

УДК 547.313 : 547.254.9

СТЕРЕОХИМИЯ ОКСИМЕРКУРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

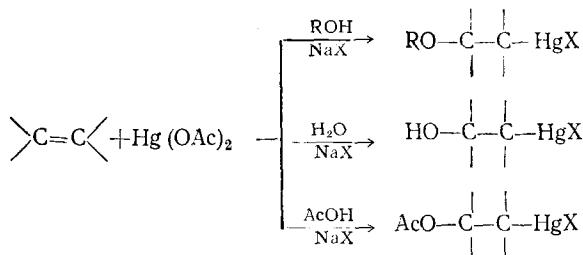
Н. С. Зефироп

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1272
II. Механизм реакций оксимеркурирования и дезоксимеркурирования	1273
III. Оксимеркурирование бициклических олефинов (при отсутствии предварительной координации иона ртути с заместителями)	1277
IV. Методы установления конфигурации β -меркурированных спиртов	1281
1. Метод ядерного магнитного резонанса	1281
2. Метод рентгеноструктурного анализа	1281
3. Метод ИК-спектроскопии	1281
4. Метод дипольных моментов	1282
5. Методы, основанные на различной скорости дезоксимеркурирования	1284
6. Метод замены группы HgX	1285
7. Метод расчета угла вращения оптически активных β -меркурированных спиртов	1286
V. Оксимеркурирование олефинов при наличии предварительной координации иона ртути с функциональными группами	1287

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1892 г. Кучеров открыл, что соли окиси ртути способны присоединяться по двойной С—С-связи¹. Восемь лет спустя — в 1900 г.— Гофман и Занд² развили эту реакцию, а в дальнейших исследованиях было выяснено, что взаимодействие олефинов с солями ртути приводит к получению меркурированных спиртов и их производных по схеме:



С тех пор реакция оксимеркурирования остается предметом широкого изучения с различных точек зрения. Меркурированные спирты, ставшие легко доступными, находят применение в качестве дезинфицирующих средств, антисептиков, диуретиков, консервирующих веществ, проправителей семян и т. д.

Алкоксигалогенмеркурпроизводные, полученные таким путем, были использованы для решения некоторых важных теоретических вопросов. Так, на примере метоксициклогексилнеофилртути было показано, что реакции бимолекулярного электрофильного замещения у насыщенного атома углерода протекают с сохранением конфигурации³.

Реакция оксимеркурирования может быть применена к олефинам различного строения; она отличается простотой в выполнении и

обычно протекает с высокими выходами. Большой фактический материал по этой реакции собран в обзоре Чатта⁴.

Однако, несмотря на интенсивное изучение, стереохимия реакции оксимеркурирования вплоть до последнего времени не была строго установлена. С одной стороны, трудность определения конфигурации меркурированных спиртов была обусловлена невозможностью применения химических методов, так как при химических реакциях затрагивается связь C—Hg и реакции протекают с замещением у асимметрического атома углерода, в то же время стереохимия электрофильного замещения у насыщенного атома углерода стала известна только в последние годы. С другой стороны, применение физических методов исследования, как например рентгеноструктурного анализа или измерения дипольных моментов, также не позволило однозначно и убедительно определить конфигурацию меркурированных спиртов, а в ряде случаев привело к неверным выводам. Так, в 1951 г. Брук и Райт провели рентгеноструктурный анализ 2-метоксихлормеркуцилогексана, полученного метоксимеркурированием циклогексана, и нашли, что это соединение имеет *транс*-конфигурацию⁵. Поэтому в обзоре Чатта⁴ данные по оксимеркурированию интерпретированы с точки зрения *транс*-присоединения. Однако в последующих работах^{6–8} (см. также⁹) Райт признал ошибочность данных рентгеноструктурного анализа и даже высказал мнение, что этот метод вообще мало надежен в применении к продуктам оксимеркурирования.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению стереохимии оксимеркурирования олефинов, которая только в последнее время была надежно установлена при помощи различных методов. По необходимости будут рассмотрены и некоторые более ранние работы, уже обсуждавшиеся в обзоре Чатта⁴. Следует отметить, что имеется также обзорная статья Райта⁶, посвященная реакции оксимеркурирования олефинов, однако все ее стереохимические выводы являются ошибочными.

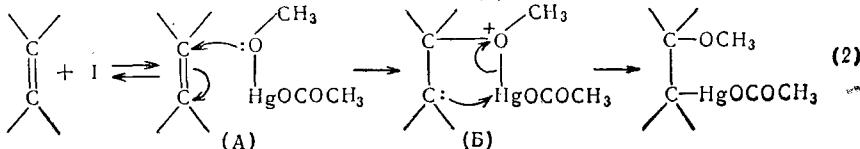
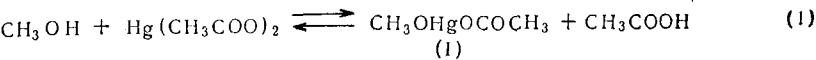
II. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ОКСИМЕРКУРИРОВАНИЯ И ДЕЗОКСИМЕРКУРИРОВАНИЯ

В силу отмеченных выше трудностей установления конфигурации меркурированных спиртов, были сделаны попытки определить ее исходя из стереохимических требований механизма реакции.

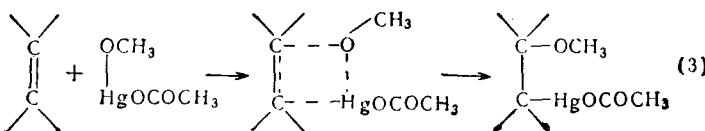
Присоединение солей ртути является электрофильным, и наличие электроноакцепторных заместителей затрудняет реакцию. Оксимеркурирование протекает стереоспецифично: из *цис*- и *транс*-изомерных олефинов получаются различные диастереомеры, не содержащие примеси второго изомера; реакция не сопровождается *цис*-*транс*-изомеризацией олефина. Продукт оксимеркурирования *цис*-олефина принято называть α -диастереомером; из *транс*-олефина, а также при изомеризации α -изомера образуется β -диастереомер. Дипольный момент α -диастереомера обычно меньше, чем β -диастереомера. Скорость оксимеркурирования *цис*-олефина больше, чем *транс*-олефина, что позволяет использовать эту реакцию для определения конфигурации олефинов. Кинетические исследования показали, что реакция имеет второй порядок^{6, 8}.

Меркурированные спирты легко дезоксимеркурируются, из-за чего они были названы Несмеяновым «квазикомплексными соединениями»¹⁰. Дезоксимеркурирование также протекает стереоспецифично и приводит к олефину исходной конфигурации, причем на большом числе примеров¹¹ было показано, что легче дезоксимеркурируется диастереомер с меньшим дипольным моментом.

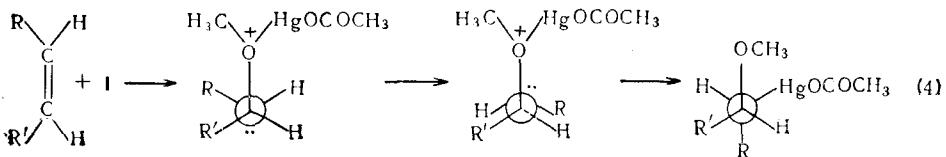
Для реакции оксимеркурирования были предложены два альтернативных механизма. Райт^{6, 12, 13} предложил молекулярный механизм, согласно которому вначале протекает алкоголиз (гидролиз) ацетата ртути с образованием алcoxи(окси)ацетоксиртути, которая затем реагирует с олефином в медленной стадии реакции:



Хотя наличие метоксиацетоксиртути (I) в метанольном растворе ацетата ртути не было доказано, принимается, однако, что образование этого соединения протекает очень быстро. Следует отметить, что в таком виде, когда разделены стадии А и Б, этот механизм не приемлем, так как он предполагает нуклеофильную атаку двойной связи метоксильным кислородом. Это затруднение можно легко обойти, принимая, что в медленной стадии реакции протекает через четырехцентровое переходное состояние:

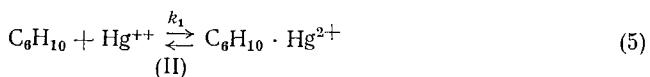


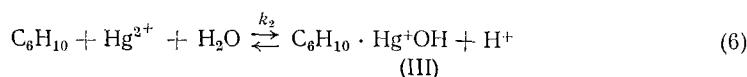
В соответствии с этим механизмом реакция оксимеркурирования должна протекать как *цис*-присоединение. Поэтому во всех работах Райт^{6, 7} приписывает α -диастереомеру *цис*-конфигурацию. В качестве наиболее существенного довода в пользу молекулярного механизма Райт рассматривает факт большей скорости оксимеркурирования в метаноле, чем в воде^{7, 14}. Для объяснения возможных случаев *транс*-присоединения Райт выдвинул «координативно-дипольный» механизм¹⁴, согласно которому на стадии перехода А → Б в схеме (2) происходит вращение вокруг С—С-связи:



Этот механизм несомненно неверен, так как реакция оксимеркурирования рассматривается по-существу опять-таки как нуклеофильное присоединение.

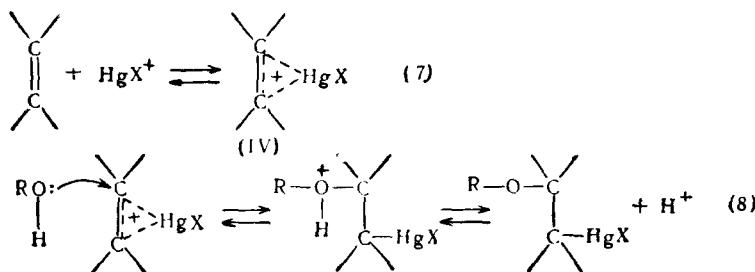
Ионный механизм предложили Лукас, Гепнер и Уинштейн¹⁵ на основании изучения распределения циклогексена между четыреххлористым углеродом, с одной стороны, и водой или водным раствором азотнокислой ртути с различными добавками,— с другой; при этом было найдено, что циклогексен образует с ионами ртути два типа комплексов по схемам (5) и (6):





где $k_1 = 2,2 \cdot 10^4$ и $k_2 = 5,0 \cdot 10^4$.

Авторы сформулировали строение этих комплексов по аналогии с «бромониевым» ионом¹⁶ и высказали мысль, что подобные комплексы, особенно однозарядные комплексы типа (III), являются промежуточными продуктами при реакции оксимеркурирования, которая таким образом протекает по схеме (7) — (8):



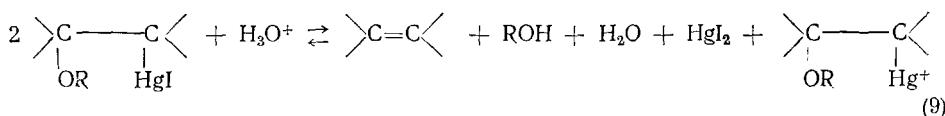
В соответствии с этим механизмом — по аналогии с раскрытием других мостиковых ионов или π -комплексов — реакция оксимеркурирования должна протекать как *транс*-присоединение.

И хотя впоследствии Брук и Райт¹⁷ нашли, что в указанных условиях циклогексен превращается в формилицикlopентац, это, однако, не опровергает результаты работы Лукаса, Гепнера и Уинштейна¹⁵, так как скорость такого превращения гораздо меньше скорости установления равновесия при распределении циклогексена между двумя фазами (измерения проводились через 0,5, 1 и 1,5 часа и экстраполировались к нулевому времени).

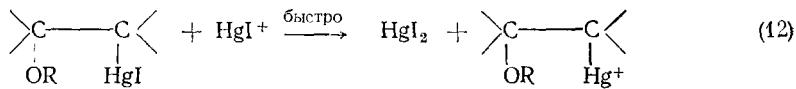
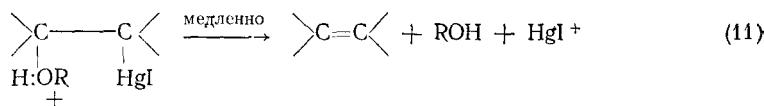
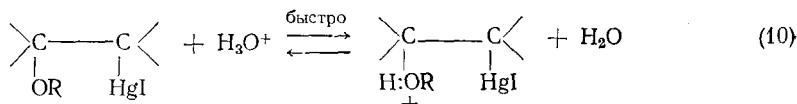
Одним из доводов, выдвигаемых Райтом против ионного механизма¹⁴, является отсутствие на внешней электронной оболочке иона ртути свободных электронных пар, за счет которых мог бы образоваться циклический «ониевый» ион, аналогично тому, как это вначале предполагалось, например для катиона брома¹⁶. Однако циклический ион, предполагаемый в работе Лукаса, Гепнера и Уинстейна¹⁵ следует по существу рассматривать как π -комплекс²¹. Электронная структура комплекса иона ртути с олефином была рассмотрена Дьюаром¹⁸ (см. также⁹), которым было найдено, что в меркуриниевом ионе IV 6sp-гибридная орбита атома ртути перекрывается с двумя 2p-орбитами атомов углерода, связанных кратной связью, так что получается квазиароматическая структура из двух электронов на трех орбитах. Здесь возможна также дополнительная стабилизация с участием 5d электронов ртути и разрыхляющих π -орбит олефина⁹.

Однако ни один из предложенных выше механизмов оксимеркурирования не объясняет некоторых особенностей этой реакции, как, например, катализа перекисями и кислородом¹¹.

Надежные стереохимические выводы оказалось возможным сделать только при изучении механизма реакции дезоксимеркурирования. В 1959 г. Кривой показал^{9, 19-22}, что реакция дезоксимеркурирования хлорной кислотой протекает по следующему стехиометрическому уравнению:

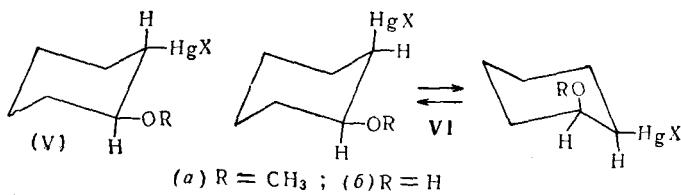


Детальное изучение механизма этой реакции^{9,19-22} показало, что в первой стадии происходит быстрое и обратимое присоединение протона к метоксильному атому кислорода с последующим образованием олефина во второй стадии, определяющей скорость реакции (уравнения 10—12):



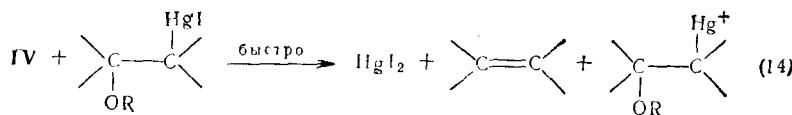
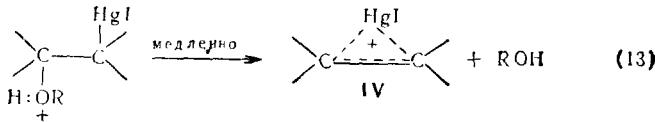
Реакция протекает с большой легкостью; например, скорость дезоксимеркурирования 1-идомеркурпропанола-2 в 10^{11} раз больше, чем катализируемая кислотами дегидратация пропанола-2⁹.

Основываясь на результатах изучения кинетики дезоксимеркурирования α - и β -2-метокси-1-хлормеркурциклогексанов (Va и VIa соответственно), Кривой и Ковитт^{9,21} сделали убедительные выводы о структуре переходного состояния на стадии, определяющей скорость реакции (уравнение 11).



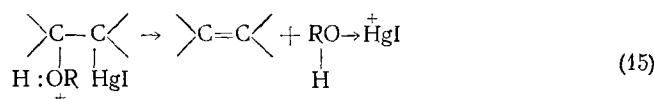
α -Диастереомер (Va) дезоксимеркурируется примерно в 10^6 раз быстрее, чем β -диастереомер (VIa); для α -диастереомера $\Delta H^+ = 17,75 \pm 0,19$ ккал/моль и $\Delta S^+ = 4,6 \pm 0,6$ кал/моль·град, тогда как для β -диастереомера $\Delta H^+ = 26,2 \pm 0,7$ ккал/моль и $\Delta S^+ = 4,5 \pm 2,0$ кал/моль·град.

Исходя из этих данных для стадии, определяющей скорость реакции, было принято строение меркуриниевого иона (IV), аналогичное предложенному ранее¹⁵. Реакции (11) и (12) могут быть более строго представлены уравнениями (13) и (14):



Если атомы ртути и кислорода находятся в *транс*-положении, то будет иметь место синхронный уход группы ROH и образование меркурииевого иона, что протекает без сильного взаимодействия несвязанных атомов^{9, 21}. Требуемая копланарность отщепляющихся групп может быть достигнута с малым искажением углов связей только для *транс*-изомера (в диаксиальной конформации). Отсюда дезоксимеркурирование *транс*-изомера требует меньшей энталпии активации, чем *цикло*-изомера, и α -диастереомеру (Va) можно приписать *транс*-конфигурацию. Существенно, что значения энтропии активации сходны для обоих диастереомеров. Это указывает на то, что сольватация в обоих переходных состояниях примерно одинакова.

Можно также рассмотреть механизм, предложенный Райтом, в применении к реакции дезоксимеркурирования, где стадия, определяющая скорость реакции, представляется следующим уравнением:



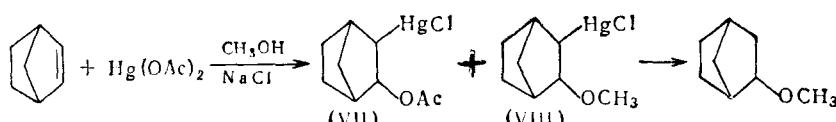
Если, в согласии с данными Райта, принять для α -диастереомера *цикло*-конфигурацию, то большая скорость дезоксимеркурирования его должна быть обусловлена лучшей сольватацией отщепляющегося иона ртути метанолом, чем водой, что, вообще, не представляется вероятным. Кроме того, различие в скоростях дезоксимеркурирования двух изомеров должно быть обусловлено скорее разницей в энтропиях активации, чем в энталпиях активации⁹.

Таким образом, данные по реакции дезоксимеркурирования позволили довольно надежно приписать *транс*-конфигурацию α -диастереомеру, полученному оксимеркурированием циклогексена.

III. ОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ОЛЕФИНОВ (ПРИ ОТСУСТВИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КООРДИНАЦИИ ИОНА РТУТИ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ)

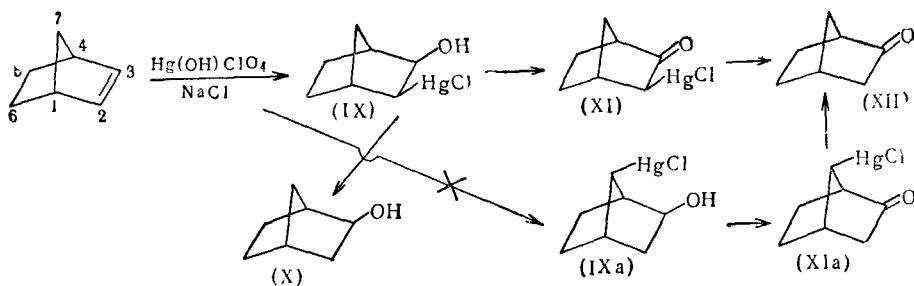
Большой интерес для установления стереохимии оксимеркурирования представляет изучение этой реакции на примере бициклических мостиковых систем типа норборнена. Геометрия этих олефинов предопределяет экзо-атаку присоединяющегося реагента, что было подтверждено на весьма большом числе различных реакций²³⁻²⁵. На этом основании группе — HgX можно приписать экзо-конфигурацию, и тогда задача определения стереохимии оксимеркурирования сводится к определению конфигурации окси- или соответственно алcoxигруппы.

В 1959 г. появились работа Райта и сотрудников⁷ и краткое сообщение Трайлора и Бэкера²⁶, посвященное оксимеркурированию норборнена. Однако стереохимия оксимеркурирования в этих работах интерпретировалась по-разному. Райт и сотрудники⁷ нашли, что норборнен при действии ацетата ртути в зависимости от условий реакции образует ацетоксихлормеркурипроизводное (VII) или метоксихлормеркурипроизводное (VIII):



Неожиданным оказалось, что данная реакция принципиально отличается по своему стереохимическому результату от оксимеркурирования обычных олефинов и протекает, несомненно, гетеролитически, так как она катализируется кислотами. Образующийся α -диастереомер относительно устойчив к действию кислот, тогда как β -диастереомер очень легко претерпевает дезоксимеркурирование в кислой среде; дипольный момент α -диастереомера больше, чем у β -диастереомера. При восстановлении α -диастереомера (VIII) был получен метиловый эфир *эндо*-норборнеола, на основании чего был сделан вывод, что α -диастереомер является *транс*-изомером, дополнительное подтверждение чему давало рассмотрение дипольных моментов. Поскольку стереохимия этой реакции противоположна наблюдаемой для олефинов типа циклогексена, то оксимеркурирование последних должно, по мысли Райта, протекать как *цик*-присоединение, т. е. в соответствии с молекулярным механизмом.

Трайлер и Бэкер²⁶ также пришли к выводу, что стереохимия оксимеркурирования норборнена отлична от наблюдавшейся для обычных олефинов, но при восстановлении α -диастереомера (IX) они получили *экзо*-норборнеол (X), и потому получение метилового эфира *эндо*-норборнеола в цитированной выше работе⁷ считают экспериментальной ошибкой:



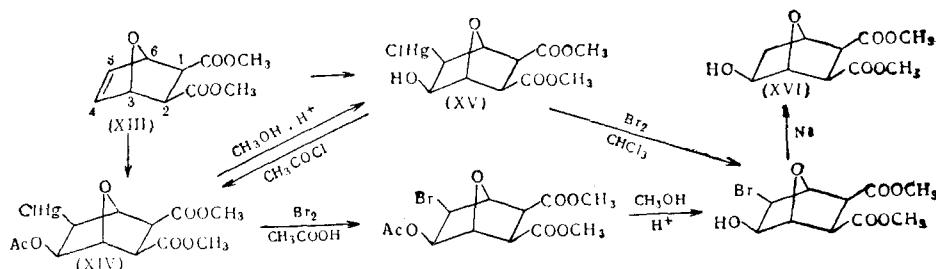
Таким образом, оксимеркурирование норборнена протекает как *цик*-*экзо*-присоединение и, следовательно, оксимеркурирование обычных олефинов протекает как *транс*-присоединение через промежуточный меркуриниевый ион.

Как известно, ионное присоединение к норборнену может сопровождаться перегруппировкой Вагнера — Meerweina. Эта возможность в работе⁷ не рассматривалась, тогда как Трайлер и Бэкер специально подтвердили отсутствие перегруппировки окислением α -диастереомера (IX) в кетон (XI) и восстановлением последнего станнитом натрия до норкамфоры (XII), что характерно для α -хлормеркуркетонов. Однако этот ряд реакций не является строгим доказательством отсутствия перегруппировки. Двойная связь норборнена может участвовать в стабилизации карбкатиона, образующегося при сольволизе 7-замещенных производных^{27, 28}. Поэтому получение норкамфоры можно объяснить исходя из структуры *син-экзо-7*-хлормеркурнорборнеола для α -диастереомера (IXa), допустив взаимодействие 2-кето- и 7-хлормекургруппы в кетоне (XIa) при восстановлении.

Стереохимические данные по оксимеркурированию норборнена были дополнены Юрьевым, Зефирировым и Приказчиковой²⁹⁻³¹ изучением оксимеркурирования аналогично построенной бициклической системы — 3,6-эндоксоциклогексана, имеющей мостиковый атом кислорода, для кото-

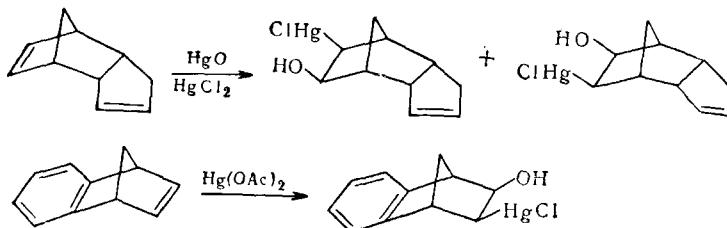
рой справедливость правила экзо-присоединения была показана ранее³². Чтобы избежать перегруппировки Вагнера — Meerвейна, в качестве модели для изучения стереохимии оксимеркурирования был выбран диметиловый эфир *экзо-цикло-3,6-эндоксо-Δ⁴-тетрагидрофталевой кислоты* (XIII). Наличие электроноакцепторных групп в такого типа бициклических соединениях чрезвычайно резко замедляет скорость сольволиза галогенидов³³, делает устойчивым α -окисный цикл³⁴ и приводит к тому, что большинство реакций присоединения по двойной связи протекают без перегруппировки Вагнера — Meerвейна^{35, 36}, хотя принципиально все же возможно течение реакции с перегруппировкой и при наличии электроноакцепторных групп^{35, 36}.

Оксимеркурирование диэфира (XIII) в зависимости от условий приводит к ацетокси- (XIV) или оксипроизводному (XV)³¹:

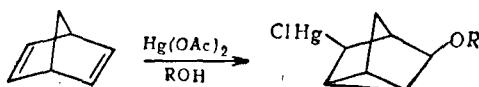


Полученные соединения, так же как и *экзо-цикло-2-окси-3-хлормеркуронорборнан* (IX), оказались относительно устойчивыми в кислой среде. Рядом последовательных превращений из **XIV** и **XV** был получен *экзо-оксидиэфир* (XVI), конфигурация которого была установлена ранее^{31, 32}. Таким образом, оксимеркурирование диэфира (III) протекает как *экзо-цикло*-присоединение (дополнительные доказательства см. ниже).

В 1963 г. Трайлер и Бэкер показали, что оксимеркурирование дicyclopentadiene и бенздорборнадиена также протекает как *экзо-цикло*-присоединение без перегруппировки Вагнера — Meerвейна³⁷:



Интересно, что норборнадиен реагирует с солями окиси ртути как гомоаллильная система с участием обеих двойных связей и образованием апетокси- или аллоксихлормеркурнортрициклена^{38, 39}:

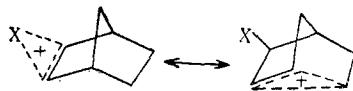


Из рассмотренных выше данных по изучению оксимеркурирования с несомненностью следует, что стереохимически течение этой реакции за-

висит от типа олефина, вводимого в эту реакцию: в непредельных бициклических системах, имеющих пространственные затруднения для эндоатаки, оксимеркурирование протекает как *цис*-присоединение, тогда как оксимеркурирование обычных олефинов типа стильбена или циклогексена протекает как *транс*-присоединение.

Следует, однако, подчеркнуть, что вопрос о причине *цис*-присоединения в реакции оксимеркурирования не совсем ясен. В литературе уже высказывалась мысль, что сильно сольватированные мостиковые ониевые ионы или π -комплексы в случае препятствий для *транс*-атаки нуклеофильным агентом могут раскрываться с образованием продуктов *цис*-раскрытия этого иона^{26, 31, 37}. Это находит подтверждение в стереохимии реакций присоединения или при перегруппировках, протекающих через промежуточный π -комплекс протона с олефином, или мостиковый «протониевый ион». Раскрытие такого несомненно сильно сольватированного иона может протекать стереохимически аномально по сравнению с обычным *транс*-раскрытием промежуточных циклических ониевых ионов (или π -комплексов), что было показано на ряде примеров^{40, 41}. Аналогичное явление может иметь место и в случае оксимеркурирования. Подтверждением этому, по-видимому, может служить тот факт, что при действии ацетата ртути в метаноле на щорборнен получается смесь ацетоксихлормеркурнорборнана (VII) и метоксихлормеркурнорборнана (VIII)⁷. В случае *транс*-присоединения концентрация метанола несомненно больше концентрации ацетат-аниона, и реакция практически приводит только к получению метоксипроизводного. В случае *цис*-присоединения анион, атакующий промежуточный меркуриниевый ион, берется из сольватной оболочки иона ртути.

Однако затруднения для *транс*-раскрытия меркуриниевого иона, по-видимому, нельзя объяснить только пространственным экранированием двойной связи с эндо-стороны. В литературе было отмечено, что плоское переходное состояние для *транс*-присоединения в бициклических системах трудно достижимо³⁷. Однако примеры *транс*-раскрытия α -окисного цикла^{32, 33} или *транс*-присоединения по двойной связи³⁶ все-таки указывают на принципиальную возможность такого переходного состояния. Для объяснения случаев *цис*-оксимеркурирования в бициклических системах, вероятно, можно привлечь еще один фактор, а именно вклад в переходное состояние структуры с частичной делокализацией электронов гомоаллильной C—C-связи:



Аналогичное объяснение было постулировано для случаев радикального *цис*-бромирования⁴³, но, вероятно, его можно применить и для гетеролитических процессов. Вклад такого типа структур был привлечен также для объяснения некоторых случаев эндо-экзо-изомеризации⁴⁴.

В литературе также высказывалось предположение, что *цис*-оксимеркурирование обусловлено напряженностью двойной связи в изученных бициклических системах³⁷. Если это действительно имеет место, то оксимеркурирование напряженных моноциклических олефинов типа циклобутена и циклооктена также должно протекать как *цис*-присоединение.

IV. МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ КОНФИГУРАЦИИ β -МЕРКУРИРОВАННЫХ СПИРТОВ

1. Метод ядерного магнитного резонанса

В 1961 г. Андерсон и Генри⁴⁵ при помощи метода ЯМР установили конфигурации α -диастереомеров, полученных оксимеркурированием норборнена (IX) и циклогексена (Vb). В спектре ЯМР для IX константа спин-спинового расщепления для протонов у второго и третьего атомов углерода равна 6,8 гц , что близко совпадает с константой, найденной для эндо-цикло-водородных атомов (7,7 гц) и сильно отличается от найденной для транс-водородных атомов (2,2 гц). Таким образом, IX имеет экзо-цикло-конфигурацию.

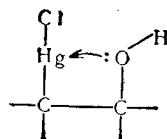
Для Vb было найдено, что атом водорода, находящийся при углероде, связанном со ртутью, имеет две константы спин-спинового расщепления, равные 10 гц и характерные для аксиально-аксиального взаимодействия, а также одну константу, равную 3,5 гц , характерную для аксиально-экваториального взаимодействия. Отсюда следует, что атом ртути и гидроксильная группа должны находиться в экваториальном положении, и Vb должен иметь транс-конфигурацию.

2. Метод рентгеноструктурного анализа

Как уже упоминалось выше, Брук и Райт на основании рентгеноструктурных данных приписали α -2-метоксихлормеркуциклогексану (Va) транс-конфигурацию, а β -изомеру (VIa) — цис-конфигурацию. Позднее Райт неоднократно указывал, что эти данные являются сомнительными и недостоверными⁶⁻⁸ (см. также⁹). Однако, как теперь установлено, конфигурации, выведенные из данных рентгеноструктурного анализа, являются правильными. По-видимому, сомнения в возможностях применения этого метода к ртутьорганическим соединениям сильно преувеличены, и данные работы⁵ надежны.

3. Метод ИК-спектроскопии

Трайлер и Бэкер³⁷ разработали метод определения конфигурации путем сравнения ИК спектров продуктов оксимеркурирования и соответствующих оксисоединений в области валентных колебаний гидроксильной группы. В ИК спектре β -меркурированных спиртов в этой области имеется только одна полоса поглощения, что указывает на отсутствие водородной связи гидроксильной группы с атомом ртути. В цис-соединениях имеется одно дополнительное взаимодействие, отсутствующее в транс-соединениях, а именно взаимодействие кислорода гидроксильной группы с атомом ртути:



Вследствие этого сдвиг полосы поглощения гидроксильной группы в длинноволновую область должен быть больше в случае цис-соединений. Экспериментальное исследование показало, что сдвиг полосы гидроксильной группы в транс-оксихлормеркурпроизводных по сравнению с

соответствующими оксипроизводными составляет $6-10 \text{ см}^{-1}$, тогда как для *цис*-оксихлормеркурпроизводных он равен $18-22 \text{ см}^{-1}$. Однако этот метод, по-видимому, следует применять с осторожностью к соединениям, обладающим свободным вращением С—С связи или конформационной подвижностью цикла.

4. Метод дипольных моментов

Дипольные моменты были измерены для нескольких пар диастереомерных β -меркурированных спиртов^{7, 11}. Хотя измерение дипольных моментов является одним из основных методов для установления конфигурации, в ряду оксимеркурированных спиртов этот метод привел к неверным заключениям⁷. Была только отмечена качественная корреляция скорости дезоксимеркурирования и величины дипольного момента: диастереомер с меньшим дипольным моментом более легко дезоксимеркурируется в кислой среде¹¹.

Основная трудность в применении дипольных моментов, по мнению Райта⁷, заключается в неопределенности величины угла С—Hg—X. При рассмотрении векторной схемы моментов группы С—Hg—Cl Райт нашел, что угол между моментами связей С—Hg и Hg—Cl острый и составляет 80° . Отсюда при допущении свободного вращения получается, что результирующий вектор момента группы С—Hg—Cl величиной $3,66 D$ прецессирует относительно связи С—Hg с углом 59° и направлен в обратную сторону. В связи с этим при расчете возникают большие трудности, поскольку в молекулах β -меркурированных спиртов имеются две нерегулярные функциональные группы. Поэтому в зависимости от конформаций дипольный момент может сильно меняться, а выбор предпочтительных конформаций для данных соединений является субъективным.

Мы рассчитали дипольные моменты некоторых β -меркурированных спиртов и нашли, что дипольные моменты могут быть использованы для определения конфигурации, но угол С—Hg—X должен быть принят равным 180° . Действительно, исследованием колебательных спектров и дифракции электронов установлено⁴⁶, что молекулы HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 , HgClBr , HgClI , HgBrI являются линейными, а в цитированной выше работе по рентгеноструктурному анализу⁵ было найдено, что угол С—Hg—X равен 180 и 178° для **Va** и **VIa** соответственно. Таким образом, группу С—Hg—X можно считать линейной, что сильно облегчает вычисления, так как не нужно отдельно учитывать момент связи Hg—X, а весь момент группы HgX можно считать направленным по связи С—Hg. Величину момента по связи С—Hg—Cl приближенно можно принять равной дипольному моменту пропилмеркурхлорида ($3,70 D$ в диоксане).

Момент метоксильной группы был принят $1,30 D$ с углом прецессии относительно направления связи 55° ⁴⁷. Вычисления проведены нами в предположении свободного вращения метоксильной группы; суммарный момент вычислялся как среднее из четырех моментов: с максимальным и минимальным значением координаты z и двух крайних значений с координатой $z = \frac{z_{\max} + z_{\min}}{2}$ для вектора метоксильной группы. Векторная схема молекулы порборнана взята из работы⁴⁸. Дипольные моменты, вычисленные нами на этих основаниях, приведены в таблице. Из данных этой таблицы видно, что имеется хорошая сходимость найденных и вычисленных значений (за исключением соединения 7), несмотря на то, что при вычислении был сделан ряд допущений: не учитывалось взаимодействие атома кислорода с атомом ртути в *цис*-соединениях, не-

известно среднее значение момента связи C—Hg—Cl, которое только приближенно можно принять равным моменту пропилмеркурхлорида. Неблагоприятным является и то, что измерения дипольных моментов проводились в диоксане, который может по-разному координироваться с атомом ртути в различных изомерах. Расхождения в найденных и вычисленных значениях дипольного момента для соединения 7 следовало

ТАБЛИЦА
Дипольные моменты производных β -меркурированных спиртов

№ сое- динения	Формула	Дипольный момент в D		$\Delta\mu$	Ссылка на лите- ратуру
		найдено	вычислено		
1	<chem>CH3CH2CH2HgCl</chem>	3,70			7
2		0,45			7
3		4,1	4,38	-0,28	11
4		2,9	3,38	-0,48	11
5		4,22	4,24	-0,02	7
6			3,22		
7		2,77	3,80	-1,03	7

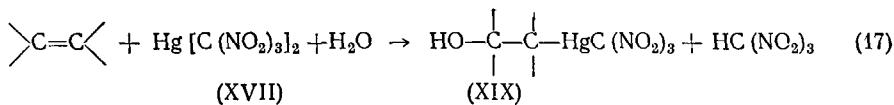
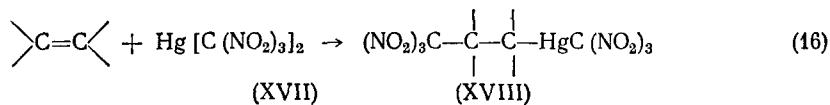
ожидать, поскольку в эндо-производных норборнана имеется значительное взаимодействие несвязанных атомов, приводящее к существенному искажению геометрии молекулы.

С качественной стороны сходимость найденных и вычисленных значений совершенно достаточна для однозначного установления конфигураций. В жестких циклических системах при отсутствии других групп, обладающих собственным существенным дипольным моментом, и при наличии вращения метоксильной группы момент *цикло*-изомера будет больше момента *транс*-изомера, поскольку моменты метокси- и хлормеркургруппы в *цикло*-соединении направлены в одну сторону, а в *транс*-соединении моменты этих групп направлены под тупым углом. Отсюда понятно также, что если в соответствии с данными Райта принять момент хлормеркургруппы направленным в противоположную сторону по отношению к связи C—Hg с углом в 59° , то мы получим при вычислении обратный порядок рассчитанных величин дипольного момента для *цикло*- и *транс*-изомеров, и тем самым придем к неверным стереохимическим заключениям.

5. Методы, основанные на различной скорости дезоксимеркурирования

Как уже указывалось выше, скорость дезоксимеркурирования для *транс*-изомера гораздо больше, чем для *цикло*-изомера. Поэтому, на основании измерения кинетики дезоксимеркурирования можно приписать конфигурации для пары диастереомерных β -меркурированных спиртов, что было сделано в работах^{9, 20, 21}. Манолопулос, Медник и Лихтин⁴⁹ разработали довольно простую полуколичественную методику для сравнения скоростей дезоксимеркурирования. Неудобство этого метода заключается в том, что для строгого доказательства необходимо иметь не всегда доступный β -диастереомер.

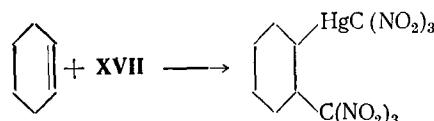
По существу на том же принципе основан метод определения стереохимии присоединения солей ртути с помощью ртутной соли тринитрометана (XVII), разработанный Зефирами, Приказчиковой и Юрьевым⁵⁰. Эта соль способна присоединяться к олефинам с образованием производных α -тринитрометилмеркур- γ -тринитропропана (XVIII)⁵¹⁻⁵³:



При проведении реакции в воде можно ожидать также течения реакции по уравнению (17) с образованием производных β -окси- α -тринитрометилмеркуратана (XIX). Однако образование в таких условиях соединений типа (XIX) возможно только в случае их стабильности в кислой среде, поскольку выделяющийся тринитрометан сам является относительно сильной кислотой ($K=6,8 \cdot 10^{-1}$ ⁵⁴). Производные типа (XVIII), получающиеся по уравнению (16), чрезвычайно устойчивы в кислой среде⁵³, так как демеркурирование их должно сопровождаться разрывом C—C-связи. Стереохимически течение реакции оксимеркурирования по уравнению (17) должно быть одинаковым для любых солей ртути, особенно если учесть возможность промежуточного образования двухзарядного меркурониевого иона типа (II) (уравнение 5).

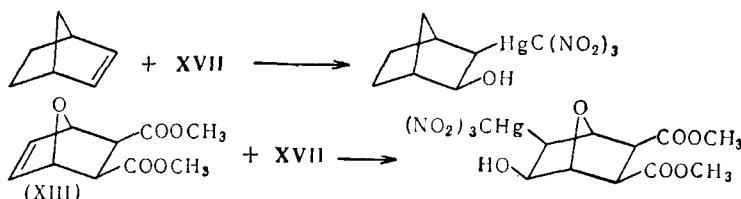
Таким образом, для определения стереохимии присоединения солей ртути к олефину следует провести реакцию с водным раствором ртутной соли тринитрометана, причем образование продукта присоединения типа (XVIII) будет указывать на то, что оксимеркурирование этого олефина будет протекать как *транс*-присоединение, тогда как образование продукта типа (XIX) будет указывать на *цикло*-присоединение. Соединения типа (XVIII) и (XIX) легко различаются уже по данным элементарного анализа.

Действительно, присоединение XVII к циклогексену независимо от растворителя всегда протекает с образованием 2-тринитрометил-1-тринитрометилмеркурциклогексана⁵²:



Конфигурация получающихся производных типа (XVIII) экспериментально не установлена, но, вероятно, здесь имеет место *транс*-присоединение.

В то же время норборнен и диметиловый эфир (XIII) реагируют с водным раствором ртутной соли тринитрометана по уравнению (17)⁵⁰, т. е. имеет место *цикло*-присоединение:



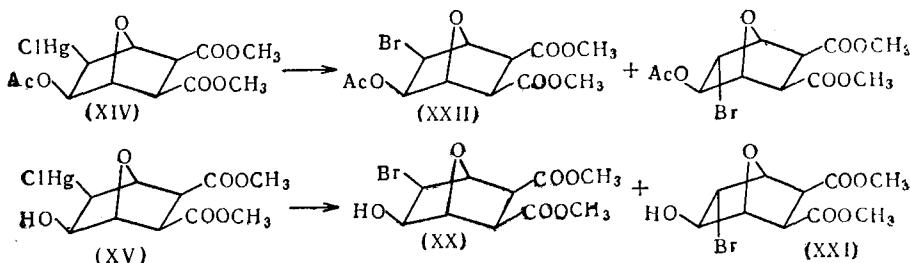
Эти методы не применимы в том случае, если устойчивость β -меркурированного спирта обусловлена каким-либо другим структурным фактором. Одним из таких факторов является внутримолекулярное замыкание лактонного, а также тетрагидрофуранового или тетрагидропиранового циклов⁵²⁻⁵³.

6. Метод замены группы HgX

В связи с прогрессом в исследованиях механизма и стереохимии электрофильного замещения у насыщенного атома углерода^{55, 56}, стало возможным применение химических методов для определения конфигурации β -меркурированных спиртов. Наиболее удобным для этой цели является замещение галогенмеркургруппы на галоген, так как конфигурация получающихся галогенгидринов обычно уже известна или относительно легко устанавливается при помощи обычных методов. Стереохимия электрофильного замещения хлормеркургруппы на бром была впервые изучена в работе Дженсена⁵⁷; при этом было найдено, что бромирование в неполярных растворителях протекает по гомолитическому механизму с рацемизацией или частичным сохранением конфигурации; бромирование в полярных растворителях, как, например, в уксусной кислоте, протекает в основном с сохранением конфигурации. При бромировании в пиридине наблюдается полное сохранение конфигурации (S_E -2-реакция), но выход соответствующего галогенпроизводного составляет 50—65% из-за наступающего осмоляния. В дальнейшем эти выводы были уточнены и дополнены (см. ⁵⁸).

Следует подчеркнуть, что систематического изучения стереохимии электрофильного замещения группы HgCl на галоген в присутствии соседних заместителей не проводилось.

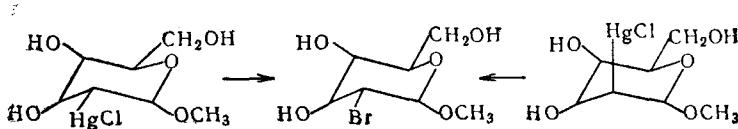
Галогенирование β -меркурированных спиртов с заменой группы HgX в качестве метода установления конфигураций было использовано



Юрьевым, Зефирам и Приказчиковой³¹ на примере диметилового эфира *экзо*-4-ацетокси-5-хлормеркур-3,6-эндоксогексагидрофталевой кислоты (XIV) и диметилового эфира *экзо*-4-окси-5-хлормеркур-3,6-эндоксогексагидрофталевой кислоты (XV).

Было установлено³¹, что бромирование оксидаэфира (XV) в хлороформе приводит к *цикло*-бромгидрину (XX) в смеси с небольшим количеством *транс*-бромгидрина (XXI), тогда как бромирование в пиридине приводит только к *цикло*-бромгидрину (XX). Бромирование ацетоксиэфира (XIV) протекало аналогичным образом.

Однако правило Дженсена о сохранении конфигурации при бромировании ртутьорганических соединений в полярных растворителях необходимо применять к β -меркурированным спиртам с осторожностью, так как возможно, что наличие соседних заместителей может изменять стереохимический результат реакции. Обращение конфигурации при галогенировании в ряду β -меркурированных спиртов было показано на примере бромирования продукта оксимеркурирования *D*-глюкаля⁴⁹, где из обоих диастереомеров получено идентичное бромметоксипроизводное:



К сожалению, в этой работе стереохимия бромирования была исследована только в метаноле и в четыреххлористом углероде. В последнем растворителе возможно, по-видимому, протекание реакции также по радикальному, а не по $S_{\text{N}}2$ -механизму, и ввиду принципиальной важности вопроса следовало бы приветствовать изучение стереохимии бромирования этих соединений в уксусной кислоте и особенно в пиридине. Кроме того, одновременно появилась работа Инглиса и Шварца⁵⁹, в которой оксимеркурирование *D*-глюкаля и его триацетата рассматривается как *транс*-присоединение, и, таким образом, данные этих двух работ несовместимы.

Следует также отметить, что при установлении конфигурации β -меркурированных спиртов другими методами они могут явиться удобной моделью для изучения стереохимии электрофильного замещения у насыщенного атома углерода.

7. Метод расчета угла вращения оптически активных β -меркурированных спиртов

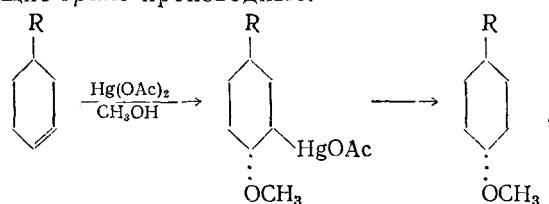
В 1963 г. Соколов и Реутов⁶⁰ рассчитали молекулярное вращение для некоторых оптически активных ртутьорганических соединений по методу Брюстера и показали, что такого типа расчет можно использовать для выяснения стереохимии присоединения солей ртути к олефинам. В 1947 г. Ромейн и Райт асимметрическим синтезом получили оптически активные α - и β -2-метоксихлормеркуриклогексаны (Va и VIIa) с $[M]_D = -139$ и $+45^\circ$ соответственно⁶¹. Рассчитанное в работе⁶⁰ для *транс*-изомера (Va) молекулярное вращение равно -130° и, таким образом, α -диастереомер должен иметь *транс*-конфигурацию.

Применимость данного метода ограничена трудностью получения оптически активных β -меркурированных спиртов высокой степени оптической чистоты. Естественно, что расчет молекулярного вращения ртутьорганических соединений ограничен такими моделями, для которых вообще применим метод Брюстера⁶².

V. ОКСИМЕРКУРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ ПРИ НАЛИЧИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КООРДИНАЦИИ ИОНА РТУТИ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

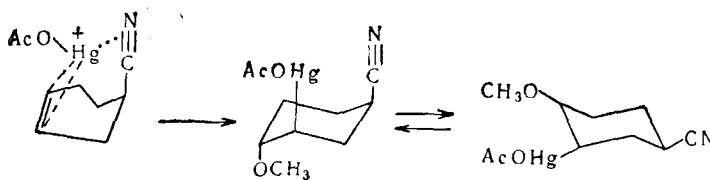
Благодаря сильно выраженной способности иона ртути к образованию координационных связей принципиально возможно предварительное взаимодействие его с функциональными группами, связанными с олефином. Такая координация, в зависимости от положения функциональной группы по отношению к реакционному центру, может определять направление первоначальной атаки двойной связи ионом ртути и, как следствие этого, может приводить к стереохимически аномальным продуктам реакции.

В 1959 г. Хенбест и Никольс⁶³ провели оксимеркурирование 4-замещенных циклогексенов и при последующем восстановлении получили соответствующие *транс*-производные:



где R=OH, OCH₃, CH₂OCH₃, COOCH₃, CN.

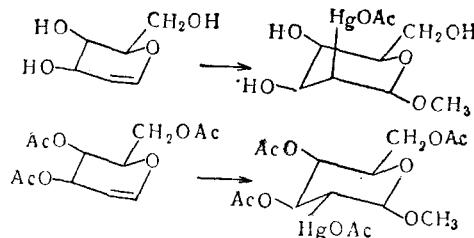
Отсюда, принимая, что оксимеркурирование протекает как *транс*-присоединение, следует, что атом ртути вначале координируется с заместителем и этим в данном случае определяется стереохимический ход присоединения:



При отсутствии предварительной координации, что было показано на примере карвоментена⁶⁴, после восстановления получается *цик*-производное:

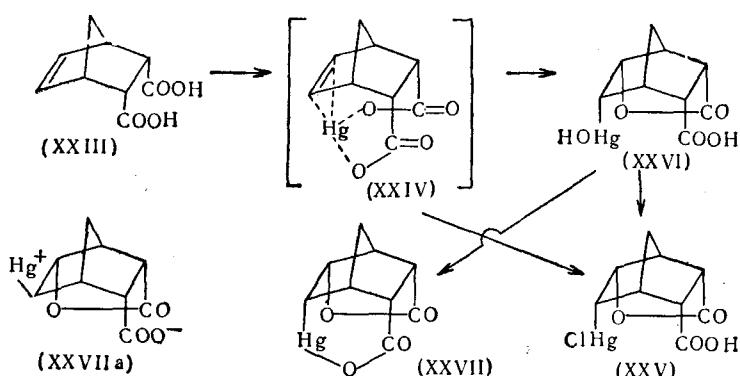


Манолопулос, Медник и Лихтин⁴⁹ нашли далее, что оксимеркурирование D-глюкаля протекает как *цик*-присоединение, тогда как его триацетат оксимеркурируется с образованием продукта *транс*-присоединения:



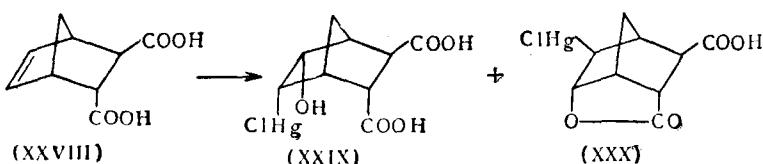
Такая разница в стереохимическом течении оксимеркурирования была объяснена предварительной координацией иона ртути с оксигруппами в *D*-глюкале. Напомним, однако, что, по данным Инглisa Шварца, оксимеркурирование глюкаля является *транс*-присоединением⁵⁹, в связи с чем эти работы нуждаются в экспериментальной проверке.

Особенно подробно вопросы стереохимии оксимеркурирования при наличии предварительной координации были исследованы Райтом и сотрудниками^{7, 65} на примере производных норборнена с *эндо*-функциональными группами. Так, оксимеркурирование *эндо*-норборнендикарбоновой кислоты (XXIII) протекает как *эндо*-*цис*-присоединение с образованием лактона (XXV)^{7, 65}:

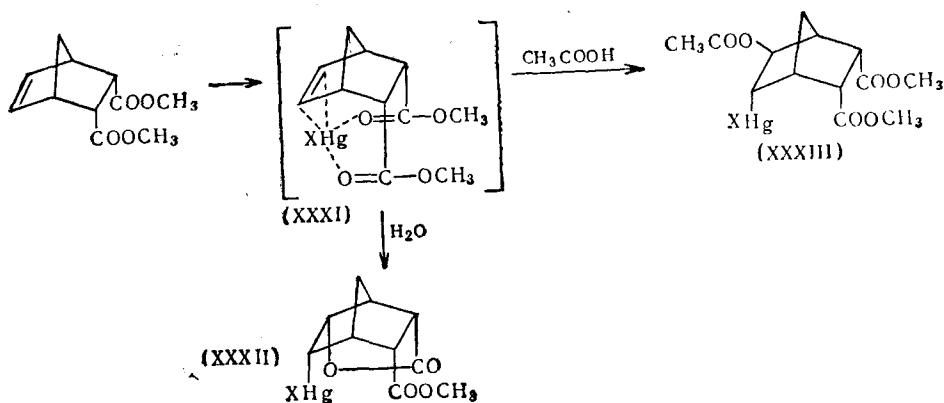


Такое стереохимическое течение реакции обязано, по мнению авторов, предварительному образованию комплекса (XXIV). *Эндо*-конфигурация группы HgCl была доказана получением ангидролактона (XXVII) при действии уксусного ангидрида на оксимеркурлактон (XXVI).

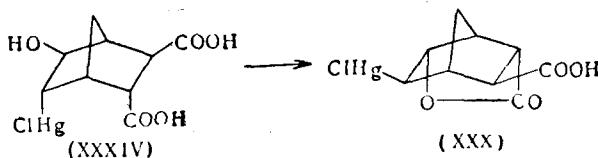
Оксимеркурирование *транс*-кислоты (XXVIII) протекает менее стереоспецифично и приводит к смеси продуктов *эндо*-*цис*- (XXIX) и *транс*-присоединения (XXX)⁷:



Предварительная координация иона ртути может осуществляться и с карбметоксильными группами. Оксимеркурирование диметилозого эфира *эндо*-*цис*-норборнендикарбоновой кислоты в зависимости от растворителя протекает в различных направлениях⁷. Образующийся на первой стадии координационный комплекс (XXXI) дает в воде *эндо*-хлормеркурлактон (XXXII). В уксусной кислоте происходит *транс*-раскрытие с образованием хлормеркуридиэфира (XXXIII):



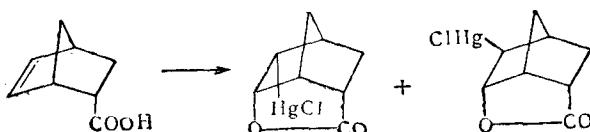
Однако в этой работе⁷ описывается ряд превращений, которые позволяют усомниться в правильности приписанных конфигураций. Так, например, неясным остается термическое превращение экзо-оксикислоты (XXXIV) в лактон (XXX):



Дипольные моменты, измеренные для многих из этих веществ⁷, не являются надежным критерием для установления конфигурации таких полифункциональных соединений. В сущности, эндо-цис-присоединение было доказано только образованием ангидролактона (XXVII). Достоверность такого способа доказательства была подвергнута сомнению⁹ и было высказано предположение о существовании этого соединения в форме «цвиттер-иона» (XXVIIa) с экзо-положением атома ртути. Соединения, существующие в форме «цвиттер-ионов» были получены ранее при оксимеркурировании некоторых непредельных кислот⁶⁶. К сожалению, в работе⁷ не был измерен дипольный момент ангидролактона (XXVII).

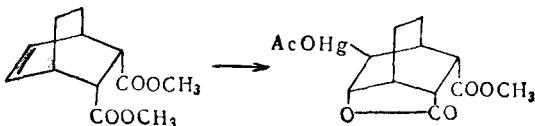
Если ангидросоединения действительно существуют в виде «цвиттер-ионов», то должны быть пересмотрены все данные по стереохимии оксимеркурирования производных норборнена, имеющих эндо-функциональные группы, и для которых принимается первоначальная эндо-атака двойной связи ионом ртути, обусловленная предварительной координацией последнего с эндо-заместителем, а вопрос о возможности аномального стереохимического протекания реакции остается открытым.

Малайянди и Райт⁶⁷, исследуя оксимеркурирование эндо-норборненкарбоновой кислоты, выделили два соединения, которым были приписаны следующие конфигурации:

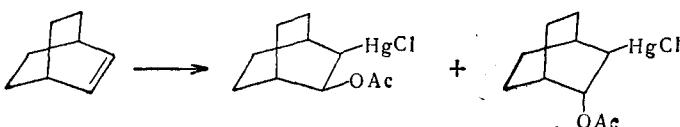


Однако и в этой работе доказательство конфигурации не является строгим — оно базируется на аналогии в величинах дипольных моментов с ранее описанными продуктами оксимеркурирования норборненди-карбоновых кислот.

Для эфира бициклооктендикарбоновой кислоты также вначале принималось *эндо*-*цис*-присоединение⁶⁵, но в дальнейшем было найдено, что здесь имеет место *транс*-присоединение⁶⁸:

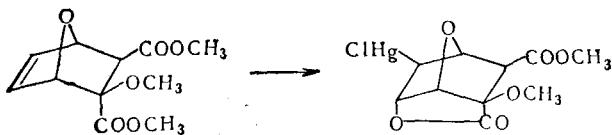


Однако, согласно последним данным Трайлора⁶⁹, оксимеркурирование бициклооктена протекает с образованием смеси продуктов *цис*- и *транс*-присоединения:



Поэтому, возможно, что продукт *цис*-присоединения к диметиловому эфиру бициклооктендикарбоновой кислоты не удалось выделить в силу экспериментальных трудностей.

В работе Юрьева, Зефирова и Приказчиковой было показано, что оксимеркурирование диметилового эфира 1-метокси-3,6-эндоксо-*транс*-тетрагидрофталевой кислоты также протекает как *транс*-присоединение⁷⁰:



* * *

В настоящее время выяснены в самых общих чертах основные стереохимические закономерности присоединения солей окиси ртути к олефинам. Установлено, что в отличие от других реакций электрофильного присоединения по кратным связям, стереохимическое протекание данной реакции сильно зависит от природы олефина: оксимеркурирование обычных ациклических и моноциклических олефинов является *транс*-присоединением, тогда как оксимеркурирование непредельных напряженных мостиковых бициклических соединений, имеющих пространственные затруднения для *транс*-атаки, является *цис*-присоединением.

Однако многое еще вопросов ждут своего разрешения в будущем. Так, например, до сих пор не ясен в своих деталях механизм этой реакции, не решен однозначно вопрос о возможности аномального стереохимического протекания реакции за счет предварительной координации с функциональными группами.

Несомненно, что дальнейшие исследования приведут к прогрессу в понимании тонких стереохимических аспектов этой реакции и, возможно, позволят перенести найденные закономерности на широкий круг других реакций присоединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Кучеров, ЖРФХО, **24**, 330 (1892).
2. K. Hofman, J. Sand, Ber., **33**, 1340, 2692 (1900).
3. S. Winstein, T. Taylor, C. Garner, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3741 (1955).
4. J. Chatt, Chem. Rews., **48**, 7 (1951).
5. A. Brook, G. Wright, Acta cryst., **4**, 50 (1951).
6. G. Wright, Annals of the N. Y. Acad. of Sci., **65**, 436 (1957).
7. M. Abercrombie, A. Rodgman, K. Bharucha, G. Wright, Canad. J. of Chem., **37**, 1328 (1959).
8. A. Rodgman, G. Wright, J. Org. chem., **18**, 1617 (1953).
9. M. Kreevoy, F. Kowitt, J. Am. Chem. Soc., **82**, 739 (1960).
10. А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 239.
11. A. Brook, R. Donovan, G. Wright, Canad. J. of Chem., **31**, 536 (1953).
12. G. Wright, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1993 (1935).
13. A. Brook, G. Wright, J. Org. Chem., **22**, 1314 (1957).
14. A. Brook, G. Wright, Canad. J. of Res., **B**, **28**, 623 (1950).
15. H. Lukas, F. Herpner, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3102 (1939).
16. J. Roberts, G. Kimball, Там же, **59**, 947 (1937).
17. A. Brook, G. Wright, Canad. J. of chem., **29**, 308 (1951).
18. M. Dewar, Bull. Soc. chim. France, **18**, 71 (1951).
19. M. Kreevoy, Там же, 1963, 2431.
20. M. Kreevoy, J. Gilje, R. Kretschmer, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4205 (1961).
21. M. Kreevoy, J. Gilje, L. Ditsch, W. Bałorewicz, M. Turner, J. Org. chem., **27**, 726 (1962).
22. L. Schlagler, M. Turner, T. Chamberlin, M. Kreevoy, Там же, **27**, 3421 (1962).
23. L. Kaplan, H. Kwart, P. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2341 (1960).
24. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. Г. Бухаров, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 192.
25. K. Alder, G. Stein, Lieb. Ann., **525**, 183, 222 (1936).
26. T. Taylor, A. Baker, Tetrahedron Letters, **1959**, 14.
27. C. Wilcox, S. Winstein, W. McMillan, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5450 (1960).
28. C. DePuy, J. Ogawa, J. McDaniel, Там же, **83**, 1668 (1961).
29. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, Л. П. Приказчикова, ЖОХ, **32**, 2744 (1962).
30. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, Л. П. Приказчикова, ЖОХ, **33**, 818 (1963).
31. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, Л. П. Приказчикова, ЖОХ, **33**, 1793 (1963).
32. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, ЖОХ, **31**, 1125 (1961).
33. J. Berson, R. Swidler, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4057 (1954).
34. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, ЖОХ, **31**, 840 (1961).
35. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, ЖОХ, **32**, 773 (1962).
36. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, ЖОХ, **33**, 804 (1963).
37. T. Taylor, A. Baker, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2746 (1963).
38. S. Winstein, M. Shatavsky, Chem. a. Ind., **1956**, 56.
39. R. Alexander, N. Baenziger, C. Carpenter, J. Dovie, J. Am. Chem. Soc., **82**, 535 (1960).
40. D. Cram, J. Tadanier, Там же, **81**, 2737 (1959).
41. S. Cristol, L. Gaston, D. Johnson, Tetrahedron Letters, **1963**, 185.
42. J. Berson, S. Suzuki, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4341 (1958).
43. J. Berson, R. Swidler, Там же, **76**, 4060 (1954).
44. M. Kunstmann, D. Tarbell, R. Antrey, Там же, **84**, 4115 (1962).
45. M. Anderson, R. Neagu, Chem. a. Ind., **1961**, 2053.
46. В. Клайн, П. де ла Мар, Успехи стереохимии, Госхимиздат, М., 1961 г., стр. 20.
47. Houben-Weil. Methoden der organischen Chemie. Geogr. Thieme Verlag, Stuttgart, 1955 г., 4 aufl, III, teil 2, стр. 377.
48. C. Wilcox, J. Am. Chem. Soc., **82**, 414 (1960).
49. P. Manolopoulos, M. Mednick, N. Lichtin, Там же, **84**, 2203 (1962).
50. Н. С. Зефиров, Л. П. Приказчикова, Ю. К. Юрьев, ДАН, **152**, 869 (1963).
51. С. С. Новиков, Т. И. Годовикова, В. А. Тартаковский, ДАН, **124**, 834 (1959).
52. В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Т. И. Годовикова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1042.

53. С. С. Новиков, В. А. Тартаковский, Т. И. Годовикова, Б. Г. Грибов, Там же, **1962**, 272, 276.
54. С. С. Новиков, В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Там же, **1962**, 598.
55. О. А. Рейтова, Rec. Chim. Progr., **22**, 1 (1961).
56. И. П. Белецкая, Докторская дисс., Автореферат, Москва, МГУ, 1963.
57. F. Jensen, L. Gale, J. Am. Chem. Soc., **82**, 148 (1960).
58. Э. В. Углова, Канд. дисс., Автореферат, Москва, МГУ, 1963.
59. G. Inglis, J. Schwarz, J. Chem. Soc., **1962**, 1014.
60. В. И. Соколов, О. А. Рейтова, ДАН, **148**, 867 (1963).
61. J. Romeyn, G. Wright, J. Am. Chem. Soc., **69**, 697 (1947).
62. J. Brewster, Там же, **81**, 5475, 5483, 5493 (1959).
63. H. Hepbest, B. Nicholls, J. Chem. Soc., **1959**, 227.
64. H. Hepbest, McElhinney, Там же, **1959**, 1834.
65. K. McNeely, A. Rodgman, G. Wright, J. Org. Chem., **20**, 714 (1955).
66. C. Whitenhead, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2178 (1958).
67. M. Malaiyandi, G. Wright, Canad. J. of Chem., **41**, 1493 (1963).
68. D. Chiu, G. Wright, Там же, **37**, 1425 (1959).
69. T. Graylog, J. Am. Chem. Soc., **86**, 244 (1964).
70. Л. П. Приказчикова, Канд. дисс., Автореферат, МГУ, 1964.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова