

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1972 г.

ТОМ XLI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.717+542.952

ПЕРЕГРУППИРОВКИ α -ОКИСЕЙ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ОСНОВАНИЯМИ

В. Н. Яндовский и Б. А. Ершов

Рассмотрены основные закономерности перегруппировок α -окисей, обусловленных α -, β -, γ -, δ - и ϵ -элиминированием протона под действием оснований.

Библиография — 135 наименований.

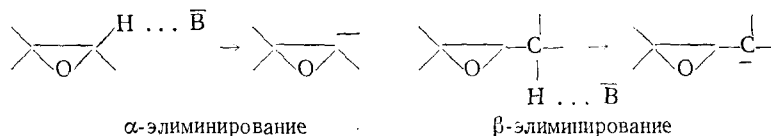
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	785
II. α -Элиминирование	786
III. β -Элиминирование	789
IV. γ -Элиминирование	790
V. δ - и ϵ -Элиминирование	794

I. ВВЕДЕНИЕ

Химическим превращениям α -окисей посвящено большое количество монографий и обзорных статей¹⁻⁷. Как известно, для α -окисей наиболее характерны два типа реакций — присоединение и изомеризация. Вплоть до недавнего времени изучение химии α -окисей в большинстве своем ограничивалось реакциями присоединения к ним нуклеофильных реагентов и катализируемыми кислотами изомеризациями в карбонильные соединения. В последнее время найдены новые превращения эпоксидов, катализируемые сильными основаниями. Настоящий обзор является первой попыткой систематизации накопленного материала по реакциям изомеризации α -окисей в присутствии сильных оснований, т. е. процессов, не сопровождающихся межмолекулярным присоединением к α -окисям каких-либо внешних агентов.

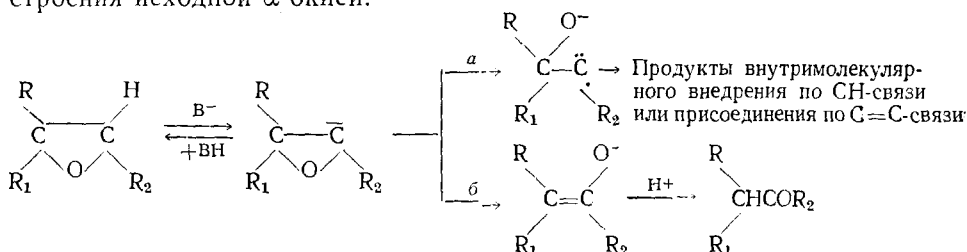
Кренделл, изучая основно-каталитические изомеризации так называемых «нефункциональных эпоксидов», т. е. α -окисей, не содержащих каких-либо других функциональных групп, показал, что в зависимости от условий реакции сильные основания отрывают протон из α - или β -положения по отношению к атому кислорода окисного кольца^{8, 9}:



При наличии в молекуле α -окиси электрооакцепторной функциональной группы появляется возможность элиминирования протона от атома углерода, расположенного по соседству с этой группой. (Процессы, связанные с элиминированием протона от гетероатома функциональной группы, в настоящем обзоре не обсуждаются). В общем случае можно рассматривать α -, β -, γ -, δ -, ϵ - и т. д. элиминирование и различные превращения α -окисей, обусловленные указанными процессами.

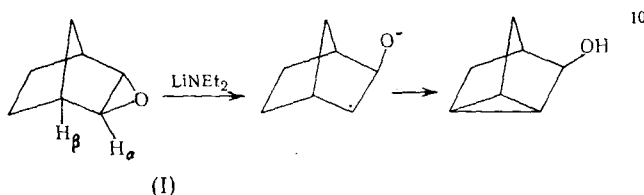
II. α -ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

Большая часть описанных к настоящему времени случаев α -элиминирования наблюдалась на примере нефункциональных эпоксидов, либо α -окисей с ароматическими заместителями, так как введение каких-либо групп в боковую цепь α -окиси благоприятствует отщеплению протона от других частей молекулы. В результате α -элиминирования образуется эпоксианион, который в дальнейшем изомеризуется по карбеноидной (а) или анионоидной (б) схемам* в зависимости от условий реакции и строения исходной α -окиси:

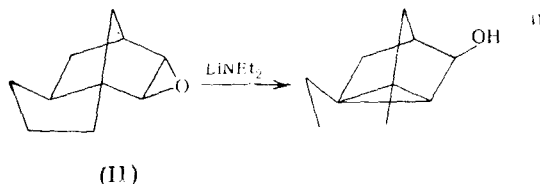


При наличии атомов водорода в α - и β -положении, как правило, протекает β -элиминирование. Исключение составляют два случая:

1. Подход основания к β -протону сильно затруднен, поэтому протекает α -элиминирование. Например, окись норборнена (I) изомеризуется в нортрицикланол в результате внутримолекулярного внедрения β -алкоксикарбена по С—Н-связи¹⁰, так как подход основания к атому H_β стерически затруднен:



Аналогично реагирует α -окись (II):

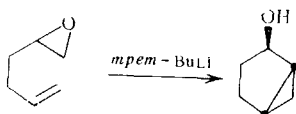


2. α -Элиминирование наблюдается у окисей циклоалкенов, содержащих в кольце 8—10 атомов углерода. Характерным свойством таких колец являются трансаннулярные реакции, что объясняется простран-

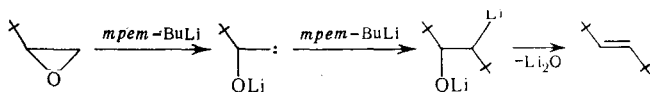
* Приведенная схема не означает, что в ходе изомеризации образуются «свободные» карбен или карбанион. Реакции классифицируются на основании рассмотрения конечных продуктов.

ственной близостью противоположных атомов углерода^{12, 13}. Так, окиси *цис*- и *транс*-циклооктанов при обработке LiNEt_2 изомеризируются в соответствующие бициклооктаны в результате трансаннулярного карбенноидного внедрения^{14, 15}.

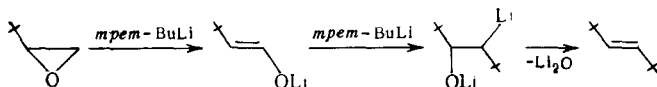
Попытки уловить карбен в межмолекулярной реакции присоединения к $\text{C}=\text{C}$ -связи не увенчались успехом, тогда как аналогичная попытка в случае внутримолекулярной реакции оказалась успешной¹⁶:



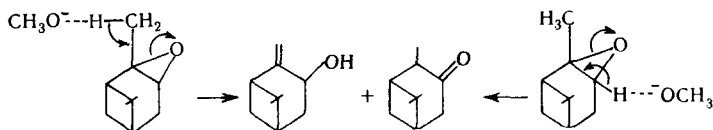
Кренделл и сотр.¹⁷ обнаружили, что при обработке окиси *трет*-бутилэтилена *трет*- BuLi с высоким выходом образуется *транс*-ди-*трет*-бутилэтилен. Этот факт авторы объяснили образованием карбена и последующим внедрением его в молекулу *трет*-бутиллития:



Более простой путь получения ди-*трет*-бутилэтилена через промежуточное образование продукта присоединения *трет*-бутиллития к окиси отвергается, так как продукт такого превращения — спирт — в условиях реакции не дегидратируется. Нам кажется, что обнаруженная недавно¹⁸ повышенная склонность литиевых алколюатов аллиловых спиртов к реакциям присоединения литийалкилов снимает необходимость предположения о внедрении карбена в молекулу *трет*-бутиллития, поскольку реакция может протекать по схеме:

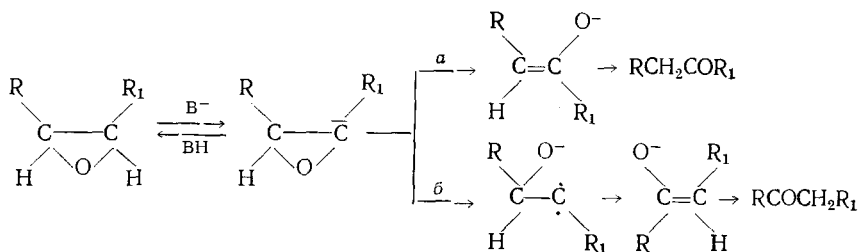


Изомеризация алкилзамещенных α -окисей в присутствии сильных оснований, наряду с аллиловыми спиртами (β -элиминирование, см. стр. 789) обычно сопровождается побочным образованием кетонов. Например, изомеризация окиси α -пинена в присутствии метилата натрия приводит к пинокарвеолу и пинокарвону¹⁹:

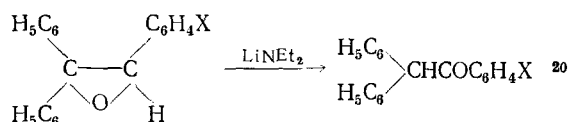


Контрольный опыт показал, что первый лишь незначительно изомеризуется во второй в условиях реакции. Аналогичные результаты получены и в некоторых других случаях^{8, 16}. Все это заставляет предположить, что кетоны в основном образуются по пути, включающему первоначальное α -элиминирование протона из эпоксида⁸. Дальнейшее превращение эпоксикарбаниона в кетон теоретически может идти по двум

механизм:

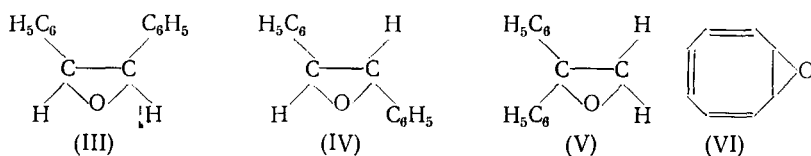


Как правило, реакция идет по пути *a*, что видно из следующего примера:

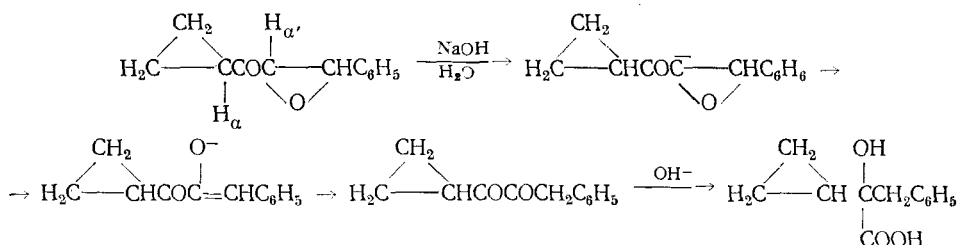


Следует, однако, отметить, что арильные заместители могут способствовать стабилизации карбаниона.

Карбонильные соединения являются основными продуктами основно-каталитической изомеризации окисей (III) — (VI)²⁰⁻²².



Изомеризация α -кетоокисей в щелочной среде обычно не останавливается на стадии образования α -дикетона²³⁻²⁹, поскольку последний в условиях реакции претерпевает бензильную перегруппировку²⁹:

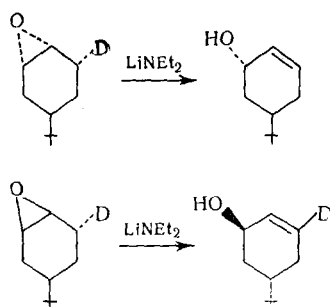


В приведенном примере из двух возможных путей превращения кетоокиси — перегруппировки Фаворского (начальная стадия — отрыв протона от α -углеродного атома) и бензильной перегруппировки (начальная стадия — отрыв протона от α' -углеродного атома) реализуется второй, что объясняется большей подвижностью атома водорода в положении α' .

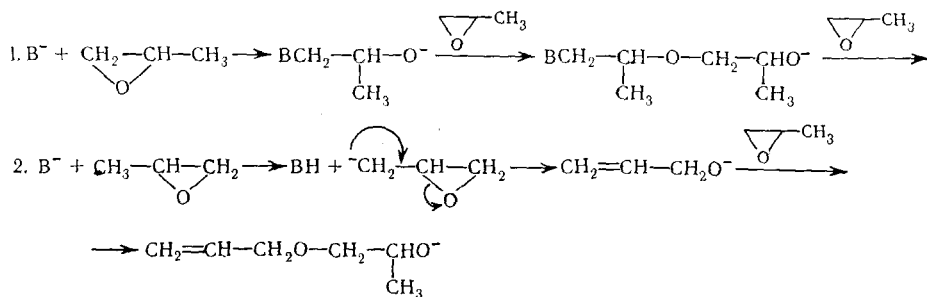
В заключение отметим уникальный случай изомеризации эпихлоргидрина и его homologов в α -хлоркетоны в результате α -элиминирования протона под действием ортофосфата лития. Продуктов β -элиминирования в рассматриваемых реакциях не обнаружено. Этот результат, по мнению автора³⁰, указывает на значительное увеличение подвижности протонов, связанных с атомами углерода окисного цикла, под влиянием соседней хлорметильной группы.

III. β -ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

При исследовании механизма основно-каталитической изомеризации окисей *цис*- и *транс*-октена-4, меченных в положениях 4 и 5 дейтерием, в аллиловые спирты, Коуп и сотр. однозначно доказали, что первой стадией реакции является отрыв протона из β -положения эпоксида³¹. Не ясно, однако, идет ли процесс через промежуточное образование карбаниона, либо по согласованной схеме. Дальнейший шаг к пониманию механизма β -элиминирования был сделан Туммелем и Рикборном³², которые показали, что превращение α -окисей в аллиловые спирты протекает как *син*-элиминирование:

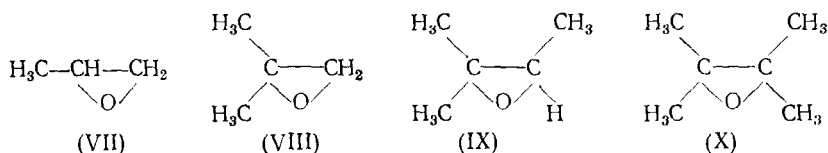


При исследовании полимеров α -окисей, полученных на щелочных катализаторах, было обнаружено высокое содержание ненасыщенных концевых групп³³. Предполагают³⁴, что иницирование и рост полимерной цепи можно представить схемой 1, тогда как концевые ненасыщенные группы образуются вследствие конкурирующей реакции 2:



Последняя реакция ведет к снижению молекулярного веса, поскольку отрыв протона из β -положения мономера растущей цепью полимера приводит к обрыву цепи³⁵.

Прайс и Кармелайт³⁶ при исследовании катализируемой *трет*-бутилатом калия полимеризации α -окисей в диметилсульфоксиде показали, что выход полимера и его молекулярный вес снижаются в ряду окисей VII > VIII > IX > X. Одновременно в такой же последовательности возрастает выход аллиловых спиртов.



Соотношение продуктов присоединения и β -элиминирования в значительной степени определяется основностью щелочного агента. Как правило, чем сильнее основание, тем меньше выход продукта присоединения. Например, окись циклогексена в присутствии *n*-пропил или *n*-бутиллития изомеризуется с образованием циклогексен-3-ола и небольшого количества 2-алкилциклогексанола, тогда как в случае аллилнатрия и аллилмагнибромиды получены лишь продукты алкилирования³⁷ (см. также^{38, 39}).

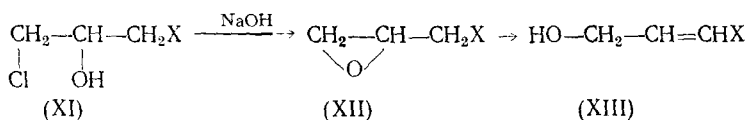
Сравнительное изучение влияния силы основания на соотношение продуктов алкилирования и β -элиминирования для эпихлоргидрина проведено Фабрисом⁴⁰.

Существенное влияние на соотношение продуктов присоединения и β -элиминирования оказывает объем основания и стерическая доступность реакционного центра. Было показано⁴¹, что скорости отрыва протона от первичной, вторичной и третичной алкильных групп падают в ряду перв. \gg втор. \gg трет. Введение метильной группы в α -окисный цикл в значительной степени облегчает превращение этих окисей в аллиловые спирты. По такому пути изомеризуются окиси 1-метилциклоалкенов⁴², α -пинена^{8, 43-46}, Δ^3 -карена⁴⁴⁻⁴⁷, β -диизобутилена⁸ и ряд других^{48, 49}.

Изомеризация метилзамещенных эпоксидов в аллиловые спирты может происходить в очень мягких условиях, например, при хроматографировании на окиси алюминия⁵⁰⁻⁵⁴, при обработке алкоголями алюминия⁵⁵⁻⁵⁶, гидридами диизобутилалюминия⁵⁷ и метоксиналюминия⁵⁸.

Изомеризация ряда α -окисей циклоалкенов в аллиловые спирты в результате β -элиминирования протона описана в работах^{8, 43, 59-64}.

Осуществление β -элиминирования протона в значительной степени облегчается при наличии у метиленовой (или метиновой) группы, расположенной у α -окисного цикла, электроноакцепторного заместителя. Давно замечено, что основными продуктами дегидрогалогенирования хлоргидринов (XI), где $X = \text{SO}_2\text{Ar}$ ⁶⁵, CN ⁶⁶, COOCH_3 ⁶⁷, $\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ ⁶⁸⁻⁷² являются не α -окиси (XII), а спирты (XIII):



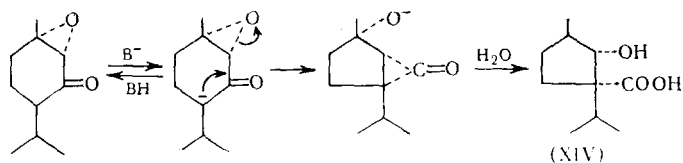
В ряде работ показано, что α -окиси типа (XII), где $X = \text{Cl}$ ⁴⁰ (ср.³⁰), NO_2 ⁷³, $\text{P}(=\text{O})\text{R}$ ⁷⁴, $\text{CH}=\text{CHR}$ ⁷⁵ также легко изомеризуются в аллиловые спирты.

IV. γ -ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

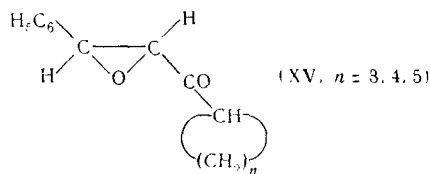
Катализируемый основанием отрыв протона от атомов углерода окисного кольца (α -элиминирование) облегчен наличием в кольце гетероатома и смещением к нему электронной плотности. Так как окисное кольцо проявляет $-I$ -влияние⁷⁶⁻⁷⁹, становится понятной относительная легкость протекания β -элиминирования. Отрыв протона от атома углерода боковой цепи эпоксида особенно облегчен при наличии по соседству какой-либо электроотрицательной группы ($\text{C}=\text{O}$, CN^- , COOR). В настоящем и следующем разделе будут рассмотрены перегруппировки такого рода «функциональных» эпоксидов.

К хорошо известным в литературе примерам основно-каталитических изомеризаций α -окисей, происходящих в результате γ -элиминирования

про­то­на, от­но­сится пе­ре­груп­пиров­ка Фа­вор­ско­го α-ке­то­окисей. Так, на­при­мер, в ря­де ра­бот^{80–86} по­ка­за­но, что окись пи­пе­ри­то­на в при­сут­ствии ос­но­ва­ний (OH^- , OR^-) пе­ре­груп­пиров­ывается в ок­си­кис­лоту (XIV):

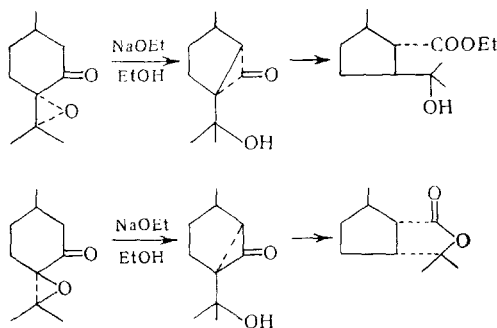


Ана­ло­гич­ные пре­вра­ще­ния окиси изо­фо­рона и α-ке­то­окисей ти­па (XV)

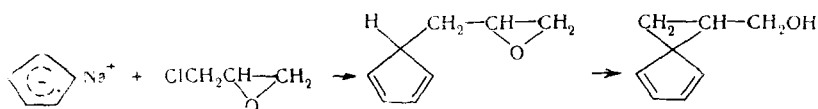


о­пи­саны в ра­бо­тах^{29,86}.

Ис­сле­до­ва­ние пе­ре­груп­пиров­ки Фа­вор­ско­го окисей *цис*- и *транс*-пу­ле­го­на по­ка­за­ло, что в обо­их слу­чаях про­цесс про­те­кает сте­ре­оспе­ци­фично^{87–90}:

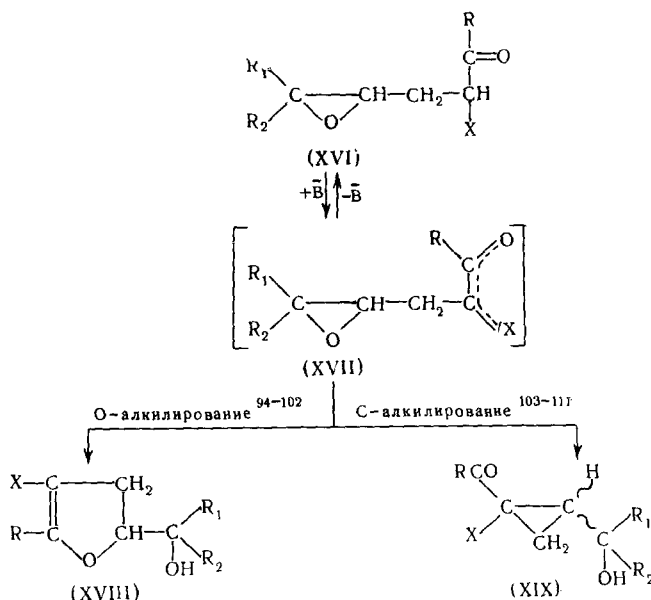


Еще один при­мер ос­но­вно-ката­ли­ти­че­ской изо­ме­ри­за­ции α-окиси в ре­зуль­та­те γ-эли­ми­ни­ро­ва­ния про­то­на о­пи­сан в ра­бо­те⁹¹:



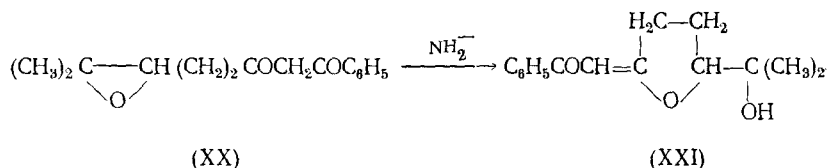
В се­рии ра­бот Тем­ни­ко­вой, Ер­шо­ва и со­тр. по­дробно ис­сле­до­ваны изо­ме­рные пре­вра­ще­ния α-окисей ти­па (XVI), со­дер­жа­щих в бо­ко­вой це­пи фраг­мент $\text{RCO}-\text{CH}-\text{X}$, спо­собный к ме­зо­ме­рии. В ще­лоч­ной сре­де в за­ви­си­мо­сти от при­ро­ды за­ме­сти­те­лей R и X α-окиси (XVI) изо­ме­ри­зуются в ре­зуль­та­те внут­ри­мо­ле­ку­ляр­но­го О-ал­ки­ли­ро­ва­ния фраг­мен­та $\text{RCO}-\text{CH}-\text{X}$ с об­ра­зо­ва­нием 4,5-ди­гидро­фу­ранов (XVIII), ли­бо про­дук­тов С-ал­ки­ли­ро­ва­ния то­го же фраг­мен­та — про­из­вод­ных цик­ло­про­пана (XIX)*:

* Во­з­мож­ность ос­но­вно-ката­ли­ти­че­ской изо­ме­ри­за­ции цик­ло­про­пил­ке­то­нов в 4,5-ди­гидро­фу­раны об­суж­да­ется в^{92, 93}.



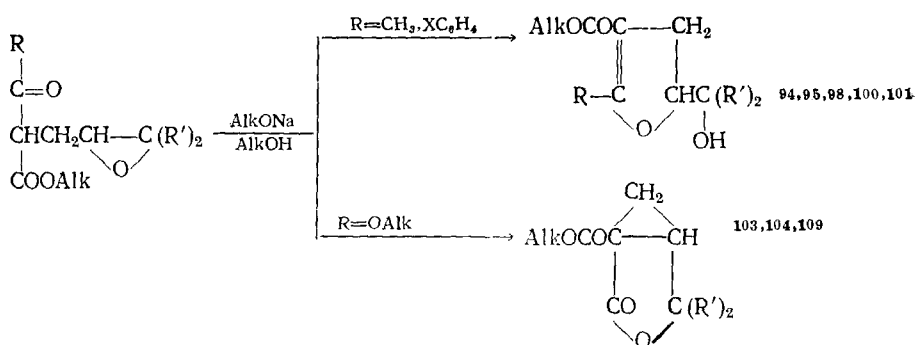
где $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_4$, OCH_3 , OC_2H_5 .
 $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 , H , OCH_3 , OC_2H_5 , CN , COCH_3 , COC_6H_5 .
 $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{H}$, CH_3 , $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_4$.

В ходе основно-каталитической изомеризации, γ - ε -дикетоокиси (XX) образуется экзометилентетрагидрофуран (XXI) ¹¹²:

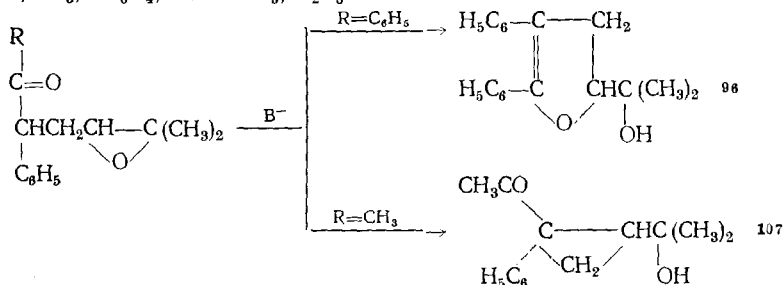


В отличие от аналогичных межмолекулярных процессов, приводящих исключительно к продуктам С-алкилирования ³, в результате внутримолекулярного алкилирования в системах типа (XVI), как правило, образуются продукты О-алкилирования ^{94-102, 112, 113-116}. Это объясняется главенствующей ролью пространственных факторов в рассматриваемых внутримолекулярных превращениях ^{118, 119}, поскольку стерические требования к геометрии переходного состояния в случае О-алкилирования обычно менее жесткие, чем в случае С-алкилирования; кроме того, в результате О-алкилирования образуются менее напряженные системы, чем в результате С-алкилирования.

Другим важным фактором, определяющим направление внутримолекулярного алкилирования в близких по структуре системах (XVI), является степень делокализации заряда в промежуточно образующемся карбанионе (XVII). Большая степень делокализации заряда в анионе приводит к образованию продуктов О-алкилирования, т. е. в этом случае алкилирование идет по наиболее электроотрицательному реакционному центру (ср. ¹¹⁷):



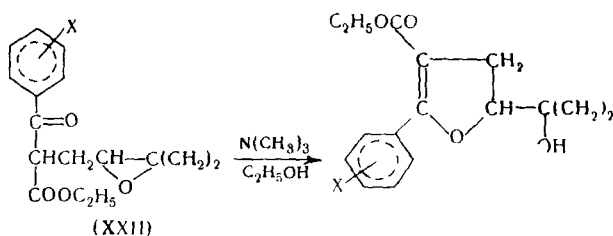
где $R' = H, CH_3, XC_6H_4$; $Alk = CH_3, C_2H_5$.



Экспериментальные данные качественно согласуются с расчетными по методу МО ЛКАО¹²⁰.

Направленность основно-каталитических изомерных превращений α -оксидов (XVI) обусловлена преимущественно внутренними (структурными) факторами. Изменение внешних условий (природа растворителя, основного катализатора, температура), как правило, не влияет на направление внутримолекулярного алкилирования.

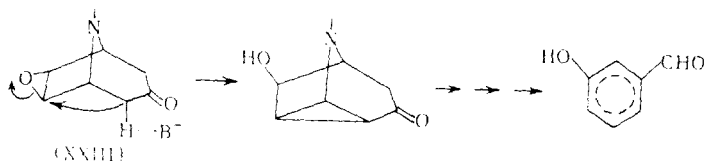
Кинетическое исследование механизма изомеризации ¹²¹:



где $X=H$, $p\text{-CH}_3$, CH_3O , Br , $m\text{-Cl}$, свидетельствует о том, что в случае α -окисей (XXII) с электронодонорными заместителями (особенно, $X=p\text{-CH}_3\text{O}$) процесс преимущественно идет через малополярное переходное состояние по синхронной схеме, включающей отрыв протона от атома углерода кетонной формы (XXII) с последующим внутримолекулярным О-алкилированием с переносом реакционного центра. В случае α -окисей (XXII) с электроноакцепторными заместителями на первой стадии процесса происходит отрыв протона от атома кислорода енольной формы β -кетозфира (XXII); далее атом кислорода образующегося енолят-аниона атакует атом углерода α -окисного цикла. Для последнего перехода состояния характерна *цис*-ориентация отрицательно заряженного атома кислорода и остатка, содержащего α -окисный цикл *.

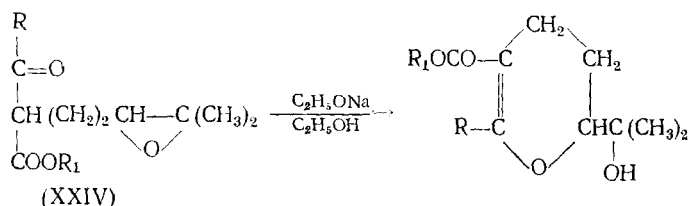
* Данные ПМР спектроскопии свидетельствуют о наличии вращения вокруг С=С-связи в енолят-анионах карбонильных соединений даже при сравнительно низких температурах ¹²².

К рассмотренным выше превращениям относятся некоторые перегруппировки в ряду бензонорборнена и некоторых алкалоидов¹²³⁻¹²⁵. Например, алкалоид скопинон (XXIII) в присутствии оснований превращается в *m*-оксибензальдегид. Предполагают, что первоначальной стадией этой перегруппировки является γ -элиминирование протона с последующим внутримолекулярным С-алкилированием^{124,125}:



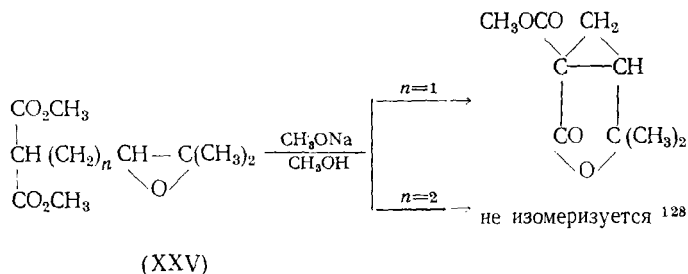
V. δ и ϵ -ЭЛИМИНИРОВАНИЕ

В работах Темниковой, Ершова и сотр. показано, что α -окиси типа (XXIV) в щелочной среде претерпевают изомеризацию в результате внутримолекулярного О-алкилирования с образованием 5,6-дигидро-1,4-пиранов^{113-116,126}:



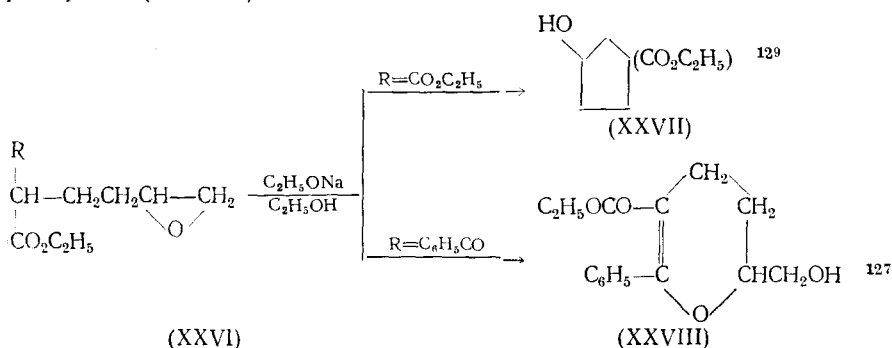
где $R = CH_3$, $X = C_6H_4$; $R_1 = CH_3$, C_2H_5 .

Согласно кинетическому исследованию, первой стадией процесса является δ -элиминирование протона под действием основания. При этом образуется мезомерный карбанион, изомеризующийся в соответствующий дигидропиран¹²⁷. Производных циклобутана или циклопентана, т. е. продуктов С-алкилирования в рассматриваемых реакциях¹¹³⁻¹¹⁹ не обнаружено. Не образуются они и при обработке основаниями в жестких условиях α -окиси (XXV, $n=2$), гомологи которой, например, (XXV, $n=1$) в аналогичных условиях изомеризуются в производные циклопропана^{103-104, 109}:



Другой гомолог α -окиси (XXV, $n=2$) — (XXVI, $R = CO_2C_2H_5$) — легко перегруппировывается в замещенный циклопентан (XXVII), тогда как α -окись (XXVI, $R = C_6H_5CO$) в аналогичных условиях изомеризуется в результате внутримолекулярного О-алкилирования с образованием ди-

гидропирана (XXVIII):

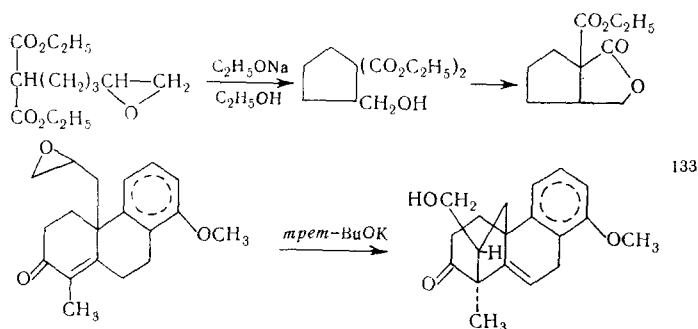


Такое различие в направлении изомеризации лишний раз подчеркивает связь между степенью делокализации заряда в промежуточно образующемся мезомерном анионе и направлением изомеризации α-оксидов с подвижными атомами водорода в боковой углеродной цепи¹¹⁸ (ср. стр. 792).

Различие в реакционной способности α-оксидов (XXV, $n=2$) и (XXVI, $\text{R}=\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) можно объяснить стерическими препятствиями циклизации. Следует отметить, что в обоих случаях не образуется производных циклобутана вследствие сравнительной трудности образования четырехчленного цикла¹³⁰.

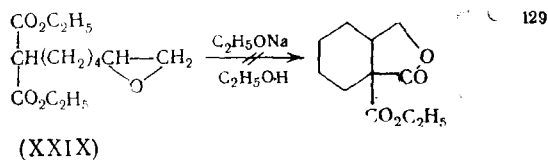
Несколько примеров изомеризации α-оксидов в аллиловые спирты в результате δ-элиминирования протона описаны в^{131,132}.

ε-Элиминирование с последующим внутримолекулярным C-алкилированием, как правило, приводит к образованию циклопентанов^{129,133-135}.



В приведенных примерах внутримолекулярная атака осуществляется по стерически более затрудненному направлению — вторичному атому углерода окисного цикла. Эти результаты совпадают с данными кинетического исследования¹³⁰, согласно которым скорость образования пятичленного цикла в ходе внутримолекулярной реакции C-алкилирования примерно в 1000 раз больше, чем скорость образования шестичленного цикла.

На трудность образования шестичленного кольца указывает неудачная попытка изомеризации α-оксида (XXIX):



В заключение отметим, что исследование основно-каталитических перегруппировок α -окисей представляет не только чисто химический интерес, поскольку последние являются биогенетическими предшественниками многих природных продуктов¹³¹⁻¹³⁵. Рассмотренные выше изомерные превращения, вероятно, могут служить моделями некоторых природных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Rosovsky, Heterocyclic compounds with three and four membered rings, ed. by A. Weissberger, N.-Y., 1964, v. I.
2. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, Л., 1962.
3. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, М., 1961.
4. R. E. Parker, N. S. Isaacs, Chem. Revs., **59**, 737 (1959).
5. Л. Н. Гробов, А. П. Синееков, В. С. Этлис, Усп. химии, **35**, 1574 (1966).
6. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, В. Н. Добрынин, Там же, **37**, 1025 (1968).
7. В. Н. Яндовский, В. С. Караван, Т. И. Темникова, Там же, **39**, 571 (1970).
8. J. K. Crandall, L. H. Chang, J. Org. Chem., **32**, 435 (1967).
9. J. K. Crandall, L. H. Chang, Там же, **32**, 532 (1967).
10. J. K. Crandall, Там же, **29**, 2830 (1964).
11. E. J. Corey, R. S. Glass, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2603 (1967).
12. V. Prelog, J. G. Traynham, В сб. Molecular Rearrangements, ed. P. de Mayo, 1963, vol. I, стр. 593.
13. A. C. Cope, M. M. Martin, M. A. McKervery, Quart. Revs., **20**, 119 (1966).
14. A. C. Cope, H. H. Lee, H. E. Petree, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2849 (1958).
15. A. C. Cope, G. A. Berchtold, P. E. Peterson, S. H. Sharman, Там же, **82**, 6370 (1960).
16. J. K. Crandall, L. H. C. Lin, Там же, **89**, 4526 (1967).
17. J. K. Crandall, L. H. C. Lin, Там же, **89**, 4527 (1967).
18. J. K. Crandall, A. C. Clark, Tetrahedron Letters, **1969**, 325.
19. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, И. С. Андреева, Изв. АН СССР, ОХН, **1967**, 1299.
20. A. C. Cope, P. A. Trumbull, E. R. Trumbull, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2844 (1958).
21. A. J. Barnstein, M. A. Joseph, J. E. Shields, J. Org. Chem., **30**, 801 (1965).
22. A. C. Cope, B. D. Tiffany, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4158 (1951).
23. N. H. Cromwell, M. C. McMaster, J. Org. Chem., **32**, 2146 (1967).
24. H. Jörlander, Chem. Ber., **49**, 2782 (1916).
25. H. Jörlander, Там же, **50**, 406 (1917).
26. O. Widman, Там же, **49**, 477 (1916).
27. C. J. Collins, O. K. Neville, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2471 (1951).
28. W. Baker, R. Robinson, J. Chem. Soc., **1932**, 1798.
29. G. R. Treves, H. Stange, R. A. Olofson, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6257 (1967).
30. M. N. Sheng, J. Heterocyclic Chem., **6**, 651 (1969).
31. A. C. Cope, J. K. Heerin, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3125 (1965).
32. R. P. Thummel, B. Rickborn, Там же, **92**, 2064 (1970).
33. L. E. Pierre, C. C. Price, Там же, **78**, 3432 (1956).
34. D. M. Simons, J. J. Verbanс, J. Polymer. Sci., **44**, 303 (1960).
35. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965, стр. 183, 198, 202.
36. C. C. Price, D. D. Carmelite, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4039 (1966).
37. R. L. Letsinger, J. G. Traynham, E. Bobko, Там же, **74**, 399 (1952).
38. P. Bedos, C. r., **177**, 112 (1923).
39. P. Bedos, Bull. soc. chim. France, **39**, 292, 300 (1926).
40. H. J. Fabris, J. Org. Chem. **32**, 2031 (1967).
41. B. Rickborn, R. P. Thummel, Там же, **34**, 3583 (1969).
42. J. K. Crandall, L. H. C. Lin, Там же, **33**, 2375 (1968).
43. Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 649.
44. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, И. С. Андреева, Там же, **1965**, 838.
45. З. Г. Исаева, Б. А. Арбузов, в сб. Синтетические продукты из канифоли и скипидара, «Наука», Минск, 1964, стр. 207.
46. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, В. В. Ратнер, И. С. Андреева, в сб. Некоторые вопросы органической химии, изд. Казанского университета, 1964, стр. 170.
47. З. Г. Исаева, И. С. Андреева, ДАН **152**, 342 (1963).
48. Ф. Я. Первеев, Л. Н. Гонобоблев, ЖОрХ, **5**, 1001 (1969).

49. B. A. Pawson, H. C. Cheung, S. Gurbaxani, G. Saucy, J. Am. Chem. Soc., **92**, 340 (1970).
50. I. C. Nigam, L. Levi, Canad. J. Chem., **41**, 1726 (1962).
51. I. C. Nigam, L. Levi, J. Org. Chem., **29**, 2803 (1964).
52. I. C. Nigam, L. Levi, Canad. J. Chem., **46**, 1944 (1968).
53. N. P. Damodaran, S. Dev, Tetrahedron Letters, **1963**, 1941.
54. V. S. Joshi, N. P. Damodaran, S. Dev, Tetrahedron, **24**, 5817 (1968).
55. P. E. Iversen, H. Lund, Tetrahedron Letters, **1970**, 3523.
56. E. H. Eschinasi, Israel J. Chem., **6**, 713 (1968).
57. P. Teisseire, A. Galfre, M. Plattier, B. Corbier, Recherches (Paris), **15**, 52 (1966); C. A., **65**, 15430 (1966).
58. B. Cooke, E. S. Ashby, J. Lott, J. Org. Chem., **33**, 1132 (1968).
59. H. H. Wasserman, M. J. Gorbunoff, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4568 (1958).
60. A. C. Cope, M. Brown, H. H. Lee, Там же, **80**, 2855 (1958).
61. V. Prelog, K. Schenker, H. H. Gunthard, Helv. chim. acta, **35**, 1598 (1952).
62. Л. И. Захаркин Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2245.
63. H. Nozaki, T. Mori, R. Noyori, Tetrahedron, **22**, 1207 (1966).
64. W. Kirchhof, Chem. Ber., **93**, 2712 (1960).
65. C. C. J. Culvenor, W. Davies, W. E. Savige, J. Chem., Soc., **1949**, 2202.
66. C. C. J. Culvenor, W. Davies, F. G. Haley, Там же, **1950**, 3123.
67. J. D. McClure, J. Org. Chem., **32**, 3891 (1967).
68. Ф. Я. Первеев Л. Н. Гоновоблев, ЖОрХ **3**, 2248 (1967).
69. L. J. Hayness, J. Heilbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., **1947**, 1583.
70. C. F. Hiskey, H. L. Slates, N. L. Wendler, J. Org. Chem., **21**, 429 (1956).
71. R. Ahmad, B. C. L. Weedon, Chem. a. Ind., **1952**, 882.
72. G. Vollema, J. F. Arens, Rec. trav. chim., **78**, 140 (1959).
73. И. Ф. Соковишина, ЖОрХ, **1**, 636 (1965).
74. Б. А. Арбузов, А. П. Раков, А. О. Визель, Изв. АН СССР, ОХН, **1970**, 85.
75. H. B. S. Conacher, F. D. Lunstone, Chem. Commun., **1968**, 281.
76. О. А. Южакова, В. Ф. Быстров, Р. Г. Костяновский, Изв. АН СССР, ОХН, **1966**, 240.
77. L. A. Strait, R. Ketcham, D. Jambotkar, V. P. Shah, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4628 (1964).
78. L. A. Strait, D. Jambotkar, R. Ketcham, M. Hrenoff, J. Org. Chem. **31**, 3976 (1966).
79. P. G. Pews, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5605 (1967).
80. W. Treibs, Ber. **64B**, 2545 (1931).
81. W. Treibs, Там же, **65**, 1314 (1932).
82. W. Treibs, Там же, **66**, 1483 (1933).
83. R. H. Reitsema, V. J. Varnis, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3792 (1956).
84. R. H. Reitsema, Там же, **78**, 5022 (1956).
85. N. A. Nelson, G. A. Mortimer, J. Org. Chem., **22**, 1146 (1957).
86. H. O. House, W. F. Gilmore, J. Am. Chem., **83**, 3972 (1961).
87. S. A. Achmad, G. W. K. Cavill, Austr. J. Chem., **16**, 858 (1963).
88. G. W. K. Cavill, C. D. Hall, Tetrahedron, **23**, 1119 (1967).
89. Y. Naya, M. Kotake, Tetrahedron Letters, **1968**, 1645.
90. W. Reusch, P. Mattison, Tetrahedron, **23**, 1953 (1967).
91. K. Bangert, V. Bockelheide, Tetrahedron Letters, **1963**, 1119.
92. E. E. Schweizer, Ch. M. Kopaу, Chem. Comm., **1970**, 677.
93. Ал. А. Петров, Б. А. Ершов, ЖОрХ, (в печати).
94. Т. И. Темникова, Б. А. Ершов, А. И. Ардити, ЖОХ, **35**, 788 (1965).
95. Т. И. Темникова, Б. А. Ершов, А. И. Кольцов, В. Л. Шахмин, Там же, **36**, 13 (1966).
96. Б. А. Ершов, Т. П. Зубова, В. И. Иванова, О. А. Ермаков, Т. И. Темникова, ЖОрХ, **2**, 2258 (1966).
97. Б. А. Ершов, А. К. Петров, В. И. Иванова, Там же, **3**, 426 (1967).
98. Г. М. Эль-Наггар, Б. А. Ершов, Там же, **5**, 1368 (1969).
99. Г. М. Эль-Наггар, Б. А. Ершов, Там же, **6**, 1570 (1970).
100. С. Эль-Кадри, Б. А. Ершов, Там же, **5**, 1889 (1969).
101. С. Эль-Кадри, Б. А. Ершов, Там же, **7**, 1799 (1971).
102. Б. А. Ершов, Л. А. Яковлева, Т. И. Темникова, Тезисы докладов на конференции по химии карбонильных соединений, Рига, 1971 г., стр. 66.
103. Т. И. Темникова, С. Н. Семенова, ЖОрХ, **1**, 2076 (1965).
104. Т. И. Темникова, С. Н. Семенова, Там же, **2**, 1171 (1966).
105. Р. Н. Ковалевская, Кандидатская диссертация, ЛГУ, Ленинград, 1966.
106. Б. А. Ершов, О. А. Ермаков, А. И. Кольцов, Т. И. Темникова, ЖОрХ, **2**, 933 (1966).

107. Б. А. Ершов, О. А. Ермаков, А. И. Кольцов, Т. И. Темникова, Там же, 3, 524 (1967).
108. Б. А. Ершов, Л. А. Каунова, Ю. Л. Клейман, Г. В. Маркина, Там же, 4, 1764 (1968).
109. Б. А. Ершов, Г. М. Эль-Наггар, И. А. Александрова, Там же, 5, 1963 (1969).
110. Б. А. Ершов, О. А. Ермаков, Т. И. Темникова, Там же, 5, 542 (1969).
111. Б. А. Ершов, О. А. Ермаков, В. Омельченко, Там же, 5, 1588 (1969).
112. Б. А. Ершов, Л. А. Яковлева, Т. И. Темникова, Там же, 5, 1149, (1969).
113. Б. А. Ершов, З. Г. Леус, Т. И. Темникова, Там же, 4, 791 (1968).
114. Б. А. Ершов, З. Г. Леус, Т. И. Темникова, Там же, 4, 1112 (1968).
115. Б. А. Ершов, З. Г. Леус, Т. И. Темникова, Там же, 5, 1378 (1969).
116. Б. А. Ершов, З. Г. Леус, Л. А. Осташевская, Т. И. Темникова, Там же, 5, 1373 (1969).
117. Р. Гомппер, Усп. химии, 36, 812 (1967).
118. Б. А. Ершов, О. А. Ермаков, З. Г. Леус, Т. И. Темникова, ЖОрХ, 5, 1190 (1969).
119. Б. А. Ершов, в сб. Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений, под ред. Т. А. Фаворской и Т. И. Темниковой, изд. ЛГУ, Л., 1971, стр. 70.
120. Е. Е. Емелина, Б. А. Ершов, Т. И. Темникова, Журн. теорет. и эксперим. химии, 7, 238 (1971).
121. С. Эль-Кадри, Б. А. Ершов, см.¹⁰², стр. 202.
122. G. J. Heiszwolf, H. Kloosterzeil, Rec. trav. chim., 86, 1345 (1967).
123. J. Meinwald, G. A. Wiley, J. Am. Chem. Soc., 80, 3667 (1958).
124. J. Meinwald, O. L. Chapman, Там же, 81, 5800 (1959).
125. E. W. Warnhoff в кн. Molecular Rearrangements, ed. P. de Mayo, 1964, v. 2, p. 919.
126. Б. А. Ершов, З. Г. Леус, В. И. Иванова, Т. И. Темникова, ЖОрХ, 2, 2257 (1966).
127. Б. А. Ершов, Л. Доценко, Там же (в печати).
128. Б. А. Ершов, З. Г. Леус, Т. И. Темникова, Там же, 4, 796 (1968).
129. Ph. A. Cruckshank, M. Fishman, J. Org. Chem., 34, 4061 (1969).
130. A. C. Kripe, C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc. (B), 1968, 67.
131. W. P. Schneider, U. Axen и др., J. Am. Chem. Soc., 91, 5374 (1969).
132. K. G. Holden, B. Hwang и др., Tetrahedron Letters, 1968, 1569.
133. P. Grafen, H. J. Kable, J. Am. Chem. Soc., 90, 6131 (1968).
134. D. H. R. Barton, A. S. Lindsey, J. Chem. Soc., 1951, 2988.
135. N. L. Hosansky, O. Wintersteiner, J. Am. Chem. Soc., 78, 3126 (1956).

Ленинградский
государственный университет