

УДК 547.313:547.254.9

## СТЕРЕОХИМИЯ ОКСИМЕРКУРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

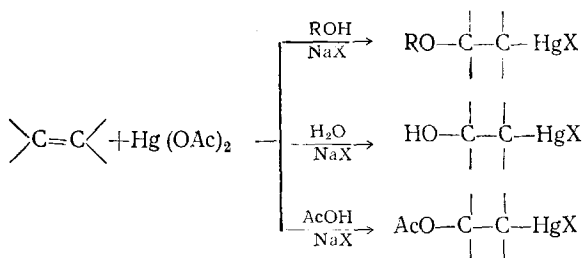
Н. С. Зефилов

## 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 C—C-связи<sup>1</sup>. Восемь лет спустя — в 1900 г. — Гофман и Занд<sup>2</sup> 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, протравителей семян и т. д.

Алкоксигалогенмеркурипроизводные, 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 конфигурации<sup>3</sup>.

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

обычно протекает с высокими выходами. Большой фактический материал по этой реакции собран в обзоре Чатта <sup>4</sup>.

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-метоксихлормеркурциклогексана, полученного метоксимеркурированием циклогексена, и нашли, что это соединение имеет *транс*-конфигурацию <sup>5</sup>. Поэтому в обзоре Чатта <sup>4</sup> данные по оксимеркурированию интерпретированы с точки зрения *транс*-присоединения. Однако в последующих работах <sup>6-8</sup> (см. также <sup>9</sup>) 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 Чатта <sup>4</sup>. Следует отметить, что имеется также обзорная статья Райта <sup>6</sup>, посвященная реакции оксимеркурирования олефинов, однако все ее стереохимические выводы являются ошибочными.

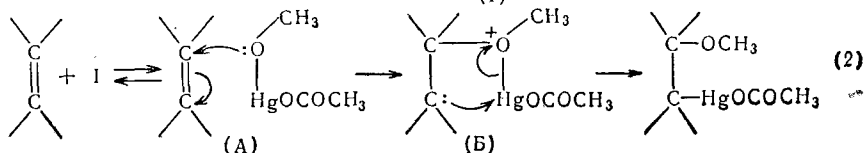
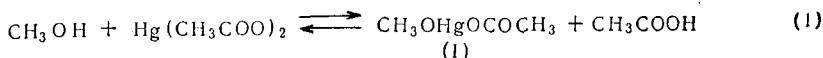
## II. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОКСИМЕРКУРИРОВАНИЯ И ДЕЗОКСИМЕРКУРИРОВАНИЯ

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

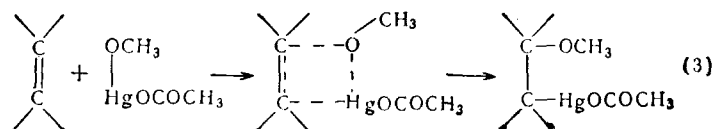
Присоединение солей ртути является электрофильным, и наличие электроноакцепторных заместителей затрудняет реакцию. Оксимеркурирование протекает стереоспецифично: из *цис*- и *транс*-изомерных олефинов получаются различные диастереомеры, не содержащие примеси второго изомера; реакция не сопровождается *цис-транс*-изомеризацией олефина. Продукт оксимеркурирования *цис*-олефина принято называть  $\alpha$ -диастереомером; из *транс*-олефина, а также при изомеризации  $\alpha$ -изомера образуется  $\beta$ -диастереомер. Дипольный момент  $\alpha$ -диастереомера обычно меньше, чем  $\beta$ -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 <sup>6, 8</sup>.

Меркурированные спирты легко дезоксимеркурируются, из-за чего они были названы Несмеяновым «квазикомплексными соединениями» <sup>10</sup>. Дезоксимеркурирование также протекает стереоспецифично и приводит к олефину исходной конфигурации, причем на большом числе примеров <sup>11</sup> было показано, что легче дезоксимеркурируется диастереомер с меньшим дипольным моментом.

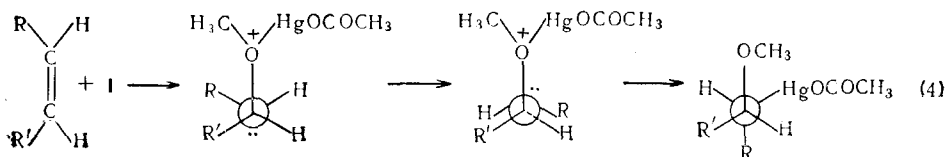
Для реакции оксимеркурирования были предложены два альтернативных механизма. Райт<sup>6, 12, 13</sup> предложил молекулярный механизм, согласно которому вначале протекает алкоголиз (гидролиз) ацетата ртути с образованием алкокси(окси)ацетоксиртути, которая затем реагирует с олефином в медленной стадии 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 реакция протекает через четырехцентровое переходное состояние:

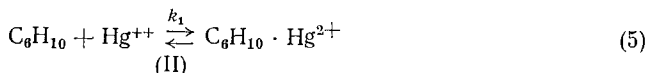


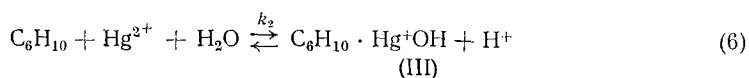
В соответствии с этим механизмом реакция оксимеркурирования должна протекать как *цис*-присоединение. Поэтому во всех работах Райт<sup>6, 7</sup> приписывается  $\alpha$ -диастереомеру *цис*-конфигурацию. В качестве наиболее существенного довода в пользу молекулярного механизма Райт рассматривает факт большей скорости оксимеркурирования в метаноле, чем в воде<sup>7, 14</sup>. Для объяснения возможных случаев *транс*-присоединения Райт выдвинул «координативно-дипольный» механизм<sup>14</sup>, согласно которому на стадии перехода А  $\rightarrow$  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.

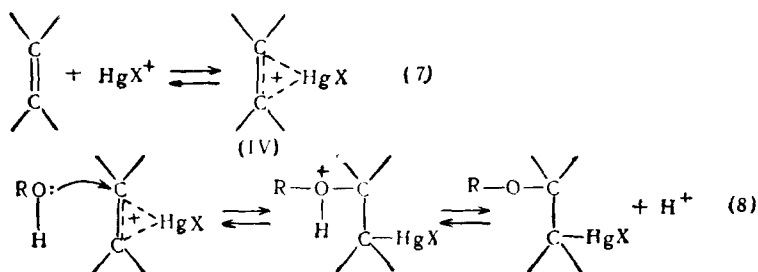
Ионный механизм предложили Лукас, Гепнер и Уинштейн<sup>15</sup> на основании изучения распределения циклогексена между четыреххлористым углеродом, с одной стороны, и водой или водным раствором азотной кислоты ртути с различными добавками, — с другой; при этом было найдено, что циклогексен образует с 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» ионом<sup>16</sup> 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):



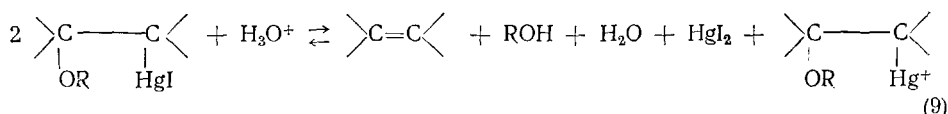
В соответствии с этим механизмом — по аналогии с раскрытием других мостиковых ионов или  $\pi$ -комплексов — реакция оксимеркурирования должна протекать как *транс*-присоединение.

И хотя впоследствии Брук и Райт<sup>17</sup> нашли, что в указанных условиях циклогексен превращается в формилциклопентан, это, однако, не опровергает результаты работы Лукаса, Гепнера и Уинштейна<sup>15</sup>, 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).

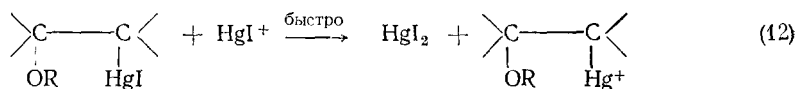
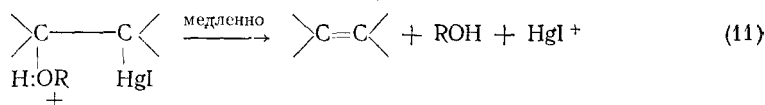
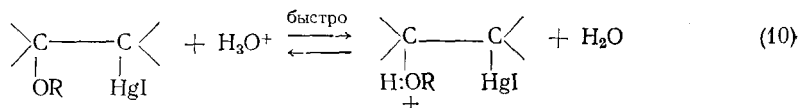
Одним из доводов, выдвигаемых Райтом против ионного механизма<sup>14</sup>, является отсутствие на внешней электронной оболочке иона ртути свободных электронных пар, за счет которых мог бы образоваться циклический «ониевый» ион, аналогично тому, как это вначале предполагалось, например для катиона брома<sup>16</sup>. Однако циклический ион, предполагаемый в работе Лукаса, Гепнера и Уинштейна<sup>15</sup> следует по-существу рассматривать как  $\pi$ -комплекс<sup>21</sup>. Электронная структура комплекса иона ртути с олефином была рассмотрена Дьюаром<sup>18</sup> (см. также<sup>9</sup>), 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  $\pi$ -орбит олефина<sup>9</sup>.

Однако ни один из предложенных выше механизмов оксимеркурирования не объясняет некоторых особенностей этой реакции, как, например, катализа перекисями и кислородом<sup>11</sup>.

Надежные стереохимические выводы оказалось возможным сделать только при изучении механизма реакции дезоксимеркурирования. В 1959 г. Кривой показал<sup>9, 19–22</sup>, что реакция дезоксимеркурирования хлорной кислотой протекает по следующему стехиометрическому уравнению:

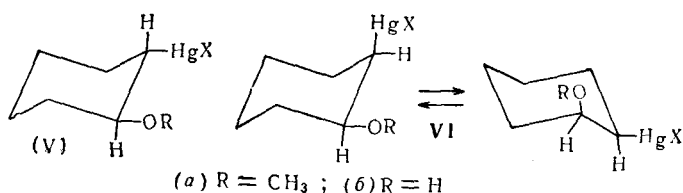


Детальное изучение механизма этой реакции<sup>9,19-22</sup> показало, что в первой стадии происходит быстрое и обратимое присоединение протона к метоксильному атому кислорода с последующим образованием олефина во второй стадии, определяющей скорость реакции (уравнения 10 — 12):



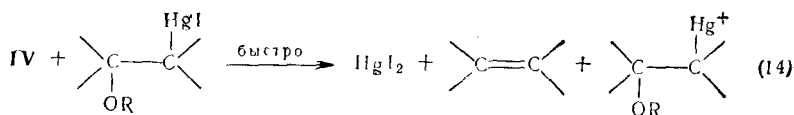
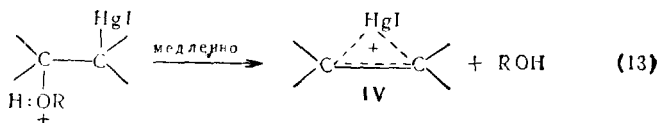
Реакция протекает с большой легкостью; например, скорость дезоксимеркурирования 1-идомеркурпропанола-2 в  $10^{11}$  раз больше, чем катализируемая кислотами дегидратация пропанола-2<sup>9</sup>.

Основываясь на результатах изучения кинетики дезоксимеркурирования  $\alpha$ - и  $\beta$ -2-метокси-1-хлормеркурициклогексанов (Va и VIa соответственно), Кривой и Ковитт<sup>9, 21</sup> сделали убедительные выводы о структуре переходного состояния на стадии, определяющей скорость реакции (уравнение 11).



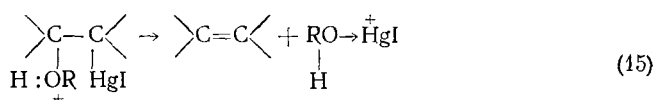
$\alpha$ -Диастереомер (Va) дезоксимеркурируется примерно в  $10^6$  раз быстрее, чем  $\beta$ -диастереомер (VIa); для  $\alpha$ -диастереомера  $\Delta H^\ddagger = 17,75 \pm 0,19$  ккал/моль и  $\Delta S^\ddagger = 4,6 \pm 0,6$  ккал/моль · град, тогда как для  $\beta$ -диастереомера  $\Delta H^\ddagger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

Исходя из этих данных для стадии, определяющей скорость реакции, было принято строение меркуриниевого иона (IV), аналогичное предложенному ранее<sup>15</sup>. 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 меркуринового иона, что протекает без сильного взаимодействия несвязанных атомов<sup>9, 21</sup>. 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 энтальпии активации, чем *цис*-изомера, и  $\alpha$ -диастереомеру (Va) можно приписать *транс*-конфигурацию. Существование, 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:



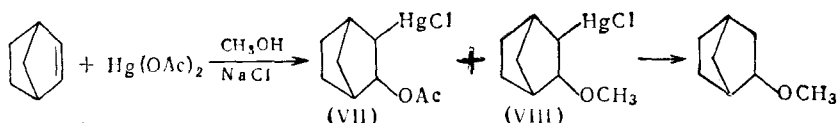
Если, в согласии с данными Райта, принять для  $\alpha$ -диастереомера *цис*-конфигурацию, то большая скорость дезоксимеркурирования его должна быть обусловлена лучшей сольватацией отщепляющегося иона ртути метанолом, чем водой, что, вообще, не представляется вероятным. Кроме того, различие в скоростях дезоксимеркурирования двух изомеров должно быть обусловлено скорее разницей в энтропиях активации, чем в энтальпиях активации<sup>9</sup>.

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

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

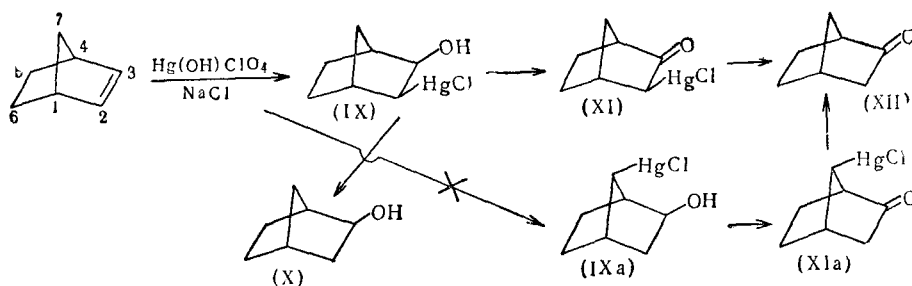
Большой интерес для установления стереохимии оксимеркурирования представляет изучение этой реакции на примере бициклических мостиковых систем типа норборнена. Геометрия этих олефинов предопределяет *экзо*-атаку присоединяющегося реагента, что было подтверждено на весьма большом числе различных реакций<sup>23-25</sup>. На этом основании группе —HgX можно приписать *экзо*-конфигурацию, и тогда задача определения стереохимии оксимеркурирования сводится к определению конфигурации окси- или соответственно алкоксигруппы.

В 1959 г. появились работа Райта и сотрудников<sup>7</sup> и краткое сообщение Трайлора и Бэкера<sup>26</sup>, посвященное оксимеркурированию норборнена. Однако стереохимия оксимеркурирования в этих работах интерпретировалась по-разному. Райт и сотрудники<sup>7</sup> 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  $\alpha$ -диастереомер относительно устойчив к действию кислот, тогда как  $\beta$ -диастереомер очень легко претерпевает дезоксимеркурирование в кислой среде; дипольный момент  $\alpha$ -диастереомера больше, чем у  $\beta$ -диастереомера. При восстановлении  $\alpha$ -диастереомера (VIII) был получен метиловый эфир *эндо*-норборнеола, на основании чего был сделан вывод, что  $\alpha$ -диастереомер является *транс*-изомером, дополнительное подтверждение чему давало рассмотрение дипольных моментов. Поскольку стереохимия этой реакции противоположна наблюдающейся для олефинов типа циклогексена, то оксимеркурирование последних должно, по мысли Райта, протекать как *цис*-присоединение, т. е. в соответствии с молекулярным механизмом.

Трайлор и Бэкер<sup>26</sup> также пришли к выводу, что стереохимия оксимеркурирования норборнена отлична от наблюдаемой для обычных олефинов, но при восстановлении  $\alpha$ -диастереомера (IX) они получили *экзо*-норборнеол (X), и потому получение метилового эфира *эндо*-норборнеола в цитированной выше работе<sup>7</sup> считают экспериментальной ошибкой:



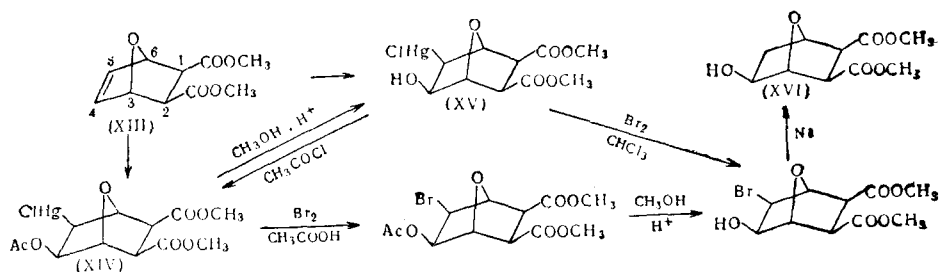
Таким образом, оксимеркурирование норборнена протекает как *цис-экзо*-присоединение и, следовательно, оксимеркурирование обычных олефинов протекает как *транс*-присоединение через промежуточный меркуриниевый ион.

Как известно, ионное присоединение к норборнену может сопровождаться перегруппировкой Вагнера — Меервейна. Эта возможность в работе<sup>7</sup> не рассматривалась, тогда как Трайлор и Бэкер специально подтвердили отсутствие перегруппировки окислением  $\alpha$ -диастереомера (IX) в кетон (XI) и восстановлением последнего станнитом натрия до норкамфоры (XII), что характерно для  $\alpha$ -хлормеркуретонов. Однако этот ряд реакций не является строгим доказательством отсутствия перегруппировки. Двойная связь норборнена может участвовать в стабилизации карбкатиона, образующегося при сольволизе 7-замещенных производных<sup>27, 28</sup>. Поэтому получение норкамфоры можно объяснить исходя из структуры *син-экзо*-7-хлормеркурнорборнеола для  $\alpha$ -диастереомера (IXa), допустив взаимодействие 2-кето- и 7-хлормекур-группы в кетоне (XIa) при восстановлении.

Стереохимические данные по оксимеркурированию норборнена были дополнены Юрьевым, Зефировым и Приказчиковой<sup>29-31</sup> изучением оксимеркурирования аналогично построенной бициклической системы — 3,6-эндоксоциклогексана, имеющей мостиковый атом кислорода, для кото-

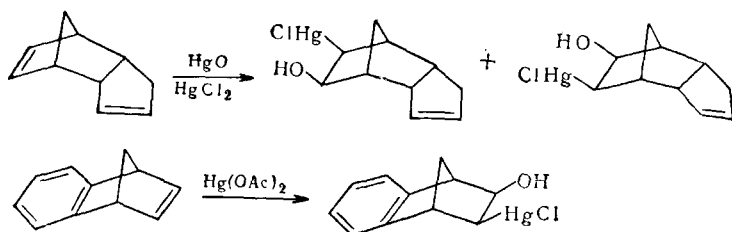
рой справедливость правила *экзо*-присоединения была показана ранее<sup>32</sup>. Чтобы избежать перегруппировки Вагнера — Меервейна, в качестве модели для изучения стереохимии оксимеркурирования был выбран диметиловый эфир *экзо-цис*-3,6-эндоксо- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислоты (XIII). Наличие электроноакцепторных групп в такого типа бициклических соединениях чрезвычайно резко замедляет скорость сольволиза галогенидов<sup>33</sup>, делает устойчивым  $\alpha$ -окисный цикл<sup>34</sup> и приводит к тому, что большинство реакций присоединения по двойной связи протекают без перегруппировки Вагнера — Меервейна<sup>35, 36</sup>, хотя принципиально все же возможно течение реакции с перегруппировкой и при наличии электроноакцепторных групп<sup>35, 36</sup>.

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

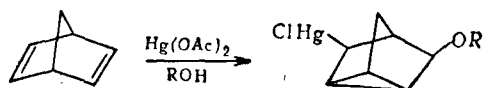


Полученные соединения, так же как и *экзо-цис*-2-оксн-3-хлормеркурнорборнан (IX), оказались относительно устойчивыми в кислой среде. Рядом последовательных превращений из XIV и XV был получен *экзо*-оксидиэфир (XVI), конфигурация которого была установлена ранее<sup>31, 32</sup>. Таким образом, оксимеркурирование диэфира (III) протекает как *экзо-цис*-присоединение (дополнительные доказательства см. ниже).

В 1963 г. Трайлер и Бэкер показали, что оксимеркурирование дидициклопентадиена и бензнорборнадиена также протекает как *экзо-цис*-присоединение без перегруппировки Вагнера — Меервейна<sup>37</sup>:



Интересно, что норборнадиен реагирует с солями окиси ртути как гомоаллильная система с участием обеих двойных связей и образованием апетокси- или алкоксихлормеркурнортрициклена<sup>38, 39</sup>:

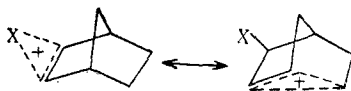


Из рассмотренных выше данных по изучению оксимеркурирования с несомненностью следует, что стереохимически течение этой реакции за-

висит от типа олефина, вводимого в эту реакцию: в непредельных бициклических системах, имеющих пространственные затруднения для *эндо*-атаки, 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 оиевые ионы или  $\pi$ -комплексы в случае препятствий для *транс*-атаки нуклеофильным агентом могут раскрываться с образованием продуктов *цис*-раскрытия этого иона<sup>26, 31, 37</sup>. Это находит подтверждение в стереохимии реакций присоединения или при перегруппировках, протекающих через промежуточный  $\pi$ -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 оиевых ионов (или  $\pi$ -комплексов), что было показано на ряде примеров<sup>40, 41</sup>. 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 норборнен получается смесь ацетоксихлормеркурнорборнана (VII) и метоксихлормеркурнорборнана (VIII)<sup>7</sup>. В случае *транс*-присоединения, концентрация метанола несоизмеримо 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 достижимо<sup>37</sup>. Однако примеры *транс*-раскрытия  $\alpha$ -окисного цикла<sup>32, 32</sup> или *транс*-присоединения по двойной связи<sup>36</sup> 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*-бромирования<sup>43</sup>, но, вероятно, его можно применить и для гетеролитических процессов. Вклад такого типа структур был привлечен также для объяснения некоторых случаев *эндо-экзо*-изомеризации<sup>44</sup>.

В литературе также высказывалось предположение, что *цис*-оксимеркурирование обусловлено напряженностью двойной связи в изученных бициклических системах<sup>37</sup>. Если это действительно имеет место, то оксимеркурирование напряженных моноциклических олефинов типа циклобутена и циклооктена также должно протекать как *цис*-присоединение.

#### IV. МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ КОНФИГУРАЦИИ $\beta$ -МЕРКУРИРОВАННЫХ СПИРТОВ

##### 1. Метод ядерного магнитного резонанса

В 1961 г. Андерсон и Генри<sup>45</sup> при помощи метода ЯМР установили конфигурации  $\alpha$ -диастереомеров, полученных оксимеркурированием норборнена (IX) и циклогексена (Vб). 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-цис*-водородных атомов (7,7 гц) и сильно отличается от найденной для *транс*-водородных атомов (2,2 гц). Таким образом, IX имеет *экзо-цис*-конфигурацию.

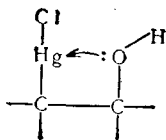
Для Vб было найдено, что атом водорода, находящийся при углероде, связанном со ртутью, имеет две константы спин-спинового расщепления, равные 10 гц и характерные для аксиально-аксиального взаимодействия, а также одну константу, равную 3,5 гц, характерную для аксиально-экваториального взаимодействия.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

##### 2. Метод рентгеноструктурного анализа

Как уже упоминалось выше, Брук и Райт на основании рентгеноструктурных данных приписали  $\alpha$ -2-метоксихлормеркурициклогексану (Va) *транс*-конфигурацию, а  $\beta$ -изомеру (VIa) — *цис*-конфигурацию. Позднее Райт неоднократно указывал, что эти данные являются сомнительными и ненадежными<sup>6-8</sup> (см. также<sup>9</sup>). 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 работы<sup>5</sup> надежны.

##### 3. Метод ИК-спектроскопии

Трайлор и Бэкер<sup>37</sup> разработали метод определения конфигурации путем сравнения ИК спектров продуктов оксимеркурирования и соответствующих окисоединений в области валентных колебаний гидроксильной группы. В ИК спектре  $\beta$ -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*-оксихлормеркурипроизводных 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  $\beta$ -меркурированных спиртов <sup>7, 11</sup>. Хотя измерение дипольных моментов является одним из основных методов для установления конфигурации, в ряду оксимеркурированных спиртов этот метод привел к неверным заключениям <sup>7</sup>. Была только отмечена качественная корреляция скорости дезоксимеркурирования и величины дипольного момента: диастереомер с меньшим дипольным моментом более легко дезоксимеркурируется в кислой среде <sup>11</sup>.

Основная трудность в применении дипольных моментов, по мнению Райта <sup>7</sup>, 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  $\beta$ -меркурированных спиртов имеются две нерегулярные функциональные группы. Поэтому в зависимости от конформации дипольный момент может сильно меняться, а выбор предпочтительных конформаций для данных соединений является субъективным.

Мы рассчитали дипольные моменты некоторых  $\beta$ -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 установлено <sup>46</sup>, что молекулы  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{HgClBr}$ ,  $\text{HgClI}$ ,  $\text{HgBrI}$  являются линейными, а в цитированной выше работе по рентгеноструктурному анализу <sup>5</sup> 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  $\text{HgX}$  можно считать направленным по связи С—Hg. Величину момента по связи С—HgCl приближенно можно принять равной дипольному моменту пропилмеркурхлорида (3,70 *D* в диоксане).

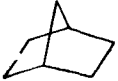
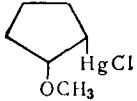
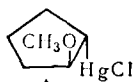
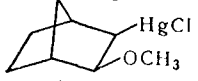
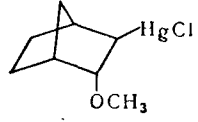
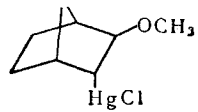
Момент метоксиальной группы был принят 1,30 *D* с углом прецессии относительно направления связи 55° <sup>47</sup>. Вычисления проведены нами в предположении свободного вращения метоксиальной группы; суммарный момент вычислялся как среднее из четырех моментов: с максимальным и минимальным значением координаты *z* и двух крайних значений с

координатой 
$$z = \frac{z_{\max} + z_{\min}}{2}$$
 для вектора метоксиальной группы. Век-

торная схема молекулы порборнана взята из работы <sup>48</sup>. 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  $\beta$ -меркурированных спиртов**

№ соединения	Формула	Дипольный момент в D		$\Delta\mu$	Ссылка на литературу
		найдено	вычислено		
1	$CH_3CH_2CH_2HgCl$	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

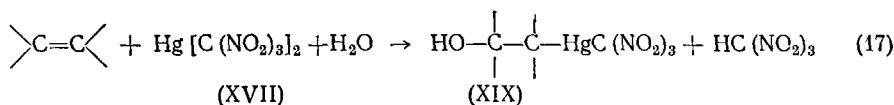
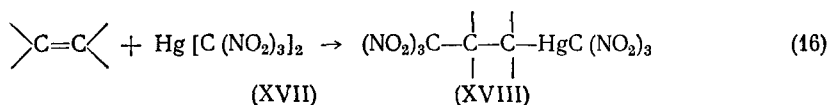
ожидать, поскольку в *эндо*-производных норборнана имеется значительное взаимодействие несвязанных атомов, приводящее к существенному искажению геометрии молекулы.

С качественной стороны сходимость найденных и вычисленных значений совершенно достаточна для однозначного установления конфигурации. В жестких циклических системах при отсутствии других групп, обладающих собственным существенным дипольным моментом, и при наличии вращения метоксильной группы момент *цис*-изомера будет больше момента *транс*-изомера, поскольку моменты метокси- и хлормеркурgruppen в *цис*-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 хлормеркурgruppen направленным в противоположную сторону по отношению к связи  $C-Hg$  с углом в  $59^\circ$ , то мы получим при вычислении обратный порядок рассчитанных величин дипольного момента для *цис*- 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 *цис*-изомера. Поэтому, на основании измерения кинетики дезоксимеркурирования можно приписать конфигурации для пары диастереомерных  $\beta$ -меркурированных спиртов, что было сделано в работах <sup>9, 20, 21</sup>. Манолопулос, Медник и Лихтин <sup>49</sup> разработали довольно простую полуколичественную методику для сравнения скоростей дезоксимеркурирования. Неудобство этого метода заключается в том, что для строгого доказательства необходимо иметь не всегда доступный  $\beta$ -диастереомер.

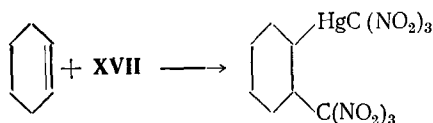
По существу на том же принципе основан метод определения стереохимии присоединения солей ртути с помощью ртутной соли тринитрометана (XVII), разработанный Зефи́ровым, Приказчиковой и Юрьевым <sup>50</sup>. Эта соль способна присоединяться к олефинам с образованием производных  $\alpha$ -тринитрометилмеркур- $\gamma$ -тринитропропана (XVIII) <sup>51-53</sup>:



При проведении реакции в воде можно ожидать также течения реакции по уравнению (17) с образованием производных  $\beta$ -окси- $\alpha$ -тринитрометилмеркурэтана (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 ( $K=6,8 \cdot 10^{-1}$  <sup>54</sup>). Производные типа (XVIII), получающиеся по уравнению (16), чрезвычайно устойчивы в кислой среде <sup>53</sup>, так как демеркурирование их должно сопровождаться разрывом C—C-связи. Стереохимическое 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).

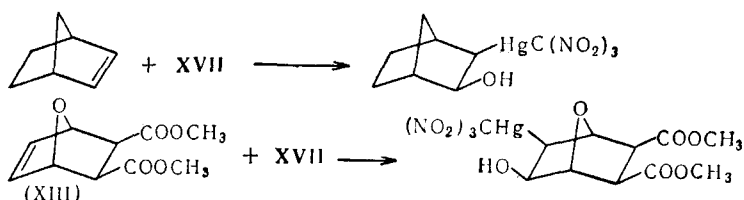
Таким образом, для определения стереохимии присоединения солей ртути к олефину следует провести реакцию с водным раствором ртутной соли тринитрометана, причем образование продукта присоединения типа (XVIII) будет указывать на то, что оксимеркурирование этого олефина будет протекать как *транс*-присоединение, тогда как образование продукта типа (XIX) будет указывать на *цис*-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-тринитрометилмеркурциклогексана <sup>52</sup>:



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

В то же время норборнен и диметилвый эфир (XIII) реагируют с водным раствором ртутной соли тринитрометана по уравнению (17)<sup>50</sup>, т. е. имеет место *цис*-присоединение:



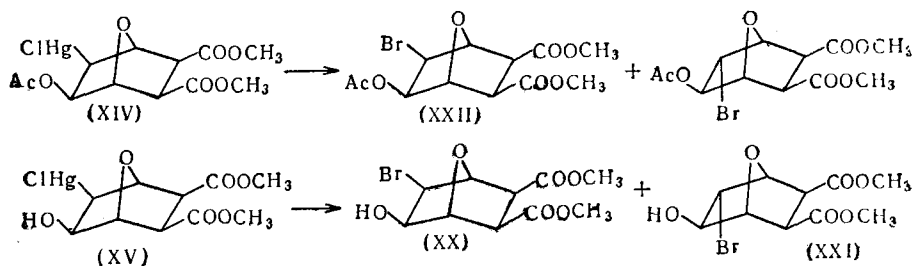
Эти методы не применимы в том случае, если устойчивость  $\beta$ -меркурированного спирта обусловлена каким-либо другим структурным фактором. Одним из таких факторов является внутримолекулярное замыкание лактонного, а также тетрагидрофуранового или тетрагидропиранового циклов<sup>52-53</sup>.

## 6. Метод замены группы $\text{HgX}$

В связи с прогрессом в исследованиях механизма и стереохимии электрофильного замещения у насыщенного атома углерода<sup>55, 56</sup>, стало возможным применение химических методов для определения конфигурации  $\beta$ -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 Дженсена<sup>57</sup>; 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 осмоления. В дальнейшем эти выводы были уточнены и дополнены (см.<sup>58</sup>).

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

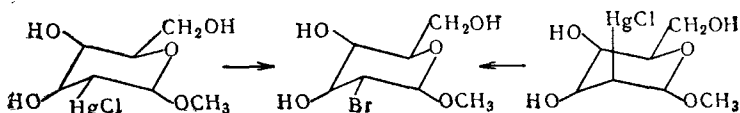
Галогенирование  $\beta$ -меркурированных спиртов с заменой группы  $\text{HgX}$  в качестве метода установления конфигурации было использовано



Юрьевым, Зефировым и Приказчиковой<sup>31</sup> 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 установлено<sup>31</sup>, что бромирование оксидиэфира (XV) в хлороформе приводит к *цис*-бромгидрину (XX) в смеси с небольшим количеством *транс*-бромгидрина (XXI), тогда как бромирование в пиридине приводит только к *цис*-бромгидрину (XX). Бромирование ацетоксиэфира (XIV) протекало аналогичным образом.

Однако правило Дженсена о сохранении конфигурации при бромировании ртутьорганических соединений в полярных растворителях необходимо применять к  $\beta$ -меркурированным спиртам с осторожностью, так как возможно, что наличие соседних заместителей может изменять стереохимический результат реакции. Обращение конфигурации при галогенировании в ряду  $\beta$ -меркурированных спиртов было показано на примере бромирования продукта оксимеркурирования *D*-глюкаля<sup>49</sup>, 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  $S_N2$ -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 Шварца<sup>59</sup>, 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  $\beta$ -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 $\beta$ -меркурированных спиртов

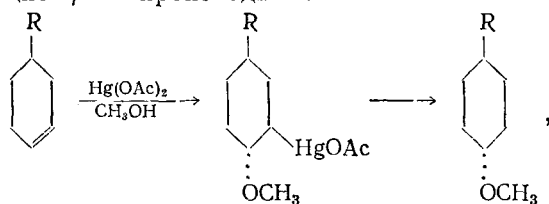
В 1963 г. Соколов и Реутов<sup>60</sup> рассчитали молекулярное вращение для некоторых оптически активных ртутьорганических соединений по методу Брюстера и показали, что такого типа расчет можно использовать для выяснения стереохимии присоединения солей ртути к олефинам. В 1947 г. Ромейн и Райт асимметрическим синтезом получили оптически активные  $\alpha$ - и  $\beta$ -2-метоксихлормеркурциклогексаны (Va и VIa) с  $[M]_D = -139$  и  $+45^\circ$  соответственно<sup>61</sup>. Рассчитанное в работе<sup>60</sup> для *транс*-изомера (Va) молекулярное вращение равно  $-130^\circ$  и, таким образом,  $\alpha$ -диастереомер должен иметь *транс*-конфигурацию.

Применимость данного метода ограничена трудностью получения оптически активных  $\beta$ -меркурированных спиртов высокой степени оптической чистоты. Естественно, что расчет молекулярного вращения ртутьорганических соединений ограничен такими моделями, для которых вообще применим метод Брюстера<sup>62</sup>.

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

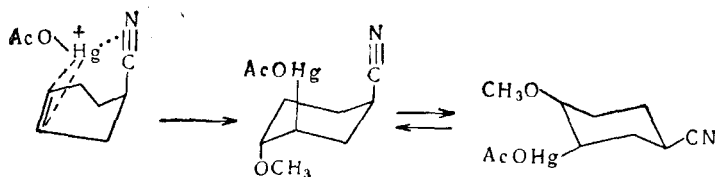
Благодаря сильно выраженной способности иона ртути к образованию координационных связей принципиально возможно предварительное взаимодействие его с функциональными группами, связанными с олефином. Такая координация, в зависимости от положения функциональной группы по отношению к реакционному центру, 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 Никольс<sup>63</sup> провели оксимеркурирование 4-замещенных циклогексенов и при последующем восстановлении получили соответствующие *транс*-производные:

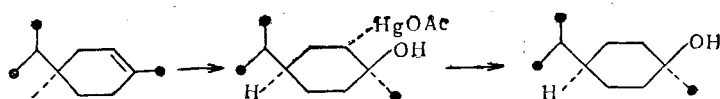


где  $R = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{COOCH}_3, \text{CN}$ .

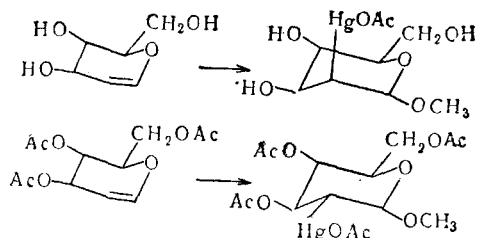
Отсюда, принимая, что оксимеркурирование протекает как *транс*-присоединение, следует, что атом ртути вначале координируется с заместителем и этим в данном случае определяется стереохимический ход присоединения:



При отсутствии предварительной координации, что было показано на примере карвоментена<sup>64</sup>, после восстановления получается *цис*-производное:

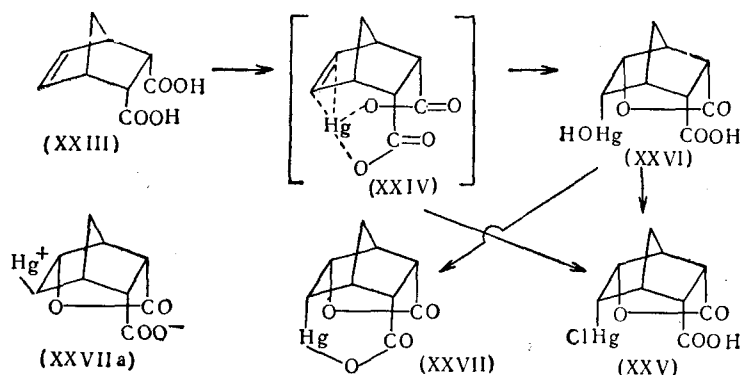


Манолопулос, Медник и Лихтин<sup>49</sup> нашли далее, что оксимеркурирование *D*-глюкаля протекает как *цис*-присоединение, тогда как его триацетат оксимеркурируется с образованием продукта *транс*-присоединения:



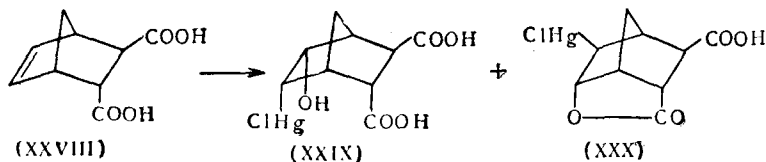
Такая разница в стереохимическом течении оксимеркурирования была объяснена предварительной координацией иона ртути с оксигруппами в *D*-глюкале. Напомним, однако, что, по данным Инглиса Шварца, оксимеркурирование глюколя является *транс*-присоединением<sup>59</sup>, в связи с чем эти работы нуждаются в экспериментальной проверке.

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

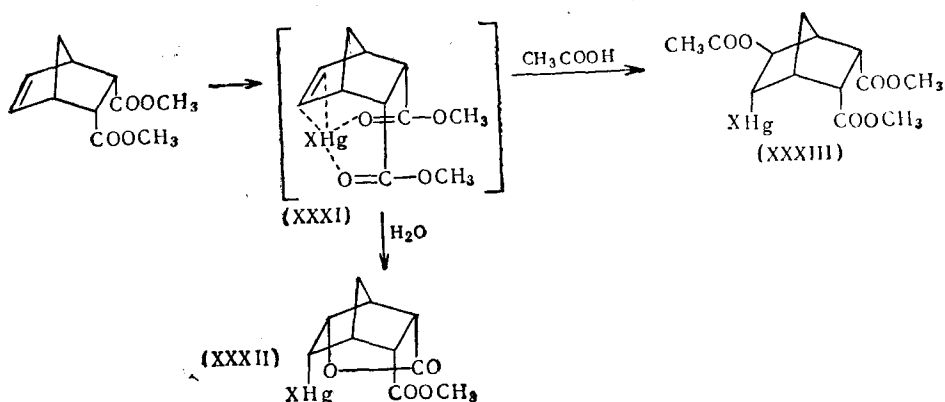


Такое стереохимическое течение реакции обязано, по мнению авторов, предварительному образованию комплекса (XXIV). *Эндо*-конфигурация группы  $\text{HgCl}$  была доказана получением ангидролактона (XXVII) при действии уксусного ангидрида на оксимеркурлактон (XXVI).

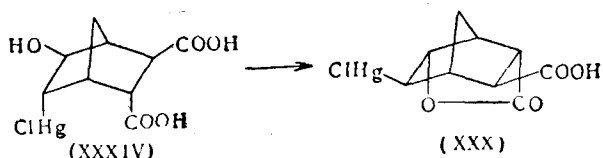
Оксимеркурирование *транс*-кислоты (XXVIII) протекает менее стереоспецифично и приводит к смеси продуктов *эндо-цис*- (XXIX) и *транс*-присоединения (XXX)<sup>7</sup>:



Предварительная координация иона ртути может осуществляться и с карбметоксильными группами. Оксимеркурирование диметилэстера *эндо-цис*-норборнендикарбоновой кислоты в зависимости от растворителя протекает в различных направлениях<sup>7</sup>. Образующийся на первой стадии координационный комплекс (XXXI) дает в воде *эндо*-хлормеркурлактон (XXXII). В уксусной кислоте происходит *транс*-раскрытие с образованием хлормеркурдиэфира (XXXIII):



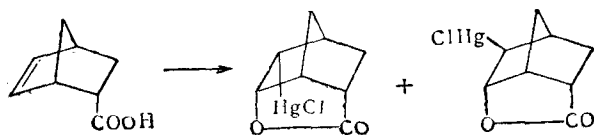
Однако в этой работе<sup>7</sup> описывается ряд превращений, которые позволяют усомниться в правильности приписанных конфигураций. Так, например, неясным остается термическое превращение *экзо*-оксикислоты (XXXIV) в лактон (XXX):



Дипольные моменты, измеренные для многих из этих веществ<sup>7</sup>, 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 сомнению<sup>9</sup> 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 неперелых кислот<sup>66</sup>. К сожалению, в работе<sup>7</sup> не был измерен дипольный момент ангидролактона (XXVII).

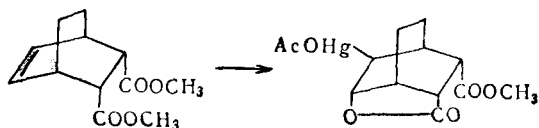
Если ангидросоединения действительно существуют в виде «цвиттер-ионов», то должны быть пересмотрены все данные по стереохимии оксимеркурирования производных норборнена, имеющих *эндо*-функциональные группы, и для которых принимается первоначальная *эндо*-атака двойной связи ионом ртути, обусловленная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

Малайянди и Райт<sup>67</sup>, исследуя оксимеркурирование *эндо*-норборнен-карбоновой кислоты, выделили два соединения, которым были приписаны следующие конфигурации:

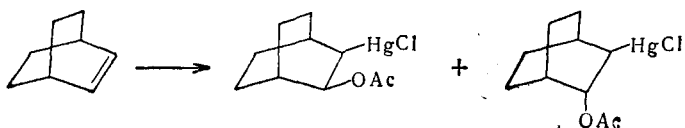


Однако и в этой работе доказательство конфигурации не является строгим — оно базируется на аналогии в величинах дипольных моментов с ранее описанными продуктами оксимеркурирования норборненди-карбоновых кислот.

Для эфира бициклооктендикарбоновой кислоты также вначале принималось *эндо-цис*-присоединение<sup>65</sup>, но в дальнейшем было найдено, что здесь имеет место *транс*-присоединение<sup>68</sup>:

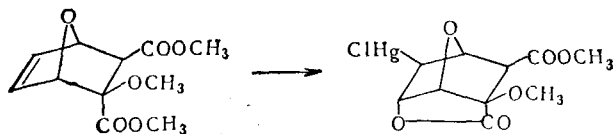


Однако, согласно последним данным Трайлора<sup>69</sup>, оксимеркурирование бициклооктена протекает с образованием смеси продуктов *цис*- и *транс*-присоединения:



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

В работе Юрьева, Зефилова и Приказчиковой было показано, что оксимеркурирование диметиллового эфира 1-метокси-3,6-эндокс-*транс*-тетрагидрофталевой кислоты также протекает как *транс*-присоединение<sup>70</sup>:



\* \* \*

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 неопределенных напряженных мостиковых бициклических соединений, имеющих пространственные затруднения для *транс*-атаки, является *цис*-присоединением.

Однако много ещё 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. Traylor, C. Garner, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3741 (1955).
4. J. Chatt, Chem. Revs., **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. Hepner, 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. М. Креевой, Там же, **1963**, 2431.
20. М. Креевой, J. Gilje, R. Kretschmer, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4205 (1961).
21. М. Креевой, J. Gilje, L. Ditsch, W. Batorewicz, M. Turner, J. Org. chem., **27**, 726 (1962).
22. L. Schlager, 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. Traylor, 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. Зефирова, Л. П. Приказчикова, ЖОХ, **32**, 2744 (1962).
30. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, Л. П. Приказчикова, ЖОХ, **33**, 818 (1963).
31. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, Л. П. Приказчикова, ЖОХ, **33**, 1793 (1963).
32. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, ЖОХ, **31**, 1125 (1961).
33. J. Berson, R. Swidler, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4057 (1954).
34. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, ЖОХ, **31**, 840 (1961).
35. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, ЖОХ, **32**, 773 (1962).
36. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, ЖОХ, **33**, 804 (1963).
37. T. Traylor, 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, P. Henry, 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. Зефирова, 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. Reutov, *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. Реутов, 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. Henbest, B. Nicholls, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 227.
64. H. Henbest, 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. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 244 (1964).
70. Л. П. Приказчикова, Канд. дисс., Автореферат, МГУ, 1964.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

---