

УДК 530.145

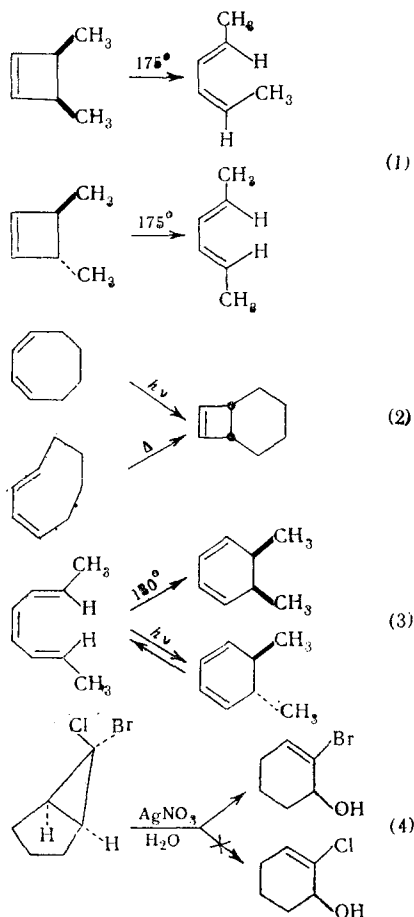
ПРАВИЛА ВУДВАРДА — ГОФМАНА:
ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ *

Дж. Дж. Воллмер и К. Л. Сервис

Обсуждается предложенная Вудвардом и Гоффманом зависимость между энергией высшей заполненной орбитали полиена и возможностью протекания и стереохимией электроциклических реакций. Рассмотрены принципы построения корреляционных диаграмм для реакций типа полиен \rightleftharpoons π -циклический изомер. Приведены примеры, иллюстрирующие теоретические представления.

Библиография — 55 наименований.

Полная стереоспецифичность характерна для многих реакций циклизации и размыкания цикла. Кроме того, некоторые соединения термически перегруппировываются в один специфический продукт реакции, а фотохимически изомеризуются в совершенно иное вещество. Несколько примеров такого рода реакций приведено ниже ¹⁻⁶:



* J. Chem. Educ., 45, 214—220 (1968). Перев. с англ. И. Г. Болесова

1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ВУДВАРДА — ГОФМАНА

Приведенные выше реакции называют электроциклическими, поскольку они включают взаимопревращение сопряженного полиена и его циклического структурного изомера, образовавшегося в результате возникновения связи между концевыми атомами углерода. Вудвард и Гофман⁷ предложили в 1965 г. новую обширную теорию для объяснения электроциклических реакций. Они сформулировали также правила отбора, ко-

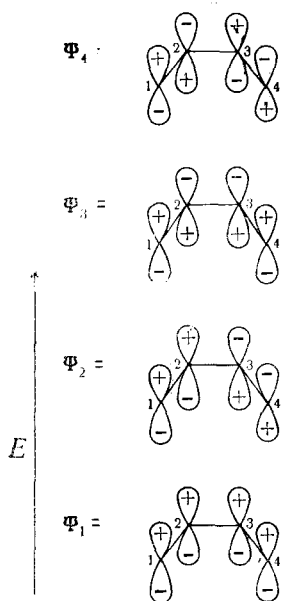


Рис. 1. Молекулярно-орбитальная диаграмма бутадиена: 1,3

которые можно использовать для предсказания возможности и пространственного течения реакций такого типа. Эти правила, названные по имени их авторов, наиболее глубокое влияние оказали на органическую химию. Правила Вудварда — Гофмана были распространены и на многие другие реакции, как например, реакции согласованного циклоприсоединения^{8, 9}, сигматропные сдвиги¹⁰, перегруппировки Коупа и Кляйзена^{10, 11} и некоторые реакции элиминирования^{12, 13}. Из-за широкой применимости этих правил глубокое понимание предпосылок, лежащих в их основе, является необходимым условием овладения современной органической химией.

Согласно простой теории молекулярных орбиталей Хюккеля из соответствующей комбинации *p*-атомных орбиталей всех атомов углерода сопряженного полиена строят определенные орбитали различной энергии¹⁴. Распределение и относительная ориентация π -электронов по всей ненасыщенной системе определяется занятыми молекулярными орбиталями. Например, применение метода Хюккеля для бутадиена дает четыре молекулярных орбитали ψ_1 — ψ_4 (рис. 1). В этом случае

распределение и ориентация электронов в основном состоянии определяются как ψ_1 и ψ_2 , т. е. двумя дважды занятыми орбиталями.

Циклизация бутадиена в циклобутен требует поворота вокруг C_1 — C_2 - и C_3 — C_4 -углерод-углеродных связей. Если этот поворот происходит в одном и том же направлении вокруг обеих связей, такой способ циклизации называют конротационным, а согласованный поворот в противоположных направлениях называют дисротационным способом. Вудвард и Гофман предположили⁷, что занятая орбиталь с наивысшей энергией должна определять способ поворота, предпочтительный при циклизации.

Чтобы понять, почему все внимание обращено только на одну конкретную орбиталь, лучше всего рассмотреть пример атомных реакций. Когда атомы вступают в химические реакции, наибольшую роль играют валентные электроны, поскольку именно они теряются, приобретаются или делятся с другими атомами. Если такую аналогию провести для молекулы в целом, можно сказать, что реакции ее также должны в значительной степени определяться «валентными электронами», т. е. электронами на молекулярной орбитали с высшей энергией. На этой высшей заполненной молекулярной орбитали находятся наименее прочно удерживаемые электроны, которые поэтому наиболее подвижны.

Поскольку в термических реакциях участвует основное электронное состояние молекулы, то стереохимия термической реакции циклизации

бутадиена должна определяться функцией ψ_2 , высшей занятой молекулярной орбиталью. Оба указанных возможных способа поворота энергетически различны и приводят к продуктам с различной конфигурацией (рис. 2).

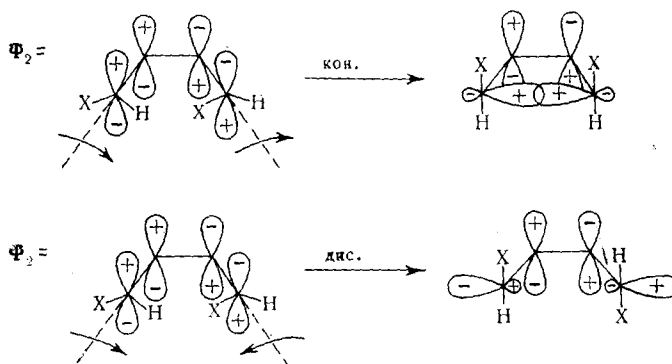
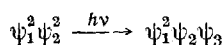


Рис. 2. Различные способы циклизации для ψ_2 бутадиена

При конротационном способе в случае ψ_2 по мере поворота будет увеличиваться перекрывание положительных частей орбиталей атомов C_1 и C_4 , что приводит к уменьшению общей энергии системы. Дисротационный поворот должен привести к увеличению энергии, поскольку по мере поворота должно усиливаться отталкивание орбиталей между концевыми атомами углерода. В данном случае можно сделать вывод, что термическая циклизация должна происходить конротационным способом. В простой теории молекулярных орбиталей фотохимическое возбуждение полиена представляют как перемещение одного электрона с высшей заполненной молекулярной орбитали на следующую высшую незаполненную орбиталь. Для бутадиена изменение электронной конфигурации было бы таким:



В результате такого возбуждения ψ_3 становится энергетически высшей заполненной молекулярной орбиталью и, согласно теории Вудварда —

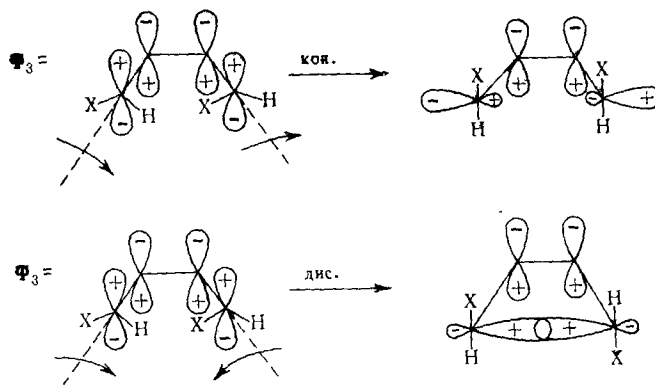


Рис. 3. Различные способы циклизации для ψ_3 бутадиена

Гофмана, теперь она должна определять путь реакции (рис. 3). Те же рассуждения, что и в случае термической изомеризации, показывают, что дисротационный путь при фотохимической реакции должен быть предпоч-

тительным. Вследствие микроскопической обратимости те же пути должны быть предпочтительными и для обратных реакций. Если сопряженный полиен содержит более двух двойных связей, то те же рассуждения, что и в случае бутадиена, приведут к аналогичным выводам, различающимся лишь в зависимости от числа π -электронов. Вудвард и Гофман следующим образом сформулировали правило для предсказания стерео-

Число π -электронов	Реакция	Способ
$4n$	Термическая	Конротационный
$4n$	Фотохимическая	Дисротационный
$4n+2$	Термическая	Дисротационный
$4n+2$	Фотохимическая	Конротационный

химии электроциклических реакций⁷: «Пространственное течение электроциклических реакций определяется симметрией высших занятых молекулярных орбиталей нециклического изомера. Если этот полиен содержит $4n\pi$ -электронов, где $n=0$ или любое целое число, то

при термических реакциях реализуется конротационный способ, а при фотохимических—дисротационный. Если полиен содержит $4n+2$ π -электронов, то наоборот».

Как видно из примера (1), оба циклобутена изомеризуются при нагревании конротационным способом¹. В реакции (2) два различных бутадиеновых фрагмента циклизуются в один и тот же циклобутен², поскольку, как предсказывают правила, стереохимически различные пути реакции обусловлены различными методами возбуждения. При изомеризации гексатриенов наблюдается обратная закономерность—это убедительно подтверждается примером (3)³⁻⁵.

Поскольку правила Вудварда—Гофмана являются лишь правилами отбора, то процессы согласованной изомеризации являются лишь энергетически предпочтительными, но не обязаны происходить именно так, как предсказано. Если структурные ограничения препятствуют предпочтительному способу изомеризации, реакция может идти неблагоприятным путем, или с промежуточным образованием бирадикальных или дипольных частиц.

2. ТРАКТОВКА ЛОНГЕ-ХИГГИНСА

Лонге-Хиггинс внес значительный вклад в понимание электроциклических реакций, обратив большее внимание на симметрию молекулярных орбиталей и введя корреляционные диаграммы¹⁵. В последующих работах Вудвард и Гофман также использовали корреляционные диаграммы.

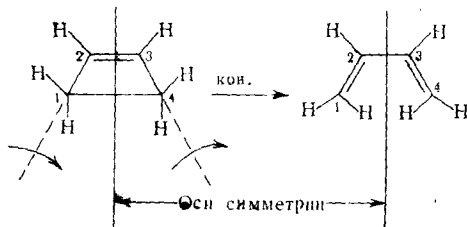


Рис. 4. Конротационное раскрытие кольца циклобутена

Раскрытие кольца циклобутена является презосходной иллюстрацией подхода Лонге-Хиггинса. Как и в рассмотренном выше случае, вследствие принципа микроскопической обратимости, приводимые рассуждения применимы также и для циклизации бутадиена.

С помощью моделей легко видеть, что в ходе согласованного конротационного процесса сохраняется ось симметрии второго порядка. При

раскрытии кольца циклобутена эта ось проходит через связи $C_1—C_4$ и $C_2—C_3$ (рис. 4).

Все четыре орбитали циклобутена участвуют в реакции: σ и σ^* между C_1 и C_4 , π и π^* между C_2 и C_3 . Каждая орбиталь по отношению к оси симметрии классифицируется ниже как симметричная (S) или антисимметричная (A). При конротационном повороте вокруг $C_1—C_2$ - и $C_3—C_4$ -связей эти орбитали реагента становятся компонентами специфических π -орбиталей продукта реакции (рис. 5).

При непрерывной электронной реорганизации классификация симметрии конкретной орбитали не может измениться в ходе реакции, поскольку

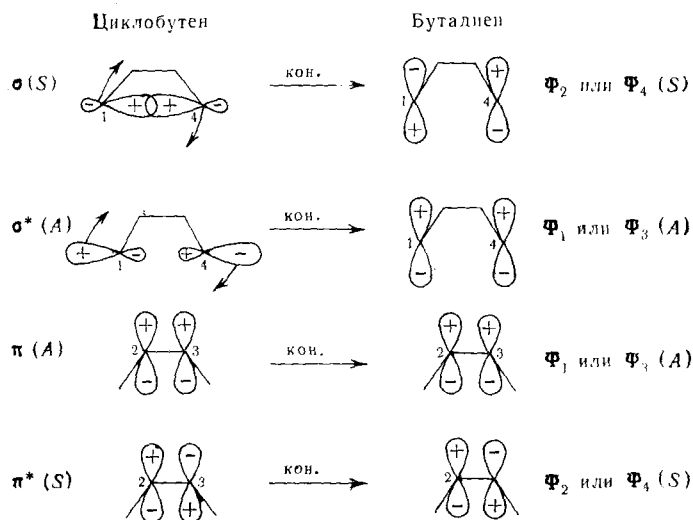


Рис. 5. Корреляция орбиталей для конротационного раскрытия циклобутена

ку часть первоначальной орбитали остается неизменной. Например, при конротационном процессе σ -орбитали циклобутена должны трансформироваться или в ψ_2 или в ψ_4 бутадиена для сохранения корреляции меж-

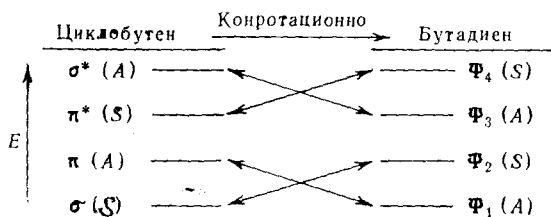


Рис. 6. Диаграмма орбитальной корреляции для конротационного взаимовращения циклобутена и бутадиена

ду электронами на орбиталях у C_1 и C_4 . Трансформация в ψ_1 и ψ_3 потребовала бы изменения знака электронной волновой функции у C_1 или C_4 и потому запрещается. Поскольку из двух доступных орбиталей ψ_2 обладает меньшей энергией, σ -электроны циклобутена становятся π -электронами из ψ_2 бутадиена. Аналогичным образом, π , σ^* - и π^* -орбитали циклобутена можно коррелировать с соответствующими орбиталями продукта реакции (рис. 6).

При дисротационном способе раскрытия кольца сохраняется плоскость симметрии, которая перпендикулярна кольцу и пересекает связи

C_1-C_4 и C_2-C_3 (рис. 7). Рассуждая аналогично приведенному выше, орбитали циклобутена можно коррелировать с орбиталями бутадиена и в этом случае, как показано на рис. 8. Эта корреляция приводит к энер-

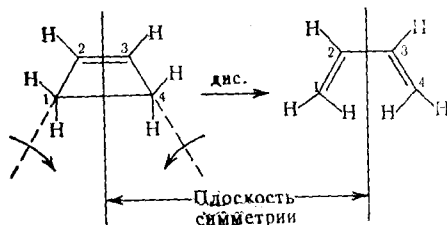


Рис. 7. Дисротационное раскрытие циклобутена

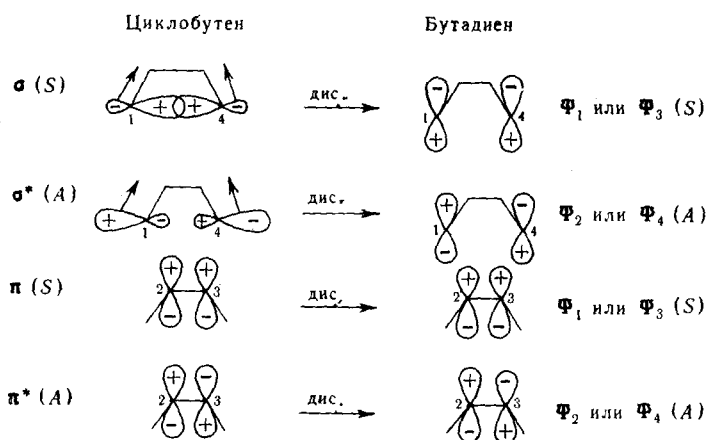


Рис. 8. Корреляция орбиталей для дисротационного раскрытия циклобутена

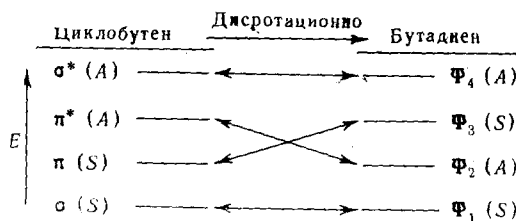


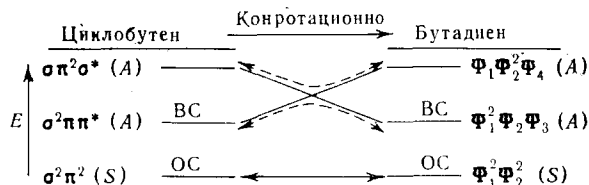
Рис. 9. Диаграмма орбитальной корреляции для дисротационного взаимопревращения циклобутена и бутадиена

гетической диаграмме для дисротационного раскрытия цикла, изображенной на рис. 9.

Чтобы предсказать, какой способ реакции будет предпочтительным, необходимо построить корреляционные диаграммы, представляющие полную энергию молекулы. Эти диаграммы состоят из состояний выводятся из корреляции каждой орбитали циклобутена с соответствующими орбиталями бутадиена. Типы симметрии, приведенные на этих диаграммах (рис. 10 и 11), являются симметриями состояния, т. е. представляют собой произведение симметрий орбиталей, занятых каждым электроном. Например, симметрия состояния $\sigma^2\pi\pi^*$ будет $(S)(S)(A)(S) = A$.

Из этих диаграмм состояния (рис. 10 и 11) можно видеть, что конротационное раскрытие цикла из основного состояния (ОС) циклобутена ($\sigma^2\pi^2$) ведет к основному состоянию бутадиена ($\psi_1^2\psi_2^2$), в то время как

Рис. 10. Диаграмма корреляции состояний для конротационного взаимопревращения циклобутена и бутадиена



при дисротационном способе из основного состояния получается возбужденное состояние продукта ($\psi_1^2\psi_3^2$). Однако в последнем случае (рис. 11) электронные взаимодействия препятствуют переходу в состояния с той же симметрией, поэтому дисротационный способ

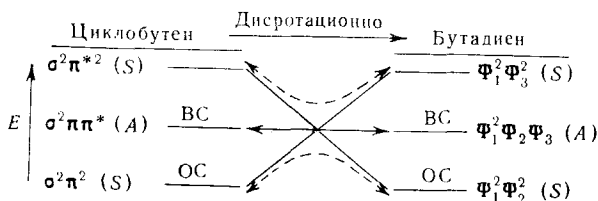


Рис. 11. Диаграмма корреляции состояний для дисротационного взаимопревращения циклобутена и бутадиена

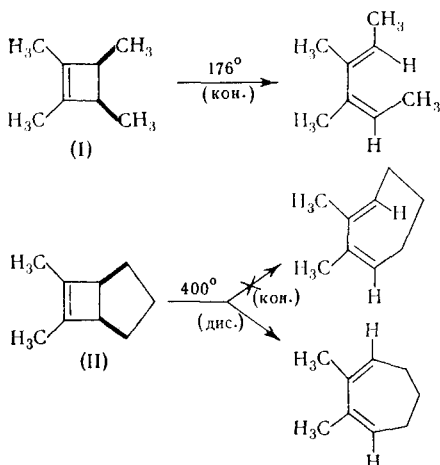
также может привести к $\psi_1^2\psi_2^2$ состоянию, но лишь со значительным увеличением энергии (см. прерывистую линию на рис. 11). Поскольку дисротационный способ раскрытия цикла для $\sigma^2\pi^2$ -состояния сопровождается большей затратой энергии, чем конротационный, термическое взаимопревращение циклобутена и бутадиена должно происходить конротационным способом. На основании аналогичных рассуждений фотохимическое взаимопревращение с участием первого возбужденного электронного состояния (BC) циклобутена ($\sigma^2\pi\pi^*$) и бутадиена ($\psi_1^2\psi_2\psi_3$) должно проходить дисротационным способом. Оба вывода полностью согласуются с правилами Вудварда—Гофмана. Преимущество трактовки Лонге-Хиггинса заключается в том, что во внимание принимается симметрия всех участвующих орбиталей, а не только одной орбитали полиена.

Далее в статье рассматриваются другие примеры электроциклических реакций.

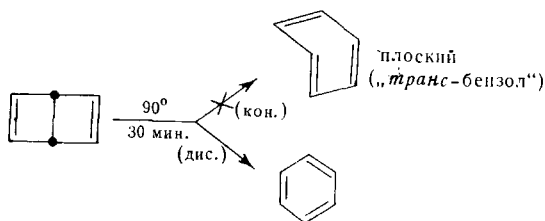
3. БУТАДИЕН-ЦИКЛОБУТЕНОВЫЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Эта реакция подробно обсуждалась на приведенных выше примерах (1) и (2). Кроме того, реакции, аналогичные приведенным в уравнении (2), наблюдались для производных циклононадиена¹⁶. Другой иллюстрацией этих правил является сравнение реакций раскрытия цикла тетраметилциклобутена (I) и его аналога с триметиленовым мостиком (II)¹⁷.

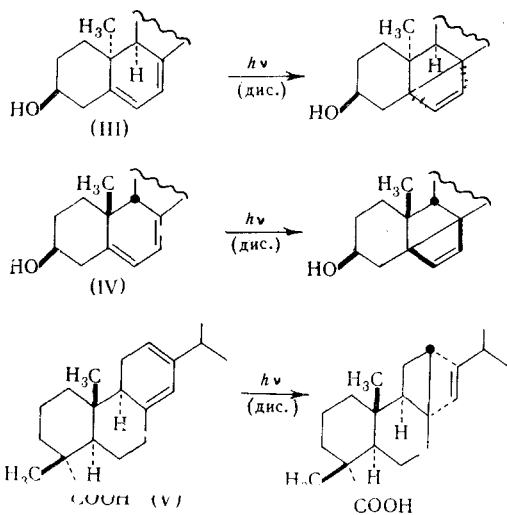
Энергия, необходимая для изомеризации второго соединения, значительно выше, так как предпочтительный способ раскрытия пространственно запрещен необходимостью введения *транс*-двойной связи в небольшой цикл. Природа действительного механизма неизвестна; при более высокой температуре возможна как согласованная дисротационная реакция, так и несогласованная бирадикальная реакция.



Ван Тамелен¹⁸ предложил недавно аналогичный «скобочный» эффект («bracketing effect») для объяснения неожиданной устойчивости бензола Дьюара. В этой системе второй цикл пространственно препятствует раскрытию циклобутенового фрагмента предпочтительным конротационным способом, так как это привело бы к «бензолу», содержащему *транс*-двойную связь. Диротационная или свободнорадикальная реакции требуют большей энергии¹⁹:



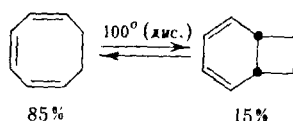
Электроциклические реакции, конечно, не ограничиваются простыми молекулами. Известно, что эти реакции встречаются и в сложных природных соединениях; примерами таких реакций являются превращения пирокальциферола (III) и изопирокальциферола (IV)²⁰ в ряду витамина Д и фотолиз левопимаровой кислоты (V)^{21, 22}:



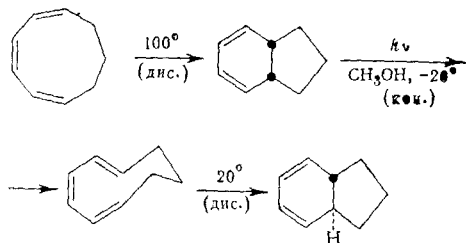
4. ГЕКСАТРИЕН-ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОВЫЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Пример циклизации гексатриена уже был представлен реакцией (3)³⁻⁵ и теперь ясно, что эти результаты полностью согласуются с правилами Вудварда—Гофмана.

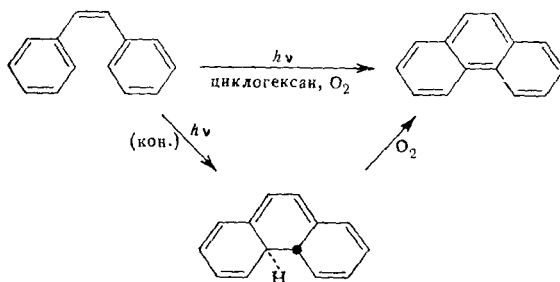
Циклооктатриен термически изомеризуется в бициклический циклогексадиен ожидаемым дисротационным способом²³:



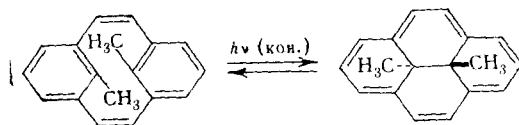
Более наглядным примером является последовательность электроциклических превращений, начинающихся с *цис, цис, цис*-1, 3, 5-циклононтриена^{3, 24}:



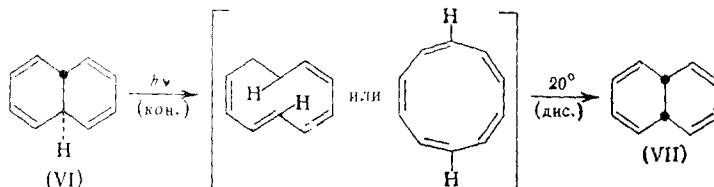
Реакции других систем, содержащих гексатриеновый фрагмент, также рассматривались с точки зрения этого типа изомеризаций. Например, *цис*-стильбен претерпевает фотохимическую циклизацию, образуя фенантрен после окисления^{25, 26}. К сожалению, стереохимия реакции неизвестна.



В настоящее время представляется вероятным, что электроциклическое замыкание кольца происходит ожидаемым конротационным способом, так как в более жесткой системе стильбена Бокельхайде наблюдал конротационное равновесие^{27, 28}:

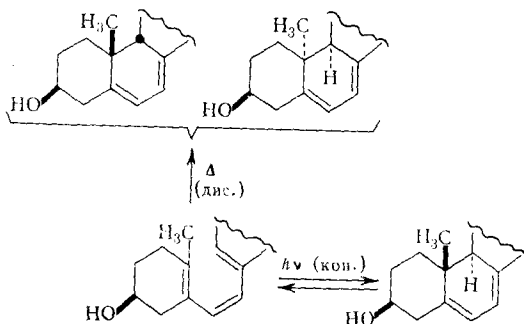


Недавно Ван Тамелен сообщил о синтезе неустойчивого циклодекапентаена²⁹ и его главное доказательство было основано на рассмотрении способов изомеризации в вероятных электроциклических реакциях. Он полагал, что *транс*-тетраен (VI) в условиях фотолиза должен раскрывать цикл конротационно с образованием того или другого изомера желаемого соединения; а каждый изомер термически должен циклизироваться дисротационным способом в *цис*-тетраен (VII):

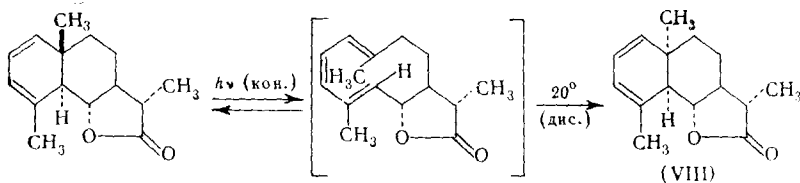


Действительно, было найдено, что фотолиз при -190° не приводит к *цис*-изомеру, но после нагревания раствора до комнатной температуры, как и было предсказано, он образуется.

Несколько гексатриен-циклогексадиеновых изомеризаций было найдено в химии природных соединений, среди них наиболее существенным является взаимопревращение производных витамина D^{30, 31}:



Кори³² искусно использовал ряд электроциклических реакций в синтезе дигидрокостунолида (VIII):

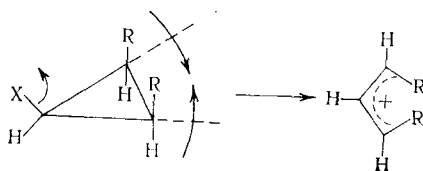


5. ЦИКЛОПРОПИЛ-АЛЛИЛЬНЫЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

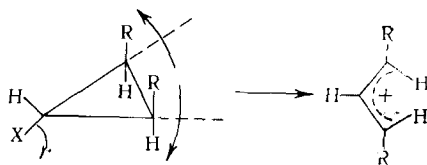
В своей первой статье Вудвард и Гофман⁷ постулировали, что раскрытие кольца циклопропилкатиона должно быть согласованным и подчиняться правилам электроциклических реакций, поскольку циклопропилкатион является $4n+2\pi$ -электронной системой, где $n=0$. Согласованный механизм подразумевает, что удаление уходящей группы и раскрытие кольца с образованием аллил-катиона должны происходить синхронно в одной стадии, без действительного образования промежуточного циклопропилкатиона. Было высказано предположение, что в основ-

ном состоянии катиона реакции должны быть дисротационными ($4n + 2\pi$ -электронная система, где $n=0$), а реакции аниона — конротационными ($4n\pi$ -электронная система, $n=1$). В отличие от обсуждавшихся до сих пор реакций, сольволиз циклопропильных производных почти не привлекал внимания до этих предсказаний. Однако с тех пор предположения Вудварда и Гофмана подтверждены несколько раз. Лонге-Хиггинс пришел к тем же выводам и обосновал эти предсказания с помощью диаграмм, коррелирующих состояния симметрии¹⁵.

На основании расчетов Вудвард и Гофман⁷ смогли также предсказать, какой из двух альтернативных дисротационных способов был бы предпочтительным в зависимости от ориентации уходящей группы. Они предположили, что если уходящая группа занимает *син*-положение по отношению к *цис*-заместителям, то раскрытие должно быть дисротационным с направлением вращения внутрь:

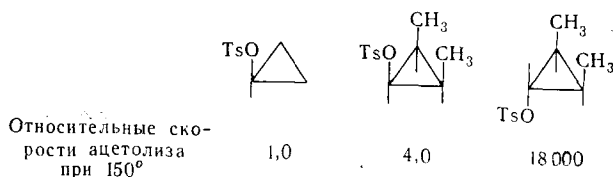


Если же уходящая группа занимает *анти*-положение, то дисротационный поворот должен быть направлен наружу:

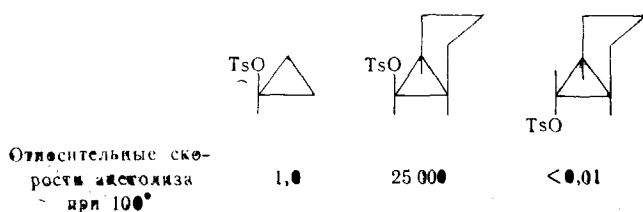


Последняя реакция должна происходить значительно быстрее, поскольку она приводит к уменьшению пространственных взаимодействий.

То, что эти предсказания выполняются, можно видеть из следующих данных о сольволизе^{33, 34}:



Эти представления о раскрытии кольца циклопропильного катиона позволяют также предсказать, что в бициклических циклопропанах *эндо*-изомер должен сольволизироваться значительно быстрее, так как в *экзо*-изомере дисротационный поворот наружу должен привести к огромному напряжению в циклической системе. Шлейер³⁴ недавно нашел, что тозилат (IX) сольволизуется по крайней мере на шесть порядков быстрее, чем соответствующий *экзо*-изомер:



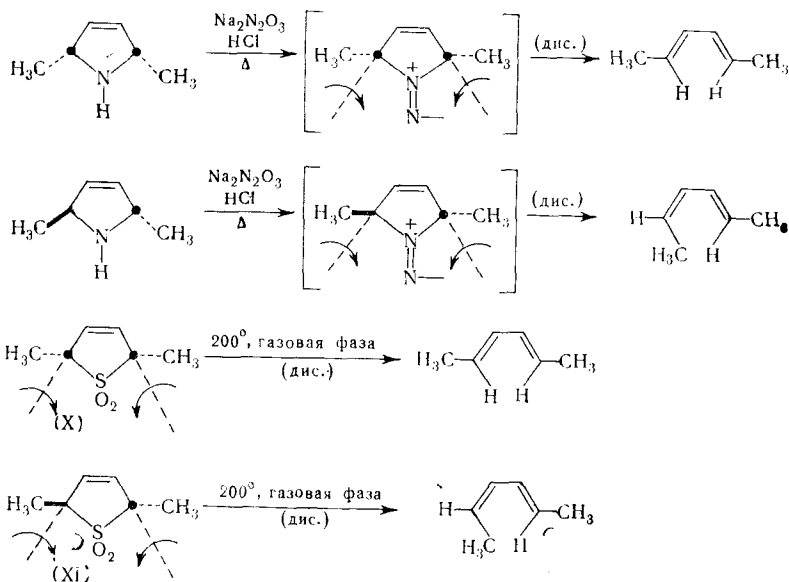
Аналогичные соображения объясняют также, почему в случае гем-дигалоциклопропанов предпочтительно сольволизуются *эндо*-атомы галогена, как показано в уравнении (4) ⁶.

Следует упомянуть, что Де Пью независимо сформулировал иное объяснение ³⁵ наблюдаемых данных о сольволизе циклопропильных систем.

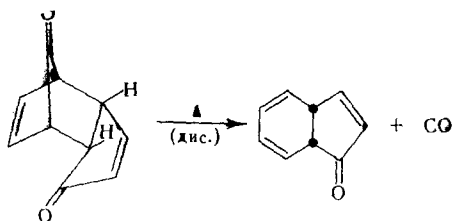
Раскрытие циклопропилаионов и радикалов, предсказанное Вудвардом и Гофманом, до сих пор не наблюдалось в чистом виде. Недавно сообщалось ³⁶, однако, что замещенные азиридины раскрываются так, как предсказано для изоэлектронного циклопропильного аниона и в термических и в фотохимических реакциях.

6. РЕАКЦИИ СОГЛАСОВАННОГО ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Недавно было найдено, что некоторые кетоны, диазены и сульфоны распадаются согласованно и стереоспецифично. Теоретическое объяснение этих реакций элиминирования ^{12, 13, 37} на основании корреляционных диаграмм несколько отличается от объяснения ранее рассмотренных электроциклических реакций, но, тем не менее, непосредственно связано с представлениями Вудварда — Гофмана. В соответствии с этими предсказаниями было найдено ^{12, 38}, что приведенные ниже соединения термически распадаются дисротационным способом с образованием только указанных продуктов. Кроме того, сообщалось ³⁹, что фотолиз сульфонов (X) и (XI) благоприятствует противоположному способу реакции по сравнению с термоллизом:



Подробное изучение соответствующих реакций декарбонилирования еще не проводилось. Болдуин⁴⁰ нашел, что элиминирование окиси углерода из димера цикlopentadiенoна, судя по кинетическим данным, происходит как согласованная реакция в соответствии с предсказанным дисротационным способом:



Очевидно, что согласованные реакции элиминирования в ненасыщенных системах нуждаются в дополнительном исследовании.

Некоторые авторы пытались улучшить основной подход Вудварда — Гофмана. Фукуи⁴¹ описал более количественный подход; Циммерман⁴² предложил использовать другую модель и мнемоническую схему; Дьюар⁴³ применил к электроциклическим реакциям метод возмущений молекулярных орбиталей. Все выводы указанных авторов согласуются с первоначальными правилами отбора. Кроме того, первоначальный подход представляется более понятным неспециалистам.

Подход, использованный Вудвардом и Гофманом и Лонге-Хиггинсом, был применен к многим другим химическим реакциям. На этой основе были сделаны попытки объяснить столь различные реакции, как восстановление диимидом³⁷, циклизация пентадиенилкатионов^{44–46} присоединение ацетиленов к обоим концевым атомам полиенов^{37, 47} и термический распад бициклобутана⁴⁸. Любое объяснение, применимое к такому широкому кругу вопросов органической химии, заслуживает внимания.

Можно надеяться, что данная статья поможет качественно уяснить основные принципы теории. Для подробного ознакомления с теорией и за более строгим изложением следует обратиться к оригинальным статьям.

* * *

Предложенный Вудвардом и Гофманом подход к рассмотрению согласованных реакций в настоящее время очень широко используется в органической химии*. Количество работ по этому вопросу, опубликованных после выхода из печати статьи Воллмера и Сервиса, огромно и даже краткое их обсуждение в рамках данной статьи невозможно. В связи с этим список литературы дополнен лишь за счет перечисления основных обзорных работ, в которых рассмотрены различные аспекты согласованных реакций.

Вудвард и Гофман подробно рассмотрели теорию электроциклических, сигматропных превращений, реакции циклоприсоединения, элиминирования и др.⁴⁹. При оценке предпочтительных путей реакций Салем⁵⁰ использовал метод возмущений. Большой экспериментальный и теоретический материал приведен в обзорах Гилла⁵¹, Миллера⁵², Фукуи⁵³. Перегруппировки типа Коупа и Кляйзена детально обсуждены в обзорах Джефферсона и Шринманна⁵⁴, а также Хансена и Шмида⁵⁵.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. K. Winter, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1207.
2. R. S. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 112 (1967).
3. E. Vogel, W. Grimme, E. Dinne, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 391.
4. E. N. Marvell, G. Caple, B. Schatz, Там же, **1965**, 385.

* Примечания переводчика.

1. G. J. Fonken, Там же, **1962**, 549.
2. P. S. Skell, S. R. Sandler, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2024 (1958).
3. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Там же, **87**, 395 (1965).
4. R. Hoffmann, R. B. Woodward, Там же, **87**, 2046, (1965).
5. R. Hoffmann, R. B. Woodward, Там же, **87**, 4388 (1965).
6. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Там же, **87**, 2511 (1965).
7. R. Hoffmann, R. B. Woodward, Там же, **87**, 4389 (1965).
8. D. M. Lemal, S. D. McGregor, Там же, **88**, 1335 (1966).
9. S. D. McGregor, D. M. Lemal, Там же, **88**, 2858 (1966).
10. J. D. Roberts, Molecular orbital calculations, N. Y., 1962.
11. H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2045 (1965).
12. K. M. Shumate, P. N. Neuman, G. J. Fonken, Там же, **87**, 3996 (1965).
13. R. Criegoe, D. Seebach, R. E. Winter, B. Boerretzen, H. A. Brune, Chem. Ber., **98**, 2339 (1965).
14. E. E. van Tamelen, Angew. Chem. (Intern. Ed.), **4**, 738 (1965).
15. E. E. van Tamelen, S. P. Pappas, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3297 (1963).
16. W. G. Dauben, G. J. Fonken, Там же, **81**, 4060 (1959).
17. W. H. Schuller, R. N. Moore, J. E. Hawkins, R. V. Lawrence, J. Org. Chem., **27**, 1178 (1962).
18. W. G. Dauben, R. M. Coates, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2490 (1964).
19. A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp, E. R. Trumbull, Там же, **74**, 4867 (1952).
20. D. S. Glass, J. W. H. Watthey, S. Winstein, Tetrahedron Letters, **1965**, 337.
21. F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, L. C. Lindquist, M. Savitz, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4361 (1962).
22. F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, Там же, **86**, 3094 (1964).
23. V. Boekelheide, J. B. Phillips, Там же, **89**, 1695 (1967).
24. H. Blaschke, V. Boekelheide, Там же, **89**, 2747 (1967).
25. E. E. van Tamelen, T. L. Burkoth, Там же, **89**, 151 (1967).
26. E. Havinga, J. L. Schlatmann, Tetrahedron, **16**, 146 (1961).
27. J. L. Schlatmann, J. Pot, E. Havinga, Rec. trav. chim., **83**, 1173 (1964).
28. E. J. Corey, A. G. Hortmann, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5736 (1965).
29. P. von R. Schleyer, G. W. van Dine, U. Scholkopf, J. Paust, Там же, **88**, 2868 (1966).
30. U. Scholkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. von R. Schleyer, T. Su, G. W. van Dine, Tetrahedron Letters, **1967**, 3639.
31. C. H. DePuy, L. G. Schnack, J. W. Hausser, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3343 (1966).
32. R. Huisgen, W. Scheer, H. Huber, Там же, **89**, 1753 (1967).
33. R. Hoffmann, Am. Chem. Soc., Meeting, **1965**, No. 150, стр. 8S.
34. W. L. Mock, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2857 (1966).
35. J. Saltiel, L. Metts, Там же, **89**, 2232 (1967).
36. J. E. Baldwin, Canad. J. Chem., **44**, 2051 (1966).
37. K. Fukui, Tetrahedron Letters, **1965**, 2009.
38. H. E. Zimmerman, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1564 (1966).
39. M. J. S. Dewar, Tetrahedron, **1966**, Suppl. 8, part I, 75.
40. N. C. Deno, C. U. Pittman, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1744 (1964).
41. T. S. Sorensen, Canad. J. Chem., **42**, 2768 (1964).
42. N. C. Deno, C. U. Pittman, J. O. Turner, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2153 (1965).
43. R. Askani, Chem. Ber., **98**, 3618 (1965).
44. K. B. Wiberg, J. M. Lavanisch, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5272 (1966).
45. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. Int. Ed., **8**, 781 (1969).
46. Л. Салем, Усп. хим., **39**, 1494 (1970).
47. G. B. Gill, Quart. Rev., **22**, 338 (1968).
48. S. I. Miller, в кн. «Advances in physical organic chemistry», vol. 6, 185 (1968).
49. K. Fukui, H. Fujimoto, в кн. «Mechanisms of molecular migrations», vol. 2, 117 (1969).
50. A. Jefferson, F. Schrinmann, Quart. Rev., **22**, 391 (1968).
51. H.—J. Hansen, H. Schmid, Chimia, **24**, 89 (1970).

Университет Южной Калифорнии,
Лос Анжелос