

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ И ПОЛИМЕРНАЯ ХИМИЯ

УДК 547.28 + 547.473.2 + 547.572 + 547.642 + 547.723 + 547.739 + 547.789.1 + 547.811

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСКРЫТИЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА
В ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ОКСИРАНАХ**

Р. А. КУРОЯН

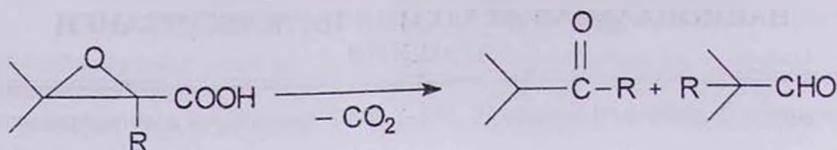
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 VIII 1995

Систематизированы работы по декарбоксилрованию глицидных кислот и раскрытию оксиранового цикла различными реагентами в глицидных кислотах и их различных производных, раскрытию оксиранового цикла в глицидных эфирах и глицидных нитрилах натриймалоновым эфиром. Выявлены две общие закономерности раскрытия оксиранового цикла, которые обусловлены как строением глицидных кислот и их производных, так и реакционной средой.

Реакции несимметрично замещенных оксиранов под действием различных реагентов могут привести как к раскрытию оксиранового цикла с образованием двух структурных изомеров, так и к перегруппировкам [1-4]. Реакция декарбоксилрования глицидных кислот также являлась предметом многочисленных исследований в связи с тем, что она используется для получения новых карбонильных соединений. В первых работах по синтезу и изучению реакции декарбоксилрования α -алкилзамещенных глицидных кислот было отмечено [5], что процесс может сопровождаться перегруппировкой углеродного

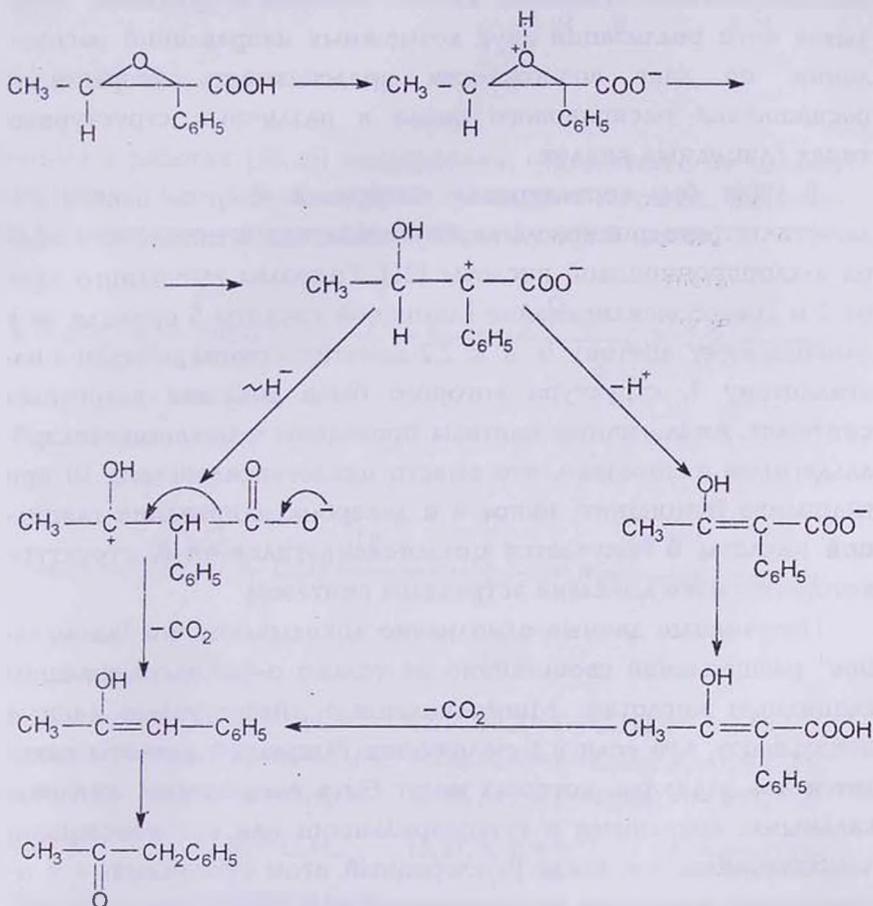
скелета, т.е. α -заместитель перемещается в β -положение и вместе с кетоном образуется и альдегид по схеме:



Несостоятельность данного вывода была доказана другими исследователями. Так, Муссерон и др. [6,7] показали, что при декарбоксилировании глицидных кислот ряда циклогексана, в α -положении которых находятся алкильные радикалы, получаются только кетоны. Такие же данные впоследствии были получены другими авторами [8-11]. В дальнейшем был дан механизм декарбоксилирования глицидных кислот, сходный с механизмом декарбоксилирования β -кетокислот [12]. Долгое время эта точка зрения не подвергалась сомнению, и считалось, что декарбоксилирование глицидной кислоты любого строения приводит к одному карбонильному соединению, причем карбонильная группа образуется за счет того углеродного атома, который в глицидной кислоте содержит карбоксильную группу, т.е. всегда происходит β (C-O) разрыв оксиранового цикла.

Первые данные о том, что оксирановое кольцо в глицидных эфирах может разрываться у α -углеродного атома, были получены при изучении фотохимических реакций. Так, Темникова и др. [13-16], исследуя фотохимический распад некоторых глицидных эфиров и нитрилов, в продуктах реакции обнаружили соединения, образование которых обусловлено α (C-O) разрывом оксиранового цикла, причем было отмечено, что электронная природа заместителей в оксирановом цикле определяет направление его распада. Аналогичные работы были проведены и другими авторами [17-19]. В 1970г. Сингх и Каган исследовали декарбоксилирование α -фенил-, α -фенил- β -метил- и α -фенил- β , β -диметилглицидных кислот [20]. Результаты исследования показали, что декарбоксилирование α -фенил- β -метилглицидной кислоты приводит к единственному нейтральному соединению — фенилацетону. Этим фактом впервые установлено, что в

данном случае направление разрыва оксиранового цикла полностью меняется и образуется "аномальный" карбонилсодержащий продукт. Полученный результат авторы объясняют промежуточным генерированием стабилизированного бензильного карбокатиона. Обсуждая возможные пути получения фенилацетона из двух теоретически существующих – гидридное перемещение или потеря протона у β -углеродного атома, авторы предпочтение дают последнему, учитывая то обстоятельство, что при расщеплении α -фенил- β -метилглицидной кислоты в среде оксида дейтерия в фенилацетоне метиленовая группа содержит два атома дейтерия. При гидридном перемещении этот углеродный атом должен был содержать один атом дейтерия и один атом водорода.

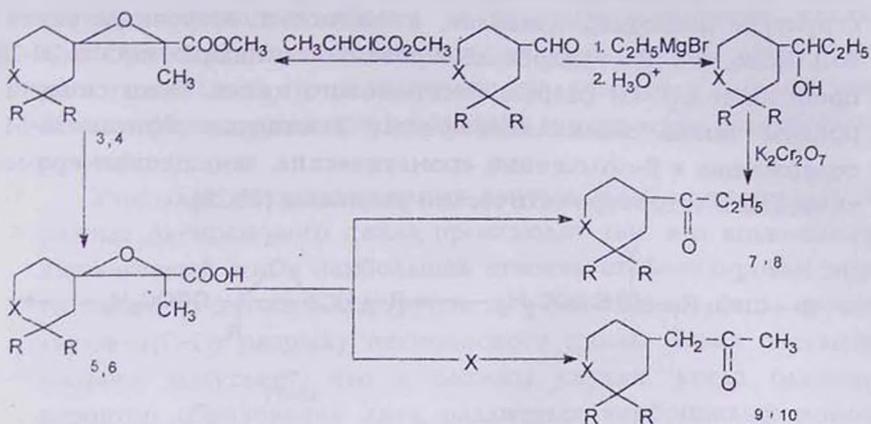


При декарбоксилировании α -фенилглицидной кислоты 1 единственным нейтральным продуктом реакции является фенил-ацетальдегид. Но при декарбоксилировании α -фенил- β,β -диметилглицидной кислоты 2 выделены два нейтральных продукта — фенилизопропилкетон и метил- α -фенилэтилкетон в соотношении 4:1. Полученные данные показывают, что при расщеплении глицидной кислоты 1 оксирановое кольцо раскрывается у α (C-O) связи, а в случае 2 — расщепление оксиранового кольца происходит как у α -, так и у β (C-O) связи и сопровождается перегруппировкой. Впервые показав, что оксирановое кольцо в глицидных кислотах может разрываться у α (C-O) связи, Сингх и Каган ограничивались рассмотрением только выше отмеченных трех случаев. Тем не менее, они предложили схему декарбоксилирования глицидных кислот, которая в принципе, показывая пути реализации двух возможных направлений расщепления, не дает возможности предсказывать направление расщепления оксиранового цикла в различных структурных типах глицидных кислот.

В 1980г. был синтезирован глицидный эфир на основе 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоксальдегида и метилового эфира α -хлорпропионовой кислоты [21]. Гидролиз глицидного эфира 3 и декарбоксилирование глицидной кислоты 5 привели не к замещенному ацетону 9, а к 2,2-диметилтетрагидропиран-4-этилкетону 7, структура которого была доказана встречным синтезом. Аналогичные синтезы проведены с циклогексанкарбальдегидом и показано, что вместо циклогексил-ацетона 10 при гидролизе глицидного эфира 4 и декарбоксилировании глицидной кислоты 6 получается циклогексилэтилкетон 8, структура которого также доказана встречным синтезом.

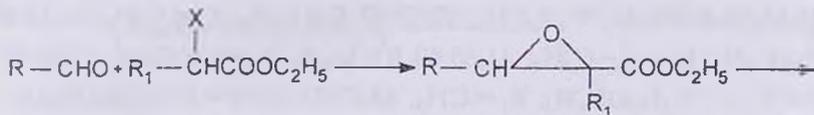
Полученные данные однозначно доказывают, что "аномальное" расщепление свойственно не только α -фенилсодержащим глицидным кислотам. Многочисленные литературные данные показывают, что если в β -положении глицидной кислоты находятся два радикала, которые могут быть алкильными, циклоалкильными, арильными и гетероарильными или их возможными комбинациями, т.е. когда β -углеродный атом третичный, а в α -положении находятся незамещенные или замещенные алкиль-

ные радикалы, то декарбоксилирование всегда приводит к образованию карбонильного соединения, соответствующего раскрытию оксиранового цикла у β -углеродного атома [8-12, 22-27].

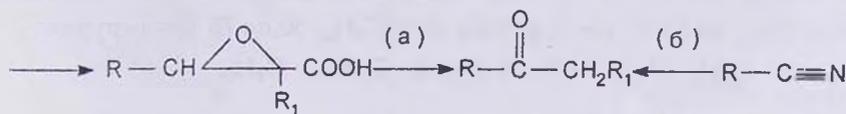


3,5,7,9 X=O, R=CH₃; 4,6,8,10 X=CH₂, R=H

Поэтому в работах [28,29] исследованы содержащие по одному заместителю в α - и β -положении глицидные кислоты, полученные из соответствующих эфиров по следующей схеме:



11-19



20-28

29-37

11,20,29 R=i-C₃H₇; R₁=CH₃.

12,21,30 R=i-C₃H₇; R₁=C₂H₅.

13,22,31 R=i-C₃H₇; R₁=n-C₃H₇.

14,23,32 R=i-C₃H₇; R₁=n-C₄H₉.

15,24,33 R=n-C₃H₇; R₁=CH₃.

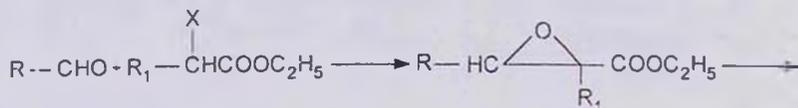
16,25,34 R=n-C₄H₉; R₁=CH₃.

17,26,35 R=: R₁=C₂H₅.

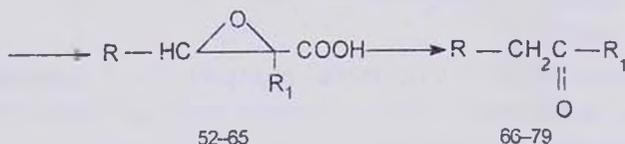
18,27,36 R=: R₁=n-C₃H₇.

19,28,37 R=: R₁=n-C₄H₉.

Установлено, что при гидролизе глицидных эфиров 11-19 изомеризация не происходит и получаются только глицидные кислоты 20-28, декарбоксилирование которых дает кетоны 29-37, структура последних доказана, в частности, встречным синтезом. Ясно, что при декарбоксилировании глицидных кислот 20-28 происходит $\alpha(\text{C-O})$ разрыв оксиранового цикла. Были синтезированы также α -алкилзамещенные глицидные эфиры 38-51, содержащие в β -положении ароматические, замещенные ароматические и гетероароматические радикалы [28,29].



38-51



52-65

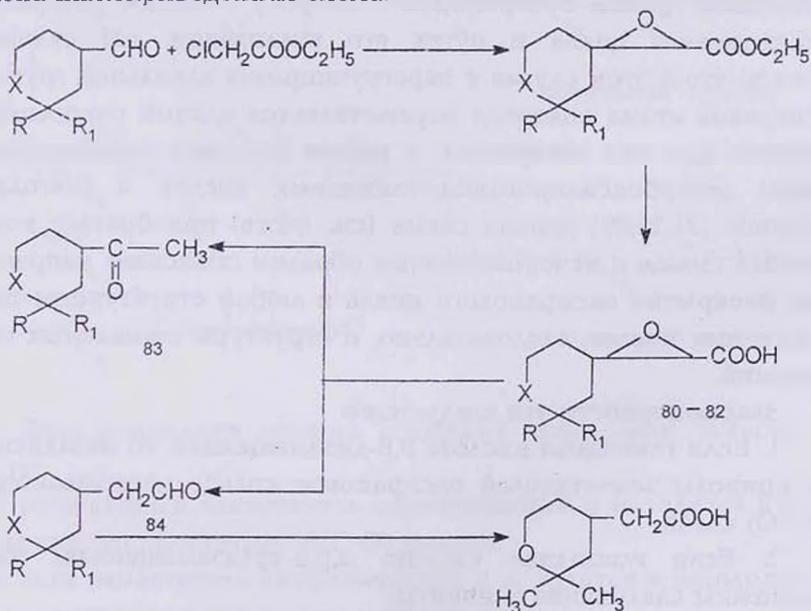
66-79

38,52,66 R = C₆H₅; R₁ = CH₃. 39,53,67 R = C₆H₅; R₁ = C₂H₅. 40,54,68 R = C₆H₅; R₁ = n-C₃H₇. 41,55,69 R = C₆H₅; R₁ = n-C₄H₉. 42,56,70 R = P-i-C₃H₇OC₆H₄; R₁ = CH₃. 43,57,71 R = P-i-C₃H₇OC₆H₄; R₁ = C₂H₅. 44,58,72 R = P-i-C₃H₇OC₆H₄; R = n-C₃H₇. 45,59,73 R = P-i-C₃H₇OC₆H₄; R₁ = n-C₄H₉. 46,60,74 R = P-C₁C₆H₄; R₁ = CH₃. 47,61,75 R = P-O₂NC₆H₄; R₁ = CH₃. 48,62,76 R = 2-фурил; R₁ = CH₃. 49,63,77 R = 2-фурил; R₁ = C₂H₅. 50,64,78 R = 2-фурил; R₁ = n-C₃H₇. 51,65,79 R = 2-фурил; R₁ = n-C₄H₉.

В спектрах ПМР всех ароматических и гетероароматических кетонов 66-79, полученных при декарбоксилировании глицидных кислот 52-65, синглетный сигнал при 3,40-3,50 м.д. с интегральной интенсивностью 2H, соответствующей метиленовой группе, указывает на разрыв оксиранового цикла со стороны $\beta(\text{C-O})$ связи, откуда следует, что структура полученных кетонов соответствует соединениям 66-79. Даже в случае глицидной кислоты 61, при расщеплении которой вероятность

образования карбониевого иона на β -углеродном атоме уменьшается за счет *p*-нитро заместителя в ароматическом кольце, также происходит β (C-O) расщепление оксиранового цикла. А в случае глицидных кислот 56-59 стабилизирующее влияние *p*-изопропоксифенильной группы на карбониевый ион у соседнего углеродного атома настолько увеличивается, что они уже в момент образования при комнатной температуре декарбоксилируются.

Учитывая вышеизложенные данные, можно утверждать, что разрыв оксиранового цикла происходит там, где возникающий карбониевый ион в наибольшей степени стабилизирован заместителями. И α -алкильная группа и α -фенильная группа способствуют α (C-O) разрыву оксиранового цикла. Такая постановка вопроса допускает, что возможны случаи, когда одинаково вероятно образование двух различных карбониевых ионов в результате расщепления оксиранового цикла как у α -, так и у β -углеродного атома, что может привести к образованию двух карбонильных соединений при декарбоксилировании одной глицидной кислоты. Выше об одном таком случае говорилось [20]. Другие случаи описаны в работах [28,29]. Была осуществлена нижеприведенная схема.



80. $x=CH_2$, $R=R_1=H$; 81. $x=0$, $R=R_1=CH_3$; 82. $x=0$, $R=CH_3$, $R_1=C_2H_5$.

В ПМР спектре продуктов декарбокислирования глицидной кислоты 81, происходящего значительно труднее и с низким выходом, наблюдаются сигналы как от протонов ацетильной группы при 2,0 м.д., так и от альдегидного протона при 9,10 м.д. Следовательно, в этом случае разрыв оксиранового цикла происходит как у α -, так и у β -углеродных атомов. По интегральным интенсивностям ацетильных и формильного протонов определено и приблизительное соотношение соединений 83 и 84, равное $\sim 1:1$. Кроме того, окислением альдегида 84 получена известная кислота, а кетон 83 выделен в чистом виде. Аналогичные данные получены при декарбокислировании глицидных кислот 80 и 82.

Полученные результаты чрезвычайно интересны не только в том смысле, что выявляют особенности декарбокислирования глицидных кислот, но непосредственно указывают на одно чрезвычайно важное явление, которое трудно представить в рамках классической органической химии. Полученные данные показывают, что карбоксильная группа не только не дестабилизирует карбониевый ион на соседнем углеродном атоме, а стабилизирует настолько, насколько стабилизирует карбониевый ион на соседнем углеродном атоме электродонорная алкильная группа. Возвращаясь к вопросу о $\alpha(C-O)$ раскрытии оксиранового цикла и путях его реализации, мы склонны думать, что в этом случае и перегруппировка алкильной группы, и переход атома водорода осуществляется единой с-нуклеофут схемой. Как уже говорилось, в работе [20] дана теоретическая схема декарбокислирования глицидных кислот, а благодаря работам [21,28,29] данная схема (см. ниже) приобретает конкретный смысл и исчерпывающим образом объясняет направление раскрытия оксиранового цикла в любом структурном типе глицидных кислот, следовательно, и структуры ожидаемых соединений.

Закономерности эти следующие:

1. Если глицидная кислота β,β -дизамещенная, то независимо от природы заместителей оксирановое кольцо раскрывается у $\beta(C-O)$ связи.
2. Если глицидная кислота α,β,β -трехзамещенная, тогда возможны следующие варианты:

а) если α -заместитель — алкильная группа, то при любом значении β, β -заместителей происходит $\beta(\text{C-O})$ разрыв;

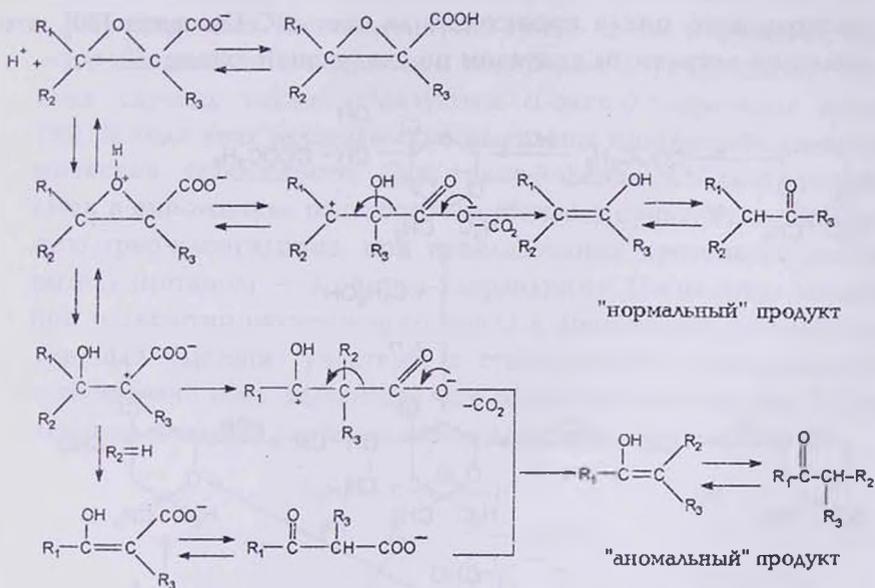
б) если α - и один из β -заместителей — ароматические заместители, также происходит $\beta(\text{C-O})$ разрыв;

в) если α -заместитель ароматический, а β, β -заместители — алкильные группы, то происходят как $\beta(\text{C-O})$, так и $\alpha(\text{C-O})$ разрывы, сопровождающиеся миграцией одного из β -заместителей в α -положении.

3. Если глицидная кислота в α - и β -положениях содержит по одному заместителю, то:

а) если β -заместитель ароматический, то независимо от значения α -заместителя происходит $\beta(\text{C-O})$ разрыв;

б) если β -заместитель алифатический, то независимо от значения α -заместителя происходит $\alpha(\text{C-O})$ разрыв.



4. Если глицидная кислота содержит всего один заместитель, то:

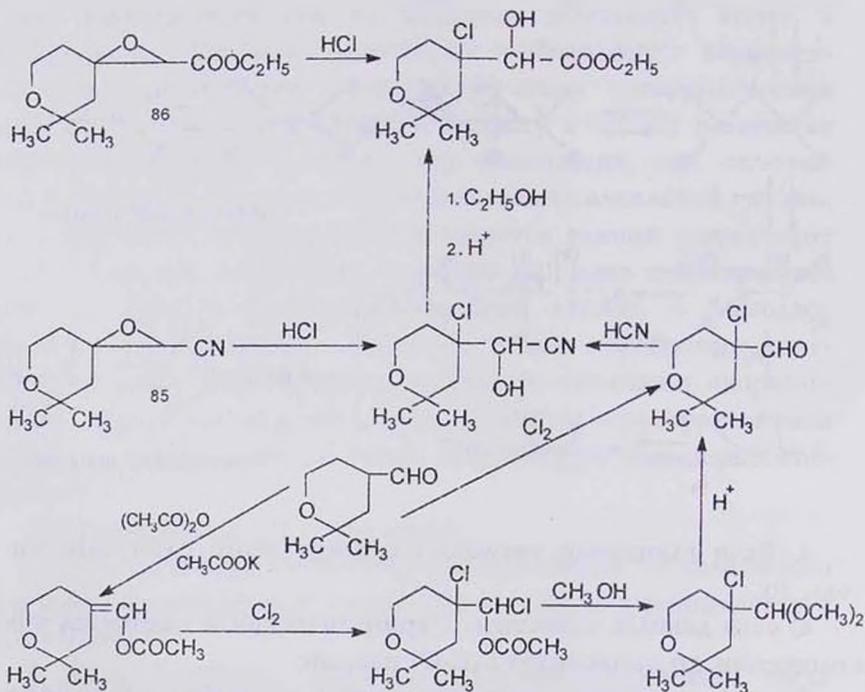
а) если данный заместитель ароматический и находится в β -положении, то происходит $\beta(\text{C-O})$ разрыв;

б) если заместитель алифатический и находится в β -положении, то происходит как α -, так и $\beta(\text{C-O})$ разрыв;

в) если глицидная кислота содержит единственный заместитель в α -положении, то при любом его значении происходит α (C-O) разрыв.

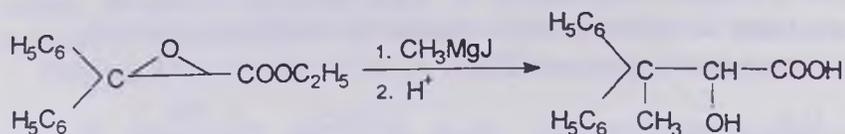
Закономерности раскрытия оксиранового цикла в глицидных кислотах и их производных в кислой среде

В глицидных кислотах и их производных оксирановое кольцо можно раскрывать многочисленными реагентами. К их числу принадлежат галогеноводородные кислоты (кроме иодистоводородной кислоты), цианистоводородная, сероводородная кислоты, спирты, реагенты Гриньяра и т.д. В этом направлении проведены определенные работы. Так, показано, что в нитриле 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро [2,5] октан-2-карбонической кислоты 85 под действием хлористоводородной кислоты раскрытие оксиранового цикла происходит за счет β (C-O) связи [30], что доказано встречным синтезом по следующей схеме:



Как видно из вышеприведенной схемы, в глицидном эфире 86 такого же структурного типа раскрытие оксиранового цикла

При взаимодействии метилмагнийиодида с этиловым эфиром β,β -дифенилглицидной кислоты с последующим гидролизом образуется β,β -дифенил- α -оксимасляная кислота [34].



Аналогичные данные получены при взаимодействии этиловых эфиров 5,5-диалкил-1,6-диоксаспиро[2,5]-октан-2-карбоновых и 5,5-диалкил-1-окса-6-тиаспиро[2,5]-октан-2-карбоновых кислот с этилмагнийбромидом [35].

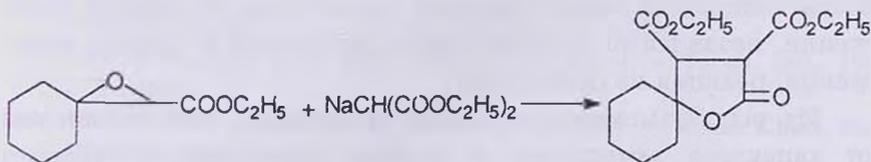
Как становится ясным из приведенных данных, во всех случаях оксирановый цикл раскрывается за счет $\beta(\text{C}-\text{O})$ связи. Аналогично расщеплялись бы также глицидные кислоты сходных структурных типов. В вышеуказанном направлении работы не имеют такого систематизированного характера, как это сделано в области расщепления глицидных кислот, т.е. не охвачены все структурные типы глицидных кислот и их производных. При использовании всех вышеперечисленных реагентов оксирановый цикл раскрывается в кислой среде, во всех случаях уходящей группой является гидроксильная группа или соответствующий алкоголь, а механизм реакций, по всей вероятности, одинаковый. Исходя из этого можно с большой уверенностью отметить, что в глицидных кислотах и их производных при раскрытии оксиранового цикла различными реагентами в указанных условиях действуют те закономерности, которые выведены при расщеплении глицидных кислот. Это означает, что выведенные закономерности имеют общий характер и объясняют закономерности раскрытия оксиранового цикла в глицидных кислотах и в их различных производных в кислой среде.

Закономерности раскрытия оксиранового цикла в глицидных эфирах и нитрилах натриймалоновым эфиром

Известно, что раскрытие оксиранового цикла происходит и в некислой среде под действием нуклеофилов. К числу таких реагентов относится натриймалоновый эфир.

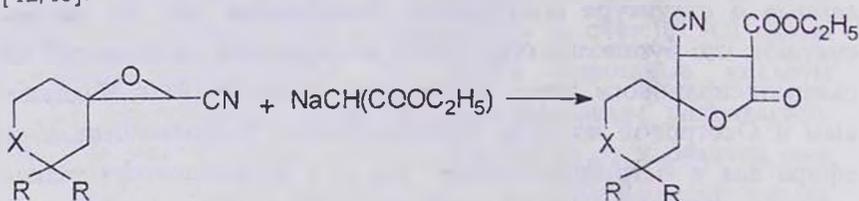
Способность глицидных эфиров реагировать с натриймалоновым эфиром впервые установлена Геллером и Бланком еще в 1906г. [36]. Осуществляя взаимодействие β,β -диметилглицидного эфира с натриймалоновым эфиром, они выделили соединение, которому приписали строение 5,5-диметил-3,4-диэтоксикарбонилбутанолида. Хотя в работе не приведены однозначные данные о структуре полученного соединения, все же авторы считают, что бутанолид образуется посредством разрыва $\alpha(\text{C}-\text{O})$ связи оксиранового цикла глицидного эфира. В 1937г. Челинцевым и Осетровой изучено взаимодействие β -фенилглицидного эфира как с натриймалоновым, так и с натрийацетоуксусным эфирами [37]. Они также считают, что разрыв оксиранового цикла происходит за счет $\alpha(\text{C}-\text{O})$ связи. Такого же мнения авторы работы [38], изучившие взаимодействие β -метил- β -алкилглицидных эфиров с натриймалоновым эфиром.

В 1991 г. изучено взаимодействие этилового эфира 1-окса-спиро-[2,5]октан-2-карбоновой кислоты с натриймалоновым эфиром и на основании современных методов исследования, в частности, метода рентгеноструктурного анализа установлено, что в результате образуется диэтиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-3,4-дикарбоновой кислоты 91, т.е. происходит $\alpha(\text{C}-\text{O})$ раскрытие оксиранового цикла [39].



91

Рентгеноструктурным анализом и данными ЯМР и масс-спектрометрии установлено, что с натриймалоновым эфиром аналогично реагируют этиловые эфиры 5,5-диметил[1,6]-диоксаспиро[2,5]октан-2-карбоновой и 1-оксаспиро[2,4]гептан-2-карбоновой кислот [40,41]. В ходе этих исследований установлено пространственное строение полученных спироциклических бутанолидов, в частности, отмечен следующий интересный факт — атом кислорода лактонного цикла во всех случаях занимает оксиальное положение относительно гетеро- или карбоцикла. Недавно изучено взаимодействие глицидных нитрилов с натриймалоновым эфиром и установлено, что в данных случаях также происходит α (C-O) раскрытие оксиранового цикла [42,43].



92,94 X=CH₂, R=H,

93,95 X=O, R=CH₃

В продолжение исследования в этой области показано, что этиловые эфиры α,β,β -триметил-, α -метил- β -изопропил- и α -метил- β -фенилглицидных кислот не реагируют с натриймалоновым эфиром [44]. Обобщая вышеуказанное, можно заключить, что если глицидный эфир или нитрил во втором положении не имеют заместителя, то независимо от характера заместителей в третьем положении раскрытие оксиранового цикла натриймалоновым эфиром происходит за счет α (C-O) связи. В том случае, когда глицидный эфир содержит заместитель во втором положении, независимо от характера заместителей в третьем положении, реакция не происходит.

Из вышеизложенного можно утверждать, что независимо от характера заместителя в третьем положении глицидного эфира или нитрила электрофильность данного углеродного атома недостаточна для протекания реакции за счет данного угле-

родного атома. А если во втором положении есть заместитель, то реакция вовсе не происходит, причина чего заключается или в понижении электрофильности атома углерода второго положения или в пространственном эффекте заместителя. До сих пор не изучено взаимодействие натриймалонового эфира с глицидным эфиром, содержащим электроакцепторный заместитель во втором положении, поэтому невозможно предпочтению давать какому-либо эффекту.

Таким образом, в выявленных закономерностях раскрытия оксиранового цикла в функционально замещенных оксиранах решающее значение имеет состояние атома кислорода — находится ли он в оксониевой форме или нет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винштейн С., Гендерсон Р. — Гетероциклические соединения, М., ИЛ, 1953, т.1, с.5.
2. Parker R.E., Isaacs N.S. — Chem. Rev., 1959, v.59, p.737.
3. Ахрем А.А., Моисеенков А.М., Добрынин В.М. — Усп. хим., 1968, т.37, с.1025.
4. Ichikawa K., Inoue M. — J. Synth. Org. Chem., Japan, 1980, v.38, p.61.
5. Darzens M.G. — Compt. Rend., 1944, v.218, p.358.
6. Mousseron M. — Compt. Rend., 1944, v.195, p.884.
7. Mousseron M. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1947, p.598.
8. Morris H.H., Luth M.L. — J. Am. Chem. Soc., 1954, v.76, p.1237.
9. Morris H.H., Young R.H. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v.75, p.3397.
10. Nelson N.K., Morris H.H. — J. Am. Chem. Soc., 1953, v.75, p.3397.
11. Morris H.H., Lawrence C.J.S. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v.77, p.1692.
12. Shiner V.J., Martin B. — J. Am. Chem. Soc., 1962, v.84, p.4824.
13. Темникова Т.И., Степанов И.Л. — ЖОрХ, 1967, т.3, с.2253.
14. Степанов И.П., Иконописцева О.А., Темникова Т.И. — ЖОрХ, 1966, т.2, с.2259.
15. Темникова Т.И., Степанов И.Л., Доценко Л.А. — ЖОрХ, 1967, т.3, с.1707.
16. Темникова Т.И., Степанов И.Л., Семенова Л.О. — ЖОрХ, 1967, т.3, с.1708.
17. Singh S.P., Kagan J. — J. Org. Chem., 1970, v.35, p.3839.
18. Tokuda M., Nataya M., Imai J., Itoi M., Suzuki A. — Tetrah. Lett., 1971, v.33, p.3133.
19. Petrellis P.C., Dietrich H., Meyer E., Criffin G.W. — J. Am. Chem. Soc., 1967, v.89, p.1967.
20. Singh S.P., Kagan J. — J. Am. Chem. Soc. — 1970, v.35, p.2203.
21. Куроян Р.А., Маркосян А.И., Енгоян А.П., Барталян С.А. — ЖОрХ, 1980, т.14, с.2591.

22. Попова Е.Г. — ЖГХ. 1959, т.32, с.2818.
23. Isler C., Huber W., Ranco A., Kofler M. — Helv. Chim. Acta., 1947, p.30. p.1911.
24. Nerdel F., Frohlich H. — Chem. Ber., 1952, v.85, p.171.
25. Counsell R.E., Ranade V.V., Lala L.K., Heng B.H. — J. Med. Chem., 1968, v.11, p.380.
26. Куроян Р.А., Арутюнян Н.С., Минасян С.А., Вартамян С.А. — Арм. хим. ж., 1977, т.30. №6, с.516.
27. Куроян Р.А., Маркосян А.И., Вартамян С.А. — Арм. хим. ж., 1979, т.32, №10, с.801.
28. Куроян Р.А., Маркосян А.И., Енгоян А.П., Вартамян С.А. — ЖОРХ, 1983, т.19, с.1947.
29. Куроян Р.А., Маркосян А.И., Вартамян С.А. — Арм. хим. ж., 1985, т.35, №2, с.125.
30. Куроян Р.А., Минасян С.А., Вартамян С.А. — Арм. хим. ж., 1975, т.28, №3, с.209.
31. Куроян Р.А., Минасян С.А., Вартамян С.А. — Арм. хим. ж., 1975, т.28, №7, с.559.
32. Darzens G. — Compt. Rend., 1910, v.150, p.1243.
33. Tung C.C., Speziale A.J. — J. Org. Chem., 1963, v.28, p.2009.
34. Bardon M., Remart M. — Compt. Rend., 1926, v.183, p.214.
35. Куроян Р.А., Минасян С.А., Вартамян С.А. — Арм. хим. ж., 1975, т.28, №7, с.559.
36. Haller A., Blanc G. — Compt. Rend., 1906, v.142, p.1471.
37. Челищев Г.В., Осетрова Е.Д. — ЖОХ. 1937, т.7, с.2373.
38. Sisi K., Gotti S., Kawanisi M. — J. Org. Chem., 1964, v.29, p.904.
39. Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П., Александян М.С., Карапетян А.А., Линдеман С.В., Стручков Ю.Т. — ХГС, 1991, №1, с.28.
40. Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П., Александян М.С., Карапетян А.А., Линдеман С.В., Стручков Ю.Т. — Арм. хим. ж., 1991, т.44, №3, с.152.
41. Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П. — Арм. хим. ж., 1991, т.44, №6, с.364.
42. Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П. — ХГС, 1991, №8, с.1027.
43. Куроян Р.А., Григорян Н.П., Погосян С.А. — Арм. хим. ж., 1993, т.46, №3-4, с.196.
44. Григорян Н.П. — Синтез и некоторые свойства бутиролактонов, спиросвязанных с карбо- и гетероциклами. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1993, с.17.