara, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 71, 235 (1950).
412. Y. Inoue, V. Katsuda, A. Nishimura, K. Kitagawa, N. Ohno, Botyu Kagaku, 16, 115 (1951); C. A., 46, 3961h.
413. M. Matsui, Японск. пат. 1920 (1952); C. A., 48, 2770c (1954).
414. M. Matsui, Японск. пат. 1921 (1952); C. A., 48, 2770d (1954).
415. M. Matsui, Японск. пат. 3424 (1952); C. A., 48, 4583g (1954).
416. M. Matsui, Японск. пат. 3075, 3076 (1952); C. A., 48, 4595a (1954).
417. S. Takei и др. Японск. пат. 5015 (1953); C. A. 49, 7592h (1955).
418. M. Matsui, Японск. пат. 1121—1122 (1952); C. A., 48, 2093i (1954).
419. T. Mitsui, M. Kitahara, T. Nagase, J. Sci. Research Inst. Tokyo, 50, 65 (1956).

420. M. Julia, M. Bailharge, G. Tchernoff. Bull. Soc. chim. France, 1956, 776.
421. J. Farkas, H. Komrsova, J. Krupicka, J. J. K. Novak. Collect. Czech. Chem. Comm., 25, 1824 (1960).
422. A. J. B. Edgar, S. H. Harper, M. A. Kazi. J. Chem. Soc., 1957, 1083.
423. R. M. Cole. Пат. США 2717262 (1955) (C. A., 50, 8720).
424. Японск. пат. 5626 (1955); C. A., 52, 1218g.
425. J. L. Chen, W. F. Barthel. J. Am. Chem. Soc., 75, 4287 (1953).
426. F. B. La Forge, N. Green, M. S. Schechter. J. Org. Chem., 21, 455 (1956).
427. F. B. La Forge, M. Green, M. S. Schechter. J. Org. Chem., 19, 457 (1954).
428. M. S. Schechter, F. B. La Forge, A. Zimmerli, J. M. Thomas. J. Am. Chem. Soc., 73, 3541 (1951).
429. J. G. M. Campbell, S. H. Harper. J. Chem. Soc., 1945, 283.
430. Англ. пат. 790841 (1953). C. A., 52, 20866i.
431. F. B. La Forge, W. A. Gersdorff, N. Green, M. S. Schechter. J. Org. Chem., 17, 381 (1952).
432. Англ. пат. 678230 (1952). C. A., 48, P 1434h.
433. W. A. Gersdorff, P. G. Piquett. J. Econ. Entomol., 48, 407 (1955); C. A., 50, 7378c (1956).
434. M. Matsui, V. Tokui, K. Takeaki, F. Güchi. Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 194 (1953).
435. S. Takei и др. Японск. пат. 4949 (1953); C. A., 48, 10990d (1954).
436. S. H. Harper. App. Reports., 45, 162 (1948).
437. H. A. Stansbury, H. R. Guest. Англ. пат. 790841 (1958).
438. St. H. Harper. J. Sci. Food Agr., 5, 529 (1954).
439. M. Matsui. Японск. пат. 696 (1951).
440. M. Matsui. Японск. пат. 1033 (1952).
441. M. Matsui. Японск. пат. 2119 (1952).
442. H. R. Guest, H. A. Stansbury. Пат. США 2891888 (1959).
443. M. Julia, G. Tchernoff. Bull. Soc. Chim. France, 1956, 185.
444. F. Sorm, I. Farkas. Чехослов. пат. 91382 (1959).
445. F. Sorm, I. Farkas. Англ. пат. 894134 (1962).
446. J. Farkas, P. Kourim, F. Sorm. Collect. Czech. Chem. Comm., 24, 2460 (1956).
447. J. Farkas, J. J. K. Novak. Collect. Czech. Chem. Comm., 25, 1815 (1960).
448. J. Farkas, P. Kourim, F. Sorm. Collect. Czech. Chem. Comm., 24, 2230 (1959).
449. M. Matsui, F. B. La Forge, N. Green, M. S. Schechter. J. Am. Chem. Soc., 74, 2181 (1952).
450. W. A. Gersdorff, N. Mittin. J. Econ. Entomol., 47, 888 (1954).
451. H. H. Incho, A. K. Ault. J. Econ. Entomol., 47, 669 (1954).
452. J. P. Sweeney, H. L. Williams. J. Agr. Food Chem., 5, 670 (1957).
453. J. S. Newcomer. Пат. США 2722497 (1955).
454. E. B. Towne, H. M. Hill. Пат. США 2588997 (1952).
455. J. N. Hogsett, H. W. Kacy, J. B. Johnson. Analyt. Chem., 25, 1207 (1953).
456. O. Roedig, L. Hörnig. Ber., 88, 2003 (1955).

457. M. S. Schechter, F. B. La Forge. Пат. США 2607796 (1952).
458. S. Takei и др. Пат. США 3009946 (1959).
459. W. N. Bruce. Пат. США 2967798 (1961).
460. M. Matsui. Японск. пат. 5626 (1955); C. A., 52, 1218h.
461. T. Mitsui, T. Nagase. J. Sci. Research Inst., 50, 76 (1956).
462. T. Mitsui, M. Kitahara, T. Nagase. J. Sci. Research Inst., 50, 80 (1956).
463. N. Green, M. S. Schechter. Analyt. Chem., 27, 1261 (1955).
464. C. Cueto, W. E. Dale. Analyt. Chem., 25, 1367 (1953).
465. E. K. Evans, A. E. Gillam. J. Chem. Soc., 1943, 565.
466. T. F. West. J. Chem. Soc., 1945, 412.
467. T. Reichstein, R. Oppenauer. Helv. Chim. Acta, 17, 390 (1934).
468. G. Hesse, F. Reicheneder, H. Eysenbach. Ann., 537, 67 (1938).
469. G. Hesse, H. Eilbracht, F. Reicheneder. Ann., 546, 233 (1941).
470. K. Aso. J. Agr. Chem. Soc. Japan, 15, 161 (1939).
471. T. Reichstein, R. Oppenauer. Helv. Chim. Acta, 16, 988 (1933).
472. G. Hesse, G. Krehbiel. Ann., 593, 35 (1955).
473. G. Hesse, G. Krehbiel. Ann., 593, 42 (1955).
474. G. Hesse, H. Hertel, K. Mix. Ann., 625, 174 (1959).
475. A. W. Sohn. Ber., 82, 230 (1949).
476. H. Thierfelder. Helv. Chim. Acta, 11, 406 (1887).
477. Пат. США 2854484 (1958); C. A., 53, 12208j (1959).
478. Герм. пат. 940118 (1956); C. A., 53, 6113g (1959).
479. Bull. Inst. Nuclear Sci., 9, 43 (1959); C. A., 53, 16804e (1959).
480. S. I. Dulkan, T. E. Friedmann. Food Research, 21, 519 (1956).
481. G. Hesse, F. Reicheneder. Ann., 526, 252 (1936).
482. G. Hesse, K. Mix. Ann., 625, 146 (1959).
483. H.-W. Wanzlick, E. Peiler. Ber., 89, 1046 (1955).
484. G. Hesse, F. Exner, H. Hertel. Ann., 609, 57 (1957).
485. G. Hesse, H. Hertel. Angew. Chemie, 69, 61 (1957).
486. D. H. G. Crout, R. F. Curtis, C. H. Hassall, I. L. Jones. Tetrahedron Letters, 1963, 63.
487. G. Hesse, B. Wehling. Ann., 679, 100 (1964).
488. M. Anteunis, M. Verzele. Bull. Soc. chim. Belg., 68, 102 (1959).
489. G. Rillaers, M. Verzele. Bull. Soc. chim. Belg., 71, 438 (1962).
490. H. Wieland, E. Martz. Ber., 59, 2352 (1926).
491. P. M. Brown, G. A. Howard, A. R. Tatchell. J. Chem. Soc., 1959, 543.
492. J. F. Carson. J. Am. Chem. Soc., 74, 4615 (1952).
493. H. Wieland, W. Schneider, E. Martz. Ber., 58, 102 (1925).
494. W. Riedl. Ber., 85, 692 (1952).
495. G. A. Howard, A. R. Tatchell. J. Chem. Soc., 1954, 2400.
496. W. Riedl, I. Nickl. Ber., 89, 1863 (1956).
497. G. A. Howard, J. R. A. Pollock, A. R. Tatchell. J. Chem. Soc., 1955, 174.
498. H. Wieland, E. Martz, H. Hosk. Ber., 58, 2012 (1925).
499. G. A. Howard, J. R. A. Pollock, J. Chem. Soc., 1952, 1902.
500. G. Harris, G. A. Howard. J. Chem. Soc., 1952, 1906.
501. L. Rigby, J. L. Bethune. J. Am. Chem. Soc., 77, 2828 (1955).
502. J. S. Burton, J. A. Elwidg, R. Stevens. J. Chem. Soc., 1965, 1276.
503. P. R. Ashurst, A. L. Whitear. J. Chem. Soc., 1965, 1283.
504. P. M. Brown, J. S. Burton, R. Stevens. J. Chem. Soc., 1964, 4774.

505. J. S. Burton, R. Stevens. J. Chem. Soc., 1963, 4382.
506. J. S. Burton, J. A. Elvidge, R. Stevens. J. Chem. Soc., 1964, 3816.
507. J. N. Shoolery, M. Verzele, F. Atterweireldt. Tetrahedron, 9, 271 (1960).
508. G. A. Howard, C. A. Slater. J. Chem. Soc., 1958, 1460.
509. M. Verzele, F. Govaert. J. Chem. Soc., 1952, 3313.
510. F. Alderweireldt, M. Verzele. Bull. Soc. chim. Belg., 66, 391 (1957).
511. A. H. Cook, G. Harris. J. Chem. Soc., 1950, 1873.
512. P. M. Brown, G. A. Howard. J. Chem. Soc., 1960, 164.
513. G. G. Freeman, J. E. Gitt, W. S. Waring. J. Chem. Soc., 1959, 1105.
514. M. Suttler, E. Schittler. Helv. Chem. Acta, 32, 1860, (1949).
515. M. Suttler, E. Schlittler. Helv. Chim. Acta, 30, 2102 (1947).
516. J. Fishman, E. R. H. Jones, G. Lowe, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1960, 3948.
517. E. R. H. Jones, G. Lowe. J. Chem. Soc., 1960, 3959.
518. H. Conroy. J. Am. Chem. Soc., 74, 491 (1952).
519. C. W. Waller, B. L. Hutchings, C. F. Wolfe, R. W. Broschard, A. A. Goldmann, I. H. Williams. J. Am. Chem. Soc., 74, 4978 (1952).
520. J. F. Grove. J. Chem. Soc., 1954, 4693.
521. P. W. Clutterbuck, H. Raistrick, F. Reuter. J. Biochem. 31, 987 (1937).
522. J. D. Connolly, K. H. Overton. J. Chem. Soc., 1961, 3366.
523. R. Locquin. Compt. rend., 153, 284 (1911).
524. G. Büchi, J. M. Goldman. J. Am. Chem. Soc., 79, 4741 (1957).
525. A. K. Kiang, H. H. Lee, K. Y. Sin. J. Chem. Soc., 1962, 4338.
526. S. Bergstrom, R. Ryhage, B. Samuelsson, I. Sjövall. Acta Chem. Scand., 16, 501 (1962).
527. W. G. Dauben, K. Koch, S. L. Smith, O. L. Chapman. J. Am. Chem. Soc., 85, 2616 (1963).
528. B. Nann, D. Gravel, R. Schorta, H. Wehri, K. Schaffner, O. Jeger. Helv. Chim. Acta, 46, 2473 (1965).
529. C. H. De Puy, R. D. Thurn, M. Isaks. J. Org. Chem., 27, 744 (1962).
530. Е. И. Темников. Курс теоретических основ органической химии. М., Госхимиздат. 1962.
531. О. А. Реутов. Теоретические проблемы органической химии. Изд. Моск. гос. ун-та, 1956.
532. K. Hafner, K. Goliash. Angew. Chem., 72, 781 (1960).
533. K. Hafner, K. Goliash. Ber., 94, 2909 (1961).
534. C. H. De Puy, M. Isaks, K. L. Eilers. Chem. Ind., 1961, 429.
535. H. W. Wanzlick, W. Sucrow. Angew. Chem., 67, 786 (1955).
536. H. W. Wanzlick, W. Sucrow. Ber., 91, 2727 (1958).
537. H. Burton, C. W. Shoppee. J. Chem. Soc., 1934, 201.
538. C. F. H. Allen, F. W. Spanagel. Canad. J. Res., 10, 315 (1934).
539. W. Dillthey, W. Braun, O. Trösken. J. prakt. Chem., 139, 1 (1933).
540. C. F. H. Allen, H. Rudolf. Canad. J. Res., 15, 321 (1937).
541. T. Weygand, H. Simon, W. Bitterlich, I. E. Hodge, B. E. Fisher. Tetrahedron, 6, 123 (1959).
542. F. R. Japp, E. S. Murray. J. Chem. Soc., 71, 144 (1897).
543. A. Berthoud, D. Porret. J. Chim. Phys., 30, 404 (1933).

544. E. J. Corey, H. Uda. J. Am. Chem. Soc., 85, 1788 (1963).
545. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова. ЖОХ, 30, 450 (1960).
546. А. Н. Елизарова, Т. Е. Позднякова, А. А. Ахрем. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2167.
547. А. Н. Елизарова, Т. Е. Позднякова, А. А. Ахрем. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2175.
548. А. Н. Елизарова, Т. Е. Позднякова, А. А. Ахрем. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 129.
549. C. F. H. Allen, J. A. Van Atlan. J. Org. Chem., 20, 323 (1955).
550. A. Skita. Ann., 431, 1 (1923).
551. K. Auwers, F. Dersch. J. prakt. Chem., 124, 209 (1930).
552. H. A. Weidlich. Die Chemie, 58, 30 (1945).
553. H. A. Weidlich, M. Meyer-Delius. Ber., 74, 1195 (1941).
554. Г. С. Гриненко, В. И. Максимов. ЖОХ, 28, 532 (1958).
555. А. В. Коперина, Б. А. Казанский. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 302; Докл. АН СССР, 56, 819 (1947).
556. R. Calas. Compt. rend., 206, 59 (1938).
557. M. Cordon, J. D. Knight, D. I. Cram. J. Am. Chem. Soc., 76, 1643 (1954).
558. И. Н. Назаров, С. И. Завьялов. ЖОХ, 24, 466 (1954).
559. А. Н. Елизарова. ЖОХ (в печати).
560. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 540.
561. И. Н. Назаров, С. И. Завьялов, М. С. Бурмистрова. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 32.
562. M. Lenfant, R. E. Wolff. Bull. Soc. chim. France, 1963, 1210.
563. A. Firmenich, R. Firmenich, G. Firmenich, R. E. Firmenich. C. A., 58, 458e (1963); Англ. пат. 907431 (1962).
564. J. Meinwald, E. Frauenglass. J. Am. Chem. Soc., 82, 5235 (1960).
565. M. Lenfant, R. E. Wolff. Bull. Soc. chim. France, 1963, 1210.
566. E. T. McBee, J. O. Stoffer, H. P. Braendlin. J. Am. Chem. Soc., 84, 4540 (1962).
567. C. Sannie, J. J. Rapouze. Bull. Soc. chim. France, 1956, 1379.
568. И. В. Торгов, Т. И. Соркина, И. И. Зарецкая. Bull. Soc. chim. France, 1964, 2063.
569. W. Bockemüller. Z. ang. Chem., 51, 188 (1938).
570. W. Bockemüller. Пат. США 2179809 (1940).
571. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина. ЖОХ, 23, 801 (1953); 18, 1090 (1948).
572. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина. ЖОХ, 20, 531 (1950).
573. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Л. И. Шмонина, Л. Н. Терехова. Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 439.
574. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Л. Н. Терехова. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 442.
575. И. Н. Назаров, И. В. Торгов. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 901.
576. И. Н. Назаров, Л. И. Шмонина, И. В. Торгов. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 1074.
577. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 1100.
578. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолегова, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая, С. Н. Ананченко. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 929.
579. И. Н. Назаров, И. В. Торгов. ЖОХ, 22, 228 (1952).
580. C. H. De Puy, C. E. Lyons. J. Am. Chem. Soc., 82, 631 (1960).
581. H. W. Wanzlick, O. Wolf. Ber., 92, 1970 (1959).

582. G. Rio, M. Merki. *Compt. rend.*, 259, 3786 (1953).
583. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Г. П. Верхолетова, И. В. Торгов. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1953, 920.
584. E. Dane, J. Schmitt. *Ann.*, 537, 246 (1939).
585. K. Alder. *Ber.*, 87, 498 (1954).
586. А. С. Окищенко. Диеновый синтез. М., Изд-во АН СССР, 1963.
587. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон. Химия стероидных гормонов. М., Изд-во АН СССР, 1955.
588. R. M. Acheson. *J. Chem. Soc.*, 1952, 3415.
589. F. R. Japp, A. Findlay. *J. Chem. Soc.*, 71, 1017 (1899).
590. F. R. Japp, T. S. Murray. *J. Chem. Soc.*, 71, 144 (1897).
591. S. Ruhemann, S. J. Levy. *J. Chem. Soc.*, 103, 551 (1913).
592. H. S. French. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 514 (1952).
593. H. W. Wanzlick. *Ber.*, 86, 41 (1953).
594. F. R. Japp, C. J. Burton. *J. Chem. Soc.*, 51, 431 (1887).
595. H. W. Wanzlick, G. Gollmer. *Ber.*, 88, 281 (1955).
596. N. Fuson, M. L. Josien, E. M. Shelton. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2526 (1954).
597. H. Burton, C. W. Shoppee. *J. Chem. Soc.*, 1934, 197.
598. C. F. H. Allen, E. W. Spanagel. *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 4338 (1932).
599. M. Sutter, E. Schlittler. *Helv. Chim. Acta*, 32, 1855 (1949).
600. S. Wawzonek, C. E. Morreal. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 439 (1960).
601. O. Widman. *Ber.*, 51, 533 (1918).
602. O. Widman. *Ber.*, 51, 907 (1918).
603. M. Los, W. H. Stafford. *J. Chem. Soc.*, 1959, 1680.
604. G. V. Boyd. *Chem. Ind.*, 1957, 1241.
605. H. Burton, S. W. Snopce. *J. Chem. Soc.*, 1934, 205.
606. A. Roedig, R. Manger, S. Schödel. *Ber.*, 93, 2294 (1960).
607. A. Haller. *Compt. rend.*, 157, 965 (1913).
608. J. Kitahara, I. Murata, T. Amano. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 589 (1961).
609. В. Ф. Быстров, Т. Е. Позднякова, А. Н. Елизарова, А. А. Ахрем. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1963, 66.
610. Н. В. Седых, А. Н. Елизарова, А. А. Ахрем. *ЖОХ* (в печати).
611. S. H. Harper. *J. Chem. Soc.*, 1937, 1859.
612. E. D. Bergmann, S. Yaroslavsky, H. Weiler-Feilchenfeld. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2775 (1959).
613. C. G. Overberger, M. Tobkes, A. Zweig. *J. Org. Chem.*, 28, 620 (1953).
614. R. S. Rouse, W. E. Tyler. *J. Org. Chem.*, 26, 3525 (1965).
615. K. Alder, R. Maders. *Ber.*, 91, 1083 (1958).
616. P. L. Panson, B. Y. Williams. *J. Chem. Soc.*, 1961, 4163.
617. J. Wiemann, P.-F. Casals, S. Reisse. *Bull. Soc. chim. France*, 1963, 1281.
618. Л. Х. Фрейдлин. Проблемы кинетики и катализа АН СССР, 10, 187 (1960).
- 618а. Л. Х. Фрейдлин, В. И. Горшков. *Докл. АН СССР*, 131, 1109 (1950); *Изв. АН СССР, ОХН*, 1959, 2027.
619. P. L. Pauson. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2187 (1954).
620. R. Riemschneider, R. Nerlin. *Monatsh.*, 91, 829 (1960).
621. K. L. Rinehart, K. L. Molz. *Chem. Ind.*, 1957, 1150.
622. C. F. H. Allen, J. E. Jones, J. A. Van Allan. *J. Org. Chem.*, 11, 268 (1946).
623. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1960, 259.
624. C. F. H. Allen. *Chem. Revs.*, 37, 209 (1945).
625. C. F. H. Allen, J. A. Van Allan. *J. Org. Chem.*, 20, 410 (1955).
626. E. Zincke, K. H. Meyer. *Ann.*, 367, 1 (1909).
627. E. T. McBee, R. K. Meyers. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 88 (1955).
628. C. F. H. Allen, F. Davis, D. W. Stewart, J. A. Van Allan. *J. Org. Chem.*, 20, 306 (1955).
629. P. L. Pauson, B. J. Williams. *J. Chem. Soc.*, 1961, 1169.
630. P. L. Pauson, B. J. Williams. *J. Chem. Soc.*, 1961, 1159.
631. C. F. H. Allen, J. A. Van Allan. *J. Org. Chem.*, 20, 420 (1955).
632. J. Wolinski. *Roczniki Chem.*, 26, 168 (1952).
633. C. F. H. Allen, J. A. Van Allan. *J. Org. Chem.*, 10, 333 (1945).
634. S. C. Sen Gupta, A. J. Bhattacharyya. *J. Indian Chem. Soc.*, 33, 29 (1956).
635. H. P. W. Huggill, A. Parkinson. *Англ. пат.* 683770 (1952).
636. F. B. La Forge, N. Green, M. S. Schechter. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5392 (1952).
637. C. F. H. Allen, J. A. Van Allan. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5165 (1950).
638. T. Pavolini, F. Gambarin, L. Verza. *Ann. Chim. (Rome)*, 42, 140 (1952).
639. K. Alder, F. H. Flock. *Ber.*, 87, 1916 (1954).
640. R. E. Benson, R. V. Lindsey. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5471 (1957).
641. R. A. Benkeser, J. L. Bach. *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 890 (1964).
642. R. F. Heck. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3387 (1963).
643. Ph. E. Eaton. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2344 (1962).
644. Ph. E. Eaton. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2454 (1962).
645. Ph. E. Eaton. *Tetrahedron Letters*, 1964, 3695.
646. R. Criegee, H. Furrer. *Ber.*, 97, 2949 (1964).
647. M. Pfau, R. Dulon, M. Vilkas. *Compt. rend.*, 254, 1817 (1962).
648. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1956, 1383.
649. И. Н. Назаров, И. В. Торгов. *ЖОХ*, 19, 1766 (1949).
650. M. Elliott. *Proceed. Chem. Soc.*, 1960, 406.
651. I. J. Rinkes. *Rec. trav. chim.*, 53, 722 (1939).
652. H. O. House, R. L. Wasson. *J. Org. Chem.*, 22, 1157 (1957).
653. H. O. House. Резюме сообщений на XVI международном конгрессе по чистой и прикладной химии в 1957 г.
654. J. B. Bredenberg. *Acta Chem. Scand.*, 14, 214 (1960).
655. В. Хюккель. Теоретич. основы органич. химии, т. II, стр. 189. М. ИЛ, 1958.
656. И. Н. Назаров, Л. А. Казичина, И. И. Зарецкая. *ЖОХ*, 27, 606 (1957).
657. O. Wallach. *Ann.*, 381, 51 (1910).
658. J. D. Connolly, K. H. Overton. *Proceed. Chem. Soc.*, 1959, 188.
659. G. H. Hennion, R. B. Davis. *J. Org. Chem.*, 16, 1289 (1951).
660. J. Novak, J. Farkas, F. Sorm. *Герм. пат.* 1154463 (1963).
661. E. D. Weil. Hooker Chemical corp. *Пат. США* 3063821 (1952); *C. A.*, 58, 7306f (1963).
662. E. D. Weil. *Англ. пат.* 901129 (1962).
663. *Пат. США* 3088817 (1964); *C. A.*, 59, 1039a (1953).
664. S. B. Richter. *Пат. США* 2992968 (1961).
665. B. Gaudin. *Герм. пат.* 1003495 (1957); *C. A.*, 53, 18371b (1959).
666. G. R. Gummerus, T. Enkvist. *Acta Chem. Scand.*, 10, 459 (1956).
667. R. Breslow, H. W. Chang. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3727 (1951).

668. D. Seebach. Ber., 96, 2712 (1963).
669. D. J. Goldsmith, J. A. Hartman. J. Org. Chem., 29, 3520 (1964).
670. H. Tani, F. Toda. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 470 (1964).
671. J. Gutzwiller, R. Manli, H. P. Sigg, C. Tamm. Helv. Chim. Acta, 47, 2234 (1964).
672. N. C. Deno, N. Friedman, J. D. Nodge, J. J. Houser. J. Am. Chem. Soc., 85, 2995 (1963).
673. A. B. Бобров, Е. В. Соболев. Ж. структ. химии, 4, 108 (1963).
674. M. Fleury. Compt. rend., 258, 1512 (1964).
675. E. Rudloff. Canad. J. Chem., 41, 2876 (1963).
676. R. B. Cundall, F. G. Fletcher, D. G. Miln. J. Chem. Phys., 39, 3536 (1963); C. A., 60, 4989c (1964).
677. Б. К. Мережковский. Bull. Soc. chim. France, (4), 37, 1174 (1925).
678. F. W. Leffer. Пат. США 2689210 (1954).
679. R. J. Ferrier, J. M. Fedder. J. Chem. Soc., 1957, 1435.
680. A. B. Захарычев, И. В. Торгов. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1682.
681. E. J. Carey, K. Osugi. Pharm. Bull., 1, 99 (1953).
682. Ph. E. Eaton, T. W. Cole. J. Am. Chem. Soc., 86, 962 (1964).
683. C. H. De Puy, M. Isaks, K. L. Eilers, G. F. Morris. J. Org. Chem., 29, 3503 (1964).
684. H. Koch, J. Pirsch, A. Benedikt. Monatsh., 94, 1093 (1963).
685. M. Mousseron, R. Jacquier, H. Christol. Bull. Soc. chim. France, 1957, 346.
686. R. L. Erskine, E. S. Waight. J. Chem. Soc., 1960, 3425.
687. M. H. Palmer, D. S. Urch. J. Chem. Soc., 1963, 174.
688. Schimmel u. Co., Герм. пат. 693863 (1940).
689. M. F. Ansell, S. S. Brown. J. Chem. Soc., 1958, 3956.
690. M. Mousseron, F. Winternitz, R. Jacquier. Compt. rend., 224, 1062 (1947).
691. H. O. House, R. L. Wasson. J. Am. Chem. Soc., 79, 1488 (1957).
692. T. W. Beckhaus. J. prakt. Chem., 9, 187 (1959).
693. Farbenindustrie. Герм. пат. 859890 (1952) C. A., 47, 11238g (1953).
694. R. Fittig. Ann., 250, 166 (1889).
695. D. A. H. Taylor. J. Chem. Soc., 1958, 4779.
696. F. W. Semmler. Ber., 25, 3513 (1892).
697. F. W. Semmler. Ber., 25, 3346 (1892).
698. A. L. Wilds, L. W. Beck, W. J. Close, C. Djerassi, J. A. Johnson, S. H. Shun. J. Am. Chem. Soc., 69, 1985 (1947).
699. W. Borsche, A. Fels. Ber., 39, 1809, 1922 (1906).
700. P. Yates, L. L. Williams. J. Am. Chem. Soc., 80, 5896 (1958).
701. G. P. Mueller, J. A. Meredith. J. Am. Chem. Soc., 74, 3426 (1952).
702. S. Carboni. Gazz. chim. ital., 85, 1216 (1955).
703. J. Brecht, P. Pinten. J. prakt. Chem. [2], 119, 81 (1928).
704. C. H. De Puy, B. W. Ponder, J. D. Fitzpatrick. J. Org. Chem., 29, 3508 (1964).
705. F. B. La Forge, H. L. Haller. J. Org. Chem., 2, 56 (1937).
706. F. Strickler, G. Ohloff, E. Kovats. Tetrahedron Letters, 1964, 649.
707. P. L. Panouse, Ch. Sannie. Bull. Soc. chim. France, 1955, 1036.
708. Г. В. Кондратьева, Г. А. Козан, Т. М. Фадеева, С. И. Завьялов. Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 1648.

709. T. M. Jacob. S. Dev. J. Indian Chem. Soc., 36, 429 (1959).
710. Heine u. Co. Герм. пат. 613308 (1935).
711. В. М. Дашунин, М. С. Товбина, В. Н. Белов. Труды Всес. н.-иссл. ин-та синтетическ. и натур. душистых веществ, 1961, вып. 5, 63.
712. H. Staudinger, L. Ruzicka. Helv. Chim. Acta, 7, 257 (1924).
713. J. H. Amin, S. G. Patnekar, H. H. Mathur, S. C. Bhattacharyya. Indian J. Chem., 2, 14 (1964).
714. E. Demole, B. Willhalm, M. Stoll. Helv. Chim. Acta, 47, 1152 (1964).
715. J. R. Naves, A. V. Grampoloff. Helv. Chim. Acta, 25, 1500 (1942).
716. Пат. США 2766145 (1956). C. A., 51, 3942 (1957).
717. G. Dupont, E. Urien. Compt. rend., 197, 158 (1939).
718. M. Gault, M. J. Burkhard. Bull. Soc. chim. France (5), 5, 150 (1938).
719. В. П. Сумароков, М. Г. Першианова. ЖПХ, 27, 656 (1954).
720. P. E. Mann, J. E. Sinsheimer. Analyt. Chem., 33, 1900 (1961).
721. O. P. Vig, K. L. Matla, I. Raj. Indian J. Chem., 1, 365 (1963).
722. E. D. Bergmann, S. Varoslavsky. J. Org. Chem., 25, 1848 (1960).
723. F. Winternitz, M. Mousseron, F. Rouzier. Bull. Soc. chim. France, 1953, 190.
724. L. J. Chinn, E. A. Brown, R. A. Mikules, R. B. Garland. J. Org. Chem., 27, 1733 (1962).
725. D. L. Turner. J. Am. Chem. Soc., 75, 1257 (1953).
726. H. Stetter, E. Siehnhold. Ber., 88, 271 (1955).
727. O. T. Schidt, K. Bernauer. Ann., 588, 211 (1954).
728. K. Bernauer. Ann., 588, 230 (1954).
729. G. Hesse, G. Lettenbauer. Ann., 623, 142 (1959).
730. G. Hesse, K. Mix. Ber., 92, 2427 (1959).
731. Б. Е. Зайцев, Ю. Н. Шефнер. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2070.
732. W. Herz. J. Org. Chem., 22, 585 (1957).
733. R. S. Rouse, W. E. Tyler. J. Org. Chem., 26, 3525 (1961).
734. D. H. R. Barton, W. C. Taylor. J. Am. Chem. Soc., 80, 244 (1958).
735. D. H. R. Barton, W. C. Taylor. J. Chem. Soc., 1958, 2500.
736. C. H. De Puy, E. F. Zaweski. J. Am. Chem. Soc., 79, 3923 (1957).
737. C. H. De Puy, R. R. Wells. J. Am. Chem. Soc., 82, 2909 (1960).
738. T. Ishiguro, N. Koga, K. Nara. Yakugaku Zasshi, 77, 566 (1957); C. A., 51, 15069e (1957).
739. O. Wallach. Ber., 30, 423 (1897).
740. M. Matsui. Японск. пат. 5076 (1955).
741. F. W. Gray. J. Chem. Soc., 95, 2138 (1909).
742. J. Krupicka. Collect. Czechoslov. Chem. Comm., 24, 2324 (1959).
743. S. Okano, M. Mochizuki, T. Kato. Японск. пат. 5074 (1955).
744. L. Crombie, S. H. Harper, K. C. Sleep. J. Chem. Soc., 1957, 2743.
745. B. P. Moore. J. Sci. Food. Agr., 7, 740—744 (1956).

746. W. A. Gersdorff, N. Millin. J. Econ. Entomol., 1951, 4470.
747. H. Hellström. Acta Polytech. N 9 (Chem. Met. ser. 1, N 2), 13 (1947); C. A., 42, 8446c (1948).
748. H. L. Cupples. J. Am. Chem. Soc., 72, 4522 (1950).
749. W. A. Gersdorff. J. Econ. Entomol., 42, 532 (1949).
750. A. E. Gillam, T. F. West. J. Chem. Soc., 1944, 49.
751. T. F. West. J. Chem. Soc., 1944, 51.
752. H. Haynes, H. R. Guest, H. A. Stansbury, A. A. Sousa, A. J. Borash. Contribs. Boyse Thompson Inst., 18, 1 (1954).
753. H. L. Haller, F. B. La Forge. J. Org. Chem., 1, 38 (1936).
754. H. L. Haller, F. B. La Forge. J. Org. Chem., 3, 543 (1938).
- 754a. L. Crombie, S. H. Harper. Chem. Ind., 1958, 1001.
755. W. Dieckmann. Ber., 30, 1470 (1897).
756. S. Goldschmidt, H. Zobelein, W. Seiz. Ann., 657, 25 (1962).
757. E. H. Farmer, C. K. Ingold, J. F. Thorpe. J. Chem. Soc., 121, 128 (1922).
758. Perkin, Thorpe. Science and Culture, 13, 344 (1948).
759. F. R. Japp, A. C. Michie. J. Chem. Soc., 79, 1010 (1901).
760. F. W. Gray. J. Chem. Soc., 95, 2131 (1909).
761. T. Kariyone, S. Naito, J. Pharm. Soc., Japan, 75, 39 (1955).
762. R. L. Huang, Lee Kum-Tatt. J. Chem. Soc., 1955, 4229.
763. D. H. R. Barton, E. Miller. J. Chem. Soc., 1955, 1028.
764. J. M. Conia, C. Nevoit, P. Gosselin. Bull. Soc. chim. France, 1959, 1511.
765. S. Escola. Suomen Kem., 30, N 3, 52 (1957).
- 765a. E. T. McBee, C. W. Roberts, K. Dinbergs. J. Am. Chem. Soc., 78, 489 (1956).
766. Пат. США 3121752 (1964) C. A., 60, 11916b (1964).
767. D. A. Brown, J. P. Hargden, C. M. McMullin, N. Gogan. J. Chem. Soc., 1963, 4914.
768. W. Riedl, J. Nickl. Ber., 89, 1838 (1956).
769. L. M. Vallarino, G. Santarella. Gazz. chim. ital, 94, 252 (1964).
770. L. A. Rothman, E. I. Becker. J. Org. Chem., 25, 2203 (1960).
771. Б. А. Арбузов, Т. А. Шапшинская, Г. А. Прыткова. Изв. АН СССР, OXH, 1962, 2084.
772. Пат. США 3097153 (1963); C. A., 60, 461f (1964).
773. S. Eskola. Suomen Kem., 31, 68 (1958).
774. E. D. Bergman, G. Berthier, D. Ginsburg, I. Hirschberg, D. Lavie, S. Pinchas, B. Pullman, A. Pullman. Bull. Soc. chim. France, 1951, 661.
- 774a. E. T. McBee, D. K. Smith, H. E. Ungnade. J. Am. Chem. Soc., 77, 387 (1955).
775. H. Burton, C. W. Shoppee. Chem. Ind., 1932, 981.
776. B. Eistert, E. A. Hackmann. Ann., 657, 120 (1962).
777. E. T. McBee, D. L. Crain, R. D. Crain, L. R. Belohlav, H. P. Brandlin. J. Am. Chem. Soc., 84, 3557 (1962).
778. C. W. Shoppee. J. Chem. Soc., 1928, 1662.
779. H. Burton, C. W. Shoppee, C. L. Wilson. J. Chem. Soc., 1933, 720.
780. C. K. Ingold, C. W. Shoppee. J. Chem. Soc., 1928, 365.
781. R. N. Adhya, A. C. Ghosh, J. C. Bardhan. J. Chem. Soc., 1956, 358.
782. P. Yates, G. H. Stout. J. Am. Chem. Soc., 76, 5110 (1954).

783. R. Putter, W. Diltthey. J. prakt. Chem., 140, 183 (1937).
784. C. O. Parker. J. Am. Chem. Soc., 81, 2183 (1959).
785. E. D. Weil, J. Linder. J. Org. Chem., 28, 2218 (1963).
786. A. Roedig, G. Märkl. Ann., 636, 1 (1960).
787. J. S. Newcomer, E. T. McBee. J. Am. Chem. Soc., 71, 94B (1949).
788. Г. Ванаг. Изв. АН Латв. ССР, серия хим., 1963, № 2, 233.
789. C. L. Jackson, H. A. Flint. Am. Chem. J., 43, 135 (1910).
790. Б. Н. Дашкевич. Докл. АН СССР, 107, 700 (1956).
791. O. L. Chapman, D. J. Pasto. J. Org. Chem., 24, 120 (1959).
792. K. A. Becker, K. Plieth, P. Stock. Z. Elektrochem., 63, 1002 (1959).
793. G. P. Schulman, J. Osteraas. Canad. J. Chem., 41, 2718 (1963).
794. F. Benington, R. D. Morin. J. Org. Chem., 26, 5210 (1961).
795. Ping-Yuan Yeh. J. Chinese Chem. Soc., серия II, 1, 90, 106 (1954); C. A., 50, 262a, g (1956).
796. C. K. Ingold, C. W. Shoppee. J. Chem. Soc., 1928, 1868.
797. M. Scholtz, W. Franke. Ber., 46, 1069 (1913).
798. Ch. Furukawa, S. Miyazawa, K. Naruchi. Chiba Daigaku Kagaku Kenkyu Kokoku, 14 (25), 39 (1963).
799. S. Ruhemann, W. J. S. Nauntun. J. Chem. Soc., 101, 42 (1912).
800. H. Burton, S. W. Shoppee. J. Chem. Soc., 1939, 1408.
801. P. C. Guha, K. S. Subramanian. Ber., 70, 2228 (1937).
802. A. Kötz, E. Schaeffer. J. prakt. Chem., 88, 604 (1913).
803. C. Dufraisse, G. Rio, A. Ranjon. Bull. Soc. chim. France, 1962, 8.
804. C. Dufraisse, G. Rio, A. Ranjon. Compt. rend., 256, 2967 (1963).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Синтетические способы получения цикlopентенонов	7
Циклизация 1,4-дикетонoв	7
Циклизация непредельных кислот, их эфиров и лактонов	20
Циклизация двухосновных непредельных кислот и их эфиров	34
Циклогидратация дивинилацетиленовых углеводов и циклизация дивинилкетонoв	38
Карбонилирование непредельных углеводов	43
Галоидирование цикlopентанoв с последующим де-гидрогалогенированием галоидзамещенных цикlopентанoв	45
Сужение шестичленных циклов в пятичленные	49
Окисление циклических углеводов, галоидгидринов, спиртов и кислот	55
Получение цикlopентенонов на основе цикlopентандио-нов	59
Восстановление оксикикlopентенонов в цикlopентеноны	66
Конденсация ароматических альдегидов с алифатическими кетонами	69
Частные способы получения цикlopентенонов	76
Фотохимические перегруппировки с образованием цикло-пентенонов и их производных	82
Глава II. Цикlopентеноны, выделенные из природных ис-точников, и их аналоги	86
Цикlopентеноны, выделенные из продуктов химической переработки древесины	86
Цикlopентеноны из эфирных масел и продуктов их пере-работки	90
Пиретрины и цинерины. Пиретролон, цинеролон, пире-трон и цинерон	98
Цикlopентеноны — продукты деградации антибиотиков	110

Глава III. Превращения цикlopентенонов	122
Реакции галоидирования цикlopентенонов	122
Реакции изомеризации цикlopентенонов	126
Реакции гидрирования цикlopентенонов	132
Другие реакции присоединения по двойной связи	136
Реакции конденсации по $\alpha$ -метиленовой группе	140
Реакции восстановления и конденсации по кетогруппе	147
Реакции димеризации цикlopентенонов	156
Фотохимические реакции присоединения и изомеризации	160
Реакции окисления цикlopентенонов	162
Глава IV. Свойства и применение цикlopентенонов	169
Глава V. Физико-химические характеристики цикlopентено-нов	176
$\Delta^2$ -цикlopентеноны	177
$\Delta^3$ -цикlopентеноны	256
Литература	266



Анна Николаевна Елизарова

Химия цикlopентенонов

Утверждено к печати  
Институтом органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Редактор В. А. Руденко  
Технический редактор И. Н. Дорохина

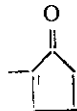
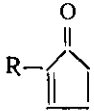
Сдано в набор 5/IV 1966 г. Подписано к печати 13/IX 1966 г.  
Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Печ. л. 9. Усл. печ. л. 15,12. Уч.-изд. л. 14,3  
Тираж 2500 экз. Т-04285. Изд. № 945. Тип. зак. 719

Цена 86 коп.

Издательство «Наука».  
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука».  
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

# ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
26	5 стр.	карэтокси	карбэтокси
28	2 стр.	δ	γ, δ
66	12 стр.	замыкание цинка	замыкание цикла
66	9 стр.	Δ <sup>2</sup> -циклопентенон-4-олы	Δ <sup>2</sup> -циклопентенон-4-олы
83	5 стр.	HЗ	H)
107	6 стр.	(X1, R = CH <sub>2</sub> =CHC≡ =CCH <sub>2</sub> )	(X1, R = CH <sub>2</sub> =CHC≡ ≡CCH <sub>2</sub> )
113	сигн.		8
167	1 стр.		
177	10 стр.	и тоже	и тоже
182	7 и 11 стр.	$n_D$	$n_D^{20}$
189	14 стр.	3-(1'-метилстирил) Δ-	3-(1'-метилстирил)-Δ <sup>2</sup> .
190	4 стр.	828 см <sup>-1</sup>	628 см <sup>-1</sup>
191	11 стр.	$n$	$n_D^{20}$
194	8 стр.	$n_{24}^{22}, d_0^{22}$	$n_D^{22}, d_4^{20}$
195	20 стр.	$n_D^0$	$n_D^{20}$
196	9 и 23 стр.	$n_D$	$n_D^{20}$
260	8 стр.	циклопентон	циклопентенон

А. Н. Елизарова