



Дж. Марч Органическая химия

4

4

Дж. Марч

Органическая ХИМИЯ

**ADVANCED ORGANIC
CHEMISTRY**

**Reactions, Mechanisms
and Structure**

Third Edition

Jerry March

Professor of Chemistry Adelphi University

A Wiley-Interscience Publication

John Wiley and Sons

New York • Chichester • Brisbane • Toronto • Singapore

Дж. Марч

Органическая ХИМИЯ

РЕАКЦИИ, МЕХАНИЗМЫ
И СТРУКТУРА

УГЛУБЛЕННЫЙ КУРС
ДЛЯ УНИВЕРСИТЕТОВ
И ХИМИЧЕСКИХ ВУЗОВ

В 4-х томах

4

Перевод с английского
М. А. Родкина и
канд. хим. наук З. Е. Самойловой
под редакцией
чл.-корр. АН СССР И. П. Белецкой



Москва «Мир» 1988

ББК 24.2

М30

УДК 547

Марч Дж.

М30 Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: В 4-х т. Т. 4. Пер. с англ.— М.: Мир, 1988.— 468 с., ил.

Современное учебное пособие для университетов и химических вузов, написанное известным американским химиком Дж. Марчем, отражает новейшие достижения химии в развитии теории и механизмов органических реакций. Широта охвата всех вопросов литературы позволит рассматривать эту книгу как энциклопедическое издание по теоретической органической химии.

В т. 4 рассматриваются реакции элиминирования, окисления и восстановления, а также перегруппировки органических соединений.

Для научных работников, аспирантов и студентов химических специальностей.

М 1803000000—049
041(01)—88 подписное издание

ББК 24.2

Редакция литературы по химии

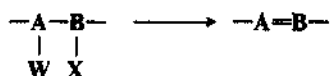


© 1985 by John Wiley & Sons, Inc.
All Rights Reserved.
Authorized translation from English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

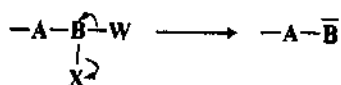
© перевод на русский язык, «Мир», 1988

Реакции элиминирования

Реакцию, при которой две группы отщепляются от соседних атомов и между ними образуется двойная (или трой-



ная) связь, называют β -элиминированием; один из атомов при кратной связи обозначают α , а другой — β . В реакциях α -элиминирования обе группы отщепляются от одного и того же атома, и в результате образуется карбен (или нитрен):



При γ -элиминировании образуются трехчленные циклы:



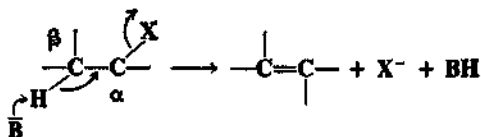
Некоторые из этих процессов обсуждались в т. 2, гл. 10. Разновидностью элиминирования является выброс фрагмента из углеродной цепи или цикла ($\text{X---Y---Z} \rightarrow \text{X---Z} + \text{Y}$); реакции такого типа называются *реакциями экструзии*. В настоящей главе рассматриваются реакции β -элиминирования, а также (в разд. 17.19) реакции экструзии. β -Элиминирование при $\text{X} = \text{W} = \text{H}$ — это реакция окисления; такие процессы рассматриваются в гл. 19.

МЕХАНИЗМЫ И ОРИЕНТАЦИЯ

Реакции β -элиминирования можно разделить на два типа: одни из них происходят преимущественно в растворах, а другие — главным образом в газовой фазе (пиролитическое элиминирование). При реакциях в растворах одна группа уходит со своими электронами, а другая (чаще всего водород) — без них; в таких случаях первую уходящую группу принято называть нуклеофугом. Пиролитическое элиминирование может происходить по двум механизмам: перициклическому и свободно-радикальному. Известно также несколько фотохимических реакций элиминирования (наиболее важная из них — это расщепление кетонов типа II по Норришу, см. т. 1, разд. 7.7), однако с точки зрения синтеза эти реакции не имеют большого значения [1] и в дальнейшем обсуждаться не будут. В большинстве реакций β -элиминирования образуются новые связи $C=C$ или $C\equiv C$, в соответствии с этим и сгруппированы рассматриваемые механизмы [2]. Сначала обсуждаются механизмы реакций в растворах ($E2$, $E1$, $E1cB$).

17.1. Механизм $E2$

В реакциях бимолекулярного элиминирования (механизм $E2$) две группы отщепляются одновременно, при этом протон выталкивается основанием:

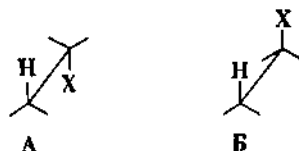


Таким образом, реакция происходит в одну стадию и характеризуется кинетикой второго порядка: первым по субстрату и первым по основанию. Она аналогична реакциям, протекающим по механизму S_N2 (см. т. 2, разд. 10.1), и часто обе эти реакции конкурируют друг с другом. Применительно к субстрату разница между двумя возможными путями реакции заключается в направлении атаки реагентом: либо частица с неподеленной парой электронов атакует углерод (и, таким образом, действует как нуклеофил), либо она атакует водород (и тогда действует как основание). Как и в механизме S_N2 , уходящая группа может быть положительно заряженной или нейтральной, а основание отрицательно заряженным или нейтральным.

Механизм $E2$ подтверждается рядом данных, в том числе:

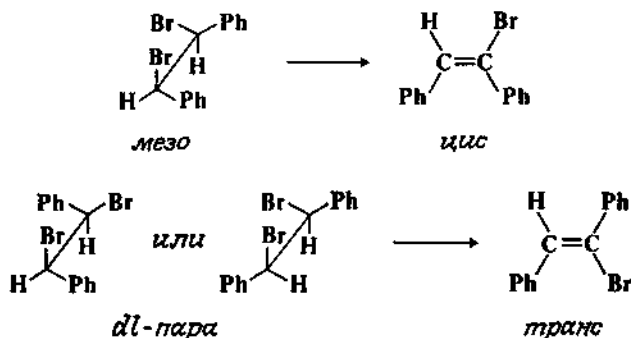
1) реакция проявляет свойства, характерные для кинетики вто-

рого порядка; 2) при замене атома водорода, являющегося уходящей группой при элиминировании второго порядка, на дейтерий наблюдается изотопный эффект с величиной от 3 до 8, что согласуется с разрывом этой связи в лимитирующей стадии [3]. Однако ни один из этих результатов сам по себе не может служить доказательством в пользу механизма E2, поскольку и те и другие совместимы также с другими механизмами (например, с механизмом E1cB, см. разд. 17.3). Самое убедительное доказательство найдено при изучении стереохимии [4]. Как видно из приведенного ниже примера, реакция E2 стереоспецифична: пять атомов, участвующих в реакции (включая основание), в переходном состоянии должны лежать в одной плоскости. Это может быть достигнуто двумя путями. Группы H и X могут находиться в *транс*-положении по отношению друг к другу, и тогда двугранный угол между ними составляет 180° (А), если же они находятся в *цис*-положении, двугранный угол составляет 0° (Б) [5]. Конформация А называется *анти-перипланарной*; элиминирование из такой конфор-

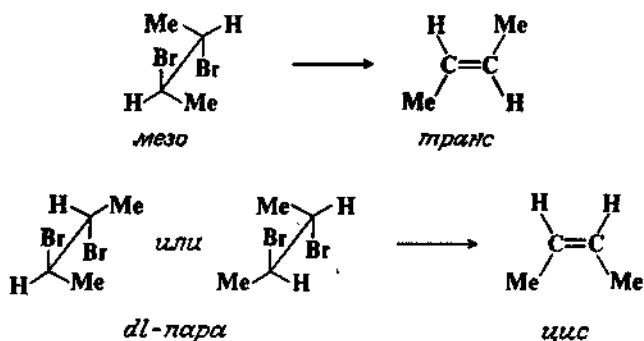


мации, при котором H и X уходят в противоположных направлениях, носит название *анти-элиминирования*. Конформация Б *син-перипланарная*; элиминирование из этой конформации, при котором H и X уходят в одном и том же направлении, называют *син-элиминированием*. Известно много примеров обоих видов элиминирования. В отсутствие определенных эффектов (которые будут обсуждаться позднее) *анти-элиминирование* обычно намного предпочтительнее *син-элиминирования*, вероятно, потому, что в заторможенной конформации А молекуле требуется меньше энергии, чтобы достичь переходного состояния, чем в заслоненной конформации Б (см. т. 1, разд. 4.19). Ниже приведено несколько примеров преимущественного или исключительного *анти-элиминирования*.

1. При элиминировании HBr из *мезо*-1,2-дибромо-1,2-дифенилэтана образуется *цис*-2-бромостильбен, тогда как из (+)-или (—)-изомера получается *транс*-олефин. Такое стереоспецифическое взаимодействие, описанное еще в 1904 г. [6], указывает на то, что в данном случае имеет место *анти-элиминирование*. Впоследствии было обнаружено много подобных примеров, причем не только с *мезо*-формой исходных соединений. При *анти-элиминировании* *эритро*-соединения (как *dl*-пара,

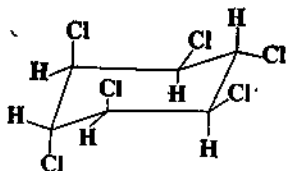


так и оптически активный изомер) должны давать *цис*-олефины, а *трео*-соединения (*dl*-пара или оптически активный изомер) — *транс*-олефины; именно такая картина неоднократно наблюдалась экспериментально. Было также показано, что *анти*-элиминирование происходит и в тех случаях, когда положительно заряженная уходящая группа отлична от водорода. Так, в реакции 2,3-дибромобутана с иодид-ионом отщепляются два атома брома (реакция 17-29); в этом случае из *мезо*-формы исходного соединения получается *транс*-олефин, а из *dl*-пары — *цис*-изомер [7]:



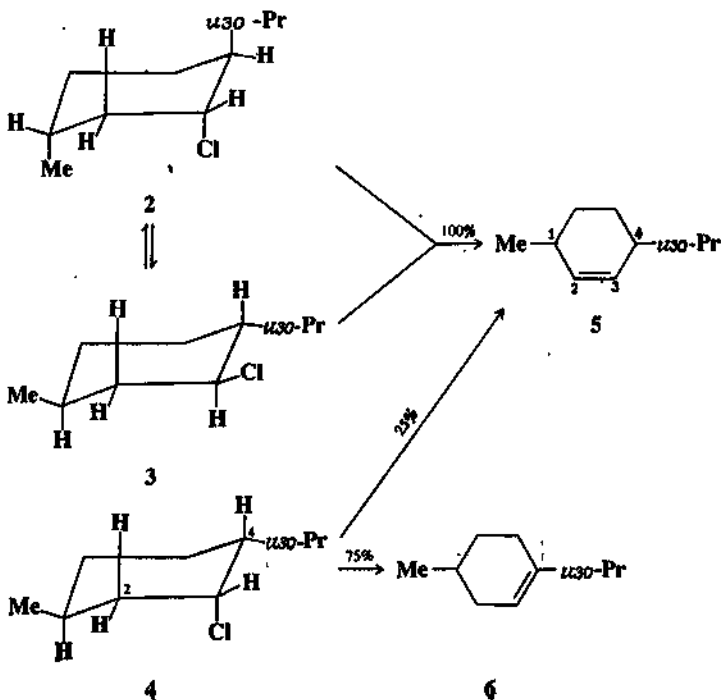
2. В соединениях с открытой цепью молекула обычно может принять такую конформацию, при которой H и X *анти*-перипланарны. Однако в циклических системах это не всегда возможно. 1,2,3,4,5,6-Гексахлороциклогексан имеет девять стереоизомеров: семь *мезо*-форм и *dl*-пару (см. т. 1, разд. 4.14). Четыре *мезо*-соединения и *dl*-пару (все известные ко времени проведения эксперимента стереоизомеры) подвергали элиминированию с отщеплением HCl. Только один из стереоизомеров (1) не содержит Cl в *транс*-положении к H. Среди остальных изомеров самая высокая скорость реакции превышала самую

низкую примерно в 3 раза, но скорость реакции изомера 1 была в 7000 раз меньше самой низкой скорости остальных изомеров [8]. Эти данные показывают, что *анти*-элиминирование намного предпочтительнее *син*-элиминирования, хотя соединение 1 должно претерпевать *син*-элиминирование, но, конечно, очень медленно.



1

3. Приведенные выше результаты показывают, что элиминирование HCl из шестичленного цикла облегчается при *транс*-расположении H и X, однако имеются и другие ограничения. Соседние *транс*-группы в шестичленном цикле могут быть диаксиальными или диэкваториальными (см. т. 1, разд. 4.20), и молекула, вообще говоря, может принимать любую конфор-

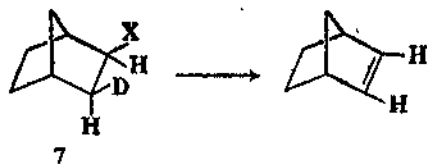


мацию, причем одна конформация может обладать более высокой энергией, чем другая. При *анти*-перипланарном расположении уходящих групп они должны быть диаксиальными, если даже такая конформация менее выгодна энергетически. Исходя из этого положения, нетрудно интерпретировать результаты, полученные при изучении элиминирования из ментил- и неоментилхлоридов. Ментилхлорид имеет две конформации кресла, 2 и 3. Конформация 3, в которой все три заместителя экваториальны, более устойчива. В неоментилхлориде более устойчива конформация кресла 4, в которой атом хлора находится в аксиальном положении; атомы водорода в положениях C(2) и C(4) также аксиальны. Неоментилхлорид быстро подвергается E2-элиминированию, в результате чего преимущественно образуется олефин 6 (соотношение продуктов 6:5 составляет примерно 3:1) в соответствии с правилом Зайцева (разд. 17.6). Поскольку с обеих сторон имеется аксиальный водород, этот фактор не влияет на направление элиминирования и действует правило Зайцева. Однако в случае ментилхлорида элиминирование происходит намного медленнее и получается продукт 5, образующийся против правила Зайцева. Малая скорость процесса связана с невыгодностью конформации 2, которую должна принять молекула прежде, чем произойдет элиминирование, а исключительное образование изомера 5 объясняется тем, что только по одну сторону от хлора имеется аксиальный водород [9].

4. Элиминирование происходит также с образованием тройных связей, это показано на примере реакций *цис*- и *транс*- $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CCl}-\text{COOH}$. В обоих случаях продуктом реакции является $\text{HOOC}\equiv\text{CCOOH}$, но *транс*-олефин реагирует почти в 50 раз быстрее, чем *цис*-изомер [10].

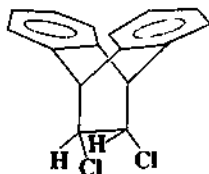
В молекулах, которые не могут принять конформацию с *анти*-перипланарным расположением H и X, наблюдается *син*-элиминирование. Ниже приведены некоторые примеры таких реакций.

1. Дейтерированный норборнилбромид (7, $\text{X}=\text{Br}$) дает 94 % продукта, не содержащего дейтерия [11]. Аналогичные результаты получены и с другими бицикло[2.2.2]соединениями с разными уходящими группами [12]. Из-за жесткой структуры молекулы двугранный угол между *экзо*-группой X и *эндо*-водо-



родом в β -положении не может достигнуть величины 180° и составляет лишь 120° . В этом случае *син*-элиминирование уходящих групп, двугранный угол между которыми составляет около 0° , предпочтительнее, чем *анти*-элиминирование групп с углом 120° .

2. Графически наглядный пример необходимости плоского переходного состояния дает молекула 8. Здесь оба атома хлора находятся в *транс*-положении по отношению к соседним атомам водорода, и если бы не требовалась планарность уходя-



8

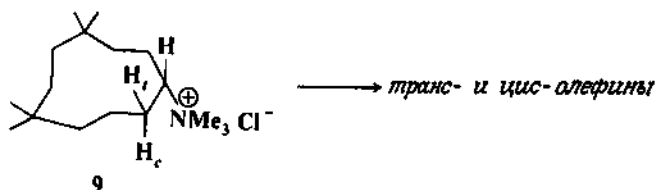
щих групп, то легко могло бы произойти *анти*-элиминирование. Однако из-за стерического затруднения в остальной части молекулы двугранный угол вынужденно уменьшен примерно до 120° , поэтому элиминирование HCl из соединения 8 намного медленнее, чем из соответствующих немостиковых соединений [13]. Следует отметить, что *син*-элиминирование из соединения 8 еще менее вероятно, чем *анти*-элиминирование. *син*-Элиминирование может происходить из *транс*-изомера 8 (двугранный угол в котором составляет около 0°), который реагирует почти в 8 раз быстрее, чем *цис*-изомер [13].

Приведенные примеры иллюстрируют два важных момента. Во-первых, для *анти*-элиминирования требуется двугранный угол 180° , и если в молекуле не может реализоваться конформация с таким углом, *анти*-элиминирование сильно замедляется или полностью предотвращается. Во-вторых, в рассмотренных выше простых системах *син*-элиминирование не наблюдается в сколько-нибудь значительной степени, если только *анти*-элиминирование не подавлено за счет того, что двугранный угол не может достигнуть величины 180° .

Как уже говорилось в т. 1, разд. 4.24, среди циклических соединений с размерами цикла от 4- до 13-членных, только шестичленные циклы могут принимать ненапряженные *анти*-перипланарные конформации. При изучении элиминирования из циклоалкилтриметиламмонийгидроксидов (реакция 17-6) было найдено, что *син*-элиминирование осуществляется на 90 % в четырехчленных циклах, на 46 % в пятичленных, на 4 % в шестичленных и на 31—37 %, в семичленных циклах [14]. Следует отметить, что группа NMe_3^+ проявляет наибольшую склон-

ность к *син*-элиминированию по сравнению с остальными пространственными уходящими группами, такими, как OTs , Cl и Br .

син-Элиминирование наблюдалось также для соединений со средними размерами цикла, когда возможно образование как *цис*-, так и *транс*-олефинов (см. т. 1, разд. 4.13). В качестве примера можно привести эксперименты, выполненные Завадой, Свободой и Зикером [15], которые подвергали элиминированию 1,1,4,4-тетраметил-7-циклодецилтриметиламмонийхлорид (9). Основным продуктом реакции был *транс*-тетраметилциклодецен, но получалось и некоторое количество *цис*-изомера. (Следует отметить, что *транс*-циклодецены довольно ус-

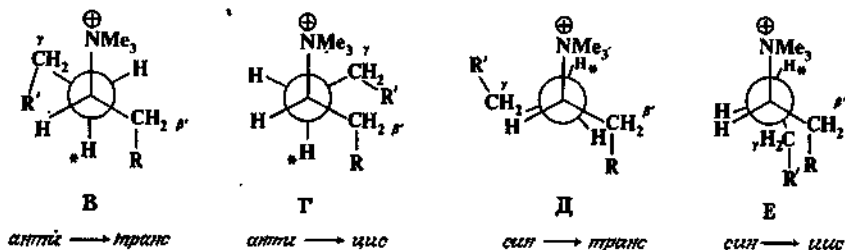


тойчивы, хотя и в меньшей степени, чем соответствующие *цис*-изомеры.) Для установления стереохимии реакции авторы повторили эксперимент с дейтерированными субстратами. Если субстрат 9 дейтерирован по *транс*-положению ($\text{H}_t = \text{D}$), то при образовании и *цис*-, и *транс*-олефинов наблюдается существенный изотопный эффект, если же 9 дейтерирован по *цис*-положению ($\text{H}_c = \text{D}$), изотопного эффекта вообще не наблюдается.

Поскольку изотопный эффект можно ожидать для реакций, протекающих по механизму E2 [16], полученные результаты указывают на то, что в ходе реакции теряется только *транс*-водород (H_t) независимо от того, является ли образующийся продукт *цис*- или *транс*-изомером [17]. Это в свою очередь означает, что *цис*-изомер должен образовываться путем *анти*-элиминирования, а *транс*-изомер — путем *син*-элиминирования. (*анти*-Элиминирование может происходить из конформации, близкой показанной выше, но для *син*-элиминирования молекула должна быть закручена в конформацию, в которой связи $\text{C}-\text{H}_t$ и $\text{C}-\text{NMe}_3^+$ *син*-перипланарны). Этот замечательный результат, называемый *син,анти-дихотомией*, был также продемонстрирован с помощью других данных [18]. Тот факт, что *син*-элиминирование в этом случае преобладает над *анти*-элиминированием (о чем свидетельствует большее количество образующегося *транс*-изомера), объясняется конформационными факторами [19]. *син,анти-Дихотомия* наблюдалась также и в других системах со средним размером цикла (от 8 до 12)

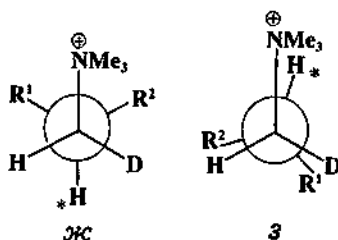
[20], но наибольший эффект проявляется в случае 10-членных циклов. В зависимости от характера уходящей группы [21] указанный эффект ослабевает в ряду $\text{NMe}_3^+ > \text{OTs} > \text{Br} > \text{Cl}$, что согласуется со стерическими требованиями. В случае напряженных уходящих групп *син*-элиминированию благоприятствует присутствие сильных оснований и слабоионизирующих растворителей [22].

син-Элиминирование и *син*, *анти*-дихотомия наблюдаются также для систем с открытой цепью, хотя и в меньшей степени, чем для циклических систем со средним размером цикла. Например, при превращении 3-гексил-4-*d*-триметиламмониевого иона в 3-гексен под действием *втор*-бутоксиды калия реакция приблизительно на 67 % следует по пути *син*, *анти*-дихотомии [23]. Влияние уходящей группы, силы основания и растворителя аналогично соответствующим эффектам в циклических системах. Как правило, в системах с открытой цепью *син*-элиминирование существенно только в тех случаях, когда имеются стерические эффекты определенного типа. Одним из примеров служат соединения, в которых имеются заместители как у β' , так и γ -атомов углерода (буквами без штриха обозначены части углеродной цепи, из которых происходит элиминирование). Причины наблюдаемого явления окончательно не ясны, но в качестве частичного объяснения были предложены следующие конформационные эффекты [24]. Для четвертичной аммониевой соли можно представить две *анти*- и две *син*-перипланарные конформации:

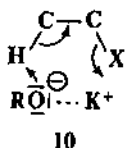


Чтобы реакция могла идти по механизму E2, основание должно подойти к протону, отмеченному звездочкой. В конформации В этот протон экранирован заместителями R и R' с обеих сторон, а в конформации Г он экранирован только с одной стороны. Поэтому при *анти*-элиминировании из этих систем *цис*-продукт должен образовываться в большем количестве, чем *транс*-изомер. Кроме того, если нормальное *анти*-элиминирование затруднено настолько, что возникает конкурентное *син*-элиминирование, превращение *анти*→*транс* должно подавляться в большей

степени, чем превращение *анти*→*цис*. Если начинает осуществляться процесс *син*-элиминирования, очевидно, что наиболее выгодной для этого является конформация Д, менее заслоненная, чем конформация Е, поэтому *син*-элиминирование должно, как правило, приводить к *транс*-продукту. В целом отклонения от *син*, *анти*-дихотомии больше проявляются со стороны *транс*-, а не *цис*-соединений. Таким образом, *транс*-олефины образуются частично или преимущественно при *син*-элиминировании, тогда как *цис*-олефины образуются исключительно при *анти*-элиминировании. Преимущественное *син*-элиминирование наблюдалось также из соединений общей формулы $R^1R^2CHCHDNMe_3^+$, где оба заместителя, R^1 и R^2 , объемные [25]. В этом случае конформация, приводящая к *син*-элиминированию (Ж), также менее напряженная, чем конформация З, для которой осуществляется *анти*-элиминирование. В последней конформации три объемные группы (включая NMe_3^+) находятся в *гош*-положении относительно друг друга.

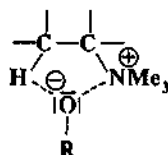


Выше отмечалось, что слабоионизирующиеся растворители промотируют *син*-элиминирование в случае незаряженных уходящих групп. По-видимому, это связано с образованием ионных пар, которое наиболее выражено в неполярных растворителях [26]. Образование ионной пары может способствовать *син*-элиминированию незаряженной уходящей группы через переходное состояние 10:



Этот эффект был проиллюстрирован на примере элиминирования из 1,1,4,4-тетраметил-7-циклодецилбромид [27]. При обработке этого соединения *трет*-бутоксидом калия в неполярном растворе, бензоле, отношение *син*- и *анти*-элиминирования составляло 55,0. Однако при добавлении краун-эфира, дициклогексано-18-краун-6 (см. т. 1, разд. 3.2), который селективно удаляет K^+ из ионной пары *трет*-BuO⁻ K⁺, оставляя свободный

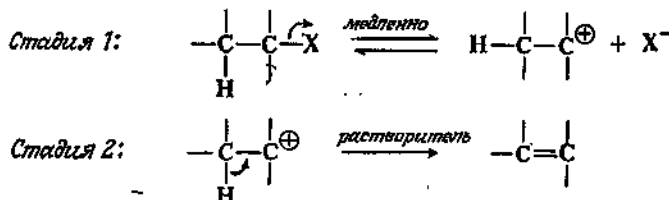
ион *трет*-BuO⁻, это отношение уменьшалось до 0,12. Значительное уменьшение отношения *син*/*анти* при добавлении краун-эфира наблюдалось с соответствующим тозилатом, а также и при использовании других неполярных растворителей [28]. Однако в случае положительно заряженной уходящей группы наблюдается обратный эффект, а именно: образование ионной пары повышает степень *анти*-элиминирования [29]. При этом относительно свободное основание, например PhO⁻, может притягиваться к уходящей группе, которая в результате оказывается в положении, выгодном для атаки по *син*-β-водороду; для ионной пары такое притяжение должно ослабевать. Можно сделать вывод, что *анти*-элиминирование обычно выгодно в ме-



ханизме E2, но за счет образования ионной пары, стерических (неспособны образовать *анти*-перипланарное переходное состояние), конформационных и других факторов в некоторых случаях может возникать (и даже преобладать) процесс *син*-элиминирования.

17.2. Механизм E1

Механизм E1, представляет собой двустадийный процесс, в котором лимитирующей стадией является ионизация субстрата с образованием карбокатиона; последний быстро отдает β-протон основанию, которым часто служит растворитель:



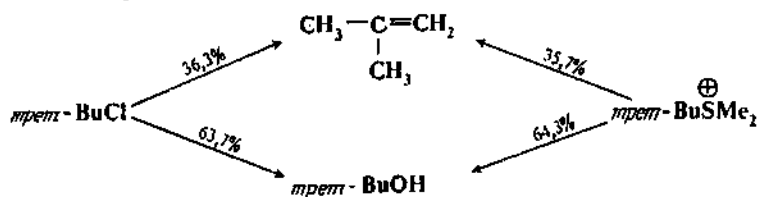
Обычно реакция идет по механизму E1 без добавления основания. Точно так же, как механизм E2 аналогичен механизму S_N2 и конкурирует с ним, механизм E1 связан с механизмом S_N1. Действительно, первая стадия в механизме E1 в точности совпадает с первой стадией механизма S_N1. Вторая стадия отличается тем, что растворитель отрывает протон от β-углерод-

ного атома скорее, чем происходит атака по положительно заряженному атому углерода, как в процессе S_N1 . В реакциях, идущих по чистому механизму $E1$ (т. е. без образования ионных пар и без других побочных явлений), образование продукта должно быть нестереоспецифично, поскольку перед тем, как отдать протон, карбокатион может свободно принять наиболее устойчивую конформацию.

Ниже приведены некоторые доказательства в пользу механизма $E1$:

1. Как и ожидалось, реакция следует кинетике первого порядка (по отношению к субстрату). Конечно, в уравнении скорости не должен фигурировать растворитель, даже если он участвует в лимитирующей стадии (см. т. 1, разд. 6.14), но это положение легко проверить, добавляя небольшое количество сопряженного растворителю основания. Как правило, скорость реакции при этом не увеличивается. Если более сильное основание не включается в лимитирующую стадию, то совершенно невероятно, чтобы в ней участвовал растворитель. Описан пример механизма $E1$ с лимитирующей второй стадией (перенос протона) [30].

2. При сравнении реакций двух соединений, отличающихся только уходящей группой (например, *трет*-BuCl и *трет*-Bu $\overset{\oplus}{S}Me_2$), очевидно, что скорости их должны быть различны, поскольку зависят от ионизирующей способности молекулы. Однако если карбокатион уже образовался, при условии одинаковых растворителя и температуры, в обоих случаях он должен претерпевать одно и то же превращение, так как природа уходящей группы не влияет на вторую стадию реакции. Это означает, что отношение элиминирования к замещению должно быть одинаковым. Упомянутые соединения подвергали сольволизу при 65,3 °C в 80 %-ном водном этаноле и получили следующие результаты [31]:



Хотя скорости двух реакций значительно отличаются (как и следовало ожидать при столь различных уходящих группах), соотношение продуктов практически одинаковое (разница не превышает 1 %). Если бы имел место механизм второго порядка, то отношение степени атаки нуклеофила по β -водороду по сравнению с атакой на нейтральный хлорид не могло бы быть

таким же, как отношение степени атаки по β -водороду по сравнению с атакой на *положительно заряженную* группу SMe_2 .

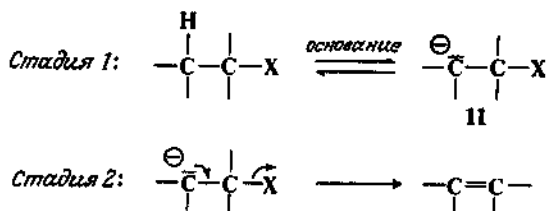
3. Многие реакции, проводимые в условиях кинетики первого порядка на системах, для которых элиминирование E_2 представляет собой *анти*-процесс, протекают очень легко, давая олефины, которые образуются при удалении *цис*-водорода. Например, ментилхлорид 2 (см. разд. 17.1) в реакции, протекающей по механизму E_2 , дает только соединение 5, тогда как в условиях реакции E_1 получается 68 % соединения 6 и 32 % соединения 5. Поскольку стерическая природа водорода в этом случае не имеет значения, преимущественно образуется более устойчивый олефин (правило Зайцева, разд. 17.6).

4. Если в качестве интермедиатов образуются карбокатионы, в случае подходящих субстратов можно ожидать перегруппировку. Это часто наблюдается в реакциях элиминирования, проводимых в условиях E_1 .

В реакциях E_1 могут участвовать ионные пары, точно так же, как в реакциях $\text{S}_{\text{N}}1$ (см. т. 2, разд. 10.3) [32]. Естественно, что образование ионных пар наиболее выражено в недиссоциирующих растворителях: менее всего в воде, больше в этаноле и еще больше в уксусной кислоте. Высказывалось предположение, что механизм с образованием ионных пар (т. 2, разд. 10.4) распространяется также на реакции элиминирования и что в механизмах $\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$, E_1 и E_2 общим, по крайней мере иногда, является образование ионной пары в качестве интермедиата [33].

17.3. Механизм $\text{E}_{1\text{cB}}$

В механизме E_1 первым уходит X , а затем — H . В механизме E_2 две группы уходят одновременно. Существует и третья возможность: первым уходит H , а затем — X . Это двухстадийный процесс, называемый *механизмом $\text{E}_{1\text{cB}}$* или *карбанионным механизмом*, поскольку интермедиатом служит карбанион:



Обозначение механизма символом $\text{E}_{1\text{cB}}$ отражает участие в реакции сопряженного субстрату основания, которое вытал-

кивает уходящую группу (см. также механизм S_N1cB , т. 2, разд. 10.13). Различают три крайних случая. 1. Карбанион претерпевает обратное превращение в исходное соединение быстрее, чем в продукт: стадия 1 обратима. 2. Стадия 1 самая медленная; образование продукта происходит быстрее, чем возврат карбаниона в исходное соединение. В этом случае стадия 1 по существу необратима. 3. Стадия 1 быстрая; карбанион медленно превращается в продукт. Это характерно только для самых устойчивых карбанионов. В этом случае стадия 1 также практически необратима.

Три рассмотренных случая обозначают соответственно $(E1cB)_R$, $(E1cB)_I$, $(E1)_{\text{анюн}}$. Характеристика всех трех случаев приведена в табл. 17.1 [35]. С большой вероятностью можно ожидать, что по механизму $E1cB$ будут реагировать субстраты, которые имеют а) слабый нуклеофуг и б) кислый водород. Большинство выполненных исследований касается именно таких субстратов. В пользу механизма $E1cB$ свидетельствуют, в частности, следующие данные.

1. Первая стадия механизма $(E1cB)_R$ заключается в обратимом обмене протонов между субстратом и основанием. Если в основании имеется дейтерий, возвращенное исходное соединение должно также содержать дейтерий. Это было подтверждено при проведении реакции $Cl_2C=CHCl$ с $NaOD$, дающей $ClC\equiv CCl$. Реакцию останавливали до завершения и в возвращенном олефине находили дейтерий [37]. Аналогичные результаты были получены с пентагалогеноэтанами [38]. Упомянутые субстраты относительно кислые, в обоих случаях электронооттягивающие галогены повышают кислотность водорода; кроме того, в трихлорэтилене водород при sp^2 -атоме углерода более кислый по сравнению с водородом при sp^3 -атоме углерода (см. т. 1, разд. 8.5). Таким образом, механизм $E1cB$ более вероятен для реакций элиминирования, приводящих к продуктам с тройными, а не с двойными связями. Другой случай вероятного протекания реакции по механизму $E1cB$ включает участие субстратов типа $PhCH_2CH_2Br$, поскольку образующийся из них карбанион стабилизирован резонансом с фенильной группой. Тем не менее в этом случае обмен дейтерия не наблюдается [39]. Если руководствоваться доказательством такого типа, можно заключить, что механизм $(E1cB)_R$ довольно редко встречается, по крайней мере в реакциях элиминирования таких распространенных уходящих групп, как Br , Cl или OTs , с образованием двойных связей $C=C$.

2. Если реакцию

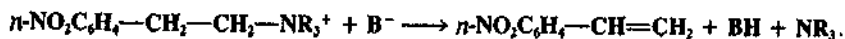
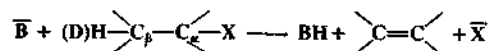


Таблица 17.1. Кинетическое прогнозирование реакций β -элиминирования, индуцируемых основанием [35]



Механизм	Порядок реакции ^а	Обмен β -водорода быстрее элиминирования	Вид основного катализа	k_H/k_D	Электроноакцепторные заместители при C_β ^г	Электронодонорные заместители при C_α	Изотопный эффект уходящей группы или эффект элемента
(E1) _{анион}	1	Да	Общий ^в	1,0	Скорость уменьшается	Скорость повышается	Существенный
(E1cB) _R	2	»	Специфический	1,0	Небольшое повышение скорости	Небольшое повышение скорости	»
(E1cB) _{IP}	2	Нет	Общий ^д	1,0 $\rightarrow$ 1,2	То же	То же	»
(E1cB) _I	2	»	»	2 $\rightarrow$ 8	Скорость повышается	Изменение скорости незначительно	От небольшого до пренебрежимо малого
E2 ^б	2	»	»	2 $\rightarrow$ 8	То же	Небольшое повышение скорости	Небольшой

^а Для всех механизмов наблюдается кинетика первого порядка по отношению к субстрату.

^б Здесь учтены только те переходные состояния, которые обладают существенным карбанионным характером.

^в Если степень ионизации субстрата ниже почти максимальной, может иметь место специфической основной катализ.

^г Имеется в виду влияние на скорость реакции, не вызывающее изменения механизма; стерические факторы, возникающие при замещении у C_α и C_β , не рассматриваются. Прогнозирование скорости основывается на эффектах заместителя так же, как и на константах Гаммета при замещении в β и α -положениях в ароматическом ядре.

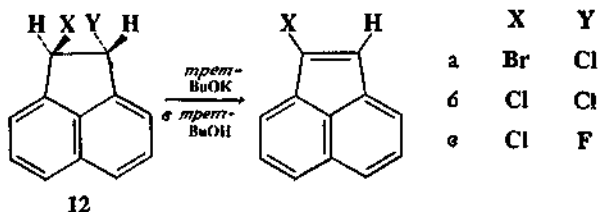
^д Зависит от того, способствует ли конная пара удалению уходящей группы.

проводить в воде в присутствии ацетогидроксамата в качестве буфера, график зависимости скорости от концентрации буфера будет представлять собой кривую, причем скорость выравнивается при высоких концентрациях буфера, что указывает на изменение лимитирующей стадии [40]. Это исключает механизм E2, в котором только одна стадия. Если вместо H_2O использовать в качестве растворителя D_2O , наблюдается первоначальный обратный изотопный эффект растворителя, равный 7,7 (наибольшее значение из известных к настоящему времени величин таких эффектов). Это свидетельствует о том, что в D_2O реакция происходит быстрее, чем в H_2O , что согласуется только с механизмом E1cB, в котором стадия переноса протона не является целиком определяющей скорость реакции. Изотопный эффект возникает за счет разделения промежуточно образующегося карбаниона 11. Этот интермедиат может либо превратиться в продукт, либо претерпеть обратное превращение в исходное соединение, для чего требуется принять протон от растворителя. Если растворителем служит D_2O , последний процесс замедляется (поскольку связь $\text{O}-\text{D}$ в D_2O расщепляется труднее, чем связь $\text{O}-\text{H}$ в H_2O), скорость обратной реакции понижается, а относительная скорость превращения 11 в продукт повышается.

3. Как уже говорилось, механизм E1cB должен быть наиболее вероятен в случае субстратов, содержащих кислые атомы водорода и плохие уходящие группы. К этой категории относятся соединения типа $\text{ZCH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$, где Z — электроноакцепторная группа (например, NO_2 , SMe_2^+ , ArSO_2 , CN , COOR и т. п.), а OPh — плохая уходящая группа (см. т. 2, разд. 10.13). Имеется множество данных, подтверждающих, что в данном случае элиминирование действительно осуществляется по механизму E1cB [41]. Изотопные эффекты в реакции $\text{MeSOCD}_2\text{CH}_2\text{OPh}$ и $\text{Me}_2\overset{\oplus}{\text{S}}\text{CD}_2\text{CH}_2\text{OPh}$ с NaOD в D_2O составляют около 0,7. Это согласуется с механизмом (E1cB)_н, но не с механизмом E2, при котором можно ожидать изотопный эффект с величиной около 5 (понятно, что механизм E1 исключается ввиду чрезвычайно низкой способности группы OPh быть нуклеофугом). Тот факт, что величина $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ меньше ожидаемого значения, равного 1, объясняется влиянием растворителя и вторичным изотопным эффектом. Одним из доказательств в пользу механизма E1cB в реакциях рассматриваемых систем служит то, что изменение природы группы Z оказывает огромное влияние на относительные скорости реакции; так, разность в скоростях для субстратов с группами NO_2 и COO^- достигает 10^{11} . Отметим, что элиминирование из субстратов типа $\text{RCOCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ является процессом, обратным присоединению

по Михаэлю к двойным связям $C=C$. Как мы видели в т. 3, разд. 15.2, такое присоединение включает начальную атаку нуклеофилом с последующим протонированием. Таким образом, первоначальная потеря протона субстратами такого типа (т. е. механизм $E1cB$) согласуется с принципом микроскопической обратимости [42]. Высказывалось предположение, что все инициируемые основанием реакции элиминирования, в которых протон активирован сильными электроноакцепторными группами, происходит по карбанионному механизму [43]. Следует напомнить также, что образование дегидробензола (т. 3, разд. 13.3) также осуществляется подобным путем.

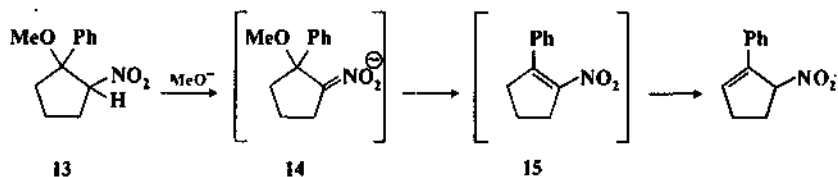
Из всех трех случаев механизма $E1cB$ механизм $(E1cB)_I$ труднее всего отличить от $E2$. Один из способов установить различие этих двух механизмов состоит в изучении влияния, оказываемого изменениями в уходящей группе. Соответствующие эксперименты были проделаны на трех аценафтенах 12; в результате установлено, что 1) скорости реакции во всех трех случаях довольно близки, самая высокая скорость превышает самую низкую лишь в четыре раза; 2) соединение в $(X=Cl, Y=F)$ дает только продукт, содержащий Cl и не содержащий F , т. е. из субстрата удаляется только более слабый нуклеофуг F , тогда как Cl остается [44]. Первый результат исключает все виды механизмов $E1cB$, кроме $(E1cB)_I$, так как во всех остальных должны быть значительны эффекты уходящей группы (табл. 17.1). В механизме $E2$ эффект уходящей



группы также должен быть велик, за исключением тех случаев, когда этот механизм имеет существенный карбанионный характер (см. следующий раздел). Однако с помощью механизма $E2$ нельзя объяснить второй результат; он становится ясным только с учетом того факта, что $\alpha-Cl$ более эффективен, чем $\alpha-F$ для стабилизации плоского карбаниона, образующегося после потери протона. Таким образом (как и в несколько похожем случае ароматического нуклеофильного замещения, см. т. 3, разд. 13.7), если группа X^- уходит во второй стадии, ее уход определяется не тем, что она лучший нуклеофуг, а тем, что она не содержит β -водорода [45].

4. Пример механизма $(E1)_{\text{анион}}$ найден в случае субстрата 13, который при обработке метоксид-ионом подвергается эли-

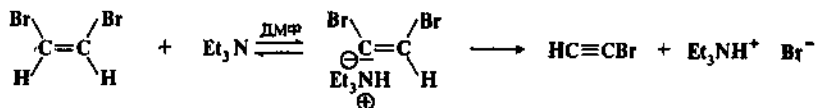
минированию до соединения 15, которое неустойчиво в условиях реакции и претерпевает указанную перегруппировку [46].



Предполагаемый механизм в данном случае подтвержден кинетическими данными, результатами измерения изотопных эффектов, а также спектральным определением интермедиата 14 [47].

5. Во многих реакциях элиминирования, приводящих к образованию связей $\text{C}=\text{O}$ или $\text{C}\equiv\text{N}$, начальная стадия состоит в потере положительно заряженной группы (обычно протона), которая была связана с кислородом или азотом. Такие реакции также можно рассматривать как процессы E1cB .

Имеются данные, указывающие на то, что в некоторых случаях в механизмах E1cB участвуют ионные пары, образуемые карбанионом, например [48]:



Этот случай обозначают символом $(\text{E1cB})_{\text{ip}}$; его характеристики приведены в табл. 17.1.

Мы видели, что в механизме E2 водород и нуклеофуг должны быть либо в *анти*-, либо в *син*-положении; при взаимно перпендикулярном расположении реакция не происходит. Имеются указания, что это также справедливо и для механизма E1cB : если после потери водорода нуклеофуг заморожен в перпендикулярном положении, он не может уйти [49].

17.4. Спектр механизмов E1 — E2 — E1cB

В рассмотренных выше трех механизмах больше сходства, чем различий. В каждом случае имеется уходящая группа, которая уходит со своей парой электронов, и другая группа (обычно водород), уходящая без электронов. Единственная разница заключается в порядке стадий. В настоящее время имеется общепринятое представление о спектре механизмов, охватывающем область от одного крайнего случая, при котором уходящая группа легко отделяется раньше протона (чистый E1 -меха-

низм), до другого крайнего случая, при котором первым уходит протон, а затем через некоторое время отделяется уходящая группа (чистый E1cB-механизм). В середине спектра должен находиться чистый E2-механизм, при котором обе группы уходят одновременно. Однако большинство реакций E2 находятся не точно посередине спектра, а ближе к одной или другой стороне. Например, нуклеофуг может уходить перед самым отделением протона. Такую реакцию можно считать происходящей по механизму E2 с небольшим количеством E1-характера. Рассматриваемую концепцию можно выразить вопросом: какая из связей, C—H или C—X, в большей степени подвергается расщеплению в переходном состоянии [50]?

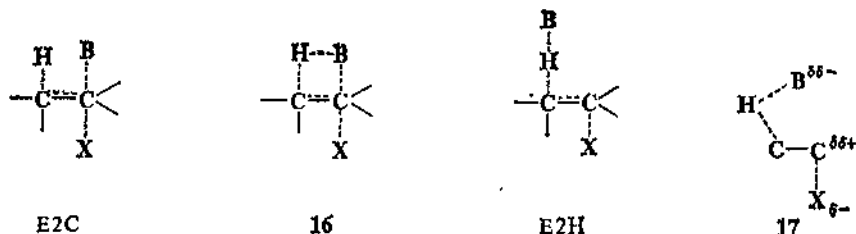
Один из способов, позволяющих определить положение данной реакции в спектре механизмов E1 — E2 — E1cB, состоит в изучении изотопных эффектов, которые могут несколько прояснить характер поведения связей в переходном состоянии [51]. Например, изотопный эффект азота (k^{14}/k^{15}) в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NMe}_3^+$ составляет 1,017, тогда как соответствующая величина для $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3^+$ равна 1,009 [52]. Следовало ожидать, что фенильная группа должна сдвигать реакцию в сторону механизма E1cB; это означает, что для данного соединения связь C—N в переходном состоянии не так сильно разрывается, как в соответствующем незамещенном субстрате. Изотопный эффект это подтверждает, так как он показывает, что в фенилзамещенном соединении масса азота оказывает меньшее влияние на скорость реакции, чем в незамещенном соединении. Аналогичные результаты получены для уходящих групп SR_2 (по изотопному эффекту $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ [53]) и Cl (по изотопному эффекту $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$) [54]. Положение реакций в спектре механизмов элиминирования изучалось также с другой стороны вновь образующейся двойной связи с помощью изотопных эффектов $\beta\text{-H/D}$ и H/T [55]. Однако интерпретация этих результатов затруднительна прежде всего из-за того, что изотопные эффекты $\beta\text{-водорода}$ гладко изменяются от малых до больших и снова до малых по мере увеличения степени переноса $\beta\text{-водорода}$ от $\beta\text{-углерода}$ к основанию [56] (следует напомнить, что изотопные эффекты максимальны, когда в переходном состоянии перенос водорода произошел наполовину, см. т. 1, разд. 6.15). Кроме того, нужно учитывать возможность вторичных изотопных эффектов (например, наличие $\beta\text{-дейтерия}$ или $\beta\text{-третия}$ может замедлить отделение уходящей группы), а также возможность туннелирования [57] (см. т. 1, гл. 6, примечание [35]). Проводилось также изучение изотопных эффектов с использованием меченых $\alpha\text{-}$ и $\beta\text{-углерода}$, $\alpha\text{-водорода}$ или основания [51].

Другой способ определения положения реакции в спектре механизмов заключается в использовании β -арилзамещения. Поскольку положительная константа Гаммета ρ служит указанием на отрицательно заряженное переходное состояние, величина ρ для замещенных β -арильных групп должна возрастать по мере смещения реакции в спектре от механизма, близкого E1, к механизму, подобному E1cB. Эта закономерность была продемонстрирована на многих примерах [58]. Так, величина ρ для $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ возрастает с уменьшением способности X выполнять функции уходящей группы. Типичный набор величин имеет следующий вид: 2,07 для I; 2,14 для Br; 2,61 для Cl; 2,75 для SMe_2^+ ; 3,12 для F [59]. Как мы уже видели, уменьшение способности X служить уходящей группой коррелирует с повышением характера E1cB.

Известен еще один метод, основанный на измерении активационных объемов [60]; для механизма E2 они отрицательны, а для механизма E1cB положительны. Измеряя активационные объемы, можно составить непрерывную шкалу, с помощью которой можно точно определить место реакции в спектре механизмов.

17.5. Механизм E2C [61]

Некоторые алкилгалогениды и алкилтозилаты подвергаются реакциям элиминирования E2 быстрее, если их обрабатывать не сильными основаниями типа RO^- в ROH , как обычно, а такими слабыми основаниями, как Cl^- в полярных апротонных растворителях или PhS^- [62]. Для объяснения этих результатов Паркер и сотр. [63] предложили, что имеется спектр [64] промежуточных механизмов E2, в которых основание может взаимодействовать в переходном состоянии как с α -углеродом, так и с β -углеродом. На одном конце этого спектра лежит механизм, называемый E2C, в переходном состоянии которого осно-



вание взаимодействует главным образом с углеродом. Механизм E2C характерен для сильных нуклеофилов, являющихся слабыми основаниями. Другой крайний случай — обычный механизм E2, который обозначают E2H, чтобы отличить от E2C;

он характерен для сильных оснований. Переходное состояние между двумя крайними случаями представлено структурой 16. Доказательства в пользу механизма E2C [65] основаны на рассмотрении уравнения Брэнстеда (т. 1, разд. 8.3), эффектах субстрата, изотопных эффектах, а также на данных о влиянии растворителя на скорость реакций.

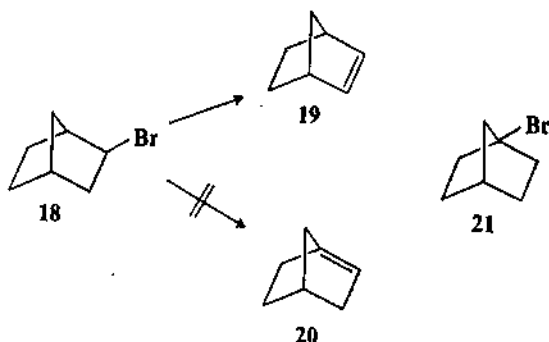
Однако представление о механизме E2C подвергалось критике; высказывалось утверждение, что все экспериментальные результаты можно объяснить с помощью обычного механизма E2 [66]. МакЛеннан предложил для описания переходного состояния структуру 17 [67]. Предлагался также механизм с образованием ионной пары [68]. Несмотря на противоречивые представления о том, какой механизм истинный, несомненно, что существует класс реакций элиминирования, для которых характерна атака слабыми основаниями по кинетике второго порядка [69]. Помимо этого для указанных реакций характерны следующие общие признаки [70]: 1) протеканию реакции благоприятствуют подвижные уходящие группы; 2) реакции способствуют полярные апротонные растворители; 3) реакционная способность субстратов уменьшается в ряду третичный > вторичный > первичный, что обратно порядку реакционной способности в обычных реакциях E2 (разд. 17.8); 4) реакции *син*-элиминирования для рассматриваемого класса не известны, всегда происходит *анти*-элиминирование; однако в случае производных циклогексана диэкваториальное *анти*-элиминирование наблюдается так же часто, как и диаксиальное *анти*-элиминирование (в отличие от обычных реакций E2, см. разд. 17.1); 5) реакции происходят в соответствии с правилом Зайцева (см. разд. 17.6, пункт 3), что не противоречит здесь условиям *анти*-элиминирования.

17.6. Ориентация двойной связи

В некоторых субстратах только при одном атоме углерода имеется β -водород, и идентификация продукта не вызывает сомнений (за исключением тех случаев, когда происходит перегруппировка). Например, из $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ может образоваться только $\text{PhCH}=\text{CH}_2$. Однако во многих других случаях возможно образование двух или трех непредельных продуктов. Так, в простейшем случае *втор*-бутильное соединение может дать либо 1-бутен, либо 2-бутен. Имеется ряд правил, позволяющих предсказать преимущественное образование того или иного продукта [71].

1. Независимо от механизма реакции двойная связь не может образоваться при атоме углерода в голове моста мостиковой системы, за исключением систем с достаточно большим

размером цикла (правило Бредта, см. т. 1, разд. 4.25). Это означает, например, не только то, что соединение 18 дает в качестве единственного продукта 19, а не 20 (соединение 20 неизвестно), но также и то, что соединение 21 не подвергается элиминированию.



2. Независимо от механизма реакции, если в молекуле уже имеется двойная связь ($C=C$ или $C=O$), которая может оказаться в сопряжении с вновь образующейся двойной связью, то обычно преобладающим будет сопряженный продукт, причем иногда это наблюдается даже в тех случаях, когда стереохимически образование такого продукта невыгодно (исключения см. в разд. 17.7).

3. В механизме $E1$ уходящая группа отделяется до того, как сделан выбор относительно направления образования новой двойной связи. Поэтому направление почти целиком определяется относительной устойчивостью двух (или трех) возможных олефинов. В таких случаях действует правило Зайцева [72], согласно которому двойная связь преимущественно образуется у наиболее замещенного атома углерода. Так, из втор-бутильного субстрата получается больше 2-бутена, чем 1-бутена, а из 3-бром-2,3-диметилпентана образуется большее количество 2,3-диметил-2-пентена, чем 3,4-диметил-2-пентена или 2-этил-3-метил-1-бутена. Таким образом, в соответствии с правилом Зайцева преимущественно образуются олефины с максимально возможным числом алкильных групп при атомах углерода связи $C=C$; такая картина наблюдается в большинстве случаев. Из данных по теплотам сгорания (т. 1, разд. 1.12) известно, что с ростом числа алкильных заместителей устойчивость олефинов повышается, хотя причины этого не ясны.

Чаще всего принято объяснять этот факт гиперконъюгацией. В реакциях элиминирования $E1$ ориентация двойной связи подчиняется правилу Зайцева независимо от того, является ли уходящая группа нейтральной или положительно заряженной.

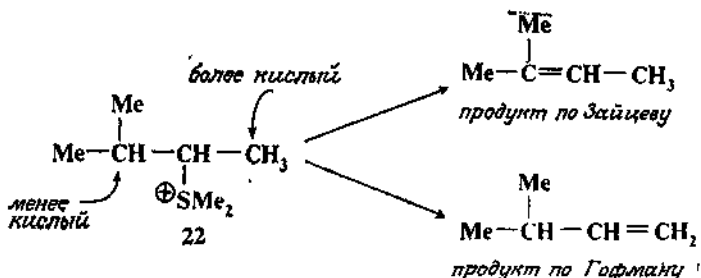
Как уже говорилось, это связано с тем, что уходящая группа отделяется от молекулы до того, как происходит выбор направления образования двойной связи. Для реакций E2 это утверждение не имеет силы; чтобы подчеркнуть отличие результатов, можно упомянуть здесь следующие данные: в реакции эли-

минирования E1 $\text{Me}_2\text{CHCHMeSMe}_2$ дает 91 % продукта, образующегося по правилу Зайцева, и 9 % продукта, образующегося против правила Зайцева [73]. Однако известны случаи, когда уходящая группа влияет на ориентацию двойной связи при элиминировании по механизму E1 [74]. Это может быть связано с образованием ионных пар, когда уходящая группа не полностью отделена в момент ухода водорода. Правило Зайцева не выполняется в случаях, когда другой продукт, с немаксимально возможным числом заместителей при двойной связи, оказывается более устойчивым по стерическим причинам. Например, при элиминировании по типу E1 из 1,2-дифенил-2-Х-пропанов $\text{PhMeCXCH}_2\text{Ph}$ образуется 50 % $\text{CH}_2=\text{CPhCH}_2\text{Ph}$, несмотря на то, что в продукте Зайцева ($\text{PhMeC}=\text{CHPh}$) двойная связь сопряжена с двумя бензольными кольцами [75].

4. Для осуществления *анти*-элиминирования E2 необходимо наличие β -протона. Если он имеется только с одной стороны, ориентация образующейся двойной связи predetermined. Этот фактор распространяется только на циклические системы, так как в ациклических соединениях вращение вокруг связей свободное (за исключением случаев, когда имеется большое стерическое затруднение). Если атомы водорода в *транс*- β -положении имеются при двух или трех атомах углерода, возможны два направления образования продуктов в зависимости от структуры субстрата и природы уходящей группы. Некоторые соединения следуют правилу Зайцева и дают главным образом максимально замещенные олефины, другие следуют *правилу Гофмана: двойная связь преимущественно образуется при наименее замещенном атоме углерода*. Несмотря на множество известных исключений, можно сформулировать следующие общие положения. В большинстве случаев соединения, содержащие незаряженные нуклеофуги (группы, уходящие в виде отрицательных ионов), следуют правилу Зайцева только в реакциях элиминирования E1 независимо от структуры субстрата. Однако элиминирование из соединений с заряженными нуклеофугами, например NR_3^+ , SR_2^+ (уходящими в виде нейтральных молекул), подчиняется правилу Гофмана в случае ациклических субстратов [76], но правилу Зайцева в тех случаях, когда уходящая группа была связана с шестичленным циклом [77].

Причины различной ориентации двойной связи исследовались во многих работах. Поскольку ориентация по Зайцеву

почти всегда приводит к термодинамически более устойчивому изомеру, необходимо было найти объяснение тому факту, что в некоторых случаях преобладает менее устойчивый продукт Гофмана. Для случая изменения ориентации в ациклических системах при переходе от незаряженного нуклеофуга к заряженному были предложены три варианта объяснения. Так, Хьюз и Ингольд [78] полагают, что ориентация по Гофману вызывается понижением кислотности β -водорода в присутствии электронодонорных алкильных групп. Например, $\text{Me}_2\text{CHCHNMeSMe}_2^\oplus$ (22) в условиях E2 дает больше продукта Гофмана; здесь основанием отрывается более кислый водород.



Конечно, атомы водорода группы CH_3 должны быть более кислыми, чем в группе Me_2CH , даже в присутствии нейтральной уходящей группы, но объяснение Хьюза и Ингольда подразумевает тот факт, что кислотность имеет значение в случае заряженных, а не нейтральных уходящих групп, поскольку заряженные группы проявляют сильный электроноакцепторный эффект, что делает разницу в кислотности более существенной, чем в случае электроноакцепторных нейтральных групп [78]. Аналогичное объяснение предложил Баннет [79]. Согласно его объяснению, переход к положительно заряженной уходящей группе вызывает сдвиг механизма в спектре в сторону механизма E1cB , где в лимитирующей стадии разрыв связи $\text{C}-\text{H}$ больше и, следовательно, кислотность имеет большое значение. Поэтому в случае нейтральной уходящей группы механизм ближе к типу E1 , более важен разрыв связи $\text{C}-\text{X}$, и ориентация образующейся двойной связи определяется устойчивостью олефина. Третий, совершенно отличный вариант объяснения выдвинул Браун. Согласно его версии, эффекты поля не играют никакой роли, а различие в ориентации в большой мере является проявлением стерического эффекта, вызванного тем, что заряженные группы, как правило, крупнее нейтральных. Группа CH_3 более открыта для атаки, чем CH_2R , а группа CHNR_2 еще менее подвержена атаке. Конечно, эти рассуждения применимы и к нейтральной уходящей группе, но, согласно Брауну, в по-

следнем случае они гораздо менее важны, так как нейтральные группы меньше по размеру и не слишком блокируют доступ к атомам водорода. Брауну удалось показать, что степень элиминирования по Гофману повышается с увеличением размера уходящей группы. Так, доля 1-ен-продукта, полученного из $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNXCH}_3$, повышалась при увеличении размеров X следующим образом: Br 31 %; I 30 %; OTs 48%; SMe_2 87 %; SO_2Me 89 %; NMe_3 98 % [80]. Показано также, что степень элиминирования по Гофману повышается с увеличением объема субстрата [81]. С достаточно большими молекулами ориентация по Гофману наблюдается даже в случае галогенидов; например, из *трет*-амилбромиды получается 89 % продукта Гофмана. Даже приверженцы первых двух вариантов объяснения, основанных на учете кислотности, соглашались, что в крайних случаях действуют рассмотренные стерические факторы [82].

Имеется серия результатов, не совместимых со стерическим объяснением: элиминирование E2 из четырех 2-галогенопентанов приводит к следующему процентному содержанию 1-пентена: F 83 %; Cl 37 %; Br 25 %; I 20 % [83]. Такой же порядок найден для четырех 2-галогеногексанов [84]. Если еще могут быть разноречивые суждения об относительных стерических требованиях Br, Cl и I, то несомненно, что F — наименьший из галогенов. Поэтому, если бы было справедливо только стерическое объяснение, фтороалканы не могли бы давать в качестве главных продукты реакции по Гофману. Другой результат, свидетельствующий против стерического объяснения, состоит в эффекте изменения природы основания. Был проведен эксперимент, в ходе которого эффективный размер основания поддерживался постоянным, тогда как его основность повышалась (в качестве оснований использовали ряд ионов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{O}^-$). Эксперимент показал, что с увеличением силы основания, при неизменных его размерах, степень элиминирования по Гофману повышается [85]. Эти результаты согласуются с объяснением Баннета, поскольку увеличение силы основания сдвигает реакцию E2 в спектре механизмов в сторону механизма E1cB. Дальнейшие эксперименты показали, что для многих серий различных оснований выполняется принцип линейности свободных энергий применительно к основности и степени элиминирования по Гофману [86]; исключение составляют некоторые очень крупные по размеру основания (например, 2,6-ди-*трет*-бутилфеноксид), для которых более важными становятся стерические эффекты. Насколько большим должно быть основание, чтобы наблюдались стерические эффекты, зависит от характера алкильного замещения в субстрате, но не от природы нуклеофуга [87]. Стерические эффекты основания могут также стать важ-

ными в тех случаях, когда эффективный размер его увеличивается за счет ассоциации, если уходящей группой служит галоген или OTs [88]. Если же уходящей группой является NMe_3^+ , подобные эффекты ассоциации основания неважны [89].

5. Известно лишь несколько исследований, посвященных ориентации *син*-элиминирования E2, но все они показывают, что ориентация по Гофману значительно преобладает над ориентацией по Зайцеву [90].

6. Вопрос об ориентации в реакциях, протекающих по механизму E1cB, возникает редко, поскольку этот механизм наблюдается, как правило, только для соединений, содержащих электроноакцепторные группы в β -положении, где и образуется двойная связь.

7. Как уже говорилось, реакции E2C преимущественно протекают по правилу Зайцева [91]. В некоторых случаях это можно использовать в препаративных целях. Например, соединение $\text{PhCH}_2\text{CHOTsCHMe}_2$ дает около 98 % $\text{PhCH}=\text{CHCHMe}_2$ в обычных условиях реакции E2 (*трет*-BuOK в *трет*-BuOH). В этом случае двойная связь образуется со стороны менее замещенного атома углерода, поскольку в этом случае она будет сопряжена с бензольным кольцом. Однако при проведении реакции со слабым основанием $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ в ацетоне с 90 %-ным выходом образуется продукт Зайцева $\text{PhCH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ [92].

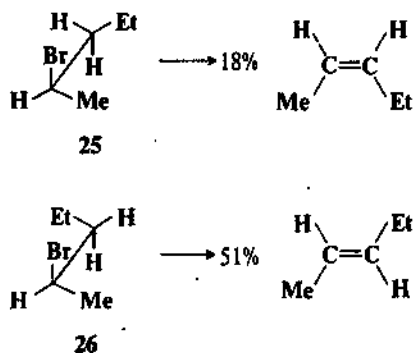
8. В случае больших изотопных эффектов при замене водорода в субстрате на дейтерий ориентация двойной связи может меняться. Например, дегидратация спирта $\text{RR}'\text{CONH}_3$ приводит преимущественно к $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$, тогда как из дейтерированного аналога $\text{RR}'\text{CONHCD}_3$ получается другой продукт [93].

17.7. Пространственная ориентация двойной связи

При элиминировании из соединений типа $\text{CH}_3\text{—CABX}$ или CHAB—CGGX образующийся олефин не обладает *цис*—*транс*-изомерией, однако в реакциях соединений общей формулы CHEG—CABX (где $\text{E} \neq \text{H}$ и $\text{G} \neq \text{H}$) (23) и $\text{CH}_2\text{E—CABX}$ (24) возможно образование *цис*- и *транс*-изомеров. Если реакция протекает по механизму *анти*-элиминирования E2, соединение 23 дает изомер, образующийся при *транс*-расположении X и H, причем, как было показано ранее (разд. 17.1), из *эритро*-соединения получается *цис*-олефин, а из *трео*-соединения — *транс*-



изомер. Для соединения 24 в переходном состоянии возможны две конформации, которые приводят к разным изомерам, причем часто получаются оба продукта. Однако обычно преобладающим является продукт, образующийся из заслоненной конформации [94]. Например, элиминирование по правилу Зайцева из 2-бромопентана может происходить следующим образом:

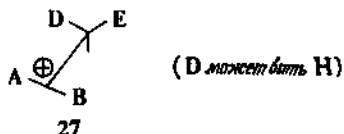


В конформации 25 этильная группа расположена между Br и Me, тогда как в 26 — между Br и H. Это означает, что конформация 26 более устойчива, и элиминирование должно осуществляться главным образом из этой конформации. Действительно, количество образующегося *транс*-изомера (под действием KOEt) составляет 51 %, по сравнению с 18 % *цис*-олефина (остальное приходится на долю продукта Гофмана) [95]. С увеличением размеров групп A, B и E эти эффекты усиливаются.

Однако заслоняющий эффект не единственный фактор, влияющий на соотношение *цис/транс*-изомеров при *анти*-элиминировании E2. Среди других факторов имеет значение природа уходящей группы, основания, растворителя и субстрата, но не все эффекты полностью поняты [96].

При *син*-элиминировании E2, как уже говорилось в разд. 17.1, благодаря эффектам заслонения *транс*-олефины образуются в значительно большей мере, чем *цис*-изомеры. Так, при *син*-элиминировании из 5-децилтриметиламмониевого иона наблюдается очень высокое соотношение *транс/цис*-изомеров, выше, чем можно было ожидать только на основании сравнения устойчивости олефинов [97].

Если в реакциях элиминирования E1 образуется свободный карбокатион (27), в нем имеется свободное вращение; поэтому независимо от того, какова была геометрия исходного соединения, более устойчивой будет такая конформация, в которой более крупная по размеру пара D—E будет противоположна меньшей паре A—B; из такой конформации и должен образо-



ываться соответствующий олефиновый продукт. Если карбока-
тион не полностью свободен, то в некоторой степени образу-
ются продукты, характерные для реакций E2. Аналогичное рас-
смотрение применимо к реакциям элиминирования E1cB [98].

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

В этом разделе рассматриваются эффекты, возникающие
при изменениях в субстрате, основании, уходящей группе, среде
и влияющие на 1) реакционную способность в целом; 2) ме-
ханизм реакции, его сдвиг в сторону E1, E2 или E1cB [99] и
3) тип реакции, элиминирование или замещение.

17.8. Влияние структуры субстрата

1. *Влияние на активность в целом.* Обозначим атом угле-
рода, содержащий нуклеофуг (X), как α -углерод, а атом угле-
рода, теряющий протон (или другую положительно заряжен-
ную частицу), как β -углерод. Связанные с α - или β -углеродом
группы могут оказывать по крайней мере четыре вида влия-
ния:

а) стабилизировать или дестабилизировать имеющуюся
двойную связь (это относится к α - или β -группам);

б) стабилизировать или дестабилизировать имеющийся от-
рицательный заряд, меняя тем самым кислотность протона
(это относится только к β -группам);

в) стабилизировать или дестабилизировать имеющийся по-
ложительный заряд (это относится только к α -группам);

г) вызывать стерические эффекты, например, эффект за-
слонения (это относится как к α -, так и к β -группам).

Эффекты а) и г) могут проявляться во всех трех механиз-
мах, правда, стерические эффекты наиболее выражены в реак-
циях E2. Эффект б) не характерен для механизма E1, а эф-
фект в) — для механизма E1cB. Такие группы, как Ar и C≡C,
увеличивают скорость реакции при любом механизме незави-
симо от того, находятся ли они в α - или β -положении (эффект
а). Электроноакцепторные группы в β -положении повышают
кислотность, но в α -положении практически не оказывают вли-
яния, за исключением тех случаев, когда они находятся в со-
пряжении с двойной связью. При наличии в β -положении Br,

Cl, CN, Ts, NO₂ или SR скорость реакций элиминирования E2 возрастает.

2. Влияние на спектр механизмов реакции E1—E2—E1cB. α-Алкильные и α-арильные группы повышают степень элиминирования E1, поскольку они стабилизируют карбокатион в переходном состоянии. Иными словами, эти группы способствуют сдвигу спектра механизмов в сторону E1. β-Алкильные группы также сдвигают механизм в сторону E1, поскольку они понижают кислотность водорода. Однако β-арильные группы сдвигают механизм в другую сторону, к E1cB, за счет стабилизации карбаниона. Действительно, как уже было показано (разд. 17.3), все электроноакцепторные группы в β-положении сдвигают механизм в сторону E1cB [100]. α-Алкильные группы также повышают степень элиминирования под действием слабых оснований (реакции E2C).

3. Влияние на тип реакции (элиминирование или замещение). В условиях протекания реакции второго порядка α-разветвление способствует элиминированию до тех пор, пока третичный субстрат не начинает подвергаться реакциям S_N2 (см. т. 2, гл. 10). В качестве примера в табл. 17.2 приведены данные, полученные для некоторых простых алкилбромидов. Аналогичные результаты наблюдались при использовании в качестве уходящей группы [⊕]SM_e [104]. Указанную тенденцию можно объяснить двумя причинами. Одна из них носит статистический характер: с ростом α-разветвления появляется больше атомов водорода, которые могут быть атакованы основанием. Другая причина заключается в том, что α-разветвление создает стерические препятствия для атаки атома углерода основанием.

Таблица 17.2. Влияние α- и β-разветвления на скорость элиминирования E2 и количество образующегося олефина

Реакция проводилась между алкилбромидом и OEt⁻. Если учитывать разность температур, скорость для изопропилбромиды в действительности будет больше, чем для этилбромиды. Следующим в ряду β-разветвленных соединений стоит неопентилбромид, но его нельзя сравнивать с остальными соединениями, так как он не содержит β-водорода и не может образовать продукт элиминирования без перегруппировки.

Субстрат	Температура, °C	Выход олефина, %	Скорость реакции E2 (×10 ³)	Литература
CH ₃ CH ₂ Br	55	0,9	1,6	101
(CH ₃) ₂ CHBr	25	80,3	0,237	102
(CH ₃) ₂ CHBr	25	97	4,17	103
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	55	8,9	5,3	101
CH ₃ CHCH ₂ Br CH ₃	55	59,5	8,5	101

В условиях первого порядка с ростом α -разветвления степень элиминирования по сравнению с замещением ($E1$ по сравнению с S_N1) незначительно повышается, но обычно преобладают продукты замещения. Например, при сольволизе *трет*-бутилбромида элиминирование происходит лишь на 19 % [103] (ср. с табл. 17.2). β -Разветвление также повышает степень элиминирования $E2$ по сравнению с замещением S_N2 (табл. 17.2), но не из-за того, что элиминирование происходит быстрее, а из-за того, что реакция S_N2 очень медленная (см. т. 2, разд. 10.11). В условиях первого порядка β -разветвление также благоприятствует элиминированию по сравнению с замещением, вероятно, по стерическим причинам [105]. Однако $E2$ -элиминирование из соединений с заряженной уходящей группой при β -разветвлении замедляется. Это согласуется с правилом Гофмана (см. разд. 17.6). Электроноакцепторные группы в β -положении не только повышают скорость реакций $E2$ -элиминирования и сдвигают их в спектре механизмов в сторону механизма $E1cB$, но также увеличивают степень элиминирования в сравнении с замещением.

17.9. Влияние атакующего основания

1. *Влияние на спектр механизмов $E1$ — $E2$ — $E1cB$.* Для реакций, протекающих по механизму $E1$, основанием обычно служит растворитель и другое основание не требуется. Поэтому при добавлении оснований извне механизм реакции сдвигается в сторону механизма $E2$. Чем сильнее основание и выше его концентрация, тем больше сдвиг в сторону $E1cB$ в спектре $E1$ — $E2$ — $E1cB$ [106]. Однако слабые основания в полярных апротонных растворителях также эффективны в реакциях элиминирования некоторых субстратов (реакция $E2C$, разд. 17.5). Обычное элиминирование $E2$ проводилось с такими основаниями, как H_2O , NR_3 , $-OH$, $-OAc$, $-OR$, $-OAr$, $-NH_2$, CO_3^{2-} , $LiAlH_4$, I^- , CN^- [107], а также с органическими основаниями. Однако для препаративных целей при использовании обычной реакции $E2$ пригодны только $-OH$, $-OR$ и $-NH_2$ — обычно в растворителе, являющемся сопряженной кислотой для данного основания. К слабым основаниям, эффективным в реакции $E2$, относятся Cl^- , Br^- , F^- , $-OAc$, RS^- ; их часто используют в виде солей с R_4N^+ .

2. *Влияние на тип реакции (элиминирование и замещение).* Сильные основания не только способствуют реакциям $E2$ по сравнению с реакциями $E1$, но и элиминированию в сравнении с замещением. При высокой концентрации сильного основания в неионизирующих растворителях вообще более предпочтительны бимолекулярные механизмы, но реакции $E2$ преобладают над реакциями S_N2 . При низких концентрациях основания

или в его отсутствие в ионизирующих растворителях преобладают мономолекулярные механизмы; при этом реакции S_N1 превалируют над реакциями $E1$. Ранее отмечалось (т. 2, разд. 10.12), что некоторые частицы могут быть сильными нуклеофилами, но слабыми основаниями; очевидно, что их использование благоприятствует замещению, за исключением тех случаев, когда в полярных апротонных растворителях преобладает элиминирование. На примере такого основания, как CN^- , было показано, что в полярных апротонных растворителях, чем меньше основание захватывается противоионом с образованием ионной пары (т. е. чем оно свободнее), тем больше замещение преобладает над элиминированием [108].

17.10. Влияние уходящей группы

1. *Влияние на реакционную способность.* В реакциях элиминирования уходящие группы обычно такие же, как и в реакциях нуклеофильного замещения. Элиминирование $E2$ проводилось со следующими уходящими группами: R_3N^+ , R_3P^+ , R_2S^+ , OH^+ , SO_2R , OSO_2R , $OCOR$, OOH , OOR , NO_2 [109], F , Cl , Br , I и CN (но не с H_2O^+). В реакциях элиминирования $E1$ в качестве уходящих групп участвовали R_3N^+ , R_2S^+ , H_2O^+ , OH^+ , OSO_2R , $OCOR$, Cl , Br , I и N_2^+ [110]. Однако для препаративных целей используют только H_2O^+ (всегда в реакциях $E1$) и Cl , Br , I и R_3N^+ (обычно в реакциях $E2$).

2. *Влияние на спектр механизмов $E1$ — $E2$ — $E1cB$.* Более хорошие уходящие группы сдвигают механизм в сторону $E1$, так как они облегчают ионизацию. Этот эффект изучался разными способами. Один из них, уже упоминавшийся ранее, состоит в изучении величин ρ (см. разд. 17.4). Плохие и положительно заряженные уходящие группы сдвигают механизм в сторону $E1cB$, поскольку сильные электроноакцепторные эффекты поля повышают кислотность β -водорода [111]. Хорошие уходящие группы способствуют реакциям $E2C$.

3. *Влияние на тип реакции (элиминирование и замещение).* Как было показано в разд. 17.2, в реакциях первого порядка уходящая группа не может влиять на конкуренцию между элиминированием и замещением, поскольку она отделяется до того, как возникает возможность выбора того или иного пути. Однако это не так, если в реакции участвует ионная пара; получены данные, указывающие, что в этом случае природа уходящей группы влияет на образование продукта [112]. В реакциях второго порядка, когда уходящей группой служит галоген, соотношение элиминирование/замещение мало меняется при изменении галогена; правда, степень элиминирования слегка возрастает в ряду $I > Br > Cl$. Если уходящей группой является OTs , обычно замещение происходит в гораздо боль-

шей степени. Например, при обработке *трет*-бутилатом калия в одинаковых условиях доля элиминирования составляет для $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{Br}$ 85 %, тогда как для $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OTs}$ она равна 99 % [113]. С другой стороны, положительно заряженные уходящие группы повышают степень элиминирования.

17.11. Влияние среды

1. *Влияние растворителя на спектр механизмов E1—E2—E1cB.* Более полярное окружение повышает скорость любой реакции, которая идет по механизму, включающему ионные интермедиаты. При наличии нейтральных уходящих групп ожидается, что реакциям E1 и E1cB будет способствовать повышение полярности растворителя и его ионной силы. В случае некоторых субстратов полярные апротонные растворители способствуют элиминированию под действием слабых оснований (реакция E2C). В реакциях элиминирования тозилатов были использованы краун-эфиры, чтобы можно было быть уверенными, что реакция целиком идет по механизму E2 без сопутствующего процесса E1 [114].

2. *Влияние растворителя на тип реакции (элиминирование и замещение).* С увеличением полярности растворителя возрастает доля реакций $\text{S}_{\text{N}}2$ за счет реакций E2. Классическим примером является использование спиртового раствора КОН для осуществления элиминирования и более полярного водного раствора КОН для замещения. Рассмотрение распределения зарядов, подобное описанному в т. 2, разд. 10.14 [115], может служить только частичным объяснением этого явления. В большинстве растворителей реакции $\text{S}_{\text{N}}1$ преобладают над реакциями E1. Последние наиболее конкурентоспособны в полярных растворителях, являющихся слабыми нуклеофилами.

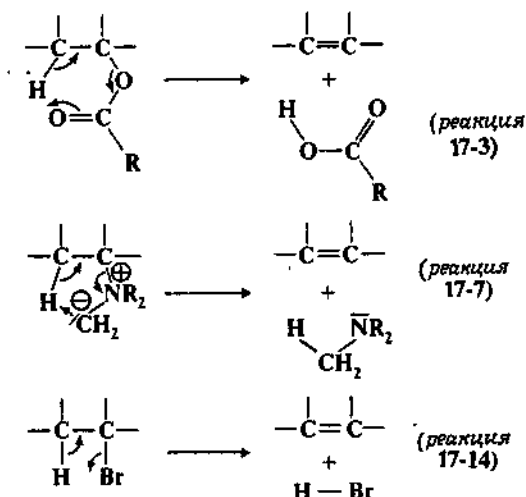
3. *Влияние температуры.* При повышении температуры элиминирование преобладает над замещением независимо от того, имеет ли реакция первый или второй порядок [116]. Это связано с тем, что энергия активации реакций элиминирования выше, чем реакций замещения (поскольку при элиминировании больше изменений в химических связях), поэтому степень элиминирования возрастает с повышением температуры.

МЕХАНИЗМЫ И ОРИЕНТАЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

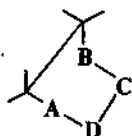
17.12. Механизмы [117]

Многие типы соединений подвергаются элиминированию при нагревании в отсутствие каких-либо реагентов. Подобные реакции часто проводят в газовой фазе. Очевидно, механизмы

пиролизического элиминирования отличаются от рассмотренных ранее механизмов, требующих присутствия в одной из стадий основания (которым может служить растворитель). Показано, что пиролизическое элиминирование может происходить по двум механизмам. Один из них включает циклическое переходное состояние, которое может быть четырех-, пяти- или шестичленным, например:



В этом механизме, называемом *E₁-механизмом*, две группы уходят почти одновременно и связываются друг с другом. Это должно быть *син*-элиминирование; в случае четырех- и пятичленных переходных состояний четыре или пять атомов, образующих цикл, должны лежать в одной плоскости. Для шестичленного переходного состояния копланарность необязательна, поскольку имеется пространство для внешних атомов, когда уходящие атомы сближены (28).



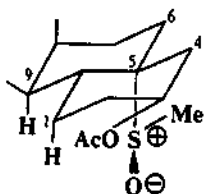
Как и в реакциях *E₂*, необязательно, чтобы в переходном состоянии связи *C—H* и *C—X* были разорваны в одинаковой степени. Действительно, здесь также имеется спектр механизмов, начиная от механизма, в котором связь *C—X* разорвана

немного больше, чем связь C—H, и кончая механизмом, в котором степень разрыва указанных связей практически одинакова. В пользу механизма E₁ свидетельствуют следующие данные.

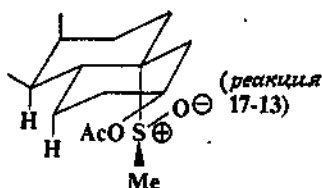
1. Реакции E₁ характеризуются кинетикой первого порядка, т. е. в реакции участвует только одна молекула субстрата (если одна молекула атакует другую, реакция должна иметь второй порядок по субстрату) [118].

2. Свободнорадикальные ингибиторы не замедляют реакцию, из чего можно заключить, что реакция не идет по свободнорадикальному механизму [119].

3. Согласно этому механизму, возможно исключительно *син*-элиминирование, что и наблюдается в большинстве случаев [120]. Это доказательство обратно доказательству механизма *анти*-элиминирования E₂ и включает обычно следующие факты: 1) *эритро*-изомер дает *транс*-олефин, а *трео*-изомер — *цис*-олефин; 2) реакция идет только при наличии *цис*-β-водорода; 3) если в циклических соединениях *цис*-водород имеется только с одной стороны, элиминирование осуществляется только в этом направлении. Другая часть доказательства основана на рассмотрении пары стероидных молекул. 3β-Ацетокси-(R)-5α-метилсульфинилхолестан (кольца A и B этого соединения представлены структурой 29) и 3β-ацетокси-(S)-5α-метилсульфинилхолестан (кольца A и B представлены структурой 30) отличаются друг от друга только конфигурацией кислорода и метильной группы при атоме серы. При пиролизе соединения 29



29



30

элиминирование происходит только со стороны положения 4 (образуется 86 % 4-ен-продукта), тогда как при пиролизе соединения 30 элиминирование преимущественно осуществляется со стороны положения 6 (образуется 65 % 5-ен- и 20 %, 4-ен-продукта) [121]. Из моделей видно, что перекрывание с атомами водорода в положениях 1 и 9 вынуждает две группы при атоме серы располагаться *перед ним* по отношению к кольцам, а не позади него. Поскольку сера хиральна, это означает, что в соединении 29 кислород расположен ближе к водороду в положении 4, тогда как в соединении 30 — ближе к водороду

в положении 6. Описанный эксперимент согласуется только с *син*-элиминированием [122].

4. Изотопные эффекты ^{14}C в реакции Коупа (реакция 17-8) указывают на то, что в переходном состоянии обе связи C—N и C—N сильно разорваны [123].

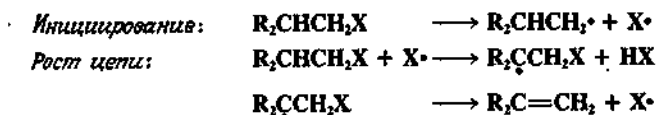
5. Было показано, что некоторые из этих реакций характеризуются отрицательной энтропией активации. Это указывает на то, что геометрия в переходном состоянии более жесткая, чем в исходном соединении [118].

Положение реакций пиролитического элиминирования в спектре механизмов зависит главным образом от уходящей группы. Так, в случае галогенов все имеющиеся данные указывают на то, что в переходном состоянии связь C—X расщеплена в гораздо большей степени, чем связь C—H , т. е. переходное состояние в значительной мере обладает карбокатионным характером. Это согласуется с тем фактом, что совершенно неполярное четырехчленное циклическое переходное состояние противоречит правилам Вудварда—Гофмана (см. аналогичный случай в т. 3, реакция 15-48). Подтверждением карбокатионоподобного переходного состояния в реакциях, где уходящая группа — галоген, служит порядок уменьшения относительной скорости: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ [124] (см. т. 2, разд. 10.12), а также то, что с указанным переходным состоянием согласуется характер влияния заместителей на скорость реакции [125]. Соотношение скоростей пиролиза некоторых алкилбромидов при 320°C имеет следующий вид: этилбромид 1; изопропилбромид 280; *трет*-бутилбромид 78 000. Скорость пиролиза α -фенилэтилбромида очень близка к скорости для *трет*-бутилбромида. В то же время β -фенилэтилбромид подвергается пиролизу не намного быстрее, чем этилбромид. Следовательно, в переходном состоянии гораздо важнее расщепление связи C—Br , а не связи C—H , поскольку зарождающийся карбанион стабилизирован α -алкильным и α -арильным заместителями, а карбаниона, который был бы стабилизирован β -арильным заместителем, не возникает. Эти эффекты заместителей, как и эффекты остальных групп, очень близки эффектам, наблюдаемым в реакциях $\text{S}_{\text{N}}1$, и хорошо согласуются с карбокатионоподобным переходным состоянием. Описаны примеры влияния соседних групп, подобного обсуждавшемуся в т. 2, гл. 10 [126].

В случае сложных эфиров соотношение скоростей характеризуется значительно меньшей величиной [127], хотя это еще величина того же порядка, так что механизм реакций ближе к чистому механизму E_1 , несмотря на то, что переходное состояние все еще обладает некоторым карбокатионным характером. Еще одним подтверждением большей степени начального расщепления связи C—O в сложных эфирах служит корреляция

реакций в ряду 1-арилэтилацетатов с константами σ^+ , а не σ , что указывает на карбокатионный характер в положении 1 [128]. Степень характера E1 в переходном состоянии сложных эфиров увеличивается в ряду ацетат < фенилацетат < бензоат < карбамат < карбонат [129]. Механизмы таких процессов, как расщепление ксантогенатов (реакция 17-4), расщепление сульфоксидов (реакция 17-13), реакция Коупа (реакция 17-8) и реакция 17-7, по-видимому, очень близки прямым механизмам E₁ [130].

Механизм пиролиза другого типа, отличный от механизма E₁, включает свободные радикалы. Иницирование вызывается пиролитическим гомолитическим разрывом связи; остальные стадии могут различаться, например:



Обрыв цепи (диспропорционирование)



Свободнорадикальные механизмы характерны главным образом для пиролиза полиальдегидов и первичных моногалогенидов [131], но они постулировались также для пиролиза некоторых сложных эфиров [132]. Поскольку об этих реакциях известно очень мало, мы не будем рассматривать их в дальнейшем. Известно также свободнорадикальное элиминирование в растворах, но оно редко наблюдается [133].

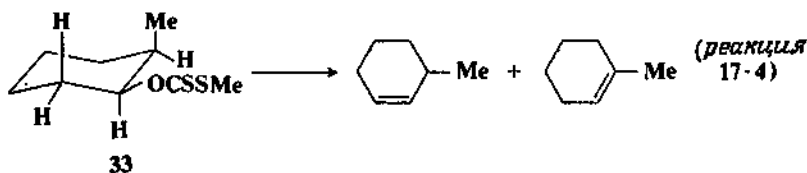
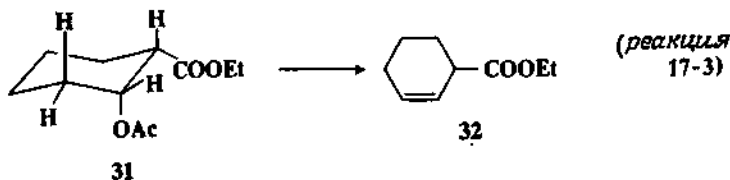
17.13. Ориентация при пиролитическом элиминировании

Как и в спектре механизмов E1—E2—E1cB, к рассматриваемым реакциям применимо правило Бредта; если в системе имеется двойная связь, предпочтительно будет образовываться сопряженная система, если к этому нет стерических препятствий (разд. 17.6). Кроме того, для элиминирования по механизму E₁ справедливы следующие утверждения.

1. В отсутствие оговоренных ниже условий ориентация носит статистический характер и определяется числом имеющихся атомов водорода в β -положении (поэтому выполняется *правило Гофмана*). Например, втор-бутилацетат дает от 55 до 62% 1-бутена и от 38 до 45% 2-бутена [134], что близко

к соотношению 3 : 2, предсказанному по числу имеющихся атомов водорода [135].

2. Необходимо наличие β -водорода в *цис*-положении. Поэтому, если в циклических системах атом водорода в *цис*-положении находится только с одной стороны, с этой стороны и будет образовываться двойная связь. Однако в случае шестичленного переходного состояния это не обязательно означает, что уходящие группы должны находиться в *цис*-положении относительно друг друга, поскольку указанные переходные состояния не обязательно должны быть совершенно плоскими. Если уходящая группа расположена аксиально, очевидно, что водород должен быть расположен экваториально (и, следовательно, в *цис*-положении к уходящей группе), так как переходное состояние с двумя аксиальными группами не может реализоваться. Но если уходящая группа экваториальна, β -водород в переходном состоянии может быть как аксиальным (и, следовательно, *цис*), так и экваториальным (и, следовательно, *транс*). Так, соединение 31, в котором уходящая группа, по всей вероятности, аксиальна, не образует двойной связи при атоме углерода, замещенном карбоксильной группой, несмотря на то, что при этом должно получиться сопряженное соединение; это объясняется тем, что со стороны карбоксильной группы нет экваториального атома водорода. В результате со 100 %-ным выходом образуется соединение 32 [136].



В то же время соединение 33, в котором уходящая группа экваториальна, дает почти равные количества того и другого олефина, несмотря на то, что при элиминировании с образованием 1-ена уходящая группа должна отделяться с *транс*-водородом [137].

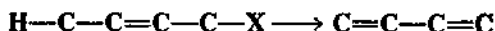
3. Иногда, в частности в случае циклических соединений, образуется более устойчивый олефин и к реакции применимо

правило Зайцева. Например, ментилацетат дает 35 % продукта Гофмана и 65 % продукта Зайцева, хотя в субстрате с обеих сторон имеется *цис*-водород и возможен путь статистического распределения продуктов. Аналогичный результат получен при пиролизе ментилхлорида [138].

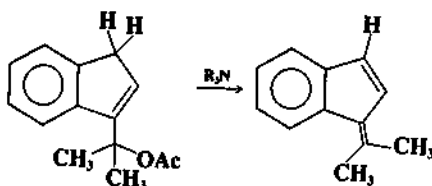
4. Следует также учитывать стерические эффекты. В некоторых случаях направление элиминирования определяется необходимостью свести к минимуму стерические взаимодействия в переходном состоянии или ослабить стерическое напряжение в основном состоянии [139].

17.14. Сопряженное 1,4-элиминирование

1.4-Элиминирование типа



встречается гораздо реже, чем сопряженное присоединение (т. 3, гл. 15), но некоторые случаи известны [140], например [141]:



РЕАКЦИИ

Рассмотрим сначала реакции, в которых образуются связи $\text{C}=\text{C}$ или $\text{C}\equiv\text{C}$. С синтетической точки зрения для образования двойных связей наиболее важны реакции 17-1 (идущие обычно по механизму E_1), 17-6, 17-14 и 17-29 (идущие обычно по механизму E_2), а также реакции 17-3, 17-4 и 17-8 (идущие обычно по механизму E_1). Единственным синтетически пригодным методом образования тройных связей является реакция 17-14 [142]. Во втором разделе будут рассмотрены реакции образования связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$, а затем элиминирование с образованием связей $\text{C}=\text{O}$ и диазоалканов. В заключение будут обсуждаться реакции экстрюзии.

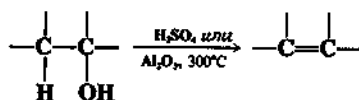
17.15. Реакции с образованием связей $C=C$ и $C\equiv C$

А. Реакции, в которых водород отрывается с одной стороны

Другой уходящей группой в этих реакциях может быть кислород (реакции 17-1—17-5) или азот (реакции 17-6—17-11). Процессы, в которых водород отщепляется с обеих сторон, рассматриваются на примере реакций 19-1—19-6.

17-1. Дегидратация спиртов.

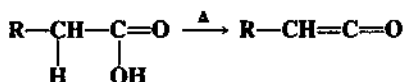
Гидро-гидрокс-элиминирование



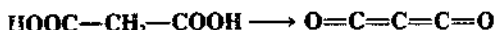
Дегидратацию спиртов можно осуществить несколькими способами. Чаще всего в качестве реагентов используют H_2SO_4 и H_3PO_4 , однако во многих случаях при этом образуются продукты перегруппировки и простые эфиры (т. 2, реакция 10-18). Прекрасным методом является элиминирование над Al_2O_3 в паровой фазе, так как при этом значительно подавляются побочные реакции. Этот метод пригоден только для тех спиртов, которые можно подвергнуть испарению, однако он был успешно применен даже к таким высокомолекулярным спиртам, как 1-додеканол [143]. Для дегидратации спиртов используют и другие оксиды металлов, например Cr_2O_3 , TiO_2 , WO_3 , а также сульфиды, соли металлов и цеолиты. Избежать побочных реакций можно и другим путем — превращением спиртов в сложные эфиры и пиролизом последних (реакции 17-3—17-5). С ростом разветвления в α -положении легкость дегидратации повышается; так, третичные спирты настолько легко дегидратируются уже в присутствии следов кислоты, что этот процесс иногда даже мешает экспериментатору, если не входит в его цели. Следует также напомнить, что во многих реакциях конденсации, катализируемых основаниями, первоначально образующиеся спирты претерпевают спонтанную дегидратацию (см. т. 3, гл. 16), поскольку вновь образующаяся двойная связь может оказаться в сопряжении с уже имеющейся двойной связью. Известны отдельные случаи использования различных дегидратирующих агентов, в том числе P_2O_5 , I_2 , $ZnCl_2$, BF_3 — эфират, диметилсульфоксид, $KHSO_4$, KOH , безводный $CuSO_4$ [144], фталевый ангидрид. Вторичные и третичные спирты могут также дегидратироваться без перегруппировки просто при кипячении в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) [145]. Практи-

чески со всеми реагентами дегидратация происходит по правилу Зайцева. Исключение составляет процесс пропускания горячих паров спирта над оксидом тория при температурах от 350 до 450°C; в этих условиях реакция идет в соответствии с правилом Гофмана [146] и, по-видимому, имеет другой механизм.

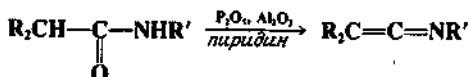
При пиролизе карбоновые кислоты дегидратируются с образованием кетена:



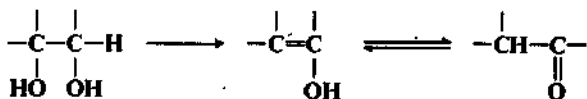
На этой реакции основан промышленный способ получения кетена. Аналогичный процесс нагревания малоновой кислоты с P_2O_5 приводит к образованию недоксида углерода:



Подобным образом под действием P_2O_5 , пиридина и Al_2O_3 можно дегидратировать амиды и получить кетенимины [147]:



Дегидратацией спиртов нельзя получить продукты, содержащие тройную связь: геминальные диолы и виниловые спирты не существуют, а вицинальные диолы [148] либо дают сопряженные диены, либо теряют только 1 моль воды с образованием альдегида или кетона:



Однако дегидратацией арилкетонов можно получить продукты, содержащие тройную связь ($\text{ArCOCH}_2\text{R} \rightarrow \text{ArC}\equiv\text{CR}$), с выходами от низких до умеренных; для этих целей в качестве реагента используют 2-хлор-3-этилбензоксазолийтетрафторборат в избытке триэтиламина [149].

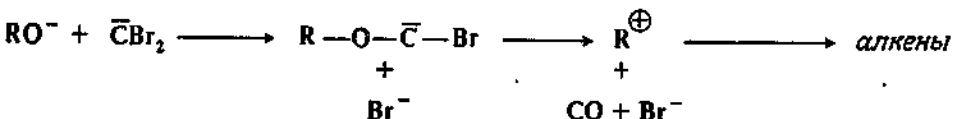
Дегидратация спиртов в условиях катализа протонными кислотами происходит по механизму E1 [150]. Основным процессом заключается в превращении ROH в ROH_2^+ и расщеплении последнего на R^+ и H_2O , однако в случае некоторых кислот происходит побочный процесс, включающий превращение спирта

в сложный эфир неорганической кислоты и ионизацию *последнего*, как, например, в случае серной кислоты:

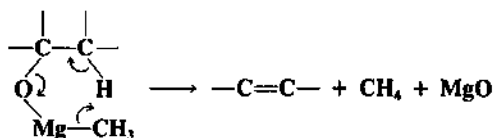


Следует отметить, что эти механизмы обратны механизмам гидратации двойных связей в условиях катализа кислотами (т. 3, реакция 15-2), что соответствует принципу микроскопической обратимости. Вероятно, сложный эфир образуется и при использовании таких ангидридов, как P_2O_5 или фталевый ангидрид, а также некоторых других реагентов, например ГМФТА [151], и уходящей группой при этом служит сопряженное основание соответствующей кислоты. В этих случаях реакция может идти по механизму E1 или E2. Механизм реакций с Al_2O_3 и другими твердыми катализаторами малопонятен, несмотря на интенсивные попытки его изучения [152].

Дегидратацию спиртов можно также провести путем обработки соответствующих *алкоксидов* бромформом [153]. Эту реакцию называют *дезоксилением*. Известно, что в щелочной среде бромформ образует дибромокарбен, так что вполне вероятен следующий механизм:



Следует заметить, что расщепление интермедиата ROCBBr аналогично расщеплению RN_2^+ (т. 2, разд. 10.13); точно так же сходно и распределение продуктов [154]. Алкоксиды магния (образующиеся по реакции $\text{ROH} + \text{Me}_2\text{Mg} \rightarrow \text{ROMgMe}$) подвергали термическому разложению при нагревании до 195—340 °C и получали алкен, CH_4 и MgO [155]. При этом наблюдался процесс *син*-элиминирования, для которого вероятен механизм E_i:



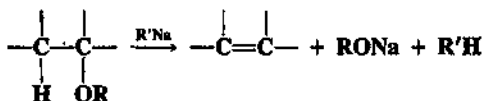
Аналогичные реакции разложения выполнены с алкоксидами алюминия и цинка [156].

OS, I, 15, 183, 226, 280, 345, 430, 473, 475; II, 12, 368, 408, 606; III, 22, 204, 237, 312, 313, 353, 560, 729, 786; IV, 130, 444,

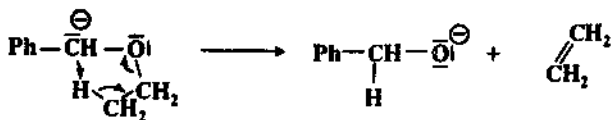
771; V, 294; 50, 66; 52, 96; 60, 101; 61, 56. Мы не пытались привести здесь ссылки на реакции дегидратации с образованием олефинов, сопровождающиеся конденсацией или перегруппировками.

17-2. Расщепление простых эфиров с образованием олефинов.

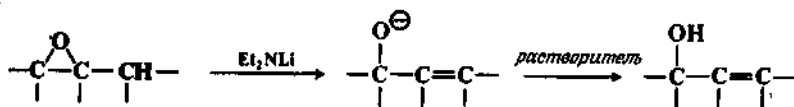
Гидро-алкокси-элиминирование



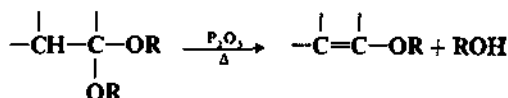
Олефины могут образовываться при обработке простых эфиров очень сильными основаниями, например алкилнатриевыми или алкиллитиевыми соединениями или амидом натрия [157], однако процесс обычно сопровождается побочными реакциями. Протеканию основной реакции способствуют электроноакцепторные группы в β -положении; например, $\text{EtOCH}_2\text{CH}(\text{COOEt})_2$ можно превратить в $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOEt})_2$ просто при нагревании в отсутствие какого-либо основания [158]. Наиболее легко расщепляются простые *трет*-бутиловые эфиры. Для рассматриваемых реакций элиминирования возможно несколько механизмов. Во многих случаях вероятен механизм E1cB или механизм, близкий к нему в спектре механизмов элиминирования [159], поскольку для реакции требуется очень сильное основание. Однако было показано (с использованием PhCD_2OEt), что PhCH_2OEt реагирует по механизму E_1 с образованием пятичленного переходного состояния [160]:



Эпоксиды можно превратить в аллиловые спирты [160a] под действием таких реагентов, как литийдиэтиламин [161], *трет*-бутилдиметилсилилиодид [162], диалкилборилтрифлат [163] и диэтилалюминийдиалкиламид R_2NAlEt_2 [164]. Другой возможный метод превращения основан на реакции 17-13.

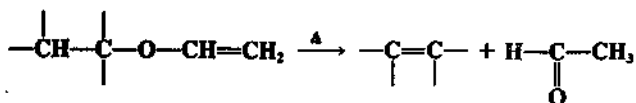


При пропускании паров простых эфиров над горячим P_2O_5 или Al_2O_3 они превращаются в олефины и спирты; этот метод аналогичен реакции 17-1, но не носит общего характера. Однако таким способом ацетали можно превратить в виниловые эфиры:



Эта реакция идет также под действием Me_3SiI в присутствии гексаметилдисилазана при комнатной температуре [165].

Виниловые эфиры подвергаются пиролизу до олефинов и альдегидов; процесс аналогичен реакции 17-3:

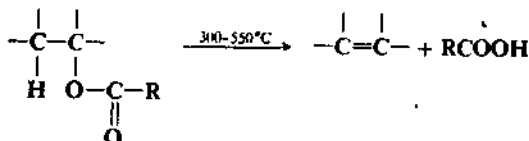


Скорость реакции для субстратов $R-O-CH=CH_2$ увеличивается в ряду $Et < \text{изо-}Pr < \text{трет-}Bu$ [166]. По-видимому, механизм аналогичен механизму реакции 17-3.

OS, IV, 298, 404; V, 25, 642, 859, 1145; 53, 17, 116; 54, 19, 74, 77; 57, 65.

17-3. Пиролиз сложных эфиров карбоновых кислот.

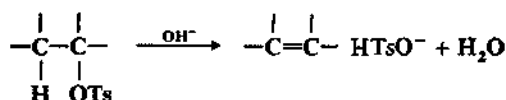
Гидро-ацилокси-элиминирование



Сложные эфиры, в которых алкильная группа имеет β -водород, можно пиролизовать, как правило, в газовой фазе до соответствующей кислоты и олефина [167]. Для реакции не требуется растворитель. Поскольку перегруппировки и другие побочные реакции незначительны, процесс представляет синтетическую ценность и часто используется как косвенный метод проведения реакции 17-1. Выходы очень хорошие, а обработка несложна. Этим способом были получены многие олефины. Для получения высших олефинов (с числом атомов углерода более десяти) наилучшим методом служит пиролиз спирта в присутствии уксусного ангидрида [168].

17-5. Разложение других сложных эфиров.

Гидроксн-тозилокси-элиминирование

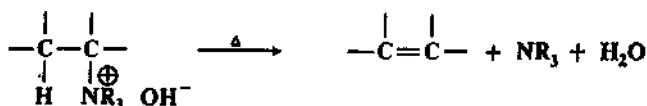


Под действием оснований некоторые сложные эфиры неорганических кислот можно расщепить до олефинов. В растворах сложные эфиры таких кислот, как серная, сернистая, и некоторых других подвергаются элиминированию по механизмам E1 или E2 подобно тозилатам и другим сложным эфирам сульфокислот. Показано, что под действием такого реагента, как бис(тетра-*n*-бутиламмоний)оксалат $(Bu_4N^+)_2(COO^-)_2$, тозилаты в гораздо большей степени подвергаются элиминированию, чем замещению [173] (см. разд. 17.10). При нагревании арилсульфонатов в таких растворителях, как диметилсульфоксид (ДМСО) или ГМФА, олефины получают с очень высокими выходами [174].

OS, 50, 84.

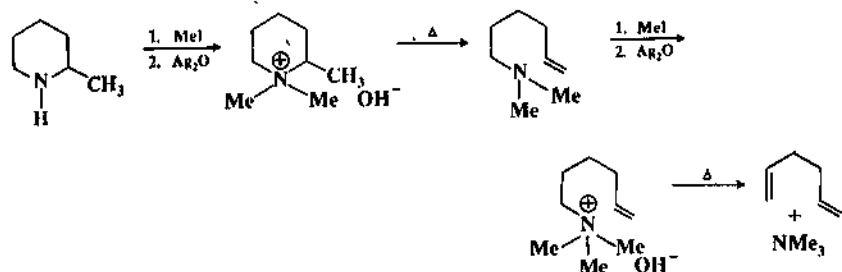
17-6. Расщепление четвертичных аммонийгидроксидов.

Гидро-триалкиламмонно-элиминирование [175]



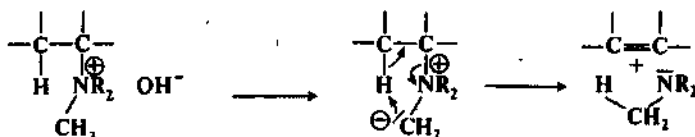
Расщепление четвертичных аммонийгидроксидов является заключительной стадией процесса, известного под названием *исчерпывающее метилирование по Гофману* или *разложение по Гофману* [176]. В первой стадии этого процесса первичный, вторичный или третичный амин обрабатывают достаточным количеством метилиодида, превращая субстрат в четвертичный аммониййодид (т. 2, реакция 10-45). Во второй стадии иодид превращают в гидроксид под действием оксида серебра. В стадии расщепления водный или спиртовой раствор гидроксида перегоняют — часто при пониженном давлении. Разложение обычно наступает при температуре от 100 до 200 °C. Другой способ разложения заключается в концентрировании раствора до сиропа в процессе перегонки или сушки при температуре ниже 0 °C [177] и последующем нагревании сиропа при пониженных давлениях. В этом случае расщепление происходит при более низких температурах, чем реакция в обычном растворе,

вероятно, потому, что основание (OH^- или RO^-) менее сольватировано [178]. Реакцию нельзя расценивать как препаративный метод синтеза олефинов, хотя некоторые циклические олефины лучше всего получаются именно таким путем. Главное достоинство метода, особенно в более ранний период развития органической химии, заключалось в возможности установления строения неизвестных аминов. Реакция представляет особую ценность применительно к химии алкалоидов. Большинство этих соединений содержат атом азота в цикле или даже в месте сочленения двух циклов, и в этих случаях образующийся олефин еще содержит азот. Для его полного удаления необходимо несколько раз повторять процесс, например:



Как правило, реакция элиминирования сопровождается побочной реакцией нуклеофильного замещения, приводящей к образованию спирта: $\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{R}_3\text{N}$ [179], но это редко вызывает затруднения. Однако если ни один из четырех заместителей атома азота не содержит β -водорода, то единственно возможной реакцией оказывается замещение. При нагревании $\text{Me}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ в воде получается метанол, а в отсутствие растворителя образуется не метанол, а диметиловый эфир [180].

Реакция обычно происходит по механизму E_2 ; ациклические субстраты, как правило, подчиняются правилу Гофмана, а субстраты, содержащие циклогексильные группы, — правилу Зайцева (разд. 17.6). Показано, что в случае стерически высокозатрудненных субстратов осуществляется механизм E_1 с пятичленным переходным состоянием, что аналогично реакции 17-7. Здесь группа OH^- не оттягивает β -водород, а оттягивает один из атомов водорода метильной группы:

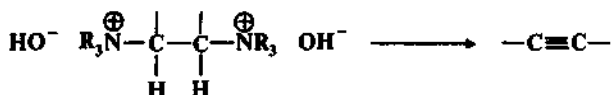


Очевидный способ отличить этот механизм от обычного механизма E_2 заключается в использовании изотопной метки дей-

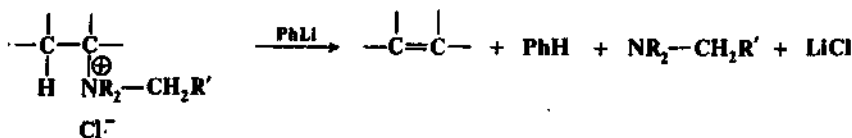
терием. Например, если проводят реакцию с четвертичным гидроксидом, дейтерированным по β -углероду ($R_2CDCH_2 \times NMe_3^+ OH^-$), о механизме реакции можно судить по распределению дейтерия в продуктах. Так, в случае механизма E2 образующийся триметиламин не должен содержать дейтерия (последний может находиться только в воде), тогда как при механизме E₁ должен образоваться дейтерированный амин. В реакции со стерически высокотрудным субстратом $(Me_3C)_2CDCH_2NMe_3^+ OH^-$ дейтерий действительно появляется в амине, что указывает на механизм E₁ [181]. В случае более простых соединений реакция идет по механизму E2, так как здесь образующийся амин не содержит дейтерия [182]. Та же картина наблюдается и для *цис*-норборнильного соединения 7 ($X=NMe_3^+$) (разд. 17.1); в этом случае элиминирование по механизму E₁ не превышает 6 %, а осуществляется главным образом по механизму *син*-E2.

Если у атома азота имеется более одной группы, содержащей β -водород, возникает вопрос, какая из групп отщепляется. Согласно правилу Гофмана, *внутри* группы отщепляется тот атом водорода, который связан с наименее алкилированным атомом углерода. Та же тенденция проявляется при выборе отщепляющейся группы; так, этил, имеющий три атома водорода в β -положении, отщепляется намного легче, чем любая более длинная *n*-алкильная группа, имеющая два β -водорода. « β -Водород легче всего отрывается от метильной группы, затем от группы RCH_2 , а труднее всего — от группы R_2CH » [184]. Действительно, правило Гофмана, сформулированное впервые в 1851 г. [185], применимо только к отщепляющимся группам, а не к ориентации внутри группы. Последний вопрос не мог рассматриваться в то время, поскольку теория строения органических соединений была сформирована лишь в 1857—1860 гг. Конечно, правило Гофмана (применительно к отщепляющейся группе или к ориентации внутри группы) теряет свое значение, если в системе возможно сопряжение. Так, $PhCH_2CH_2NMe_2 \times Et^+ OH^-$ дает в качестве основного продукта не этилен, а стирол.

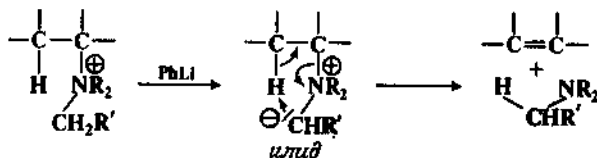
Пиролизом четвертичных аммониевых 1,2-бис-солей были получены соединения с тройными связями [186]:



17-7. Расщепление четвертичных аммониевых солей под действием сильных оснований.



При обработке четвертичных аммонийгалогенидов сильными основаниями, например PhLi, KNH₂ в жидком аммиаке [187], может наблюдаться элиминирование, сходное по образующимся продуктам, но не по механизму, с реакцией 17-6 [188]. Так что рассматриваемая реакция представляет альтернативный путь получения олефинов, не требующий превращения исходных четвертичных аммонийгалогенидов в гидроксиды. Реакция идет по механизму E₁:

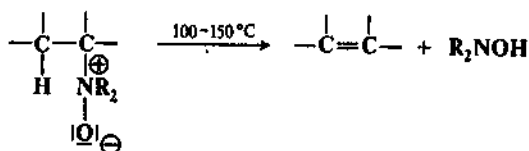


Для того чтобы мог образоваться илид, необходимо наличие атома водорода в положении α'. Механизм подобного типа называют α',β-элиминированием, поскольку β-водород отрывается α'-углеродом. Механизм был подтвержден экспериментами с изотопной меткой, подобными описанным для реакции 17-6 [189], а также выделением промежуточно образующегося илида [190]. Существенным отличием рассматриваемой реакции и большинства примеров реакции 17-6 является то, что в данном случае наблюдается *син*-элиминирование, тогда как для реакции 17-6 характерно *анти*-элиминирование; поэтому, если образующийся олефин может существовать в виде *цис*, *транс*-изомеров, конфигурация продуктов двух реакций будет противоположной.

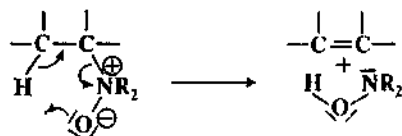
Еще один метод получения олефинов, позволяющий избежать применения очень сильных оснований, заключается в нагревании соли с KOH в монометиловом эфире полиэтиленгликоля [191].

17-8. Расщепление аминоксидов.

Гидро-(диалкилоксидаммонио)-элиминирование



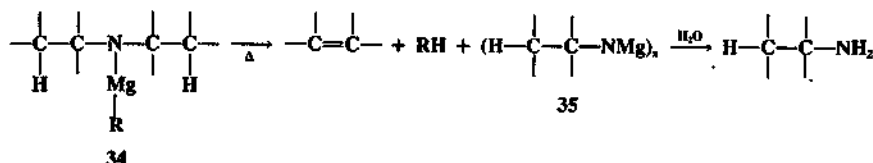
Расщепление аминоксидов, приводящее к алкену и гидроксиламину, называют *реакцией Коупа* (не следует путать с *перегруппировкой Коупа*, см. реакцию 18-36). Этот процесс также можно рассматривать как альтернативу реакциям 17-6 и 17-7 [192]. Обычно в реакцию вводят смесь амина и окисляющего агента (см. реакцию 19-29) и аминоксид не выделяют. Реакция идет в мягких условиях, поэтому побочные реакции незначительны, а образующиеся олефины обычно не перегруппировываются, так что реакция служит удобным методом получения многих олефинов. Однако этим методом не удастся провести раскрытие шестичленных азотсодержащих гетероциклов, хотя пятичленные циклы и циклы от 7- до 10-членных подвергаются раскрытию [193]. Скорость реакции повышается с увеличением размера α - и β -заместителей [194]. Реакцию можно провести при комнатной температуре в сухом ДМСО или ТГФ [195]. Элиминирование представляет собой стереоселективный *син*-процесс [196] и осуществляется по механизму E_1 через пятичленное переходное состояние:



Большинство имеющихся данных указывает на то, что переходное состояние должно быть плоским [197]. Отклонения от планарности, как в реакции 17-3 (см. разд. 17.12), здесь не обнаружены; именно поэтому шестичленные азотсодержащие гетероциклические соединения не вступают в реакцию. Благодаря стереоселективности и отсутствию перегруппировок продуктов реакция представляет удобный способ получения *транс*-циклоолефинов с числом членов от восьми и выше.

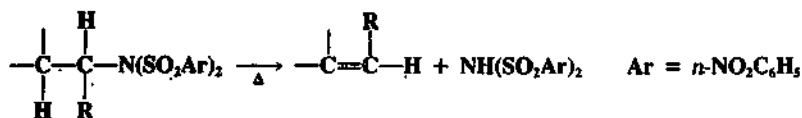
17-9. Расщепление других производных аминов.

Гидро-магниоалкиламино-элиминирование



Под действием реактивов Гриньяра $RMgX$ вторичные амины можно превратить в амиды магния (34), которые при нагревании в твердом состоянии или в инертном разбавителе (например, в *n*-додекане) разлагаются с образованием алкена, RH и остатка амида (представленного формулой 35), способного гидролизываться до первичного амина [198]. Как и сходное расщепление алкоксидов магния, упоминавшееся при рассмотрении реакции 17-1, элиминирование в данном случае представляет собой *син*-процесс и, по-видимому, осуществляется по механизму E_1 . Аналогичным образом реагируют амиды цинка и алюминия.

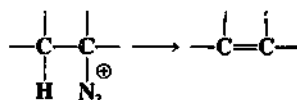
Первичные амины, содержащие вторичные алкильные группы, можно расщепить пиролизом соответствующих бис(*n*-нитробензолсульфо)производных [199]:



Нуклеофуг в этой реакции $[N(SO_2Ar)_2]$ аналогичен уходящей группе NTs_2 , упоминавшейся в т. 2, разд. 10.13. С аминами, содержащими первичные алкильные группы ($R=H$), реакция не идет, однако такие амины, как и амины со вторичными алкильными группами, можно расщепить после превращения их в пиридиниевые соли (подобно пириллиевым солям, рассмотренным в т. 2, разд. 10.13) [200].

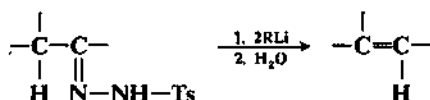
17-10. Получение олефинов из алифатических солей диазония.

Гидро-диазониио-элиминирование

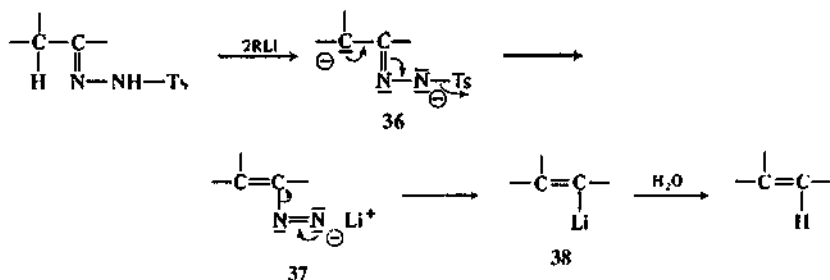


При обработке алифатических аминов азотистой кислотой обычно образуется некоторое количество олефина, но как препаративный метод эта реакция больше не используется, хотя таким путем можно получать спирты (см. т. 2, реакцию 10-5).

17-11. Разложение толуол-п-сульфогидразонов.



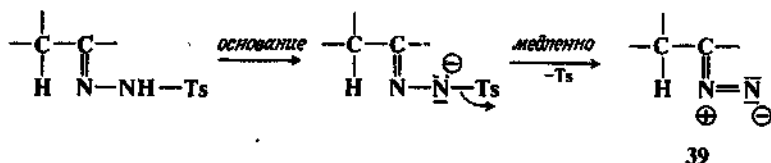
Обработка тозилгидразона альдегида или кетона сильным основанием приводит к образованию олефина; формально эту реакцию можно рассматривать как элиминирование, сопровождаемое сдвигом водорода [201]. В эту реакцию (реакцию Шапиро) вводили тозилгидразоны многих альдегидов и кетонов. Наиболее синтетически удобный метод заключается в обработке субстрата по крайней мере 2 экв. литийорганического соединения [202] (обычно MeLi) в эфире, гексане или тетраметилендиамина [203]. При этом процесс идет без побочных реакций, алкены получают с хорошими выходами, а в тех случаях, где возможен выбор, преимущественно образуются менее замещенные олефины. Тозилгидразоны α,β -ненасыщенных кетонов дают сопряженные диены [204]. Предложен следующий механизм реакции [205]:



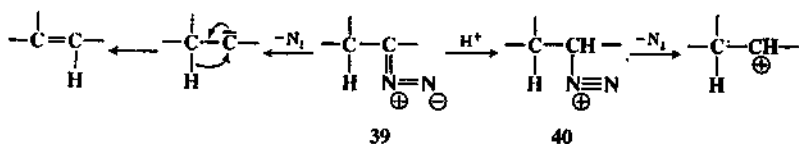
В пользу этого механизма свидетельствуют следующие данные: 1) для реакции требуется 2 экв. RLi; 2) как показала метка дейтерием, водород в продукте появляется из молекулы воды, а не от соседнего атома углерода [206]; 3) удалось уловить интермедиаты 36, 37 и 38 [207]. Эта реакция, выполняемая в тетраметилендиамина, может служить синтетически пригодным методом генерирования виниллития 38 [208], который можно уловить с помощью различных электрофилов, например D₂O (с образованием дейтерированных алкенов), CO₂ (с образова-

нием α,β -ненасыщенных карбоновых кислот, см. т. 3, реакцию 16-35) или ДМФ (с образованием α,β -ненасыщенных альдегидов, см. т. 2, реакцию 10-107).

Реакцию можно проводить также с другими основаниями, например с NaOMe [209], LiH [210], Na в этиленгликоле, NaNH, NaNH₂ [211], или с меньшими количествами RLi, но при этом появляется много побочных реакций, а ориентация двойной связи принимает иное направление, что приводит к образованию более высокозамещенных олефинов. Реакция с Na в этиленгликоле носит название *реакции Бэмфорда — Стивенса* [212]. Для этих реакций возможны два механизма — с образованием карбеноида и с образованием карбокатиона [213]. Наблюдаемые побочные реакции являются результатом превращений карбенов и карбокатионов, образование которых можно ожидать в соответствии с тем или иным механизмом. Как правило, в протонных растворителях реакция идет через образование карбокатиона, а в апротонных растворителях — через образование карбеноида. Оба механизма включают образование диазосоединения 39, которое иногда удается выделить [214].



В отсутствие протонного растворителя 39 теряет N₂ и происходит миграция водорода, приводящая к олефиновому продукту. Миграция водорода может либо сразу следовать за потерей N₂, либо происходить одновременно с ней. В протонных растворителях 39 протонируется, давая ион диазония 40, который те-



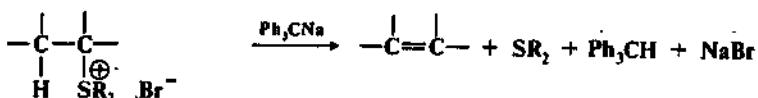
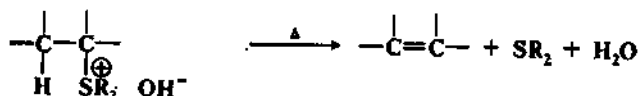
ряет N₂; получающийся при этом карбокатион может затем подвергаться элиминированию (реакция 17-10) или вступать в другие реакции, характерные для карбокатионов. Рассматриваемая реакция использована как метод получения диазосоединений типа 39 [215].

См. также реакцию 17-28.

OS, 51, 66; 61, 141.

17-12. Расщепление сульфониевых соединений.

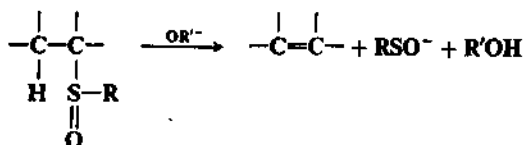
Гидро-диалкилсульфонио-элиминирование



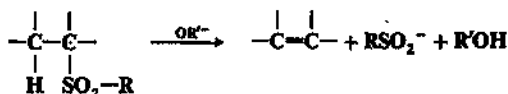
Элиминирование из сульфониевых соединений по области применения и механизму подобно реакциям соответствующих аммониевых соединений (реакции 17-6 и 17-7). Термическое разложение сульфонийгидроксидов известно с давних пор [216], реакция ильда была открыта сравнительно недавно [217], но ни тот ни другой процесс не имеет препаративной ценности.

17-13. Расщепление сульфоксидов, селеноксидов и сульфонов.

Гидро-алкилсульфинил-элиминирование



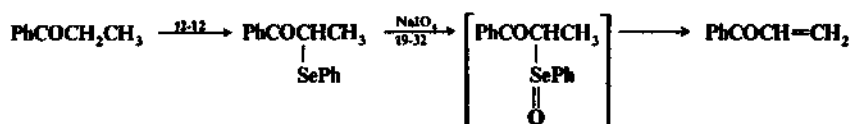
Гидро-алкилсульфонил-элиминирование



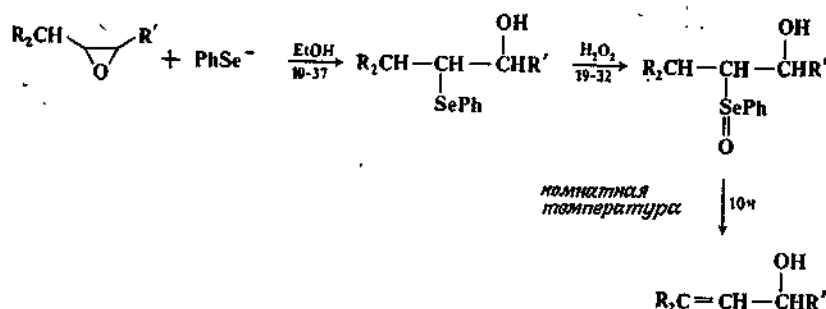
Сульфоны и сульфоксиды, содержащие атом водорода в β -положении, подвергаются элиминированию при обработке алкоксидами, а сульфоны [218] — даже под действием OH^- [219]. По механизму эти реакции принадлежат спектру E1—E2—E1cB [220]. Хотя уходящие группы не заряжены, ориентация двойной связи следует правилу Гофмана, а не правилу Зайцева. Сульфоксиды (но не сульфоны) подвергаются элиминированию также в результате пиролиза при температуре около 80 °C. Подобно реакции 17-8, этот процесс представляет собой *син*-элиминирование по механизму E_i с образованием пятичленного переходного состояния [221]. Селеноксиды [222, 223] и сложные эфиры сульфоновых кислот $R_2CH-CHR-SO-OMe$ [224] также под-

вергаются элиминированию по механизму E_1 , причем реакция селеноксидов происходит при комнатной температуре [225]. Реакция селеноксидов была распространена на получение продуктов с тройными связями [226].

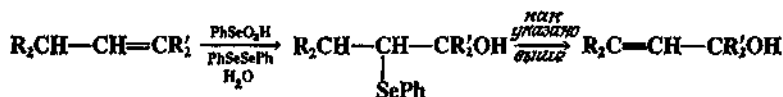
Реакции с селеноксидов [227], и сульфоксидов [228] были использованы в методе превращения кетонов, альдегидов и сложных эфиров в соответствующие α, β -ненасыщенные производные. Ниже приведен пример последовательности превращений для селеноксида:



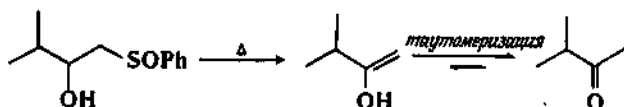
Благодаря мягким условиям это, по-видимому, наилучший способ проведения указанных превращений. Реакция с селеноксидами использовалась также в процедуре превращений эпокси-дов в аллиловые спирты [229]:



Описан также процесс превращения олефина в перегруппированный аллиловый спирт [230]:



Другие случаи применения реакции селеноксидов описаны в т. 2 при описании реакции 10-97. Пиролиз β -гидроксисульфоксидов приводит к кетонам [231], например:



Аллильные сульфоксиды подвергаются 1,4-элиминированию с образованием диенов [232].

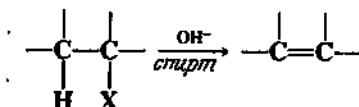
При нагревании с КОН в полярном апротонном растворителе (ГМФТА) сульфиды и дисульфиды также претерпевают элиминирование [223]. От дифенилтиоацеталей и дифенилтиокеталей можно отщепить тиофенол путем обработки их ионами меди (I) и третичным амином: $-\text{CH}-\text{C}(\text{SPh})_2 \rightarrow -\text{C}=\text{C}-\text{SPh}$

[234]. Под действием такого основания, как калий-3-аминопропиламид $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHK}$, винилсульфиды превращаются в алкины [235].

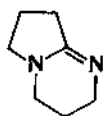
OS, 59, 58, 202.

17-14. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов.

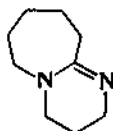
Гидро-галогено-элиминирование [236]



Элиминирование НХ из алкилгалогенидов носит общий характер и может быть проведено с хлоридами, фторидами, бромиды и иодидами [236a]. В качестве основания чаще всего употребляется горячий спиртовой раствор КОН, но допускается и использование более сильных оснований [237] (OR^- , NH_2^- и т. п.) или более слабых оснований, например аминов. В трудных случаях хорошими реагентами оказываются бисциклические амидины, 1,5-диазацикло[3.4.0]нонен-5 (ДБН) [238] и 1,8-диазацикло[5.4.0]ундецен-7 (ДБУ) [239, 240]. При проведении реакции с таким основанием, как OH^- , был использован межфазный катализ [241]. Как уже говорилось в разд. 17.5,



ДБН



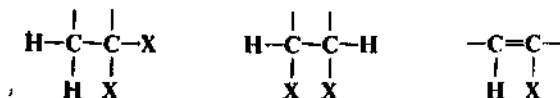
ДБУ

некоторые основания в полярных апротонных растворителях оказываются эффективными реагентами для дегидрогалогенирования. Так, в препаративных целях чаще всего используют LiCl или $\text{LiBr}-\text{LiCO}_3$ в ДМФ [242]. Дегидрогалогенирование было также осуществлено путем нагревания алкилгалогенида в ГМФТА в отсутствие каких-либо других реагентов [243].

Наиболее легко подвергаются элиминированию третичные галогениды. Элиминирование хлоридов, бромидов и иодидов

подчиняется правилу Зайцева, за исключением тех случаев, когда важны стерические эффекты (см., например, разд. 17.6). Элиминирование фторидов происходит в соответствии с правилом Гофмана (разд. 17.6).

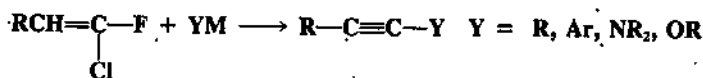
Рассматриваемая реакция до сих пор служит наиболее важным методом введения в молекулу тройной связи [244]; ее можно проводить с субстратами следующих типов:



Для получения продуктов с тройной связью чаще всего используют NaNH_2 . В присутствии этого основания преимущественно получают 1-алкины (если это возможно), так как оно образует с алкином соль, что сдвигает любое равновесие между 1- и 2-алкинами. При использовании таких оснований, как OH^- или OR^- , равновесие стремится сдвинуться в сторону образования алкинов с внутренней тройной связью, которые термодинамически более устойчивы. Если в субстрате имеется подходящим образом расположенный водород (например, $-\text{CRH}-\text{CX}_2-\text{CH}_2-$), возможно конкурентное образование аллена, хотя алкины обычно более устойчивы.

Обычно дегидрогалогенирование проводят в растворе в присутствии основания; как правило, реакция идет по механизму E_2 , однако было показано, что в некоторых случаях осуществляется механизм E_1 . В то же время элиминирование HX можно выполнить путем пиролиза галогенида; этот процесс идет по механизму E_1 , а иногда по свободнорадикальному механизму (разд. 17.12). Пиролиз обычно проводят без катализатора при температуре около 400°C ; из-за обратимости реакция не представляет синтетической ценности. Примеров пиролиза в присутствии катализатора известно мало [245], в качестве катализаторов применяли главным образом оксиды или соли металлов; по-видимому, реакция идет по механизму E_1 или E_2 .

Для синтеза алкинов была использована реакция, сочетающая элиминирование и замещение. В этой реакции соединение $\text{RCH}=\text{CFCl}$ обрабатывали соединением YM , где M — металл, а Y — алкил, арил, NR_2 или OR :

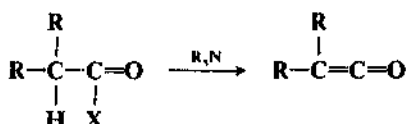


Таким путем можно получить алкины, инамины и сложные ацетиленовые эфиры [246]. Аналогичным образом трифтороме-

тилсодержащие простые эфиры и сульфиды превращали в простые ацетиленовые эфиры и тиоэфиры: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{—YR} + \text{R}'\text{Li} \rightarrow \text{R}'\text{—C}\equiv\text{C—YR}$ ($\text{Y}=\text{O}$ или S) [247].

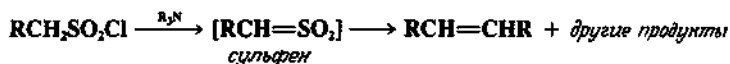
OS, I, 191, 205, 209, 438; II, 10, 17, 515; III, 125, 209, 270, 350, 506, 623, 731, 785; IV, 128, 162, 398, 404, 555, 608, 616, 683, 711, 727, 748, 755, 763, 851, 969; V, 285, 467, 514, 921; 51, 115; 54, 97; 55, 12, 32, 86; 56, 49, 65, 107; 57, 41, 62, 65, 83, 117; 58, 68; 59, 10, 113; 60, 63; 61, 77. См также: OS, 56, 118.

17-15. Дегидрогалогенирование ацилгалогенидов и сульфогалогенидов.



Обрабатывая ацилгалогениды третичными аминами, можно получить кетены. Реакция находит широкое применение, в нее вступает большинство ацилгалогенидов, содержащих в α -положении атом водорода, но если хотя бы одна из групп $\text{R}=\text{H}$, в качестве продукта реакции удастся выделить только димер кетена, а не сам кетен. Однако если требуется ввести реакционноспособный кетен в реакцию с определенным соединением, его можно генерировать *in situ* в присутствии этого соединения [248].

Родственной реакцией является взаимодействие третичных аминов с сульфогалогенидами, содержащими α -водород. В этом случае первоначально образующийся продукт представляет собой высокореакционноспособный сульфен, его нельзя выделить, но он реагирует далее с образованием различных продуктов,

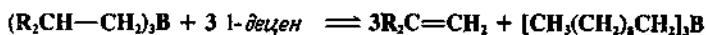


в частности алкена, являющегося димером RCH [249]. Здесь сульфен также реагирует *in situ* (см., например, т. 2, реакцию 16-64).

OS, IV, 560; V, 294, 877; 52, 36; 57, 117.

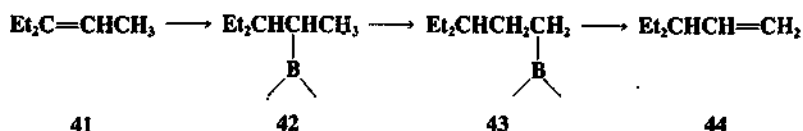
17-16. Элиминирование из боранов.

Гидро-борантрикл-элиминирование



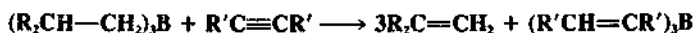
Триалкилбораны можно получить из олефинов и BNH_3 (реакция 15-13). При обработке образовавшегося борана другим

олефином происходит реакция обмена [250]. В результате устанавливается равновесие, которое можно сдвинуть (используя большой избыток олефина, необычайно реакционноспособный олефин или олефин с более высокой температурой кипения) в сторону образования нужного олефина, отделяемого затем перегонкой. Реакция применима для получения продуктов, в которых двойная связь сдвинута в направлении, противоположном тому, которое реализуется при обычных методах изомеризации (т. 2, реакция 12-2). Этого нельзя достичь при простой обработке борана типа 42 олефином, так как при этом элиминирование следует правилу Зайцева: реакция идет в направлении образования наиболее устойчивого олефина, так что в качестве продукта должно образоваться соединение 41, а не 44. Однако при необходимости 41 можно превратить в 44 путем превращения его сначала в соединение 42, изомеризации 42 и 43 (реакция 18-13) и последующего введения 43 в реакцию



обмена с высококипящим олефином, например 1-деценом; в результате этой последовательности превращений получается изомер 44. С помощью обычной изомеризации, такой, как реакция 12-2 (т. 2), можно только превратить 44 в 41, но не наоборот. Реакции 42→43 и 43→44 идут практически без перегруппировок, вероятно, по механизму, обратному механизму присоединения боранов (т. 3, реакция 15-13).

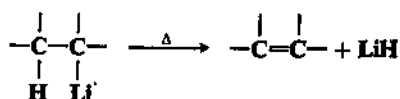
Показано, что для алкинов имеет место аналогичная реакция, но необратимая [251]:



При обработке триалкилборанов (особенно В-алкил-9-ББН-производных) бензальдегидом происходит отщепление одной из алкильных групп и образуется олефин [252].

17-17. Пиролиз металлоорганических соединений щелочных металлов.

Гидрометалло-элиминирование



При нагревании алкиллитиевых соединений, содержащих атом водорода в β -положении, можно получить твердый гидрид лития и олефин [253]. В случае *втор*-бутиллития ориентация двойной связи происходит по правилу Зайцева, хотя образование *цис*-2-бутена превалирует над образованием *транс*-изомера [254]. Реакцию проводили также с алкилнатриевыми и алкилкалиевыми соединениями [255]. Реактивы Гриньяра дают олефины при термическом разложении в несольватирующих растворителях, например в кумоле [256]. Алкены получены также из RLi и $RMgX$ в растворе под действием этилена и $NiCl_2$ и некоторых других реагентов [257]. Отщепление H и $HgCl$ от β -нитромеркургалогенидов [258] (получаемых нитромеркурированием, см. т. 3, реакцию 15-8) приводит к нитроалкенам. Считается, что реакция идет по перициклическому механизму через четырехцентровое переходное состояние (механизм E_1) [259].

17-18. Дегидроцианирование.

Гидро-циано-элиминирование



Обработкой α -цианозамещенных третичных аминов KOH или *трет*-БуОК в кипящем бензоле или толуоле или при комнатной температуре в *трет*-бутилметиловом эфире можно получить енамины [260].

17-19. Декарбонилирование ацилгалогенидов.

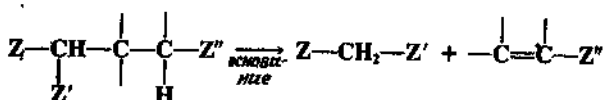
Гидро-хлороформил-элиминирование



Ацилхлориды, содержащие атом водорода в α -положении, гладко превращаются в олефины с потерей HCl и CO ; реакцию проводят при нагревании в присутствии хлоротрис(трифенилфосфин)родия, металлической платины или некоторых других катализаторов [261]. Механизм, по-видимому, включает превращение RCH_2CH_2COCl в $RCH_2CH_2-RhCO(Ph_3P)_2Cl_2$, после чего следует согласованное *син*-элиминирование Rh и H [262]. См. также реакции 14-40 (т. 3) и 19-13.

17-20. Обратная реакция Михаэля.

Гидро-бис(этоксикарбонил)метил-элиминирование и т. д.

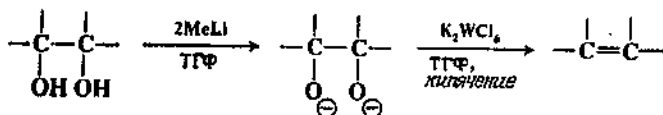


При расщеплении аддуктов Михаэля под действием оснований могут образовываться олефины. (См. т. 3, реакцию 15-17 и определение Z в разд. 15.2.) В некоторых случаях расщепление происходит просто при нагревании в отсутствие основного катализатора.

Б. Реакции,
в которых ни один из уходящих атомов
не является водородом

17-21. Дезоксигенирование вицинальных диолов.

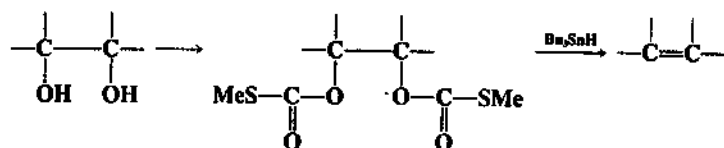
Дигидрокси-элиминирование



Вицинальные диолы можно дезоксигенировать путем обработки дилитийдиалкоксида галогенидом вольфрама K_2WCl_6 или некоторыми другими вольфрамовыми реагентами в кипящем ТГФ [263]. Наиболее быстро реагируют тетразамещенные диолы. Процесс главным образом, но не в целом представляет собой *син*-элиминирование. Описано несколько других методов, при которых осуществляется прямое дезоксигенирование диола без предварительного превращения его в алкоксид. В этих методах применяют металлический титан [264], $\text{Me}_3\text{SiCl}-\text{NaI}$ [265], $\text{Ph}_3\text{P}-\text{имидазол}-\text{I}_2$ в толуоле [266], PBr_3-CuBr -эфир при пониженных температурах, после чего следует обработка порошкообразным цинком [267].

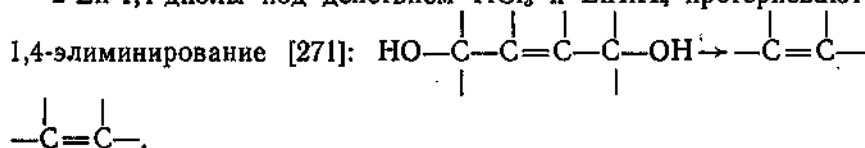
Вицинальные диолы можно также дезоксигенировать косвенным путем через производные сложных эфиров сульфоновых кислот. Так, *виц*-димезилаты и *виц*-дитозилаты превращали в алкены при обработке нафталин-натрием [268] и NaI в ДМФ [269] соответственно. По другой методике диолы превращали в бисдитиокарбонаты (бисксантогенаты), которые под действием три-*n*-бутилстаннана в толуоле или бензоле претерпевают

элиминирование (вероятно, по свободнорадикальному механизму) [270]:

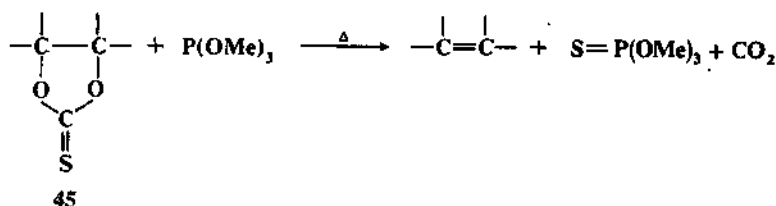


виц-Диолы можно дегидрировать также через их циклические производные (реакция 17-22).

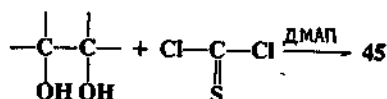
2-Ен-1,4-диолы под действием $TiCl_3$ и $LiAlH_4$ претерпевают 1,4-элиминирование [271]:



17-22. Расщепление циклических тионокarbonатов.

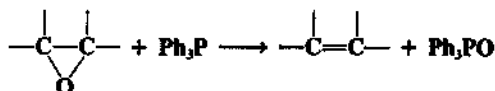


Циклические тионокarbonаты 45 можно расщепить до олефинов (реакция Кори — Уинтера) [272] нагреванием с триметилфосфитом [273] или другими соединениями трехвалентного фосфора [274], а также путем обработки бис(1,5-циклооктадиен)никелем [275]. Тионокarbonаты получают при взаимодействии 1,2-диолов с тиофосгеном и 4-диметиламинопиридином (ДМАП) [276]:

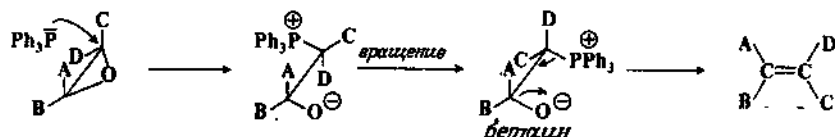


Здесь всегда наблюдается *син*-элиминирование, так что возможен стерический контроль продукта. Таким путем можно с высоким выходом получить олефины, образование которых не является стерически выгодным, например *цис*- $PhCH_2CH=CHCH_2Ph$ [277]. В алкены можно превратить и некоторые другие пятичленные циклические производные 1,2-диолов [278].

17-23. Превращение эпоксидов в олефины.

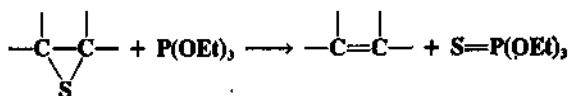


Эпоксиды можно превратить в олефины [279] под действием трифенилфосфина [280] или триэтилфосфита $\text{P}(\text{OEt})_3$ [281]. Первая стадия механизма заключается в нуклеофильном замещении (т. 2, реакция 10-51), после чего следует элиминирование из четырехчленного переходного состояния. Поскольку замещение сопровождается инверсией, в целом процесс является *анти*-элиминированием; так, если две группы, А и С, в эпоксиде находились в *цис*-положении, в олефине они окажутся в *транс*-положении:



Можно также обработать эпоксид литийдифенилфосфидом Ph_2PLi , а затем полученный продукт ввести в реакцию с метилиодидом и получить четвертичное соединение [282]. Другой метод получения бетаина, а отсюда и олефина основан на реакции Виттига (т. 3, реакция 16-47). Олефины получают при взаимодействии эпоксидов со многими реагентами, в их числе [283] Li в ТГФ [284], TsOH и NaI [285], триметилсилилиодид [286], диметилдиазомалонат [286a], 3-метил-2-селеноксобензотиазол [287], PI_3 [288], P_2I_4 [289], алкилмарганцевые соединения [289a], $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [290], натрий (циклопентадиенил) феррат [292], $\text{TiCl}_3\text{—LiAlH}_4$ [293], $\text{FeCl}_3\text{—BuLi}$ [294], вольфрамовые реагенты, упоминавшиеся при рассмотрении реакции 17-21 [263], NaI—NaOAc—Zn—AcOH [295]. Последний метод по существу является вариантом реакции 17-31, так как в качестве интермедиата образуется иодогидрин. Некоторые из приведенных реакций осуществляются по пути *син*-элиминирования.

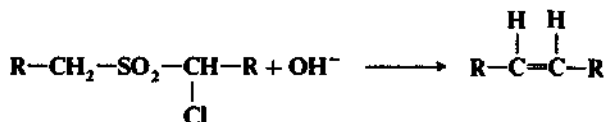
17-24. Превращение эписульфидов в олефины.



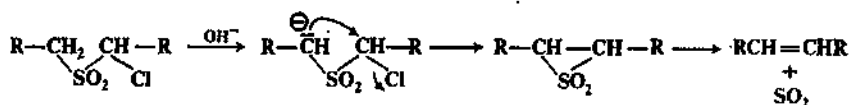
Эписульфиды можно превратить в олефины по реакции, внешне аналогичной реакции 17-23 [297]. Однако в данном слу-

чае элиминирование представляет собой *син*-процесс, так что механизм не может быть таким же, как в реакции 17-23. Фосфит атакует не атом углерода, а атом серы. В качестве реагентов используются, в частности, фениллитий, Bu_3SnH [298], P_2I_4 [298], алюмогидрид лития [299] (который с эпоксидами ведет себя совершенно иначе, чем с другими субстратами, см. т. 2, реакцию 10-81) и метилиодид [300]. Эписульфоксиды превращаются в олефины и монооксид серы просто при нагревании [301].

17-25. Реакция Рамберга — Баклунда.



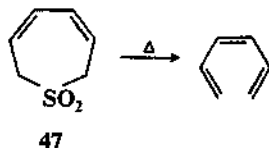
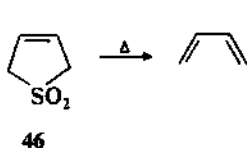
Реакция α -галогеносульфона с основанием, приводящая к олефину, носит название *реакции Рамберга — Баклунда* [302]. Несмотря на то что α -галогеносульфоны не реакционноспособны в обычных реакциях $\text{S}_\text{N}2$ (т. 2, разд. 10.11), для α -галогеносульфов, содержащих атом водорода в α' -положении, рассматриваемая реакция носит общий характер. Реакционная способность галогенов уменьшается в ряду $\text{I} > \text{Br} \gg \text{Cl}$. Реакцию проводили в условиях межфазного катализа [303]. Продукты реакции представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров, но обычно преобладает менее устойчивый *цис*-изомер. Механизм реакции включает образование эписульфона и последующее элиминирование SO_2 . Имеется множество данных, свидетель-



ствующих в пользу данного механизма [304]. Так, эписульфоны, полученные независимо, в условиях реакции дают олефины, а не соответствующие α -галогеносульфоны [305]. Синтезированные другими способами эписульфоны (например, реакцией 16-64, т. 2) являются довольно устойчивыми соединениями, но при нагревании или при обработке основаниями они отщепляют SO_2 , давая олефины. Сравнение реакционной способности $\text{PhCH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{OTs}$ и $\text{PhCH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ показывает, что тозилат реагирует намного медленнее, чем хлорид [306], несмотря на тот факт, что OTs является обычно намного лучшим нуклеофугом (т. 2, разд. 10.13).

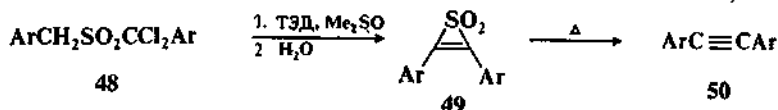
При введении в реакцию ненасыщенных бромосульфонов $RCH_2CH=CHSO_2CH_2Br$ (получаемых реакцией $BrCH_2SO_2Br$ с $RCH_2CH=CH_2$ с последующей обработкой триэтиламином) с выходами от умеренных до хороших получают диены $RCH=CHCH=CH_2$ [307].

Аналогичным образом 2,5-дигидротиофен-1,1-диоксиды (46) и 2,7-дигидротиопин-1,1-диоксиды (47) претерпевают 1,4- и 1,6-элиминирование соответственно (см. также реакцию 17-51).



Обе реакции идут по согласованному механизму; в соответствии с правилами орбитальной симметрии (т. 3, описание реакции 15-47) первая реакция [308] представляет собой супраповерхностный, а вторая [309] — антараповерхностный процесс. Эти правила предсказывают также, что элиминирование SO_2 из эписульфонов не может происходить по согласованному механизму (поскольку антараповерхностный процесс невероятен для такого цикла); имеются экспериментальные данные, показывающие, что реакция действительно идет несогласованным путем [310]. Элиминирование SO_2 из соединений 46 и 47 служит примером *хелетронных реакций* [311]. Их определяют как реакции, в которых две σ -связи, идущие к одному атому (в данном случае к атому серы), образуются и разрываются согласованно [312].

α,α -Дихлоробензилсульфоны (48) под действием избытка такого основания, как триэтилендиамин в диметилсульфоксиде, при комнатной температуре дают 2,3-диарилтиирен-1,1-диоксиды (49), которые можно выделить [313]. Термическое разложение 49 приводит к алкинам 50 [314]. α,α -Дихлоробензилсульфиды $ArCH_2SCCl_2Ar$ можно превратить в 50 при обработке трифенилфосфином и *трет*-BuOK в ТГФ [315].

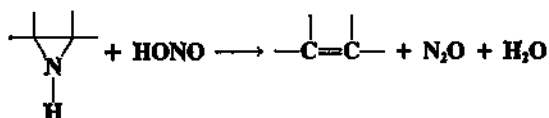


Реакция типа реакции Рамберга — Баклунда проводилась с α -галогеносульфидами $ArCHClSCH_2Ar$, которые при взаимодействии с *трет*-BuOK и PPh_3 в кипящем тетрагидрофуране дают алкены $ArCH=CHAr$ [316]. Аналогичным образом α -бро-

мокетоны $R_2CBrCOCHR_2$ при обработке основанием и пероксидом водорода дают олефины $R_2C=CR_2$ [317]. В качестве интермедиата в этой реакции образуется циклопропанон (см. перегруппировку Фаворского, реакция 18-8), который теряет CO при взаимодействии с H_2O_2 .

Реакцию Рамберга — Баклунда можно рассматривать как принадлежащую к группе реакций экструзии (см. разд. 17.20). OS, V, 877; 50, 43, 65.

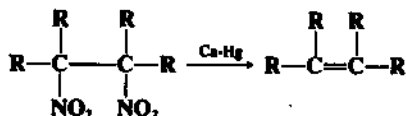
17-26. Превращение азиридинов в олефины.



Незамещенные по азоту азиридины под действием азотистой кислоты дают олефины [318]. В качестве интермедиата образуется нитрозосоединение (т. 2, реакция 12-50); подобные интермедиаты, возникающие под действием других реагентов, также превращаются в олефины. Реакция стереоспецифична: из *цис*-азиридинов получают *цис*-олефины, а из *транс*-азиридинов — *транс*-олефины [319]. N-Алкилзамещенные азиридины можно превратить в олефины обработкой их иодидом железа (II) [320] или *м*-хлоропербензойной кислотой [321]. В последнем случае интермедиатом является, по-видимому, соответствующий N-оксид (реакция 19-29).

17-27. Превращение вицинальных динитросоединений в олефины.

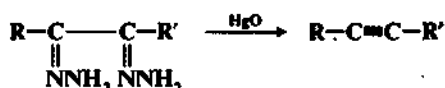
Динитро-элиминирование



Под действием амальгмированного кальция тетразамещенные *виц*-динитросоединения превращаются в олефины [322]. Наличие функциональных групп, например CN и COOR, не влияет на реакцию. Для реакции использовались и другие реагенты, в том числе сульфид натрия в ДМФ [323], Bu_3SnH [324], SnCl_2 [325]. По-видимому, во всех случаях реакция идет по ион-радикальному механизму. Исходные *виц*-динитросоединения можно получить реакцией α - α -динитросоединений с солями нитроалканов (т. 2, описание реакции 10-96).

17-28. Превращение дигидразонов в алкины.

Дигидразоно-диэлиминирование

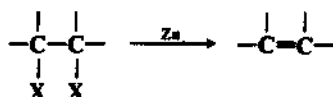


Под действием HgO , Ag_2O , CuCl_2-O_2 -пиридин и некоторых других реагентов 1,2-дигидразоны могут терять 2 моля азота с образованием алкинов. Группы R и R' могут быть как алкильными, так и арильными. С помощью этой реакции были получены высоконапряженные семи- и восьмичленные циклоалкины (см. т. 1, разд. 4.25), а также циклоалкины больших размеров [326].

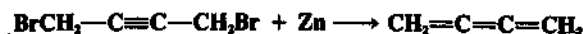
OS. IV, 377. См. также: OS, 55, 73.

17-29. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов.

Дигалогено-элиминирование [327]



Эта реакция проводилась под действием многих реагентов, чаще всего используется цинк, магний и иодид-ион [327a], реже — фениллитий, фенилгидразин, хлорид хрома (II), нафталин-натрий [328], $\text{Na}-\text{NH}_3$ [329], Na_2S в ДМФ [330] и алюмогидрид лития [331]. Реакция дает хорошие выходы, но с синтетической точки зрения она не слишком выгодна, так как исходные *виц*-дигалогениды приходится получать путем присоединения галогена к двойной связи (т. 3, реакция 15-27). Однако ее преимущество состоит в том, что *положение* двойной связи в продукте заранее точно известно. Например, из соединений типа $\text{X}-\text{C}-\text{CX}_2-\text{C}-\text{X}$ или $\text{X}-\text{C}-\text{CX}=\text{C}$ можно получить аллены, которые труднодоступны другими методами [332]. Путем 1,4-элиминирования были получены кумулены:

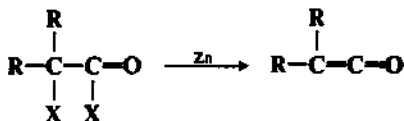


Реакцию можно проводить с соединениями, содержащими галогены в любой комбинации, кроме соединений, в которых одним из заместителей является фтор. Механизм реакции сложен и зависит от реагента и условий реакции [334]. Так, для разных случаев предполагались механизмы, включающие образование карбокатионов, карбанионов, свободных радикалов в качестве интермедиатов, а также согласованные механизмы. Было найдено, что реакция с I^- стереоспецифична и происходит с *анти*-

ориентацией (разд. 17.1), поэтому для нее постулировался механизм E2. Однако более поздние работы [335] показывают, что реакция не всегда стереоспецифична в отношении *анти*-ориентации и механизм ее более сложный. При использовании в качестве реагента цинка в одних случаях реакция характеризуется *анти*-стереоспецифичностью [336], а в других нет [337].

OS, III, 526, 531; IV, 195, 268; V, 22, 255, 393, 901; 50, 21. См. также: OS, IV, 877, 914, 964.

17-30. Дегалогенирование α -галогеноацилгалогенидов.

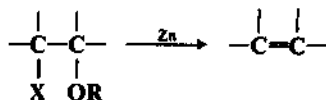


Дегалогенированием α -галогеноацилгалогенидов под действием цинка или трифенилфосфина можно получить кетены [338]; процесс аналогичен реакции 17-2. Хорошие результаты обычно получаются, если обе группы R арильные или алкильные, но ни одна из них не является водородом [339].

OS, IV, 348.

17-31. Элиминирование галогена и гетерогруппы.

Алкокси-галогено-элиминирование



Элиминирование OR и галогена из простых β -галогеноэфиров носит название *реакции Боорда*. Реакцию можно проводить с цинком, магнием или натрием. Выходы высокие, и реакция находит широкое применение. β -Галогеноацетали легко дают

виниловые эфиры: $\text{X}-\text{C}-\text{C}(\text{OR})_2 \rightarrow \text{C}=\text{C}-\text{OR}$. Помимо β -галогеноэфиров, в реакцию вступают соединения общей формулы

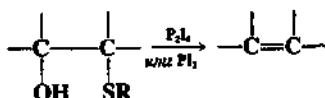
$\text{X}-\text{C}-\text{C}-\text{Z}$, где X — галоген, а Z — OCOR, OTs [340], NR₂ [341] или SR [342]. Роль заместителя может также выполнять группа OH, но тогда набор X ограничен группами Br и I. Подобно реакции 17-29, этот метод гарантирует определенное положение двойной связи в образующемся продукте. Получение реактивов Гриньяра из этих соединений ограничено, поскольку магний вызывает элиминирование. Было показано, что при

обработке простых и сложных β -галогеноэфиров цинком элиминирование нестереоспецифично [343], так что реакция идет по механизму, отличному от E2. Высказывалось предположение о механизме E1cB на основании слабой способности групп OR и OCOR быть уходящими группами. Под действием LiAlH_4 — TiCl_3 бромогидрины превращаются в олефины с высоким выходом (элиминирование Br и OH) [344].

OS, III, 698; IV, 748; 55, 62.

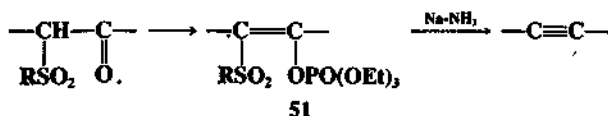
17-32. Расщепление β -гидроксисульфидов, β -гидроксиселенидов и родственных соединений.

Гидрокси-алкилтио-элиминирование и т. п.



β -Гидроксисульфиды можно превратить в алкены под действием P_2I_4 , PI_3 или (для получения тетразамещенных алкенов) SOCl_2 [345]. Описано использование и других реагентов [346]. Для аналогичной реакции β -гидроксиселенидов используют SOCl_2 или MeSO_2Cl и Et_3N [347], а также Me_3SiCl [348]. При рассмотрении реакции 16-42 (т. 3) отмечалось, что β -гидроксисульфинамиды при нагревании претерпевают *син*-элиминирование [349].

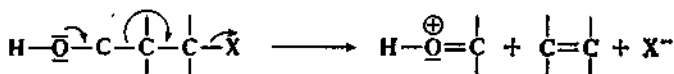
Соединения с тройной связью можно получить элиминированием из β -кетосульфонов; для этой цели их сначала превращают в фосфоринаты енолов 51, после чего последние обрабатывают натрием в жидком аммиаке [350] или $\text{Na}-\text{Hg}$ в смеси ТГФ— Me_2SO [351].



17.16. Реакции фрагментации

Если при элиминировании уходящей группой является положительно заряженный углерод, реакцию называют *фрагментацией* [352]. Такой процесс характерен для субстратов общей

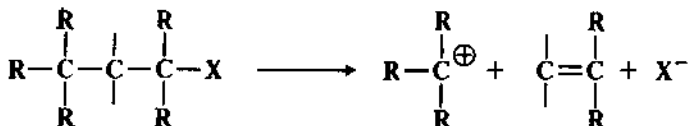
формулы $\text{W}-\text{C}-\text{C}-\text{X}$, где X — обычный нуклеофуг (например, галоген, OH_2^+ , OTs, NR_3^+ и т. п.), а W — электрофуг, содержащий положительно заряженный углерод. Чаще всего в качестве W фигурируют группы $\text{HO}-\text{C}-$ или $\text{R}_2\text{N}-\text{C}-$, в которых положительный заряд на атоме углерода стабилизирован неподеленной электронной парой кислорода или азота:



Как правило, реакция идет по механизму E1 или E2. Рассмотрим лишь несколько примеров реакций фрагментации; хотя возможно большое число таких реакций, изучены они недостаточно. Реакции с 17-33 по 17-39 и 17-41 можно рассматривать как фрагментацию. См. также реакции 19-13 и 19-14.

17-33. Фрагментация γ -разветвленных спиртов и галогенидов.

Алкил-галогено-элиминирование



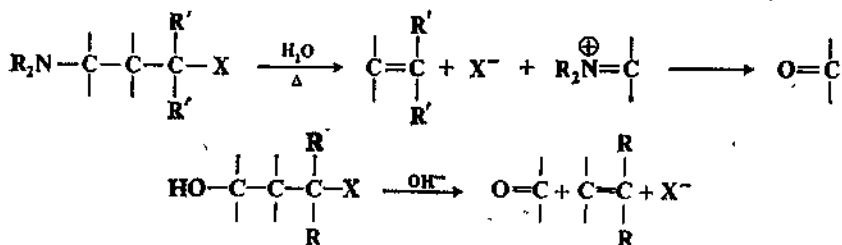
При сольволизе α - и γ -разветвленных алкилгалогенидов может наблюдаться фрагментация с образованием олефина и карбокатиона. В зависимости от условий карбокатион подвергается далее элиминированию или замещению. Реакция идет по механизму E1, первая стадия которого заключается в ионизации галогенида или протонированного спирта. Иначе говоря,

карбокатионы общей формулы $\text{R}_3\text{C}-\text{C}^{\oplus}-\text{CR}_2$ легче теряют от-

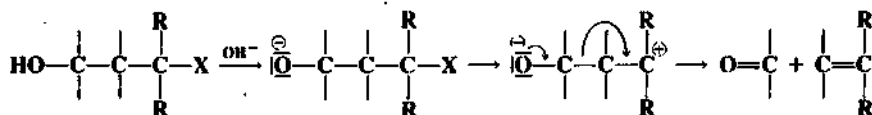
носительно устойчивый ион R_3C^+ , чем H^+ . Как и следовало ожидать для механизма с образованием карбокатиона, подобные реакции фрагментации наиболее характерны для третичных субстратов, в меньшей степени — для вторичных и практически совсем не наблюдаются для первичных субстратов, даже при наличии в них γ -разветвления. Более того, фрагментация не всегда происходит и с, казалось бы, подходящими для этой цели субстратами.

17-34. Фрагментация γ -амино и γ -гидроксигалогенидов.

Диалкиламиноалкил-галогено-элиминирование и т. п.



При нагревании с водой γ -диалкиламиногалогениды подвергаются фрагментации, давая олефин и иминиевую соль, которая в условиях реакции гидролизуется до альдегида или кетона (т. 3, реакция 16-2) [354]. γ -Гидроксигалогениды и γ -гидрокситозилаты фрагментируют под действием оснований. В этом случае роль основания иная, чем в реакциях элиминирования; здесь оно служит для отрыва протона от группы OH, что способствует более легкому отделению углеродсодержащей уходящей группы:



Реакции часто идут по механизму E1, причем побочные реакции такие же, как в реакции 17-33. Однако в некоторых случаях наблюдается механизм E2 [355]. Показано, что стереоизомеры циклических γ -аминогалогенидов и γ -аминотозилатов, в которых две уходящие группы могут принять *анти*-перипланарную конформацию, реагируют по механизму E2, а те изомеры, в которых такая конформация невозможна, либо фрагментируют по механизму E1, либо вообще не подвергаются фрагментации, но в любом случае дают побочные продукты, характерные для карбокатионов [356]. В некоторых случаях (при наличии электроноакцепторных групп в β -положении или плохих нуклеофугов, таких, как AgCOO) наблюдается механизм E1cB [357].

γ -Диалкиламиноспирты не подвергаются фрагментации, поскольку при ионизации группа OH должна превратиться в OH_2^+ , что влечет за собой превращение NR_2 в группу NR_2H^+ , не имеющую неподеленной пары электронов, необходимой для образования двойной связи с углеродом [358].

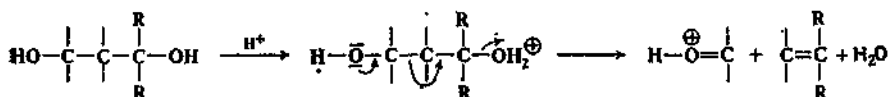
17-35. Фрагментация 1,3-диолов.

Гидроксикалkil-гидрокси-элиминирование



1,3-Диолы, в которых по крайней мере одна группа OH третичная или находится при атоме углерода, связанном с арильными заместителями, могут расщепляться под действием кис-

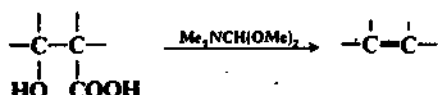
лот [359]. По-видимому, в некоторых случаях реакция идет по механизму E2, так как наблюдается *анти*-элиминирование [360]:



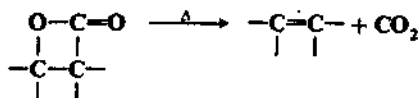
Однако в других случаях реакция идет по механизму E1. В реакцию вступают также определенные β-гидроксикислоты. Как отмечалось при рассмотрении реакции 17-34, γ-диалкиламиноспирты не подвергаются фрагментации, однако незамещенные по азоту γ-аминоспирты вступают в реакцию фрагментации при обработке азотистой кислотой, давая те же самые продукты, что и соответствующие 1,3-дио́лы [361]. В этом случае несомненно, что реакция идет по механизму E1.

17-36. Декарбоксилирование β-гидроксикарбоновых кислот и β-лактонов.

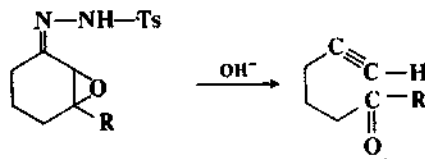
Карбокси-гидрокси-элиминирование



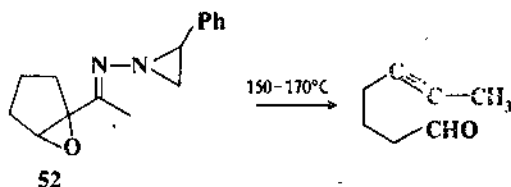
При кипячении β-гидроксикарбоновых кислот с избытком диметилацетата диметилформамида наблюдается элиминирование групп OH и COOH [362]. Таким методом были получены моно-, ди-, три- и тетразамещенные олефины с хорошими выходами [363]. Имеются данные, указывающие на то, что элиминирование осуществляется по механизму E1 или E2 из цвиттер-ионного интермедиата $\text{O}_2\text{C}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{OCH}=\text{NMe}_2$ [364]. Под действием PPh_3 и этилазодикарбоксилата $\text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$ реакция идет в исключительно мягких условиях: в течение нескольких секунд при 0°C [365]. Аналогичным образом β-лактоны подвергаются термическому декарбоксилированию, давая олефины с высокими выходами. Было показано, что реакция стереоспецифична и идет по пути *син*-элиминирования



[366]. Имеются данные о том, что эта реакция также включает цвиттер-ионный интермедиат [367].

17-37. Фрагментация α,β -эпоксигидразонов.

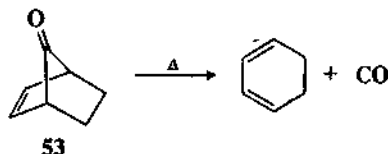
Циклические α,β -ненасыщенные кетоны [368] можно расщепить путем обработки основанием их эпокситозилгидразонов; в результате получают ацетиленовые кетоны [369]. Вводя в реакцию соответствующие 2,4-динитротозилгидразоны, можно получить ацетиленовые альдегиды ($R=H$) [370]. Гидразоны, полученные из эпоксикетонов (например, 52), и замещенные по кольцу N-аминоазиридины претерпевают аналогичную фрагментацию при нагревании [371].



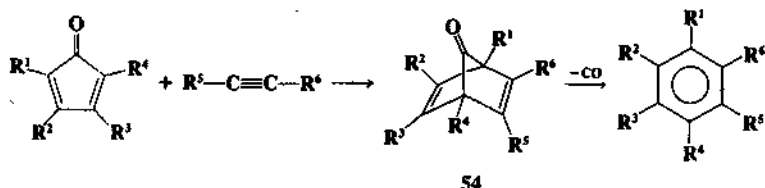
OS, 55, 52.

17-38. Реакцию, обратную циклоприсоединению по Дильсу — Альдеру, можно рассматривать как фрагментацию. См. т. 3, реакцию 15-47.

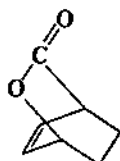
17-39. Элиминирование CO и CO₂ из мостиковых бициклических соединений.



При нагревании бицикло[2.2.1]гептеноны (53) обычно теряют CO, давая циклогексадиены [372] по типу ретрореакции Дильса — Альдера. Бицикло[2.2.1]гептадиеноны (54) настолько легко подвергаются реакции (благодаря тому, что в результате образуется устойчивый бензольный цикл), что их, как правило, не удастся выделить. Исходные соединения 53 и 54 можно получить реакцией Дильса — Альдера между циклопен-



тадиеноном и алкином или олефином, так что реакция 17-39 представляет удобный метод получения специфично замещенных бензолов и циклогексадиенов [373]. Ненасыщенные бициклические лактоны типа 55 также подвергаются реакции с по-



55

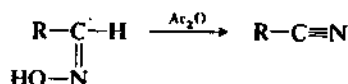
терей CO_2 . См. также реакцию 17-50.
OS, III, 807; V, 604, 1037.

17.17. Реакции,

в которых образуются связи $\text{C}\equiv\text{N}$ или $\text{C}=\text{N}$

17-40. Дегидратация альдоксимов и сходных соединений.

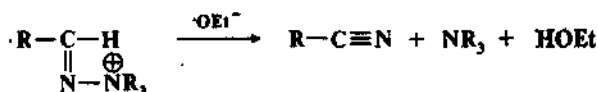
C-Гидро-N-гидрокси-элиминирование



Альдоксимы можно дегидратировать до нитрилов [374] под действием многих дегидратирующих агентов, из которых чаще всего применяют уксусный ангидрид. В мягких условиях [375] (при комнатной температуре) эффективны такие реагенты, как дифенилгидрофосфонат [376] $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{OH})$, этилортоформиат и H^+ [377], 2,4,6-трихлоро-симм-триазин [378], ангидрид трифторометансульфокислоты [379], P_2I_4 [283], SeO_2 [380], CS_2 в условиях межфазного катализа [381], $\text{Cl}_3\text{COCl}-\text{Et}_3\text{N}$ [382], хлорометилдиметиламмонийхлорид $\text{Me}_2\text{N}=\text{CHCl}^+\text{Cl}^-$ [383], дициклогексилкарбодимид в присутствии Et_3N и ионов $\text{Cu}(\text{II})$ [384]. Реакция идет наиболее успешно, если H и OH находятся в транс-положении относительно друг друга. Различные алкильные и ацильные производные альдоксимов, например

$\text{RCH}=\text{NOR}$, $\text{RCH}=\text{NOCOR}$, $\text{RCH}=\text{NOSO}_2\text{Ag}$ и др., тоже дают нитрилы, как и хлороимины $\text{RCH}=\text{NCl}$ (последние — под действием оснований) [385]. N,N -Дихлоропроизводные первичных аминов образуют нитрилы при пиролизе: $\text{RCH}_2\text{NCl}_2 \rightarrow \text{RCN}$ [386].

Четвертичные соли гидразония (полученные из альдегидов) дают нитрилы при обработке OEt^- [387]:

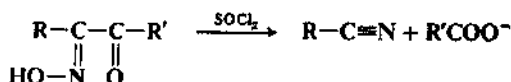


а диметилгидразоны $\text{RCH}=\text{NNMe}_2$ — под действием Et_2NLi и ГМФТА [388]. Все приведенные реакции лежат в основе методов превращения производных альдегидов в нитрилы. Прямое превращение альдегидов в нитрилы без выделения интермедиатов рассмотрено на примере реакции 16-22 (т. 3).

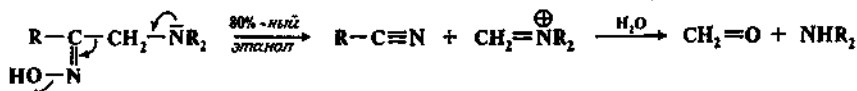
OS, II, 622; III, 690.

17-41. Превращение кетоксимов в нитрилы.

С-Ацил-N-гидроксид-элиминирование

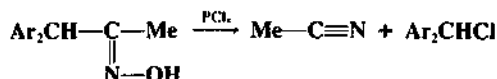


Под действием кислот, как протонных, так и кислот Льюиса, некоторые кетоксимы могут превращаться в нитрилы [389]. Превращению подвергаются оксимы α -дикетонных (приведенная выше реакция), α -кетокислот, α -диалкиламинокетонных, α -гидроксикетонных, β -кетоксифоров и других сходных соединений [390]. Процесс представляет собой реакцию фрагментации, аналогичную реакциям 17-34 и 17-35. Например, из α -диалкиламинокетоксимов кроме нитрилов получают амины и альдегиды или кетоны [391]:

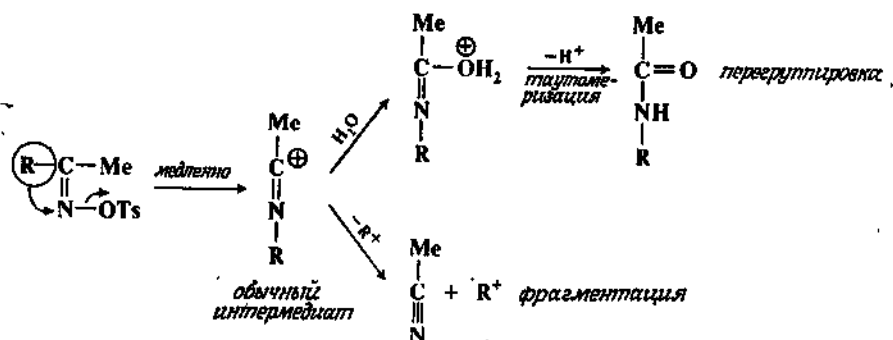


Обычно под действием кислот кетоксимы претерпевают перегруппировку Бекмана (реакция 18-20); реакции фрагментации считаются побочными, и их часто называют аномальной перегруппировкой или перегруппировкой Бекмана второго порядка [392]. Очевидно, перечисленные выше субстраты в гораздо боль-

шей степени подвержены фрагментации, чем обычные кетоксимы, поскольку в каждом из них имеется неподеленная пара электронов, способствующая уходу отщепляющейся от углерода группы. Однако даже для обычных кетоксимов фрагментация является побочной реакцией, а в тех случаях, когда отщепляющийся карбокатион особенно устойчив, она может стать главной реакцией [394]:

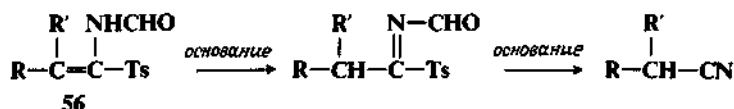


Имеются указания на то, что, по крайней мере в некоторых случаях, механизм реакции включает сначала перегруппировку, а уже затем расщепление. Соотношение фрагментации и перегруппировки Бекмана в ряду оксимтозилатов $\text{RC}(=\text{NOTs})\text{Me}$ оказывается связанным не со скоростью сольволиза, а с устойчивостью R^+ (что определено по скорости сольволиза соответствующих RCI); это свидетельствует о том, что фрагментация имеет место не в стадии, определяющей скорость реакции [395]. Отсюда можно предположить, что первая стадия и в реакции фрагментации, и в перегруппировке одинакова, и именно она является лимитирующей стадией, а вид продукта определяется во второй стадии:



Однако в других случаях реакция идет по простым механизмам E1 или E2 [396]. Некоторые кетоксимы претерпевают фрагментацию с образованием нитрилов под действием тетракис(трифенилфосфин)палладия $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ [397]. При этом в качестве второго продукта образуется альдегид $\text{R}'\text{CHO}$.

Фрагментация N -(1-тозил-1-алкенил)формамидов (56) при кипячении с NaOMe в MeOH представляет собой одну из ста-

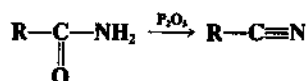


дий превращения кетона в нитрил [398], поскольку 56 можно получить, обрабатывая кетон TsCH_2NC (т. 3, описание реакции 16-43), так что в целом превращение имеет вид $\text{RR}'\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{RR}'\text{CHCN}$.

OS, V, 266.

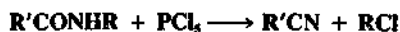
17-42. Дегидратация незамещенных амидов.

N,N-Дигидро-С-оксо-диэлиминирование

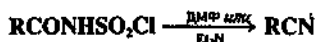


Незамещенные амиды дегидратируются до нитрилов под действием пентоксида фосфора [399] и многих других реагентов, в числе которых POCl_3 , PCl_5 , $\text{CCl}_4-\text{Ph}_3\text{P}$ [400], TiCl_4 — основание [401], $\text{CHCl}_3-\text{PhCH}_2\text{NEt}_3^+\text{Cl}^-$ — основание [402], ГМФТА [403], трифтороуксусный ангидрид — пиридин [404], цианурхлорид [405], $\text{Me}_2\text{N}=\text{CHCl}+\text{Cl}^-$ [406], триметилсилилполифосфат [407], фосфортрис(диэтиламин) $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ [408], SOCl_2 . Путем нагревания аммониевой соли кислоты с дегидратирующим агентом кислоту можно превратить в нитрил, не выделяя амид [409]. Прямое превращение ацилгалогенидов в нитрилы можно осуществить нагреванием их с сульфамидом $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_2$ [410]. Формально реакцию можно рассматривать как β -элиминирование из енольной формы амида $\text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{NH}$; в этом случае она подобна реакции 17-40, если поменять местами Н и ОН. Иногда, например при использовании SOCl_2 , реакция, по-видимому, идет через енольную форму, с группой ОН которой дегидратирующий агент образует сложный эфир, например $\text{R}-\text{C}(\text{OSOCl})=\text{NH}$; последний подвергается элиминированию по механизму E1 или E2 [411]. *N,N*-Дизамещенные мочевины дегидратируются под действием $\text{CHCl}_3-\text{NaOH}$ в условиях межфазного катализа, давая цианамиды $(\text{R}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{N}-\text{CN})$ [412].

N-Алкилзамещенные амиды при обработке PCl_5 превращаются в нитрилы и алкилхлориды. Этот процесс носит название реакции Брауна (не путать с другой реакцией Брауна, т. 2, реакция 10-74). Аналогичным образом обработка *N*-алкилза-



ценных амидов хлоротрис(трифенилфосфин)родием $\text{RhCl} \times (\text{PPh}_3)_3$ или некоторыми другими катализаторами приводит к нитрилам и соответствующим спиртам [413]. N-Сульфохлориды амидов (получаемые при обработке карбоновых кислот или кетонов хлоросульфоизоцианатом ClSO_2NCO) можно превратить в нитрилы под действием диметилформамида [414] или триэтиламина [415].



OS, I, 428; II, 379; III, 493, 535, 584, 646, 768; IV, 62, 144, 166, 172, 436, 486, 706; 50, 18, 52.

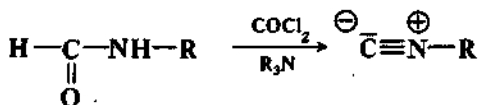
17-43. Превращение первичных нитросоединений в нитрилы.



Нитрилы можно получить в одну стадию при обработке первичных нитросоединений PCl_3 и пиридином [416]. Заместитель R может быть алкильным, арильным или может содержать двойную связь, $\text{C}=\text{C}$ или различные функциональные группы. Продукт получается с выходами от умеренных до хороших. Реакцию проводили также с другими реагентами: $\text{Me}_3\text{N—SO}_2$ и ГМФТА [417]. Первичные азиды RCH_2N_3 превращаются в нитрилы RCN под действием металлического палладия [418].

17-44. Превращение N-алкилформамидов в изонитрилы.

C,N-Дигидро-C-оксо-диэлиминирование



Изонитрилы можно получить при элиминировании воды из N-алкилформамидов под действием фосгена и третичного амина [419]. Для реакции использовались и другие реагенты, в том числе TsCl в хиолине, POCl_3 и третичный амин, $\text{Me}_2\text{N=CHCl} + \text{Cl}^-$ [420], дифосген ClCOOCCl_3 [421], 2-хлоро-3-этилбензоксазолитетрафторборат [422], $\text{Ph}_3\text{P—CCl}_4\text{—Et}_3\text{N}$ [423], $\text{Ph}_3\text{PBr}_2\text{—Et}_3\text{N}$ [424].

OS, V, 300, 772; 51, 31; 57, 102; 59, 183. См. также: OS, 61, 14.

17-45. Дегидратация *N,N'*-дизамещенных мочеви́н и тиомочеви́н.1/*N*,3/*N*-Дигидро-2/*C*-оксо-диэлиминирование

Карбодимиды [425] можно получить дегидратацией *N,N'*-дизамещенных мочеви́н различными дегидратирующими агентами, среди них: TsCl в пиридине, POCl₃, PCl₅, P₂O₅ — пиридин, Ph₃PBr₂ — Et₃N [424]. Из соответствующих тиомочеви́н можно удалить H₂S под действием HgO, NaOCl, литий- или магнийорганических соединений [426], 2-хлоро-1-метилпиридинийиодида — Et₃N [427], фосгена [428], смеси диэтилазидокарбосилат — трифенилфосфин [429].

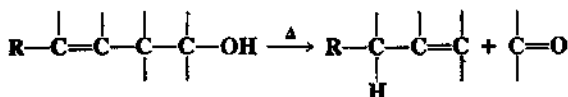
OS, V, 555; 56, 95.

17.18. Реакции, в которых образуется связь C=O

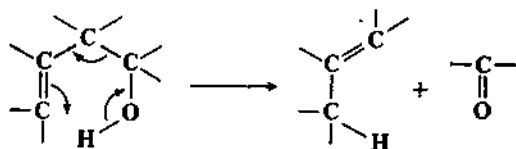
Многие реакции элиминирования, в которых образуется связь C=O, были рассмотрены в т. 3, гл. 16, наряду с наиболее важными обратными реакциями. См. также т. 2, реакции 12-39 и 12-40.

17-46. Пиролиз β-гидроксиолефинов.

O-Гидро-C-аллил-элиминирование



При пиролизе β-гидроксиолефины расщепляются с образованием олефинов и альдегидов или кетонов [430]. С помощью этой реакции можно выделить чистый олефин, поскольку побочные реакции отсутствуют. Показано, что реакция идет по механизму E₁; прежде всего это следует из наблюдаемой кинетики первого порядка [431] и того факта, что при проведении реакции с ROD дейтерий появляется в аллильном положении



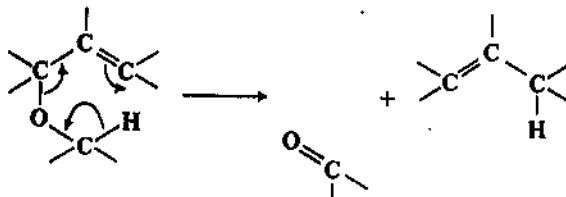
вновь образующегося олефина [432]. Аналогичным образом реагируют β -гидроксиацетилены, давая соответствующие аллены и карбонильные соединения [433]. Реакция идет по тому же механизму, несмотря на линейную геометрию тройной связи.

17-47. Пиролиз простых аллиловых эфиров.

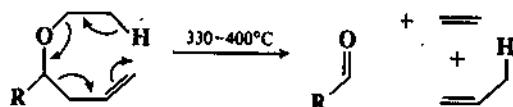
С-Гидро-О-аллил-элиминирование



Пиролиз простых аллиловых эфиров, которые содержат по крайней мере один атом водорода в α -положении, приводит к образованию олефинов и альдегидов или кетонов. Эта реакция родственна реакции 17-46 и идет тоже по механизму E_1 ,

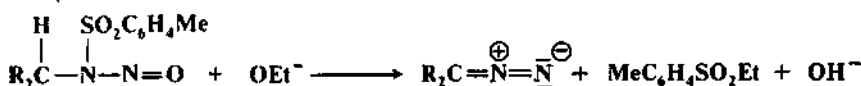


хотя и не в точности аналогичному [434]. Следует отметить, что механизм этот обратен механизму ен-реакции 15-16 (т. 3). Пиролитическое расщепление гомоаллиловых эфиров происходит через восьмичленное циклическое переходное состояние и приводит к образованию альдегида и двух алкенов [435].



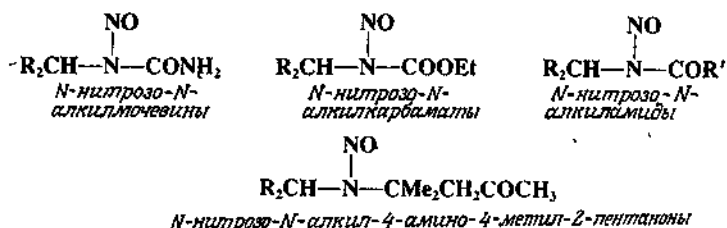
17.19. Реакции, в которых образуется связь $\text{N}=\text{N}$

17-48. Элиминирование с образованием диазоалканов.



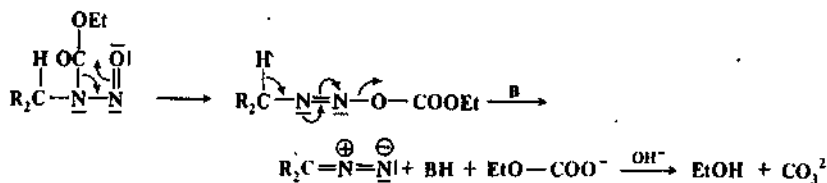
В реакцию элиминирования с образованием диазоалканов вступают различные N-нитрозо-N-алкилсоединения [436]. Один из наиболее удобных методов получения диазометана заключа-

ется в обработке основанием N-нитрозо-N-метил-*n*-толуолсульфамида (приведенная выше реакция при R=H) [437]. Часто используются и другие субстраты (все они требуют обработки основанием):



Из всех этих соединений можно получить диазометан, но удобнее применять продажные сульфамиды. (Из N-нитрозо-N-метилкарбамата и N-нитрозо-N-метилмочевины продукт получается с хорошими выходами, но эти вещества обладают раздражающим действием и канцерогенными свойствами [438].) Нитрозоалкилкарбаматы являются наиболее подходящими субстратами для получения высших диазоалканов.

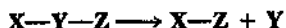
По-видимому, большинство этих реакций начинается с 1,3-перегруппировки азот — кислород, после чего следует самоэлиминирование; так, в случае карбамата



OS, II, 165; III, 119, 244; IV, 225, 250; V, 351; 57, 95.

17.20. Реакции экстррузии

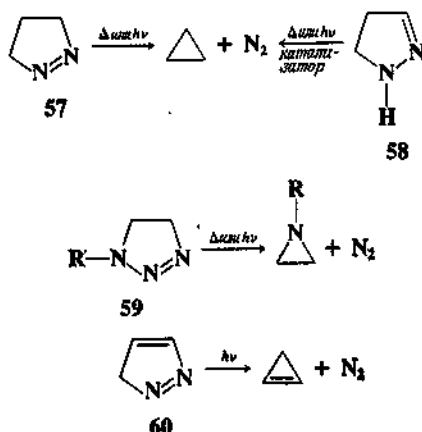
Реакцией экстррузии [439] считается такая реакция, в результате которой потеря молекулой атома или группы Y, связанных с атомами X и Z, приводит к продукту, где X непосредственно связан с Z.



Под это определение подходят реакции 14-40 (т. 3) и 17-25. Хотя реакция 17-39 не соответствует этому определению, ее часто классифицируют как реакцию экстррузии. Была разработана шкала реакционной способности групп Y применительно

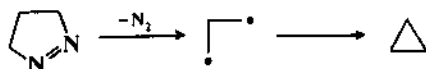
к реакции экструзии и показано, что легкость реакции убывает в ряду $\text{—N=N—} > \text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—O—} > \text{—SO}_2\text{—} > \text{—CO—}$ [440].

17-49. Экструзия N_2 из пиразолинов, пиразолов и триазолинов.

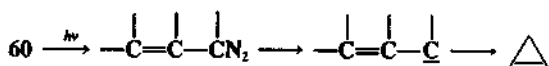


При фотолизе [441] и пиролизе [442] 1-пиразолины (57) теряют азот и превращаются в циклопропаны. Более устойчивый таутомерный 2-пиразолин (58) также вступает в реакцию, но в этом случае требуется кислотный или основной катализатор, функция которого заключается в превращении 58 в 57 [443]. В отсутствие катализаторов 58 не реагирует [444]. Аналогичная реакция триазолинов (59) приводит к азиридинам [445]. Несмотря на то что и 57, и 59 дают побочные реакции, а некоторые субстраты вообще не реагируют, реакция оказалась синтетически пригодной во многих случаях. Как правило, при фотолизе наблюдается меньше побочных реакций и более высокие выходы продукта, чем при пиролизе; это одинаково справедливо для субстратов 57 и 59. 3Н-Пиразолы (60) устойчивы к нагреванию, но при фотолизе могут превращаться в циклопропены [446], хотя в некоторых случаях получают продукты другого типа.

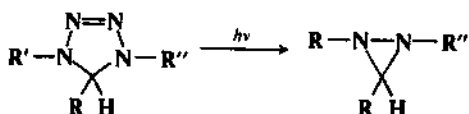
Многие данные [447] свидетельствуют о том, что реакции 1-пиразолина, как правило, протекают через образование бирадикалов, но способ их образования и тонкая структура (т. е. синглетный радикал или триплетный) могут варьироваться



в зависимости от природы субстрата и условий реакции. Предполагают, что в реакции 3Н-пиразолов образуется диазосоединение, которое теряет N_2 , давая винилкарбен [448].

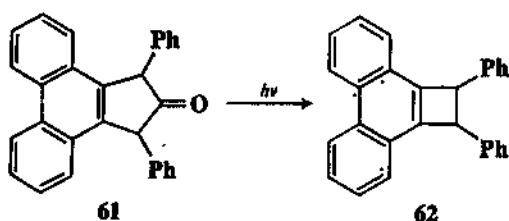


Δ^2 -Тетразолины можно фотолитически превратить в диазидины [449]:

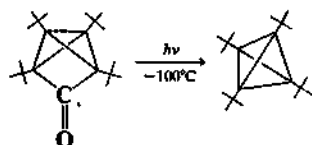


OS, V, 96, 929.

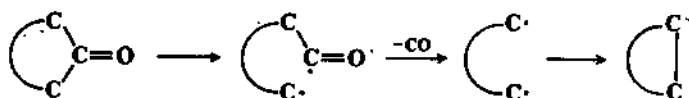
17-50. Экструзия CO или CO₂.



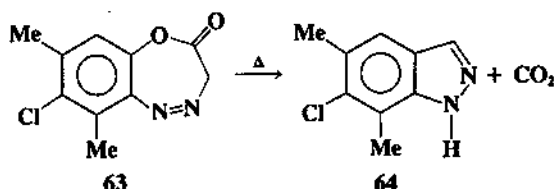
Реакция не носит общего характера, но некоторые циклические кетоны при фотолизе могут давать продукты со сжатием цикла [450]. В приведенном выше примере тетрациклический кетон **61** подвергали фотолизу и получали дифенилфенантро[1]-циклобутен (**62**) [451]. Реакция была использована для синтеза тетра-*трет*-бутилтетраздрана [452]:



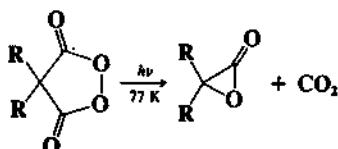
По-видимому, механизм реакции включает расщепление по Норришу типа I (т. 1, разд. 7.7), потерю CO из образовавшегося радикала и рекомбинацию радикальных фрагментов.



В некоторых лактонах при нагревании или при облучении наблюдается экструзия CO_2 . Примерами служат пиролиз 7-хлоро-6,8-диметил-1,4,5-бензоксадиазепин-2-она (63), приводящий к соответствующему индазолу 64 [453]:



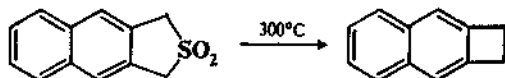
и образование α -лактонов при фотолизе 1,2-диоксолан-3,5-дионов [454]:



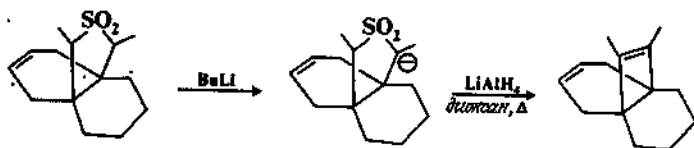
Декарбоксилирование β -лактонов (см. реакцию 17-36) можно рассматривать как пример вырожденной реакции экструзии. Некоторые диарилкарбонаты при нагревании с основаниями образуют простые диарилловые эфиры: $\text{Ar}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$ [455]. См. также реакции 17-39 и 17-54.

Ссылка на реакции экструзии CO или CO_2 в OS не имеется; см. родственную реакцию: OS, 57, 45.

17-51. Экструзия SO_2 .



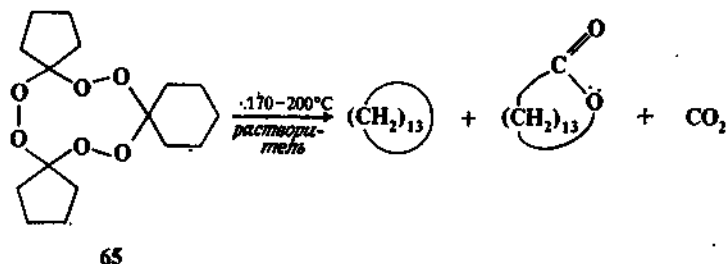
Подобно реакции 17-50, некоторые циклические сульфоны при нагревании или при фотолизе подвергаются экструзии SO_2 , давая продукты со сжатием цикла [456]. Примером служит показанное выше получение нафто[*b*]циклобутена [457]. Другой реакцией пятичленные сульфоны можно превратить в циклобутены; для этой цели исходные соединения обрабатывают бутиллитием, а затем алюмогидридом лития [458], например:



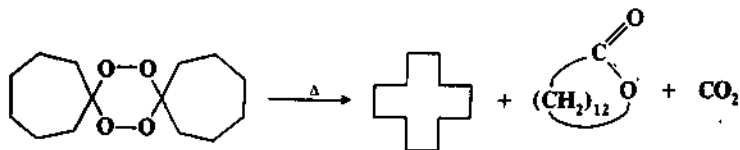
Этот метод наиболее успешен, когда в α - и α' -положениях сульфона имеются алкильные заместители. См. также реакцию 17-25.

OS, 50, 53.

17-52. Синтез Стори.

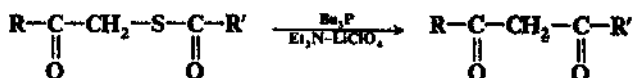


При нагревании циклоалкилиденпероксидов (например, 65) в инертном растворителе (например, в декане) происходит экструзия CO_2 ; в качестве продуктов образуются циклоалкан, содержащий на три углеродных атома меньше, чем исходный пероксид, и лактон, содержащий на два углеродных атома меньше [459]; реакция носит название *синтеза Стори* [460]. Оба продукта получают в сравнимых выходах, обычно около 15—25 % каждый. Несмотря на низкие выходы, реакция представляет препаративный интерес, поскольку существует не так много методов для получения больших циклов. Реакция применима для синтеза циклических соединений с числом членов от 8 до 33. В реакцию можно вводить также димерные циклоалкилиденпероксиды, при этом в качестве продуктов получают циклоалкан и лактон за счет потери двух молекул и одной молекулы CO_2 соответственно, например:



Димерные и тримерные циклоалкилиденпероксиды [461] можно синтезировать из соответствующих циклических кетонов под действием H_2O_2 в кислом растворе [462] или в присутствии ионообменных смол [463]. При этом сначала образуются тримерные пероксиды, которые затем превращаются в димерные соединения [464].

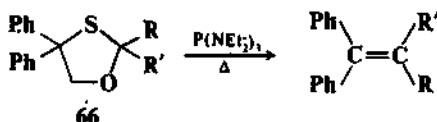
17-53. Образование β -дикарбонильных соединений экструзией серы.



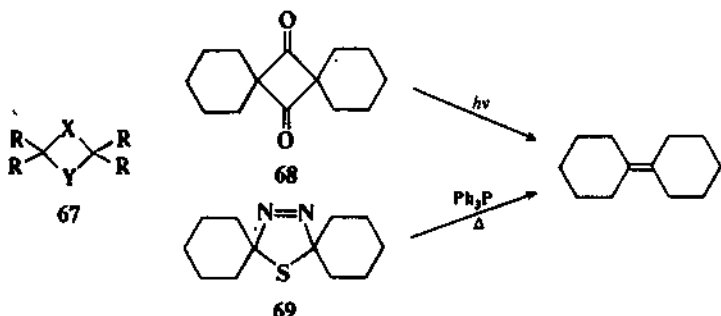
Тиозфиры, содержащие β -кетогруппу в алкильной части, можно превратить в β -дикетоны при обработке третичными фосфинами в щелочной среде [465]. Исходные тиозфиры получают реакцией тиоловой кислоты с α -галогенокетоном (аналогично реакции 10-26, т. 2).

OS, 55, 127.

17-54. Синтез олефинов двукратной экструзией.



При нагревании 4,4-дифенилоксатиолан-5-онов (66) с трис-(диэтиламино)фосфином образуются соответствующие олефины с хорошими выходами [466]. Реакция служит примером процесса общего типа: синтеза олефинов двукратной экструзией X и Y из молекулы типа 67. Другими примерами являются фотолиз 1,4-дионов [467] (например, 68) и обработка азосульфида



69 трифенилфосфином [468]. Соединение 66 можно получить конденсацией тиобензиловой кислоты $\text{Ph}_2\text{C}(\text{SH})\text{COOH}$ с альдегидами или кетонами.

OS, V, 297.

Литература и примечания

1. Примеры синтетически пригодного расщепления по Норришу типа II см.: *Neckers, Kellog, Prins, Schoustra*, J. Org. Chem., 36, 1838 (1971).
2. Механизмы элиминирования рассматриваются в монографиях: *Saunders, Cockerill*, Mechanisms of Elimination Reactions, Wiley, New York, 1973; *Banthorpe*, Elimination Reactions, American Elsevier, New York, 1963. См. также обзоры: *Алескеро, Юфит, Кучеров*. — Усп. хим., 1978; 47, с. 235—259; *Cockerill, Harrison*, in: Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement A, pt. 1, pp. 153—221, Wiley, New York, 1977, *Willi*, Chimia, 31, 93—101 (1977); *More O'Ferrall*, in: Patai, The Chemistry of Carbon—Halogen Bond, pt. 2, pp. 609—675, Wiley, New York, 1973; *Cockerill*, in: Bamford, Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 9, pp. 163—372, American Elsevier, New York, 1973; *Saunders*, Acc. Chem. Res., 9, 19—25 (1976); *Stirling*, Essays Chem., 5, 123—149 (1973); *Bordwell*, Acc. Chem. Res., 5, 374—381 (1972); *Fry*, Chem. Soc. Rev., 1, 163—210 (1972); *LeBel*, Adv. Alicyclic Chem., 3, 195—290 (1971); *Bunnett*, Survey Prog. Chem., 5, 53—93 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1, 225—235 (1962) [*Angew. Chem.*, 74, 731—741]; in: Patai, The Chemistry of Alkenes, vol. 1, Interscience, New York, 1964, статья *Saunders*, pp. 149—201 (элиминирование в растворах) и статья *Maccoll*, pp. 203—240 (пиролитическое элиминирование); *Григорьева, Кучеров*. — Усп. хим., 1962, 31, с. 39—72; *Köbrich*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4, 49—68 (1965), pp. 59—63 [*Angew. Chem.*, 77, 75—94] (реакции с образованием тройной связи).
3. См., например: *Saunders, Edison*, J. Am. Chem. Soc., 82, 138 (1960); *Shiner, Smith*, J. Am. Chem. Soc., 80, 4095 (1958); 83, 593 (1961). Источники эффекты в реакциях элиминирования рассматриваются в обзоре: *Fry*, [2].
4. См. обзоры: *Bartsch, Zavada*, Chem. Rev., 80, 453—494 (1980); *Coke*, Sel. Org. Transform., 2, 269—307 (1972); *Sicher*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11, 200—214 (1972) [*Angew. Chem.*, 84, 117—191], *Pure Appl. Chem.*, 25, 655—666 (1971); *Saunders, Cockerill*, [2], pp. 217—235; *More O'Ferrall*, [2], pp. 630—640.
5. *DePuy, Morris, Smith, Smat*, J. Am. Chem. Soc., 87, 2421 (1965).
6. *Pfeiffer*, Z. Phys. Chem., 48, 40 (1904).
7. *Winstein, Pressman, Young*, J. Am. Chem. Soc., 61, 1645 (1939).
8. *Cristol*, J. Am. Chem. Soc., 69, 338 (1947); *Cristol, Hause, Meek*, J. Am. Chem. Soc., 3, 674 (1951).
9. *Hughes, Ingold, Rose*, J. Chem. Soc., 1953, 3839.
10. *Michael*, J. Prakt. Chem., 52, 308 (1895). См. также: *Marchese, Naso, Modena*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 958.
11. *Kwart, Takeshita, Nyce*, J. Am. Chem. Soc., 86, 2606 (1964).
12. См., например: *Bird, Cookson, Hudec, Williams*, J. Chem. Soc., 1963, 410; *Stille, Sonnenberg, Kinstle*, J. Am. Chem. Soc., 88, 4922 (1966); *Coke*, *Cooke*, J. Am. Chem. Soc., 89, 6701 (1967); *DePuy, Naylor, Beckman*, J. Org. Chem., 35, 2750 (1970); *Brown, Liu*, J. Am. Chem. Soc., 92, 200 (1970); *Sicher, Pánková, Závada, Kniežo, Orahovats*, Collect. Czech. Chem. Commun., 36, 3128 (1971).
13. *Cristol, Hause*, J. Am. Chem. Soc., 74, 2193 (1952).
14. *Cooke, Coke*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5556 (1968). См. также: *Coke, Smith, Britton*, J. Am. Chem. Soc., 97, 4323 (1975).
15. *Závada, Svoboda, Sicher*, Tetrahedron Lett., 1966, 1627, Collect. Czech. Chem. Commun., 33, 4027 (1968).
16. Для всех упомянутых случаев имеются доказательства, исключющие другие возможные механизмы, такие, как E1cB (разд. 17.3) или α' , β -элиминирование (разд. 17.14, реакция 17-7).

17. Этот вывод оспаривался в работе: *Coke*, [4].
18. *Sicher, Závada, Krupička*, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 1619; *Sicher, Závada*, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 32, 2122 (1967); *Závada, Sicher*, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 32, 3701 (1967). См. обзор: *Bartsch, Závada*, [4].
19. См. обсуждение в работах [4].
20. См., например: *Coke, Mourning*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5561 (1968). В этой работе описан эксперимент, выполненный на циклооктилтриметиламмонийгидроксиде: *транс*-циклооктен на 100 % образовывался по *син*-механизму, а *цис*-циклооктен — на 51 % по *син* и на 49 % по *анти*-механизму.
21. Примеры других уходящих групп см. в работах: *Závada, Krupička, Sicher*, *Chem. Commun.*, 1967, 66, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33, 1393 (1968); *Sicher, Jan, Schlosser*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10, 926 (1971) [*Angew. Chem.*, 83, 1012]; *Závada, Pánková*, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 45, 2171 (1980).
22. *Sicher, Závada*, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33, 1278 (1968).
23. *Bailey, Saunders*, *Chem. Commun.*, 1968, 1598, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6904 (1970). Другие примеры *син*-элиминирования и *син*—*анти*-дихотомии в системах с открытой цепью см.: *Pánková, Sicher, Závada*, *Chem. Commun.*, 1967, 394; *Pánková, Vitek, Vašíčková, Řeřicha, Závada*, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 37, 3456 (1972); *Schlosser, An, Helv. Chim. Acta*, 62, 1194 (1979); *Sugita, Nakagawa, Kasai, Ichikawa*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 52, 871 (1979); *Pánková, Kocián, Krupička, Závada*, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 48, 2944 (1983).
24. *Bailey, Saunders*, [23]; *Chiao, Saunders*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 6699 (1977).
25. *Tao, Saunders*, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3183 (1983).
26. Образование конных пар в этой реакции рассматривается в обзорах: *Bartsch, Závada*, [4]; *Bartsch*, *Acc. Chem. Res.*, 8, 239—245 (1975).
27. *Svoboda, Hapala, Závada*, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 265.
28. Другие примеры влияния образования конных пар см.: *Bayne, Snyder*, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 571; *Bartsch, Wiegers*, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3819; *Bartsch, Mintz, Parلمان*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4249 (1974); *Fiandese, Marchese, Naso, Sciacovelli*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1973, 1336; *Borchardt, Swanson, Saunders*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 3918 (1974); *Mano, Sera, Maruyama*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 1758 (1974); *Závada, Pánková, Svoboda*, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 41, 3778 (1976); *Baclocchi, Ruzziconi, Sebastiani*, *J. Org. Chem.*, 44, 3718 (1979); *Croft, Bartsch*, *Tetrahedron Lett.*, 24, 2737 (1983).
29. *Borchardt, Saunders*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 3912 (1974).
30. *Baclocchi, Clementi, Sebastiani, Ruzziconi*, *J. Org. Chem.*, 44, 32 (1979).
31. *Cooper, Hughes, Ingold, MacNulty*, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2038.
32. *Cocivera, Winstein*, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1702 (1963); *Smith, Goon*, *J. Org. Chem.*, 34, 3127 (1969); *Bunnett, Eck*, *J. Org. Chem.*, 36, 897 (1971); *Sridharan, Vitullo*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 8093 (1977); *Seib, Shiner, Sendjarević, Humski*, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 8133 (1978); *Jansen, Koshy, Mangru, Tidwell*, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3863 (1981); *Coxon, Simpson, Ussher*, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 3631.
33. *Sneen, Robbins*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3100 (1969); *Sneen*, *Acc. Chem. Res.*, 6, 46—53 (1973). См., однако: *McLennan*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1972, 1577.
34. См. обзоры: *Cockerill, Harrison*, [2], pp. 158—178; *Hunter*, *Intra-Sci. Chem. Rep.*, 7 (3), 19—26 (1973); *McLennan*, *Q. Rev., Chem. Soc.*, 21, 490—506 (1967).
35. *Cockerill, Harrison*, [2], pp. 161.
36. Таким способом нельзя отличить механизм (E1cB)₁ от механизма E2 из-за идентичного уравнения скорости: скорость = k [субстрат] [B⁻].

Для механизма $(E1cB)_R$ уравнение скорости имеет другой вид: скорость $= k [\text{субстрат}] [B^-]/[BH]$, однако чаще всего и это бесполезно, так как единственная разница заключается в том, что скорость также зависит (обратно) от концентрации сопряженной основанию кислоты, которой обычно служит растворитель; поэтому изменения концентрации невозможно измерить.

37. Houser, Bernstein, Miekka, Angus, J. Am. Chem. Soc., 77, 6201 (1955).
38. Hine, Wiesboeck, Ghirardelli, J. Am. Chem. Soc., 83, 1219 (1961); Hine, Wiesboeck, Ramsay, J. Am. Chem. Soc., 83, 1222 (1961).
39. Skell, Hauser, J. Am. Chem. Soc., 67, 1661 (1945).
40. Keffe, Jencks, J. Am. Chem. Soc., 105, 265 (1983).
41. Crosby, Stirling, J. Chem. Soc., (B), 1970, 671, 679; Redman, Stirling, Chem. Commun., 1970, 633; Cann, Stirling, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1974, 820. Другие примеры см.: Fedor, J. Am. Chem. Soc., 91, 908 (1969); More O'Ferrall, Slae, J. Chem. Soc. (B), 1970, 260; More O'Ferrall, J. Chem. Soc. (B), 1970, 268; Marshall, Thomas, Stirling, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1977, 1898, 1914; Kurzawa, Leffek, Can. J. Chem., 55, 1696 (1977).
42. Patai, Weinstein, Rappoport, J. Chem. Soc., 1962, 1741. См. также: Hilbert, Fedor, J. Org. Chem., 43, 452 (1978).
43. Bordwell, Vestling, Yee, J. Am. Chem. Soc., 92, 5950 (1970); Bordwell, [2].
44. Baciocchi, Ruzziconi, Sebastiani, J. Org. Chem., 47, 3237 (1982).
45. Другие доказательства в пользу механизма $(E1cB)_R$ см.: Bordwell, Vestling, Yee, [43]; Fedor, Glave, J. Am. Chem. Soc., 93, 985 (1971); Redman, Thomas, Stirling, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1978, 1135; Thibblin, Chem. Scr., 15, 121 (1980); Carey, More O'Ferrall, Vernon, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1982, 1581; Baciocchi, Ruzziconi, Sebastiani, J. Am. Chem. Soc., 105, 6114 (1983). Этот механизм предлагался также для ДДТ и некоторых его аналогов, см.: McLennan, Wong, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1974, 526, 1373, Aust. J. Chem., 29, 787 (1976); McLennan, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1976, 932, но это предположение подвергалось сомнению, см.: MacLaury, Saracino, J. Org. Chem., 44, 3344 (1979). См. также: Jarczewski, Schroeder, Leffek, Pol. J. Chem., 56, 521 (1982).
46. Bordwell, Yee, Knipe, J. Am. Chem. Soc., 92, 5945 (1970).
47. Другие примеры этого механизма см.: Rappoport, Tetrahedron Lett., 1968, 3601; Berndt, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 613 (1969) [Angew. Chem., 81, 567]; Albeck, Hoz, Rappoport J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1972, 1248, 1975, 628.
48. Kwok, Lee, Miller, J. Am. Chem. Soc., 91, 468 (1969). См. также: Lord, Naan, Hall, J. Chem. Soc. (B), 1971, 220; Rappoport, Shohamy, J. Chem. Soc. (B), 1971, 2060; Fiandanese, Marchese, Naso, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 250; Koch, Dahlberg, Toczko, Solisky, J. Am. Chem. Soc., 95, 2029 (1973); Hunter, Shearing, J. Am. Chem. Soc., 95, 8333 (1973); Thibblin, Ahlberg, J. Am. Chem. Soc., 99, 7926 (1977), 101, 7311 (1979); Thibblin, Bengtsson, Ahlberg, J. Chem. Soc., Perkin, Trans. 2, 1977, 1569.
49. Mulzer, Kerkmann, J. Am. Chem. Soc., 102, 3620 (1980).
50. См. обсуждение в работах: Cockerill, Harrison, [2], pp. 178—189; Saunders, Acc. Chem. Res., [2]; Bunnett, [2]; Saunders, Cockerill, [2], pp. 47—104; Bordwell, [2].
51. См. обзор: Fry [2]. См. также: Hasan, Sims, Fry, J. Am. Chem. Soc., 105, 3967 (1983).
52. Ayrey, Bourns, Vyas, Can. J. Chem., 41, 1759 (1963). См. также: Simon, Müllhofer, Chem. Ber., 96, 3167 (1963), 97, 2202 (1964), Pure Appl. Chem., 8, 379, 536 (1964); Smith, Bourns, Can. J. Chem., 48, 125 (1970).
53. Saunders, Zimmerman, J. Am. Chem. Soc., 86, 3789 (1964); Cockerill, Saunders, J. Am. Chem. Soc., 89, 4985 (1967).
54. Grout, McLennan, Spackman, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1977, 1758.

55. См., например: *Saunders, Edison*, J. Am. Chem. Soc., 82, 138 (1960); *Hodnett, Sparapan*, Pure Appl. Chem., 8, 385, 537 (1964); *Finley, Saunders*, J. Am. Chem. Soc., 89, 898 (1967); *Ghanbarpour, Willi*, Liebigs Ann. Chem., 1975, 1295; *Simon, Mullhofer*, [52].
56. Имеются противоречивые мнения относительно наличия такого эффекта в данной реакции, см.: *Cockerill*, J. Chem. Soc. (B), 1967, 964; *Blackwell*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1976, 488.
57. Примеры тунелирования в реакциях элиминирования приведены в работе: *Miller, Saunders*, J. Org. Chem., 46, 4247 (1981) и в предыдущих статьях этой серии. См. также: *Shiner, Smith*, [3]; *McLennan*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1977, 1753; *Fouad, Farrell*, Tetrahedron Lett., 1978, 4735; *Kwart, Horgan*, J. Org. Chem., 47, 159 (1982); *Koth, McLennan, Koch, Tumas, Dobson, Koch*, J. Am. Chem. Soc., 105, 1930 (1983).
58. *Saunders, Bushman, Cockerill*, J. Am. Chem. Soc., 90, 1775 (1968); *Oae, Yano*, Tetrahedron, 24, 5721 (1968); *Yano, Oae*, Tetrahedron, 26, 27, 67 (1970); *Baker, Spillett*, J. Chem. Soc., (B) 1969, 481; *Cockerill, Kendall*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973, 1352; *Blackwell, Buckley, Jolley, MacGibbon*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973, 169; *Smith, Tsui*, J. Am. Chem. Soc., 95, 4760 (1973), Can. J. Chem., 52, 749 (1974). См. также: *Yoshida, Yano, Oae*, Tetrahedron, 27, 5343 (1971); *Smith, Tsui*, Tetrahedron Lett., 1972, 917, 1973, 61.
59. *DePuy, Froemsdorf*, J. Am. Chem. Soc., 79, 3710 (1957); *DePuy, Bishop*, J. Am. Chem. Soc., 82, 2532, 2535 (1960).
60. *Brower, Muhsin, Brower*, J. Am. Chem. Soc., 98, 779 (1976).
61. См. обзоры: *McLennan*, Tetrahedron, 31, 2999—3010 (1975); *Ford*, Acc. Chem. Res., 6, 410—415 (1973); *Parker*, Chem. Technol., 1971, 297—303.
62. См., например: *Winstein, Darwish, Holness*, J. Am. Chem. Soc., 78, 2915 (1956); *de la Mare, Vernon*, J. Chem. Soc., 1956, 41; *Elie, Ro*, Tetrahedron, 2, 353 (1958); *Bunnett, Davis, Tanida*, J. Am. Chem. Soc., 84, 1606 (1962); *Kevill, Coppens, Cromwell*, J. Am. Chem. Soc., 86, 1553 (1964); *McLennan*, J. Chem. Soc. (B), 1966, 705, 709; *Hayami Ono, Kaji*, Tetrahedron Lett., 1970, 2727, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1628, (1971).
63. *Parker, Ruane, Blale, Winstein*, Tetrahedron Lett., 1968, 2113.
64. Это отличается от спектра E1—E2—E1cB.
65. *Lloyd, Parker*, Tetrahedron Lett., 1968, 5183, 1970, 5029; *Cook, Parker, Ruane*, Tetrahedron Lett., 1968, 5715; *Alexander, Ko, Parker, Broxton*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5049 (1968); *Ko, Parker*, J. Am. Chem. Soc., 90, 6447 (1968); *Parker, Ruane, Palmer, Winstein*, J. Am. Chem. Soc., 94, 2228 (1972); *Blale, Parker, Stevens, Takahashi, Winstein*, J. Am. Chem. Soc., 94, 2235 (1972); *Cook, Hutchinson, Parker*, J. Org. Chem., 39, 3029 (1974); *Cook, Hutchinson, MacLeod, Parker*, J. Org. Chem., 39, 534 (1974); *Cook*, J. Org. Chem., 41, 2173 (1976); *Kwart, Wilk, Chatellier*, J. Org. Chem., 48, 756 (1983); *Kwart, Gaffney, Wilk*, J. Org. Chem., 48, 4509 (1983); *Muir, Parker*, Aust. J. Chem., 36, 1667 (1983).
66. *Anderson, Ang, England, McCann, McLennan*, Aust. J. Chem., 22, 1427 (1969); *Bunnett, Baciocchi*, J. Org. Chem., 32, 11 (1967), 35, 76 (1970); *Jackson, McLennan, Short, Wong*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1972, 2308; *McLennan, Wong*, Tetrahedron Lett., 1970, 881; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1972, 279, 1974, 1818; *Bunnett, Eck*, J. Am. Chem. Soc., 95, 1897, 1900 (1973); *Ford, Pietsek*, J. Am. Chem. Soc., 97, 2194 (1975); *Loupy*, Bull. Soc. Chim. France, 1975, 2662; *Miller, Saunders*, J. Am. Chem. Soc., 101, 6749 (1979); *Bunnett Sridharan, Cavin*, J. Org. Chem., 44, 1463 (1979); *Bordwell, Mrozack*, J. Org. Chem., 47, 4813 (1982).
67. *McLennan*, [61], J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1977, 293, 298; *McLennan, Lim*, Aust. J. Chem., 36, 1821 (1983). Противоположная точка зрения изложена в работе: *Kwart, Gaffney*, J. Org. Chem., 48, 4502, (1983).

68. Ford, [61].
69. Условимся считать, что реакции этого класса происходят по механизму E2C, хотя вопрос об истинном механизме остается спорным.
70. Biale, Parker, Smith, Stevens, Winstein, J. Am. Chem. Soc., 92, 115 (1970); Biale, Cook, Lloyd, Parker, Stevens, Takahashi, Winstein, J. Am. Chem. Soc., 93, 4735 (1971); Lloyd, Parker, Tetrahedron Lett., 1971, 637; Lloyd, Muir, Parker, Tetrahedron Lett., 1971, 3015; Beltrame, Biale, Lloyd, Parker, Ruane, Winstein, J. Am. Chem. Soc., 94, 2240 (1972); Beltrame, Ceccon, Winstein, J. Am. Chem. Soc., 94, 2135 (1972).
71. Ориентация циклоалкильных систем обсуждается в обзоре: Hückel, Hanack, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6, 534—544 (1967) [Angew. Chem., 79, 555—565].
72. В англоязычной литературе фамилия Зайцев пишется как Zaitsev, но часто употребляется и немецкое написание Saytzeff.
73. de la Mare, Prog. Stereochem., 1, 112 (1954).
74. Cram, Sahun, J. Am. Chem. Soc., 85, 1257 (1963); Silver, J. Am. Chem. Soc., 83, 3482 (1961).
75. Ho, Smith, Tetrahedron, 26, 4277 (1970).
76. Пример ациклической четвертичной аммониевой соли, реагирующей по правилу Зайцева, можно найти в работе: Feit, Saunders, J. Am. Chem. Soc., 92, 5615 (1970).
77. Примеры выполнения правила Зайцева для случая заряженных уходящих групп в циклогексильных системах приводятся в работах: Gent, McKenna, J. Chem. Soc., 1959, 137; Hughes, Wilby, J. Chem. Soc., 1960, 4094; Brownlee, Saunders, Proc. Chem. Soc., 1961, 314; Booth, Franklin, Gidley, J. Chem. Soc. (C), 1968, 1891. Возможные причины обсуждаются в работе: Saunders, Cockerill, [2], pp. 192—193.
78. Вывод этого положения см.: Ingold, Proc. Chem. Soc., 1962, 265—274; Banthorpe, Hughes, Ingold, J. Chem. Soc., 1960, 4054; Banthorpe, [2], pp. 55—59.
79. Bunnett, [2].
80. Brown, Wheeler, J. Am. Chem. Soc., 78, 2199 (1956).
81. Brown, Moritani, Nakagawa, J. Am. Chem. Soc., 78, 2190 (1956); Brown, Moritani, J. Am. Chem. Soc., 78, 2203 (1956); Bartsch, J. Org. Chem., 35, 1334 (1970). См. также: Charton, J. Am. Chem. Soc., 97, 6159 (1975).
82. Banthorpe, Hughes, Ingold, J. Chem. Soc., 1960, 4054.
83. Saunders, Fahrenholtz, Caress, Lowe, Schreiber, J. Am. Chem. Soc., 87, 3401 (1965). Сходные результаты описаны в работе: Brown, Klimisch, J. Am. Chem. Soc., 88, 1425 (1966).
84. Bartsch, Bunnett, J. Am. Chem. Soc., 90, 408 (1968).
85. Froemsdorf, Robbins, J. Am. Chem. Soc., 89, 1737 (1967). См. также: Froemsdorf, McCain, Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 87, 3984 (1965); Froemsdorf, Dowd, Leimer, J. Am. Chem. Soc., 88, 2345 (1966); Bartsch, Kelly, Pruss, Tetrahedron Lett., 1970, 3795; Feit, Breger, Capobianco, Cooke, Gitlin, J. Am. Chem. Soc., 97, 2477 (1975); [76].
86. Bartsch, Pruss, Bushaw, Wiegers, J. Am. Chem. Soc., 95, 3405 (1973); Bartsch, Roberts, Cho, J. Org. Chem., 44, 4105 (1979).
87. Bartsch, Read, Larsen, Roberts, Scott, Cho, J. Am. Chem. Soc., 101, 1176 (1979).
88. Bartsch, Pruss, Cook, Buswell, Bushaw, Wiegers, J. Am. Chem. Soc., 95, 6745 (1973); Bartsch, Ingram, J. Org. Chem., 40, 3138 (1975). Это положение подробно обсуждается в работе: Bartsch, Závada, [4], pp. 457—462. См. также: Bartsch, Cho, J. Org. Chem., 45, 4057 (1980); Závada, Pánková, Bartsch, Cho, Collect. Czech. Chem. Commun., 46, 850 (1981); Závada, Pánková, Vítek, Coll. Czech. Chem. Commun., 46, 3247 (1981); Bartsch, Croft, J. Org. Chem., 47, 1364 (1982).
89. Bartsch, J. Org. Chem., 38, 846 (1973).

90. *Sicher, Svoboda, Pánková, Závada*, Collect. Czech. Chem. Commun., 36, 3633 (1971); *Bailey, Saunders*, J. Am. Chem. Soc., 92, 6904 (1970).
91. См., например: *Lloyd, Parker*, Tetrahedron Lett., 1971, 637; *Ono*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1369 (1971); *Bailey, Saunders*, J. Org. Chem., 38, 3363 (1973); *Muir, Parker*, J. Org. Chem., 41, 3201 (1976).
92. *Lloyd, Muir, Parker*, [70].
93. *Miyano*, J. Org. Chem., 46, 1854 (1981).
94. *Cram, Greene, DePuy*, J. Am. Chem. Soc., 78, 790 (1956); *Cram*, in: Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, pp. 338—345, Wiley, New York, 1956 (есть русский перевод: Пространственные эффекты в органической химии. Пер. с англ./Под ред. М. Ньюмена. — М.: ИЛ, 1960).
95. *Brown, Wheeler*, J. Am. Chem. Soc., 78, 2199 (1956).
96. См. обсуждение в работах: *Bartsch, Bunnett*, J. Am. Chem. Soc., 91, 1376, 1382 (1969); *Feit, Saunders*, J. Am. Chem. Soc., 92, 1630, 5615 (1970); *Feit, Gitlin*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 561; *Alunni, Baciocchi, Ruzziconi, Tingoli*, J. Org. Chem., 39, 3299 (1974); *Alunni, Baciocchi*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1976, 877; *Saunders, Cockerill*, [2], pp. 165—193.
97. *Sicher, Závada, Pánková*, Chem. Commun., 1968, 1147.
98. См., например: *Redman, Thomas, Stirling*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 43.
99. См. обсуждение в работе: *Cockerill, Harrison*, [2], pp. 178—189.
100. Реакции элиминирования при наличии в β -положении групп COOH, COOR, CONH₂ и CN рассматриваются в обзоре: *Бацкус, Денис*. — Усп. хим., 1966, 35, с. 1999—2021.
101. *Dhar, Hughes, Ingold, Masterman*, J. Chem. Soc., 1948, 2055.
102. *Dhar, Hughes, Ingold*, J. Chem. Soc., 1948, 2058.
103. *Hughes, Ingold, Maw*, J. Chem. Soc., 1948, 2065.
104. *Hughes, Ingold, Maw*, J. Chem. Soc., 1948, 2072; *Hughes, Ingold, Woolf*, J. Chem. Soc., 1948, 2084.
105. *Brown, Berneis*, J. Am. Chem. Soc., 75, 10 (1953).
106. См. обзор: *Baciocchi*, Acc. Chem. Res., 12, 430—436 (1979). См. также: *Baciocchi, Ruzziconi, Sebastiani*, J. Org. Chem., 45, 827 (1980).
107. Перечень взят из работы: *Banthorpe*, [2], p. 4.
108. *Loupy, Seyden-Penne*, Bull. Soc. Chim. France, 1971, 2306.
109. *Gray, Norris, Wright*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 259.
110. Перечень взят из работы: *Banthorpe*, [2], pp. 4, 7.
111. Реакционная способность уходящих групп обсуждается в работе: *Stirling*, Acc. Chem. Res., 12, 198—203 (1979). См. также: *Varma, Stirling*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 553.
112. См., например: *Skell, Hall*, J. Am. Chem. Soc., 85, 2851 (1963); *Cocivera, Winstein*, [32]; *Feit, Wright*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1975, 76. См., однако: *Cavazza*, Tetrahedron Lett., 1975, 1031.
113. *Veeravagu, Arnold, Eigenmann*, J. Am. Chem. Soc., 86, 3072 (1964).
114. *Bartsch, Allaway, Lee*, Tetrahedron Lett., 1977, 779.
115. *Cooper, Dhar, Hughes, Ingold, MacNulty, Woolf*, J. Chem. Soc., 1948, 2043.
116. *Cooper, Hughes, Ingold, Maw, MacNulty*, J. Chem. Soc., 1948, 2049.
117. См. обзоры: *Taylor*, in: Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement B, pt. 2, pp. 860—914, Wiley, New York, 1979; *Smith, Kelly*, Prog. Phys. Org. Chem., 8, 75—234 (1971), pp. 75—143, 207—234; in: Bamford, Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 5, American Elsevier, New York, 1972, статьи *Swinbourne*, pp. 149—233 (pp. 158—188), *Richardson, O'Neal*, pp. 381—565 (pp. 381—446); *Maccoll*, [2], Adv. Phys. Org. Chem., 3, 91—122 (1965); *DePuy, King*, Chem. Rev., 60, 431—445 (1960). Механизмы пиролятического элиминирования галогенидов обсуждаются в обзорах: *Egger, Cocks*, in: Patai, The Che-

- mistry of Carbon—Halogen Bond, pt. 2, pp. 677—745, Wiley, New York, 1973; *Maccoll*, Chem. Rev., 69, 33—60 (1969).
118. *O'Connor, Nace*, J. Am. Chem. Soc., 75, 2118 (1953).
 119. *Barton, Head, Williams*, J. Chem. Soc., 1953, 1715.
 120. В некоторых случаях найдено анти-элиминирование или нестереоселективное элиминирование, что обычно объясняется действием других механизмов. См., например: *Bordwell, Landis*, J. Am. Chem. Soc., 80, 2450, 6383 (1958); *Briggs, Djerassi*, J. Org. Chem., 33, 1625 (1968); *Smissman, Li, Creese*, J. Org. Chem., 35, 1352 (1970).
 121. *Jones, Saeed*, Proc. Chem. Soc., 1964, 81. См. также: *Goldberg, Sahli*, J. Org. Chem., 32, 2059 (1967).
 122. Другое доказательство син-элиминирования приводится в работах: *Curtin, Kellom*, J. Am. Chem. Soc., 75, 6011 (1953); *Skell, Hall*, J. Am. Chem. Soc., 86, 1557 (1964); *Baily, Bird*, J. Org. Chem., 42, 3895 (1977).
 123. *Wright, Sims, Fry*, J. Am. Chem. Soc., 105, 3714 (1983).
 124. *Maccoll*, [2], pp. 215—216.
 125. Обзор таких исследований см.: *Maccoll*, [2], [117].
 126. *Chuchani, Dominguez*, Int. J. Chem. Kinet., 15, 1275 (1983) и цитированные в этой статье работы.
 127. См., например: *Scheer, Kooyman, Sixma*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 82, 1123 (1963). См. также: *Louw, Vermeeren, Vogelzang*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1983, 1875; *Louw, Tinkelenberg, Werner*, Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc., 102, 519 (1983).
 128. *Taylor, Smith, Wetzel*, J. Am. Chem. Soc., 84, 4817 (1962); *Smith, Jones, Brown*, J. Org. Chem., 28, 403 (1963); *Amin, Taylor*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1975, 1802; *Taylor*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1978, 1255. См. также: *Lum, Smith*, Int. J. Chem. Kinet., 1, 401 (1969); *Taylor*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1972, 165, 1975, 1025; *Ottenbrite, Brockington*, J. Org. Chem., 39, 2463 (1974); *Al-Awadi, Ballam, Hemblade, Taylor*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1982, 1175 и предыдущие статьи этой серии; *Thorne*, J. Chem. Res., Synop., 1978, 222.
 129. *Taylor*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1975, 1025.
 130. Механизмы реакций 17-13, 17-8 и пиролиза сульфилиминов обсуждаются в обзоре: *Oae, Furukawa*, Tetrahedron, 33, 2359—2367 (1977).
 131. См., например: *Barton, Howlett*, J. Chem. Soc., 1949, 155, 165.
 132. См., например: *Rummen*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 83, 901 (1964); *Louw, Kooyman*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 84, 1511 (1965).
 133. См., например: *Kampmeier, Geer, Meskin, D'Silva*, J. Am. Chem. Soc., 88, 1257 (1966); *Kochi, Singleton, Andrews*, Tetrahedron, 24, 3503 (1968); *Hepinstall, Kampmeier*, J. Am. Chem. Soc., 95, 1904 (1973); *Lythgoe, Waterhouse*, Tetrahedron Lett., 1977, 4223; *Boothe, Greene, Shevlin*, J. Org. Chem., 45, 794 (1980); *Stark, Nelson, Jensen*, J. Org. Chem., 45, 420 (1980); *Kochi*, Organic Mechanisms and Catalysis, pp. 346—349, Academic Press, New York, 1978.
 134. *Froemsdorf, Collins, Hammond, DePuy*, J. Am. Chem. Soc., 81, 643 (1959); *Haag, Pines*, J. Org. Chem., 24, 877 (1959).
 135. Таблицы, показывающие распределение продуктов для многих случаев, см.: *DePuy, King* [117].
 136. *Bailey, Baylouny*, J. Am. Chem. Soc., 81, 2126 (1959).
 137. *Botteron, Shulman*, J. Org. Chem., 27, 2007 (1962).
 138. *Barton, Head, Williams*, J. Chem. Soc., 1952, 453; *Bamkole, Maccoll*, J. Chem. Soc. (B), 1970, 1159.
 139. *Taylor*, [117], pp. 885—890; *Smith, Mutter, Todd*, J. Org. Chem., 42, 44 (1977); *Chuchani, Dominguez*, Int. J. Chem. Kinet., 13, 577 (1981); *Hernández A., Chuchani*, Int. J. Chem. Kinet., 15, 205 (1983).
 140. Стереохимия 1,4-элиминирования обсуждается в работе: *Hill, Bock*, J. Am. Chem. Soc., 100, 637 (1978). Некоторые типы 1,4- и 1,6-элиминиро-

- вания рассматриваются в обзоре: *Wakselman*, *Nouveau J. Chem.*, **7**, 439—447 (1983).
141. *Thibblin, Onyido, Ahlberg*, *Chem. Scr.*, **19**, 145 (1982).
142. Методы получения алкинов см. в обзорах: *Friedrich*, in: *Patai, Rapport, The Chemistry of Functional Groups, Supplement C*, pt. 2, pp. 1376—1384, Wiley, New York, 1983; *Ben-Efraim*, in: *Patai, The Chemistry of Carbon — Carbon Triple Bond*, pt. 2, pp. 755—790, Wiley, New York, 1978. Сравнительное изучение различных методов рассматривается в работе: *Mesnard, Bernardou, Miginiac*, *J. Chem. Res., Synop.*, **1981**, 270, и в предыдущих статьях этой серии.
143. См., например: *Spitzin, Michailenko, Pirogova*, *J. Prakt. Chem.*, [4] **25**, 160 (1964); *Bertsch, Greiner, Kretzschmar, Falk*, *J. Prakt. Chem.*, [4] **25**, 184 (1964).
144. *Hoffman, Bishop, Fitch, Hardenstein*, *J. Org. Chem.*, **45**, 917 (1980).
145. *Monson*, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 567; *Monson, Priest*, *J. Org. Chem.*, **36**, 3826 (1971); *Lomas, Sagatys, Dubois*, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 165.
146. *Lundeen, Van Hoozer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2180 (1963), *J. Org. Chem.*, **32**, 3386 (1967). См. также: *Davis*, *J. Org. Chem.*, **47**, 900 (1982).
147. *Stevens, Singhal*, *J. Org. Chem.*, **29**, 34 (1964).
148. Дегидратация 1,2- и 1,3-диолов рассматривается в обзоре: *Bartok, Molnar*, in: *Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement E*, pt. 2, pp. 721—760, Wiley, New York, 1980.
149. *Tsuji, Watanabe, Mukaiyama*, *Chem. Lett.*, **1979**, 481. См. также: *Harrison*, *J. Org. Chem.*, **44**, 3578 (1979).
150. Механизмы дегидратации обсуждаются в обзорах: *Saunders, Cockerill*, [2], pp. 221—274, 317—331; *Banthorpe*, [2], pp. 145—158; *Knözinger*, in: *Patai, The Chemistry of Hydroxyl Group*, pt. 2, pp. 641—718, Interscience, New York, 1971.
151. См., например: *Kawanisi, Arimatsu, Yamaguchi, Kimoto*, *Chem. Lett.*, **1972**, 881.
152. См. обзоры: *Beránek, Kraus*, in: *Bamford, Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 20, pp. 274—295, Elsevier, New York, 1978; *Pines*, *Intra-Sci. Chem. Rep.*, **6** (2), 1—42 (1972), pp. 17—21; *Noller, Andréu, Hunger*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 172—181 (1971) [*Angew. Chem.*, **83**, 185—194]; *Knözinger*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 791—805 (1968) [*Angew. Chem.*, **80**, 778—792]; *Pines, Manassen*, *Adv. Catal.*, **16**, 49—93 (1966); [150].
153. *Skell, Starer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4117 (1959).
154. См., например: *Lee, Hahn*, *Can. J. Chem.*, **45**, 2129 (1967).
155. *Ashby, Willard, Goel*, *J. Org. Chem.*, **44**, 1221 (1979).
156. [155]; *Brieger, Watson, Barar, Shene*, *J. Org. Chem.*, **44**, 1340 (1979).
157. См. обзор: *Köbrich*, *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.*, **1**, 382—399 (1962), p. 389 [*Angew. Chem.*, **74**, 453—465].
158. *Feely, Boekelheide*, *Org. Synth.*, **IV**, 298.
159. См. также исследования в газовой фазе: *DePuy, Bierbaum*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5034 (1981).
160. *Letsinger, Pollart*, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6079 (1956). См. также: *Maercker, Demuth, Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 1909.
- 160a. См. обзор: *Grandall, Apparu*, *Org. React.*, **29**, 345—443 (1983).
161. См., например: *Cope, Brown, Lee*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2855 (1958); *Grandall, Chang*, *J. Org. Chem.*, **32**, 435 (1967); *Thummel, Rickborn*, *J. Org. Chem.*, **36**, 1365 (1971); *Kissel, Rickborn*, *J. Org. Chem.*, **37**, 2060 (1972); *Grandall, Grawley*, *Org. Synth.*, **53**, 17.
162. *Detty*, *J. Org. Chem.*, **45**, 924 (1980). Другие силиловые реагенты см.: *Murata, Suzuki, Noyori*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2738 (1979).
163. *Inoue, Uchimaru, Mukaiyama*, *Chem. Lett.*, **1977**, 1215.

164. См. обзор: *Yamamoto, Nozaki*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 169—175 (1978) [*Angew. Chem.*, **90**, 180—186]. См. также: *Yasuda, Yamamoto, Nozaki*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 1705 (1979); *Yasuda, Tanaka, Yamamoto, Nozaki*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 1752 (1979).
165. *Miller, McKean*, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 323. Другой метод описан в работе: *Marsi, Gladysz*, *Organometallic*, **1**, 1467 (1982).
166. *McEwen, Taylor*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1982**, 1179.
167. См. обзор: *DePuy, King*, [117], pp. 432—444.
168. *Aubrey, Barnatt, Gerrard*, *Chem. Ind. (London)*, **1965**, 681.
169. См., например: *Bailey, Bird*, [122].
170. *Trost, Lautens, Peterson*, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 4525.
171. См. обзоры: *DePuy, King* [117], pp. 444—448; *Nace*, *Org. React.*, **12**, 57—100 (1962).
172. *Bader, Bourns*, *Can. J. Chem.*, **39**, 348 (1961).
173. *Corey, Terashima*, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 111.
174. *Nace*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5428 (1959).
175. Это название применимо также к реакции 17-7.
176. См. обзоры: *Bentley*, in: *Bentley, Kirby*, *Elucidation of Organic Structures by Physical and Chemical Methods*, 2nd ed. (vol. 4 of Weissberger, *Techniques of Chemistry*), pt. 2, pp. 255—289, Wiley, New York, 1973 (есть русский перевод первого издания: Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. В 2-х тт. Пер. с англ./Под ред. К. Бентли.— М.: Химия, 1967); *White, Woodcock*, in: *Patai*, *The Chemistry of Amino Group*, pp. 409—416, Interscience, New York, 1968; *Cope, Trumbull*, *Org. React.*, **11**, 317—493 (1960).
177. *Archer*, *J. Chem. Soc. (C)*, **1971**, 1327.
178. *Saunders, Cockerill*, [2], pp. 4—5.
179. *Baumgarten*, *J. Chem. Educ.*, **45**, 122 (1968).
180. *Musker*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 960 (1964); *J. Chem. Educ.*, **45**, 200 (1968); *Musker, Stevens*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3515 (1968); *Tanaka, Dunning, Carter*, *J. Org. Chem.*, **31**, 3431 (1966).
181. *Cope, Mehta*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1949 (1963). См. также: *Baldwin, Banthorpe, Loudon, Waller*, *J. Chem. Soc. (B)*, **1967**, 509.
182. *Cope, LeBel, Moore, Moore*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3861 (1961).
183. *Coke, Cooke*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6701 (1967).
184. *Cope, Trumbull*, [176], p. 348.
185. *Hofmann, Liebigs Ann. Chem.*, **78**, 253 (1851).
186. См. обзоры: *Franke, Ziegenbein, Meister*, *Angew. Chem.*, **72**, 391—400 (1960), pp. 397—398.
187. *Bach, Andrzejewski*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7118 (1971); *Bach, Bair, Andrzejewski*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8608 (1972); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 819.
188. См. обзоры: *Witting*, *Experientia*, **14**, 393 (1958); *Cope, Trumbull*, [176], pp. 373—374.
189. *Weygand, Daniel, Simon*, *Chem. Ber.*, **91**, 1691 (1958); *Bach, Andrzejewski, Bair*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 820; *Bach, Knight*, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3815.
190. *Witting, Polster*, *Liebigs Ann. Chem.*, **612**, 102 (1958); *Witting, Burger*, *Liebigs Ann. Chem.*, **632**, 85 (1960).
191. *Hünig, Öller, Wehner*, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 1925.
192. См. обзоры: *Cope, Trumbull*, [176], pp. 361—370; *DePuy, King*, [117], pp. 448—451.
193. *Cope, LeBel*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4656 (1960); *Cope, Ciganek, Howell, Schweizer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4663 (1960).
194. *Závada, Pánková, Svoboda*, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 2102 (1973).
195. *Cram, Sahyun, Knox*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1734 (1962).

196. См., например: *Bach, Andrzejewski, Dusold*, J. Org. Chem., 38, 1742 (1973).
197. Изучение изотопных эффектов показывает, что в переходном состоянии часть C---H---O нелинейна, см.: *Kwart, George, Louw, Ultee*, J. Am. Chem. Soc., 100, 3927 (1978); *Kwart, Brechbiel*, J. Am. Chem. Soc., 103, 4650 (1981). Это позволило предположить, что пятичленное переходное состояние неплоское. Однако плоское переходное состояние все еще может быть нелинейным в части C---H---O.
198. *Ashby, Willard*, J. Org. Chem., 43, 4750 (1978).
199. *Curtis, Knutson, Baumgarten*, Tetrahedron Lett., 1981, 199.
200. *Katritzky, El-Mowafy*, J. Org. Chem., 47, 3506, 3511 (1982); *Katritzky, Lloyd*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 2347.
201. См. обзоры: *Adlington, Barrett*, Acc. Chem. Res., 16, 55—59 (1983); *Shapiro*, Org. React., 23, 405—507 (1976).
202. *Shapiro, Heath*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5734 (1967); *Kaufman, Cook, Shechter, Bayless, Friedman*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5736 (1967); *Shapiro*, Tetrahedron Lett., 1968, 345; *Meinwald, Uno*, J. Am. Chem. Soc., 90, 800 (1968).
203. *Stemke, Bond*, Tetrahedron Lett., 1975, 1815.
204. *Dauben, Rivers, Zimmerman*, J. Am. Chem. Soc., 99, 3414 (1977).
205. Этот механизм обсуждается в обзоре: *Casanova, Waegell*, Bull. Soc. Chim. France, 1975, 922—932.
206. [202]; *Shapiro, Hornaman*, J. Org. Chem., 39, 2302 (1974).
207. *Shapiro, Lipton, Kolonko, Buswell, Capuano*, Tetrahedron Lett., 1975, 1811; [203]; *Lipton, Shapiro*, J. Org. Chem., 43, 1409 (1978).
208. *Traas, Boelens, Takken*, Tetrahedron Lett., 1976, 2287; *Stemke, Chamberlin, Bond*, Tetrahedron Lett., 1976, 2947.
209. *Bartlett, Stevens*, J. Chem. Soc. (C), 1967, 1964.
210. *Bielmann, Pâte*, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 675.
211. *Kirmse, von Bülow, Schepp*, Liebigs Ann. Chem., 691, 41 (1966).
212. *Bamford, Stevens*, J. Chem. Soc., 1952, 4735.
213. *Powell, Whiting*, Tetrahedron, 7, 305 (1959), 12, 168 (1961); *DePuy, Fromsdorff*, J. Am. Chem. Soc., 82, 634 (1960); *Bayless, Friedman, Cook, Sechechter*, J. Am. Chem. Soc., 90, 531 (1968); *Nickon, Werstiuk*, J. Am. Chem. Soc., 94, 7081 (1972).
214. См., например: *Powell, Whiting*, [213]; *Jończyk, Włostowska, Makosza*, Bull. Soc. Chim. Belg., 86, 739 (1977).
215. См., например: *Jonczyk, Włostowska*, Synth. Commun., 8, 569 (1978).
216. См. обсуждение в обзоре: *Knipe*, in: *Stirling, The Chemistry of the Sulphonium Group*, pt. 1, pp. 334—347, Wiley, New York, 1981.
217. *Franzen, Mertz*, Chem. Ber., 93, 2819 (1960). Обзор см.: *Block*, Reactions of Organosulfur Compounds, pp. 112—117, Academic Press, New York, 1978.
218. Некоторые сульфоны подвергаются элиминированию под действием 5 %-ной HCl в ТГФ; см.: *Yoshida, Saito*, Chem. Lett., 1982, 165.
219. *Hofmann, Wallace, Argabright, Schriesheim*, Chem. Ind. (London), 1963, 1234.
220. *Hofmann, Wallace, Schriesheim*, J. Am. Chem. Soc., 86, 1561 (1964).
221. *Kingsbury, Cram*, J. Am. Chem. Soc., 82, 1810 (1960); *Walling, Bollyky, J. Org. Chem.*, 29, 2699 (1964); *Entwistle, Johnstone*, Chem. Commun., 1965, 29; *Emerson, Craig, Potts*, J. Org. Chem., 32, 102 (1967); *Kice, Campbell*, J. Org. Chem., 32, 1631 (1967).
222. *Jones, Mundy, Whitehouse*, Chem. Commun., 1970, 86; *Sharpless, Young, Lauer*, Tetrahedron Lett., 1973, 1979; *Toshimitsu, Owada, Uemura, Okano*, Tetrahedron Lett., 1980, 5037; *Kwart, Horgan, Kwart*, J. Am. Chem. Soc., 103, 1232 (1981); *Reich, Hoeger, Willis*, J. Am. Chem. Soc., 104, 2936 (1982). См. обзоры: *Reich*, Acc. Chem. Res., 12, 22—30 (1979),

- in: Trahanovsky, *Oxidation in Organic Chemistry*, pt. C, pp. 15—401, Academic Press, New York, 1978; Sharpless, Gordon, Lauer, Patrick, Singer, Young, *Chem. Scr.*, **8A**, 9—13 (1975).
223. Теллуриды также подвергаются элиминированию при комнатной температуре; см.: Uemura, Fukuzawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2748 (1983).
224. Jones, Higgins, *J. Chem. Soc. (C)*, 1970, 81.
225. Химия селеноорганических соединений рассматривается в обзорах: Clive, *Tetrahedron*, **34**, 1049—1132 (1978), *Aldrichimica Acta*, **11**, 43—49 (1978).
226. Reich, Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5967 (1980).
227. Clive, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 695; Reich, Reich, Renga, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5813 (1973); Reich, Renga, Reich, *J. Org. Chem.*, **39**, 2133 (1974), *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5434 (1975); Sharpless, Lauer, Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6137 (1973); Grieco, Miyashita, *J. Org. Chem.*, **39**, 120 (1974).
228. Trost, Salzmann, Hiroi, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4887 (1976); см. также обзор, посвященный этому и родственным методам: Trost, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 453—461 (1978).
229. Sharpless, Lauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2697 (1973).
230. Hori, Sharpless, *J. Org. Chem.*, **43**, 1689 (1978); Reich, Wollowitz, Trend, Chow, Wendelborn, *J. Org. Chem.*, **43**, 1697 (1978). См. также: Reich, *J. Org. Chem.*, **39**, 428 (1974); Clive, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 100; Sharpless, Lauer, *J. Org. Chem.*, **39**, 429 (1974).
231. Nokami, Kunieda, Kinoshita, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 2841; Reutrakul, Tiensripojarn, Kusamran, Nimgirawath, *Chem. Lett.*, 1979, 209.
232. de Groot, Jansen, Reuvers, Tedjo, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 4137.
233. Wallace, Hofmann, Schriesheim, *Chem. Ind. (London)*, 1965, 1768.
234. Cohen, Herman, Falck, Mura, *J. Org. Chem.*, **40**, 812 (1975); Cohen, Mura, Shull, Fogel, Ruffner, Falck, *J. Org. Chem.*, **41**, 3218 (1976).
235. Brown, *J. Org. Chem.*, **43**, 3083 (1978).
236. Это название применимо также к реакции 17-15.
- 236a. Реакции элиминирования с участием связей углерод—галоген рассматриваются в обзоре: Baciocchi, in: Patai, Rappoport, *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, pt. 2, pp. 1173—1227, Wiley, New York, 1983.
237. Под действием трифенилметилкалия вторичные алкилбромиды и иодиды быстро дегидрогалогенируются при 0 °C с выходом свыше 90 %; см.: Anton, Grabtree, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 2449.
238. Truschett, Eiter, Liebigs Ann. Chem., 658, 65 (1962); Oediger, Kabbe, Möller, Eiter, *Chem. Ber.*, **99**, 2012 (1966); Vogel, Klärner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 374 (1968) [*Angew. Chem.*, **80**, 402].
239. Oediger, Möller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 76 (1967) [*Angew. Chem.*, **79**, 53 (1967)]; Wolkoff, *J. Org. Chem.*, **47**, 1944 (1982).
240. См. обзор по этим реагентам: Oediger, Möller, Eiter, *Synthesis*, 1972, 591.
241. Kimura, Regen, *J. Org. Chem.*, **48**, 195 (1983). См. также: Barry, Bram, Decodts, Loupy, Pigeon, Sansoulet, *J. Org. Chem.*, **49**, 1138 (1984).
242. См. обсуждение в книге: Fieser, Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, vol. 1, pp. 606—609, Wiley, New York, 1967 (есть русский перевод: Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. В 7-и тт. Пер. с англ.—М.: Мир, тт. 1, 2, 3 — 1970; тт. 4, 5 — 1971; т. 6 — 1975; т. 7 — 1978). Использование фторидов щелочных металлов в этой реакции описано в работе: Yakobson, Akhmetova, *Synthesis*, 1983, 169—184, pp. 170—173.
243. Hanna, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 2105; Monson, *Chem. Commun.*, 1971, 113; Hutchins, Hutchins, Milewski, *J. Org. Chem.*, **37**, 4190 (1972).

244. См. обзоры: Ben-Efraim, [142]; Kōbrich, Buck, in: *Viehe, Acetylenes*, pp. 100—134, Marcel Dekker, New York, 1969; [186], pp. 391—397; Kōbrich, [2], pp. 50—53.
245. См. обзор: Noller, Andréu, Hunger, [152].
246. *Viehe, Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 2, 477 (1963) [*Angew. Chem.*, 75, 638]. См. также обзор по инаминам: *Ficini, Tetrahedron*, 32, 1448—1486 (1976); *Viehe*, in: *Viehe*, [244], pp. 861—912.
247. Tanaka, Shiraishi, Nakai, Ishikawa, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 3103.
248. Этот метод рассматривается в обзоре: Лукницкий, Вовси.— Усп. хим., 1969, 38, с. 1072—1088.
249. См. обзор по сульфенам: т. 2, гл. 10, [1377].
250. Brown, Bhatt, Munekata, Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 567 (1967); Taniguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 52, 2942 (1979).
251. Hubert, *J. Chem. Soc.*, 1965, 6669.
252. Midland, Tramontano, Zderic, *J. Organomet. Chem.*, 156, 203 (1978); Brown, Ford, *J. Org. Chem.*, 46, 647 (1981).
253. Ziegler, Gellert, *Liebigs Ann. Chem.*, 567, 179 (1950).
254. Glaze, Lin, Felton, *J. Org. Chem.*, 30, 1258 (1965).
255. См., например: Finnegan, *Chem. Ind. (London)*, 1962, 895, *Tetrahedron Lett.*, 1963, 851.
256. Zakharkin, Okhlobystin, Strunin, *J. Organomet. Chem.*, 4, 349 (1965); Lefrancois, Gault, *J. Organomet. Chem.*, 16, 7 (1969); Дымова, Гражулене, Кучинский, Кузнецов.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 20, с. 1631.
257. Reetz, Stephan, *Liebigs Ann. Chem.*, 1980, 171 и предыдущие статьи этой серии. См. также: Laycock, Baird, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 3307.
258. Corey, Estreicher, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6294 (1978).
259. См., например: Li, San Filippo, *Organometallics*, 2, 554 (1983).
260. Ahlbrecht, Raab, Vonderheid, *Synthesis*, 1979, 127; Ahlbrecht, *Synthesis*, 1980, 320.
261. Tsuji, Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3452 (1966); 90, 94, (1968); Ohno, Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 99 (1968). Обзор см.: Tsuji, Ohno, *Synthesis*, 1969, 157—169.
262. Lau, Becker, Huang, Baenziger, Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5664 (1977).
263. Sharpless, Flood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 370; Sharpless, Umbreit, Nieh, Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 6538 (1972).
264. McMurry, Fleming, *J. Org. Chem.*, 41, 896 (1976); McMurry, *Acc. Chem. Res.*, 16, 406—411 (1983).
265. Sarma, Barua, Sharma, Barua, *Tetrahedron*, 39, 2843 (1983).
266. Garegg, Samuelson, *Synthesis*, 1979, 469.
267. Tanaka, Yasuda, Yamamoto, Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3252 (1975).
268. Carnahan, Closson, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3447.
269. Defaye, *Bull. Soc. Chim. France*, 1968, 2099.
270. Barrett, Barton, Bielski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1979, 2378.
271. Walborsky, Wüst, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5807 (1982).
272. См. обзоры: Block, *Org. React.*, 30, 457—566 (1984); Sonnet, *Tetrahedron*, 36, 557—604 (1980), pp. 593—598; Mackie, in: *Cadogan, Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*, pp. 354—359, Academic Press, New York, 1979; Block, [217], pp. 229—235.
273. Corey, Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2677 (1963).
274. Corey, *Pure Appl. Chem.*, 14, 19—37 (1967), pp. 32—33.
275. Semmelhack, Stauffer, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 2667. Другой метод описан в работе: Vedels, Wu, *J. Org. Chem.*, 39, 3641 (1974).
276. Corey, Hopkins, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 1979.
277. Corey, Carey, Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 934 (1965).
278. Hines, Peagram, Whitham, Wright, *Chem. Commun.*, 1968, 1593; Josan, Eastwood, *Aust. J. Chem.*, 21, 2013 (1968); Hiyama, Nozaki, *Bull. Chem.*

- Soc. Japan, 46, 2248 (1973); *Marshall, Lewellyn*, J. Org. Chem., 42, 1311 (1977); *Breuer, Bannet*, Tetrahedron, 34, 997 (1978); *Hanessian, Bargiotti, LaRue*, Tetrahedron Lett., 1978, 737; *Hatanaka, Tanimoto, Oida, Okano*, Tetrahedron Lett., 1981, 5195.
279. См. обзор: *Sonnet*, [272], pp. 576—586.
280. *Witting, Haag*, Chem. Ber., 88, 1654 (1955).
281. *Scott*, J. Org. Chem., 22, 1118 (1957).
282. *Vedejs, Fuchs*, J. Am. Chem. Soc., 93, 4070 (1971), 95, 822 (1973).
283. Перечень некоторых других реагентов с соответствующими ссылками см.: *Suzuki, Fuchita, Iwasa, Mishina*, Synthesis, 1978, 905.
284. *Gurudutt, Ravindranath*, Tetrahedron Lett., 1980, 1173.
285. *Baruah, Sharma, Baruah*, Chem. Ind. (London), 1983, 524.
286. *Denis, Magnane, Van Eenoo, Krief*, Nouveau J. Chim., 3, 705 (1979). Другие сильные реагенты см.: *Reetz, Plachky*, Synthesis, 1976, 199; *Dervan, Shippey*, J. Am. Chem. Soc., 98, 1265 (1976); *Caputo, Mangoni, Neri, Palumbo*, Tetrahedron Lett., 1981, 3551.
- 286a. *Martin, Ganem*, Tetrahedron Lett., 1984, 251.
287. *Calò, Lopez, Mincuzzi, Pesce*, Synthesis, 1976, 200.
288. *Denis, Magnane, Van Eenoo, Krief*, [286].
289. [283]; [288].
- 289a. *Kauffmann, Bisling*, Tetrahedron Lett., 1984, 293.
290. *Alper, Des Roches*, Tetrahedron Lett., 1977, 4155.
291. *Sonnet*, J. Org. Chem., 43, 1841 (1978).
292. *Giering, Rosenblum, Tancrede*, J. Am. Chem. Soc., 94, 7170 (1972); *Rosenblum, Saidi, Madhavarao*, Tetrahedron Lett., 1975, 4009.
293. *McMurry, Silvestri, Fleming, Hoz, Grayston*, J. Org. Chem., 43, 3249 (1978).
294. *Fujisawa, Sugimoto, Ohta*, Chem. Lett., 1975, 883.
295. *Cornforth, Cornforth, Mathew*, J. Chem. Soc., 1959, 112. См. также: *Yamada, Goto, Nagase, Kyotani, Hirata*, J. Org. Chem., 43, 2076 (1978); *Sonnet*, Synthesis, 1980, 828.
296. См. обзор по этим реакциям: *Sonnet*, [272], pp. 587—590. Эписульфиды рассматриваются в обзоре: *Goodman, Reist*, in: *Kharasch, Meyers*, The Chemistry of Organic Sulfur Compounds, pp. 93—113, Pergamon, New York, 1966.
297. *Neureiter, Bordwell*, J. Am. Chem. Soc., 81, 578 (1959); *Davls*, J. Org. Chem., 23, 1767 (1957).
298. *Schauder, Denis, Krief*, Tetrahedron Lett., 1983, 1657.
299. *Lightner, Djerassi*, Chem. Ind. (London), 1962, 1236; *Latif, Mishriky, Zeld*, J. Prakt. Chem., 312, 421 (1970).
300. *Culvenor, Davies, Heath*, J. Chem. Soc., 1949, 282; *Helmkamp, Pettitt*, J. Org. Chem., 29, 3258 (1964).
301. *Harzell, Paige*, J. Am. Chem. Soc., 88, 2616 (1966); *J. Org. Chem.*, 32, 459 (1967); *Aalbersberg, Vollhardt*, J. Am. Chem. Soc., 99, 2792 (1977).
302. См. обзоры: *Paquette*, Org. React., 25, 1—71 (1977); *Rappe*, in: *Patai*, [2], pt. 2, pp. 1105—1110; *Paquette*, Mech. Mol. Migr., 1, 121—156 (1968); *Acc. Chem. Res.*, 1, 209—216 (1968); *Bordwell*, *Acc. Chem. Res.*, 3, 281—290 (1970), pp. 285—286; in: *Janssen*, Organosulfur Chemistry, pp. 271—284, Interscience, New York, 1967.
303. *Hartman, Hartman*, Synthesis, 1982, 504.
304. См., например: *Bordwell, Cooper*, J. Am. Chem. Soc., 73, 5187 (1951); *Paquette*, J. Am. Chem. Soc., 86, 4089 (1964); *Neureiter*, J. Am. Chem. Soc., 88, 558 (1966); *Bordwell, Wolfinger*, J. Org. Chem., 39, 2521 (1974); *Bordwell, Doomes*, J. Org. Chem., 39, 2526, 2531 (1974).
305. *Bordwell, Williams, Hoyt, Jarvis*, J. Am. Chem. Soc., 90, 429 (1968); *Bordwell, Williams*, J. Am. Chem. Soc., 90, 435 (1968).
306. *Meyers, Hua, Peacock*, J. Org. Chem., 45, 1719 (1980).

307. Block, Aslam, J. Am. Chem. Soc., 105, 6164 (1983); Block, Aslam, Eswarakrishnan, Wall, J. Am. Chem. Soc., 105, 6165 (1983).
308. Mock, J. Am. Chem. Soc., 88, 2857 (1966); McGregor, Lemal, J. Am. Chem. Soc., 88, 2858 (1966).
309. Mock, J. Am. Chem. Soc., 91, 5682 (1969).
310. [305]. См. также: Vilsmaier, Tropsch, Vostrowsky, Tetrahedron Lett., 1974, 3987.
311. См. обзор: Mock, in: Marchand, Lehr, Pericyclic Reactions, vol. 2, pp. 141—179, Academic Press, New York, 1977.
312. Woodward, Hoffmann, The Conservation of Orbital Symmetry, pp. 152—163, Academic Press, New York, 1970 (есть русский перевод: Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1971).
313. Phillips, Swisher, Haidukewych, Morales, Chem. Commun., 1971, 22.
314. Carpino, McAdams, Rynbrandt, Splewak, J. Am. Chem. Soc., 93, 476 (1971); Phillips, Morales, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 713.
315. Mitchell, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 955.
316. Mitchell, Tetrahedron Lett., 1973, 4395. Аналогичная реакция, происходящая в отсутствие оснований, описана в работе: Pommelet, Nyns, Lahousse, Merényi, Viehe, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 20, 585 (1981) [Angew. Chem., 93, 594].
317. Baldwin, Cardellina, Chem. Commun., 1968, 558.
318. См. обзоры: Sonnet, [272], pp. 591—592; Dermer, Ham, Ethylenimine and other Aziridines, pp. 293—295, Academic Press, New York, 1969.
319. Clark, Helmkamp, J. Org. Chem., 29, 1316 (1964); Carlson, Lee, Tetrahedron Lett., 1969, 4001.
320. Imamoto, Yukawa, Chem. Lett., 1974, 165.
321. Heine, Myers, Pelzer, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9, 374 (1970) [Angew. Chem., 82, 395]. См. также: Hata, Watanabe, Tetrahedron Lett., 1972, 3827, 4659.
322. Kornblum, Cheng, J. Org. Chem., 42, 2944 (1977).
323. Kornblum, Boyd, Pinnick, Smith, J. Am. Chem. Soc., 93, 4316 (1971).
324. Ono, Miyake, Tamura, Hamamoto, Kaji, Chem. Lett., 1981, 1139.
325. Fukunaga, Kimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 1107 (1979).
326. См., например: Bloomquist, Liu, J. Am. Chem. Soc., 75, 2153 (1953); Krebs, Kimling, Tetrahedron Lett., 1970, 761; Tsuji, Kezuka, Takayanagi, Yamamoto, Tetrahedron, 39, 3279 (1983).
327. Это название применимо также к реакции 17-30.
- 327a. См. обзор по этой реакции: Baciocchi, in: Patai, Rappoport, [236a], pt. 1, pp. 161—201.
328. Scouten, Barton, Burgess, Story, Garst, Chem. Commun., 1969, 78; Garst, Pacifici, Singleton, Ezzel, Morris, J. Am. Chem. Soc., 97, 5242 (1975).
329. Allred, Beck, Voorhees, J. Org. Chem., 39, 1426 (1974).
330. Fukunaga, Yamaguchi, Synthesis, 1981, 879. См. также: Nakayama, Machida, Hoshino, Tetrahedron Lett., 1983, 3001; Landini, Milesi, Quadri, Rolla, J. Org. Chem., 49, 152 (1984).
331. См. перечни этих реагентов в работах: Fukunaga, Yamaguchi, [330]; Gordon, Chang, J. Org. Chem., 38, 3062 (1973); Mathai, Schug, Miller, J. Org. Chem., 35, 1733 (1970); King, Pews, Can. J. Chem., 42, 1294 (1964).
332. Образование алленов рассматривается в обзорах: Landor, The Chemistry of Allenes, vol. 1, pp. 19—233, Academic Press, New York, 1982; Taylor, Chem. Rev., 67, 317—359 (1967).
333. См. обзор: Köbrich, Buck, in: Viehe, [224], pp. 134—138.
334. См. обсуждение в работе: Saunders, Cockerill, [2], pp. 332—368; [327a].
335. Lee, Mathai, Miller, J. Am. Chem. Soc., 92, 4602 (1970); Mathai, Miller, J. Org. Chem., 35, 3416 (1970); Sonnet, Oliver, J. Org. Chem., 41, 3284 (1976).

336. См., например: *House, Ro, J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 182 (1958); *Gordon, Hay, J. Org. Chem.*, **33**, 427 (1968).
337. См., например: *Stevens, Valicenti, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 838 (1965); *Sicher, Havel, Svoboda, Tetrahedron Lett.*, **1968**, 4269.
338. *Darling, Kidwell, J. Org. Chem.*, **33**, 3974 (1968).
339. Метод, обеспечивающий выходы от 60 до 65 % при $R = H$, описан в работе: *McCarney, Ward, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 1600.
340. *Cristol, Rademacher, J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1600 (1959). Эту реакцию проводили также с $PhMgBr$; см.: *Reeve, Brown, Steckel, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4607 (1971).
341. *Gurien, J. Org. Chem.*, **28**, 878 (1963).
342. *Amstutz, J. Org. Chem.*, **9**, 310 (1944).
343. *House, Ro*, [336].
344. *McMurry, Hoz, J. Org. Chem.*, **40**, 3797 (1975).
345. *Denis, Dumont, Krief, Tetrahedron Lett.*, **1979**, 4111; *Denis, Desauvage Hevesi, Krief, Tetrahedron Lett.*, **1981**, 4009.
346. *Kuwajima, Sato, Kurata, Tetrahedron Lett.*, **1972**, 737; *Mukaiyama, Imaoka, Chem. Lett.*, **1978**, 413.
347. *Rémion, Krief, Tetrahedron Lett.*, **1976**, 3743; *Lucchetti, Krief, Tetrahedron Lett.*, **1978**, 2693; *Reich, Chow, Shah, J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6638, 6648 (1979).
348. *Clive, Kalé, J. Org. Chem.*, **46**, 231 (1981).
349. Другие реакции элиминирования серосодержащих групп, а также группы OH или ее производных см.: *Julia, Paris, Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4833; *Kocienski, Lythgoe, Waterhouse, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1980**, 1045; *Shono, Matsumura, Kashimura, Chem. Lett.*, **1978**, 69; *Durst, Huang, Sharma, Smith, Can. J. Chem.*, **56**, 512 (1978); *Johnson, Kirchhoff, J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3602 (1979).
350. *Bartlett, Green, Rose, J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4852 (1978).
351. *Lythgoe, Waterhouse, Tetrahedron Lett.*, **1978**, 2625.
352. См. обзоры: *Becker, Grob, in: Patai*, [2], pt. 2, pp. 653—723; *Grob, Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **8**, 535—546 (1969) [*Angew. Chem.*, **81**, 543—554]; *Grob, Schiess, Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **6**, 1—15 (1967) [*Angew. Chem.*, **79**, 1—14].
353. *Shiner, Meier, J. Org. Chem.*, **31**, 137 (1966). См., однако: *Dubois, Lomas, Sagatys, Tetrahedron Lett.*, **1971**, 1349.
354. *Grob, Ostermayer, Raudenbusch, Helv. Chim. Acta*, **45**, 1672 (1962).
355. *Grob, Schwarz, Helv. Chim. Acta*, **47**, 1870 (1964); *Fisher, Grob, Helv. Chim. Acta*, **61**, 2336 (1978).
356. *Bottini, Grob, Schumacher, Zergenyi, Helv. Chim. Acta*, **49**, 2516 (1966); *Burckhardt, Grob, Kiefer, Helv. Chim. Acta*, **50**, 231 (1967); *Grob, Kiefer, Lutz, Wilkens, Helv. Chim. Acta*, **50**, 416 (1967); *Geisel, Grob, Wohl, Helv. Chim. Acta*, **52**, 2206 (1969). См. также: *Gleiter, Stohrer, Hoffmann, Helv. Chim. Acta*, **55**, 893 (1972).
357. *Grob, Unger, Weiler, Weiss, Helv. Chim. Acta*, **55**, 501 (1972).
358. *Grob, Hoegerle, Ohta, Helv. Chim. Acta*, **45**, 1823 (1962).
359. *Zimmerman, English, J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2285, 2291, 2294 (1954).
360. *Maggio, English, J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 968 (1961).
361. *English, Bliss, J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4057 (1956).
362. *Hara, Taguchi, Yamamoto, Nozaki, Tetrahedron Lett.*, **1975**, 1545.
363. Пример элиминирования из положений 1,4 см.: *Rüttimann, Wick, Eschenmoser, Helv. Chim. Acta*, **58**, 1450 (1975).
364. *Mulzer, Brüntrup, Tetrahedron Lett.*, **1979**, 1909.
365. *Mulzer, Brüntrup, Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **16**, 255 (1977) [*Angew. Chem.*, **89**, 265]; *Mulzer, Lammer, Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **22**, 628 (1983) [*Angew. Chem.*, **95**, 629].

366. *Noyce, Banitt*, J. Org. Chem., **31**, 4043 (1966); *Adam, Baeza, Liu*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 2000 (1972); *Krapcho, Jahngen*, J. Org. Chem., **39**, 1322, 1650 (1974); *Mageswaran, Sultanbawa*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1976**, 884; *Adam, Martinez, Thompson, Yany*, J. Org. Chem., **46**, 3359 (1981).
367. *Mulzer, Zippel, Brüntrup*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **19**, 465 (1980) [Angew. Chem., **92**, 469]; *Mulzer, Zippel*, Tetrahedron Lett., **1980**, 751.
368. Другие методы фрагментации производных α , β -эпоксикетонов даны в статье: *MacAlpine, Warkentin*, Can. J. Chem., **56**, 308 (1978); см. также цитированные в ней работы.
369. *Eschenmoser, Felix, Ohloff*, Helv. Chim. Acta, **50**, 708 (1967); *Tanabe, Growe, Dehn, Detre*, Tetrahedron Lett., **1967**, 3739; *Tanabe, Growe, Dehn*, Tetrahedron Lett., **1967**, 3943.
370. *Corey, Sachdev*, J. Org. Chem., **40**, 579 (1975).
371. *Felix, Müller, Horn, Joos, Schreiber, Eschenmoser*, Helv. Chim. Acta, **55**, 1276 (1972).
372. См. обзоры: *Stark, Duke*, [439], pp. 16—46; *Allen*, Chem. Rev., **62**, 653—664 (1962).
373. Много примеров можно найти в обзоре: *Ogliaruso, Romanelli, Becker*, Chem. Rev., **65**, 261—367 (1965), pp. 300—348.
374. См. обзоры: *Friedrich*, in: *Patai, Rappoport*, [142], pt. 2, pp. 1345—1390; *Friedrich, Wallenfels*, in: *Rappoport*, The Chemistry of Cyano Group, pp. 92—96, Interscience, New York, 1970. Методы синтеза нитрилов рассматриваются в обзоре: *Fatiadi*, in: *Patai, Rappoport*, [142], pt. 2, pp. 1057—1303.
375. Перечни некоторых других реагентов с соответствующими ссылками см.: *Molina, Alajarin, Vilaplana*, Synthesis, **1982**, 1016; *Aizpurua, Palomo*, Nouveau J. Chim., **7**, 465 (1983); *Attanasi, Palma, Serra-Zanetti*, Synthesis, **1983**, 741.
376. *Foley*, J. Org. Chem., **34**, 2805 (1969).
377. *Rogić, Van Peppen, Klein, Demmin*, J. Org. Chem., **39**, 3424 (1974).
378. *Chakrabarti, Hotten*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1972**, 1226.
379. *Hendrickson, Blair, Keehn*, Tetrahedron Lett., **1976**, 603.
380. *Sosnovsky, Krogh*, Synthesis, **1978**, 703.
381. *Shinozaki, Imaizumi, Tajima*, Chem. Lett., **1983**, 929.
382. *Saednya*, Synthesis, **1983**, 748.
383. *Dulcere*, Tetrahedron Lett., **1981**, 1599.
384. *Vowinkel, Bartel*, Chem. Ber., **107**, 1221 (1974). См. также: *Ho*, Synth. Commun., **3**, 101 (1973); *Ho, Wong*, Synth. Commun., **5**, 299 (1975).
385. *Hauser, Le Maistre, Rainsford*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1056 (1935).
386. *Roberts, Rittberg, Kovacic*, J. Org. Chem., **46**, 4111 (1981).
387. *Smith, Walker*, J. Org. Chem., **27**, 4372 (1962); *Грандберг*. — ЖОХ, **1964**, **34**, с. 569; *Grundon, Scott*, J. Chem. Soc., **1964**, 5674; *Июффе, Зеленина*. — ЖОрХ, **1968**, **4**, с. 1558. См. также: *Smith, Albright, Waring*, J. Org. Chem., **31**, 4100 (1966).
388. *Cuvigny, Le Borgne, Larchevêque, Normant*, Synthesis, **1976**, 237.
389. См. обзоры: *Conley, Ghosh*, Mech. Mol. Migr., **4**, 197—308 (1971), pp. 197—251; *McCarty*, in: *Paral*, The Chemistry of the Carbon—Nitrogen Double Bond, pp. 416—439, Interscience, New York, 1970; *Casanova*, in: *Rappoport*, [374], pp. 915—932.
390. Более полные перечни реагентов см. в работах: *Olah, Vankar, Berrier*, Synthesis, **1980**, 45; *Conley, Ghosh*, [389].
391. *Fisher, Grob, Renk*, Helv. Chim. Acta, **45**, 2539 (1962); *Fisher, Grob*, Helv. Chim. Acta, **46**, 936 (1963).
392. См. обсуждение: *Ferris*, J. Org. Chem., **25**, 12 (1960).
393. См., например: *Hill, Conley*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 645 (1960).
394. *Hassner, Nash*, Tetrahedron Lett., **1965**, 525.

395. *Grob, Fisher, Raudenbusch, Zergenyi*, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1003 (1964).
396. *Ahmad, Spenser*, *Can. J. Chem.*, **39**, 1340 (1961); *Ferris, Johnson, Gould*, *J. Org. Chem.*, **25**, 1813 (1960); *Grob, Sieber*, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 2520 (1967); *Green, Pearson*, *J. Chem. Soc. (B)*, **1969**, 593.
397. *Maeda, Moritani, Hosokawa, Murahashi*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 689.
398. *Schöllkopf, Schröder*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 407 (1973) [*Angew. Chem.*, **85**, 402].
399. См. обзоры: *Bleron, Dinan*, in: *Zabicky, The Chemistry of Amides*, pp. 274—283, Interscience, New York, 1970; *Friedrich, Wallenfels*, [374], pp. 96—103; *Friedrich*, [374].
400. *Yamamoto, Sugawara*, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 4383; *Appel, Kleinstück, Ziehn*, *Chem. Ber.*, **104**, 1030 (1971); *Harrison, Hodge, Rogers*, *Synthesis*, **1977**, 41.
401. *Lehnert*, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 1501.
402. *Sarale, Ishiguro, Kawashima, Morita*, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 2121.
403. *Monson, Priest*, *Can. J. Chem.*, **49**, 2897 (1971).
404. *Campagna, Carotti, Casini*, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1813.
405. *Olah, Narang, Fung, Gupta*, *Synthesis*, **1980**, 657.
406. *Barger, Riley*, *Synth. Commun.*, **10**, 479 (1980).
407. *Yokoyama, Yoshida, Imamoto*, *Synthesis*, **1982**, 591.
408. *Sodeyama, Kodomari, Itabashi*, *Chem. Lett.*, **1973**, 577.
409. См., например: *Imamoto, Takaoka, Yokoyama*, *Synthesis*, **1983**, 142.
410. *Hulkenberg, Troost*, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 1505.
411. *Rickborn, Jensen*, *J. Org. Chem.*, **27**, 4608 (1962).
412. *Schroth, Kluge, Frach, Hodek, Schädler*, *J. Prakt. Chem.*, **325**, 787 (1983).
413. *Blum, Fisher, Greener*, *Tetrahedron*, **29**, 1073 (1973).
414. *Lohaus*, *Chem. Ber.*, **100**, 2719 (1967); *Rasmussen, Hassner*, *Synthesis*, **1973**, 682.
415. *Vorbrüggen*, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 1631.
416. *Wehrli, Schaer*, *J. Org. Chem.*, **42**, 3956 (1977).
417. *Olah, Vankar, Gupta*, *Synthesis*, **1979**, 36.
418. *Hayashi, Ohno, Oka*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 506 (1976). См. также: *Jarvis, Nicholas*, *J. Org. Chem.*, **44**, 2951 (1979).
419. См. обзоры: *Hoffmann, Gokel, Marquarding, Ugi*, in: *Ugi, Isonitrile Chemistry*, pp. 10—17, Academic Press, New York, 1971; *Ugi, Fetzer, Eholzer, Knapfer, Offermann*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 472—484 (1965) [*Angew. Chem.*, **77**, 492—504]; *Newer Methods Prep. Org. Chem.*, **4**, 37—66 (1968); *Sandler, Karo*, *Organic Functional Group Preparations*, vol. 3, pp. 188—200, Academic Press, New York, 1972.
420. *Walborsky, Niznik*, *J. Org. Chem.*, **37**, 187 (1972).
421. *Skorna, Ugi*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 259 (1977) [*Angew. Chem.*, **89**, 267].
422. *Echigo, Watanabe, Mukaiyama*, *Chem. Lett.*, **1977**, 697.
423. *Appel, Kleinstück, Ziehn*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 132 (1971) [*Angew. Chem.*, **83**, 143].
424. *Bestmann, Lienert, Mott, Liebig's Ann. Chem.*, **718**, 24 (1968).
425. См. обзоры по этим реакциям: *Sandler, Karo*, [419], vol. 2, pp. 212—219 (1971); *Бочаров*. — *Усп. хим.*, **1965**, **34**, с. 488—502. См. обзор по химии карбодимидов: *Williams, Ibrahim*, *Chem. Rev.*, **81**, 589—636 (1981).
426. *Sakai, Fujinami, Otani, Atzawa*, *Chem. Lett.*, **1976**, 811.
427. *Shibanuma, Shiono, Mukaiyama*, *Chem. Lett.*, **1977**, 575.
428. *Ulrich, Sayigh*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 704—712 (1966) [*Angew. Chem.*, **78**, 761—769], *Newer Methods Prep. Org. Chem.*, **6**, 223—242 (1971).
429. *Mitsunobu, Kato, Tomari*, *Tetrahedron*, **26**, 5731 (1970). См. также: *Appel, Kleinstück, Ziehn*, *Chem. Ber.*, **104**, 1335 (1971).

430. Arnold, Smolinsky, J. Am. Chem. Soc., 81, 6643 (1959). См. также обзор: Marvell, Whalley, in: Patai, [150], pt. 2, pp. 729—734.
431. Smith, Yates, J. Chem. Soc., 1965, 7242; Voorhees, Smith, J. Org. Chem. 36, 1755 (1971).
432. Arnold, Smolinsky, J. Org. Chem., 25, 128 (1960); Smith, Taylor, Chem. Ind. (London), 1961, 949.
433. Viola, MacMillan, Proverb, Yates, J. Am. Chem. Soc., 93, 6967 (1971); Viola, Proverb, Yates, Larrahondo, J. Am. Chem. Soc., 95, 3609 (1973).
434. Cookson, Wallis, J. Chem. Soc. (B), 1966, 1245; Kwart, Slutsky, Sarner, J. Am. Chem. Soc., 95, 5242 (1973); Egger, Vitins, Int. J. Chem. Kinet., 6, 429 (1974).
435. Viola, Madhavan, Proverb, Yates, Larrahondo, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 842.
436. Получение диазометана и его реакции рассматриваются в обзоре: Black, Aldrichimica Acta, 16, 3—10 (1983). См. также обсуждение в работах: Cowell, Ledwith, Q. Rev., Chem. Soc., 24, 119—167 (1970), pp. 126—131; Sandler, Karo, [419], vol. 1, pp. 389—397 (1968); Smith, Open-chain Nitrogen Compounds, vol. 2, pp. 257—258, 474—475, W. A. Benjamin, New York, 1966.
437. de Boer, Backer, Org. Synth., IV, 225, 250; Hudilcky, J. Org. Chem., 45, 5377 (1980).
438. Searle, Chem. Brit., 6, 5—10, (1970).
439. См. монографию: Stark, Duke, Extrusion Reactions, Pergamon, Oxford, 1967. Фотохимически индуцированным реакциям экструзии посвящен обзор: Givens, Org. Photochem., 5, 227—346 (1981).
440. Paine, Warkentin, Can. J. Chem., 59, 491 (1981).
441. Van Auken, Rinehart, J. Am. Chem. Soc., 84, 3736 (1962).
442. См. обзоры по этим реакциям: Adam, De Lucchi, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19, 762—779 (1980) [Angew. Chem., 92, 815—832]; Meier, Zeller, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 16, 835—851 (1977) [Angew. Chem., 89, 876—890]; Stark, Duke, [439], pp. 116—151. Образование и фрагментация циклических азосоединений обсуждаются в обзоре: Mackenzie, in: Patai, The Chemistry of Hydrazo, Azo, and Azoxy Groups, pt. 1, pp. 329—442, Wiley, New York, 1975.
443. См., например: Jones, Sanderfer, Baarda, J. Org. Chem., 32, 1367 (1967).
444. McGreer, Wai, Camichael, Can. J. Chem., 38, 2410 (1960); Kocsis, Ferrini, Arigoni, Jeger, Helv. Chim. Acta, 43, 2178 (1960).
445. См. обзор: Scheiner, Sel. Org. Transform., 1, 327—362 (1970).
- 445a. См. обзор по 3Н-пиразолам: Sammes, Katritzky, Adv. Heterocycl. Chem., 34, 2—52 (1983).
446. Closs, Böll, J. Am. Chem. Soc., 85, 3904 (1963), Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2, 399 (1963) [Angew. Chem., 75, 640]; Ege, Tetrahedron Lett., 1963, 1667; Closs, Kaplan, Bendall, J. Am. Chem. Soc., 89, 3376 (1967); Closs, Böll, Heyn, Dev, J. Am. Chem. Soc., 90, 173 (1968); Franc-Neumann, Buchecker, Tetrahedron Lett., 1969, 15; Pincock, Morchat, Arnold, J. Am. Chem. Soc., 95, 7536 (1973).
447. См. обзор по этому механизму: Engel, Chem. Rev., 80, 99—150 (1980). См. также: Engel, Nalepa, Pure Appl. Chem., 52, 2621 (1980); Engel, Gerth, J. Am. Chem. Soc., 105, 6849 (1983).
448. Closs, Böll, Heyn, Dev, [446]; Pincock, Morchat, Arnold, [446].
449. Akiyama, Kitamura, Isida, Kawanisi, Chem. Lett., 1974, 185.
450. См. обзор по этим реакциям: Redmore, Gutsche, Adv. Alicyclic Chem., 3, 1—138 (1971), p. 91—107; Stark, Duke, [439], pp. 47—71; Quinkert, Pure Appl. Chem., 9, 607—621 (1964); Srinivasan, Adv. Photochem., 1, 83—113 (1963).
451. Cava, Mangold, Tetrahedron Lett., 1964, 1751.

452. Maier, Pfriem, Schäfer, Matusch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17, 520 (1978) [*Angew. Chem.*, 90, 552].
453. Ried, Dietrich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2, 323 (1963) [*Angew. Chem.*, 75, 476]; Ried, Wagner, *Liebigs Ann. Chem.*, 681, 45 (1965).
454. Chapman, Wojtkowski, Adam, Rodriguez, Rucktäschel, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1365 (1972).
455. Jost, Forestiere, Sillion, *Le Perches*, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 4311.
456. См. обзоры по реакциям экструзии SO_2 : Vögtle, Rossa, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18, 515—529 (1979) [*Angew. Chem.*, 91, 534—549]; Stark, Duke, [439], pp. 72—90; Kice, in: Kharasch, Meyers, [296], pp. 115—136.
457. Cava, Shirley, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 654 (1960).
458. Photis, Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4715 (1974).
459. Story, Denson, Bishop, Clark, Farine, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 817 (1968); Sanderson, Story, Paul, *J. Org. Chem.*, 40, 691 (1975); Sanderson, Paul, *Story*, *Synthesis*, 1975, 275.
460. См. обзор: Story, Busch, *Adv. Org. Chem.*, 8, 67—95 (1972), pp. 79—94.
461. Синтез смешанных трехмерных пероксидов (например, 65) описан в работах: Sanderson, Zeiler, *Synthesis*, 1975, 388; Paul, Story, Busch, Sanderson, *J. Org. Chem.*, 41, 1283 (1976).
462. Kharasch, Sosnovsky, *J. Org. Chem.*, 23, 1322 (1958); Ledaal, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1656 (1967).
463. Sanderson, Zeiler, *Synthesis*, 1975, 125.
464. Story, Lee, Bishop, Denson, Busch, *J. Org. Chem.*, 35, 3059 (1970). См. также: Sanderson, Witterdink, Zeller, *Synthesis*, 1976, 479.
465. Roth, Dubs, Götschi, Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, 54, 710 (1971).
466. Barton, Willis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1972, 305.
467. Turro, Leermakers, Wilson, Neckers, Byers, Vesley, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2613 (1965).
468. Barton, Smith, Willis, *Chem. Commun.*, 1970, 1226; Barton, Guziec, Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1974, 1794. См. также: Butler, Wassenaar, Kellogg, *J. Org. Chem.*, 37, 4045 (1972); Bee, Beeby, Everett, Garratt, *J. Org. Chem.*, 40, 2212 (1975); Back, Barton, Britten-Kelly, Guziec, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1976, 2079; Guziec, Murphy, *J. Org. Chem.*, 45, 2890 (1980); Guziec, Moustakis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 63.

Перегруппировки

При перегруппировках происходит перемещение мигрирующей группы от одного атома к другому в одной и той же молекуле [1]. Обычно осуществляется миграция к соседнему атому (так называемый 1,2-сдвиг), но возможно и перемещение к атомам, находящимся на большем расстоянии. Мигрирующая группа (W) может перемещаться со своей электронной



парой (так называемые *нуклеофильные* или *анионотропные перегруппировки*; мигрирующая группа может рассматриваться как нуклеофил), без электронной пары (*электрофильные* или *катионотропные перегруппировки*; если мигрирует протон, то *протонные перегруппировки*) или с одним электроном (*свободно-радикальные перегруппировки*). Атом А называется *начальным*, а атом В — *конечным местом миграции*. Имеются, однако, перегруппировки, которые не поддаются такой классификации, в частности, перегруппировки с циклическими переходными состояниями (реакции 18-31—18-43).

Как мы увидим далее, нуклеофильные 1,2-сдвиги встречаются намного чаще, чем электрофильные или свободно-радикальные. Причину этого можно понять, рассмотрев переходные состояния (или иногда интермедиаты) таких реакций. Представим переходное состояние или интермедиат для всех трех случаев структурой 1, в которой два электрона связи А—W перекрываются с орбиталью атома В, которая содержит 0, 1



1



нуклео-
фильная



свободно-
радикальная



электро-
фильная

разрыхляющие
связывающие

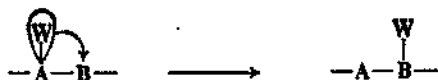
или 2 электрона в случае нуклеофильных, свободнорадикальных или электрофильных миграций соответственно. Перекрытие этих орбиталей приводит к трем новым орбиталям, соотношение энергий которых аналогично соотношению, описанному в т. 1, разд. 2.12 (одна связывающая и две вырожденные разрыхляющие орбитали). Поскольку в нуклеофильной миграции участвуют только два электрона, они могут занять связывающую орбиталь, поэтому переходное состояние 1 характеризуется низкой энергией. Однако в свободнорадикальных и электрофильных перегруппировках имеется три и четыре электрона соответственно и они вынуждены занимать не только связывающую, но и разрыхляющие орбитали. Поэтому не удивительно, что при свободнорадикальных или электрофильных 1,2-сдвигах мигрирующей группой W обычно оказывается арил или некоторые другие группы, способные принять один или два лишних электрона и таким образом эффективно удалить их из трехчленного переходного состояния или интермедиата (см. соединение 37 в разд. 18.6).

Все перегруппировки можно разделить на два главных типа: 1) группа W полностью отделяется от A и может присоединиться к атому B другой молекулы (*межмолекулярная перегруппировка*); 2) группа W переходит от атома A к атому B той же самой молекулы (*внутримолекулярная перегруппировка*), при этом должна сохраняться непрерывная связь W с системой $A-B$, предотвращающая полную свободу мигрирующей группы. Строго говоря, под данное выше определение перегруппировок подходят только внутримолекулярные перегруппировки, однако обычно под термином «перегруппировка» подразумевают все перегруппировки независимо от того, какие они, внутри- или межмолекулярные. Для определения типа перегруппировки проводят так называемый «перекрестный» эксперимент, осуществляя перегруппировки смесей $W-A-B$ и $V-A-C$, где группы V и W (например, метил и этил), а также группы B и C достаточно близки. При внутримолекулярном процессе образуются только $A-B-W$ и $A-C-V$, а при межмолекулярном — также соединения типа $A-B-V$ и $A-C-W$.

МЕХАНИЗМЫ

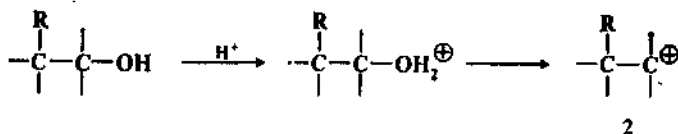
18.1. Нуклеофильные перегруппировки [2]

Нуклеофильные перегруппировки обычно включают три стадии, из которых истинно миграцией является вторая:



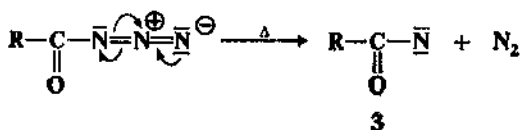
Этот процесс иногда называют 1,2-сдвигом по Уитмору [3]. Так как мигрирующая группа переходит с электронной парой, конечным местом миграции является атом только с шестью электронами на его внешней оболочке (свободный секстет). Поэтому первой стадией должно быть образование системы со свободным секстетом. Такие системы могут возникать различными путями, но два из них наиболее важны:

1. *Образование карбокатиона.* Карбокатионы можно получить различными способами (см. т. 1, разд. 5.4), но один из наиболее распространенных — действие кислот на спирты:



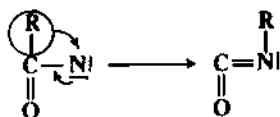
Эти две стадии являются теми же самыми, что и первые две стадии в реакциях спиртов $\text{S}_{\text{N}}1\text{cA}$ или $\text{E}1$.

2. *Образование нитрена.* Разложение ацилазидов — один из нескольких способов образования нитренов (см. т. 1, гл. 5, разд. «Нитрены»).



После миграции при атоме А обязательно возникает открытый секстет, поэтому третьей стадией является образование октета при этом атоме. В случае карбокатионов на третьей стадии происходит взаимодействие с нуклеофилом (перегруппировка с замещением) или отщепление атома водорода (перегруппировка с элиминированием).

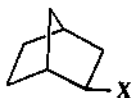
Хотя мы представили этот механизм как трехстадийный и некоторые реакции действительно происходят таким образом, в большинстве случаев два или три превращения происходят одновременно. Например, в перегруппировке с образованием нитрена при миграции R электронная пара от азота мигрирует к связи C—N, давая стабильный изоцианат:



В этом примере вторая и третья стадии происходят одновременно. «Третья» стадия может быть сложнее, чем простое

движение пары электронов. Подобным образом протекает много реакций, в которых первые два превращения происходят одновременно, т. е. не образуются частицы типа 2 или 3. В таких случаях можно сказать, что R способствует удалению уходящей группы, причем миграция R и удаление уходящей группы осуществляются одновременно. Много попыток было сделано с целью определить, действительно ли образуются интермедиаты типа 2 или 3 и протекают ли эти стадии одновременно (см., например, обсуждение в разд. 18.2 и реакцию 18-5), однако ответить на этот вопрос не всегда легко, поскольку различия между двумя возможностями часто бывают неуловимы.

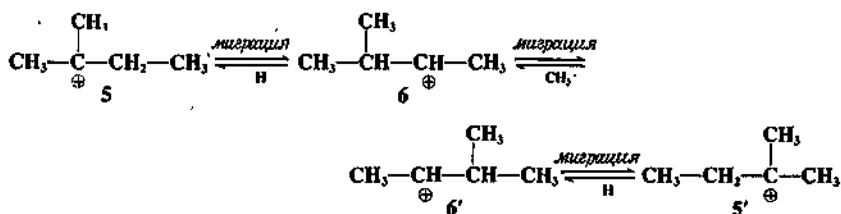
В пользу данного механизма свидетельствует тот факт, что перегруппировки такого рода происходят в условиях, когда, как было показано ранее, образуются карбокатионы, а именно, в реакциях S_N1 , при алкилировании по Фриделю — Крафтсу и т. д. Сольволиз неопентилбромида приводит к образованию продуктов перегруппировки, причем скорость реакции возрастает с увеличением ионизирующей способности растворителя, но не зависит от концентрации основания [4]; это подтверждает, что первой стадией является образование карбокатиона. То же самое соединение в условиях протекания реакции S_N2 не дает продуктов перегруппировки, в этом случае происходит, хотя и медленно, обычное замещение. Таким образом, перегруппировка неопентилбромида объясняется исключительно образованием карбокатиона. Обычно карбокатионы перегруппировываются в более устойчивые карбокатионы, и направление перегруппировки имеет вид: первичные $\rightarrow$ вторичные $\rightarrow$ третичные. Неопентил (Me_3CCH_2), неопил ($PhCMe_2CH_2$) и норборнил (например, 4), а также подобные им производные особенно склонны к реакциям, включающим перегруппировки карбокатионов. Показано, что скорость миграции возрастает



с увеличением степени дефицита электронов при конечном центре миграции [5].

Ранее упоминалось (см. т. 1, разд. 5.2), что устойчивые третичные карбокатионы можно получить в растворе при очень низких температурах. Изучение спектров ЯМР показало, что при нагревании этих растворов происходит быстрая миграция гидрид-иона или алкильной группы и образуется равновесная

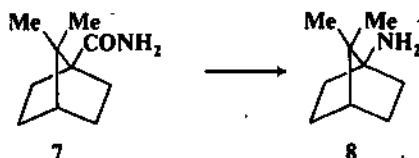
смесь карбокатионов [6]. Например, для *трет*-пентильного катиона (5) [7] возможны следующие равновесия:



Карбокатионы, которые перегруппировываются с образованием идентичных структур (например, $5 \rightleftharpoons 5'$, $6 \rightleftharpoons 6'$ или 64 и 65, т. 2, разд. 10.6), называют *вырожденными карбокатионами*, а такие перегруппировки — *вырожденными перегруппировками*. Известен целый ряд примеров [8].

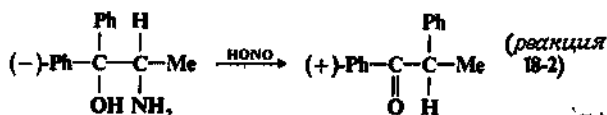
18.2. Истинная природа миграции

Нуклеофильные 1,2-сдвиги в основном являются внутримолекулярными, и W всегда остается в какой-то степени связанным с субстратом. Помимо доказательств, полученных из перекрестных экспериментов, наиболее серьезным доказательством является факт *сохранения* конфигурации в конечном продукте в том случае, если W — хиральная группа. Например, (+)-PhCHMeCOOH превращается в (—)-PhCHMeNH₂ в результате перегруппировок Курциуса (реакция 18-17), Гофмана (реакция 18-16), Лоссена (реакция 18-18) и Шмидта (реакция 18-19) [9], где степень сохранения конфигурации изменяется в пределах от 95,8 до 99,6 %. Сохранение конфигурации было продемонстрировано многократно [10]. Другой эксперимент, в котором конфигурация сохранялась, была легкая конверсия 7 в 8 [11]. При мостиковом атоме углерода не наблюдалось ни инверсии, ни рацемизации. Имеется много доказательств сохранения конфигурации W, тогда как доказательств инверсии нет [12]. Однако это не связано с атомами А и В. Во многих

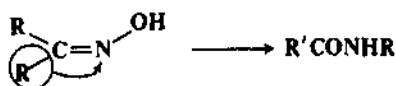


реакциях структура W—А—В такова, что продукт имеет только одну стерическую возможность при атомах А или В или при

обоих атомах, и в большинстве случаев выяснить что-либо не представляется возможным. Однако в случаях, когда стерическая природа А или В может быть исследована, результаты неоднозначны. Показано, что при атомах А и В могут происходить либо инверсия, либо рацемизация. Так, в приведенном ниже примере превращение происходит с инверсией при В [13]:

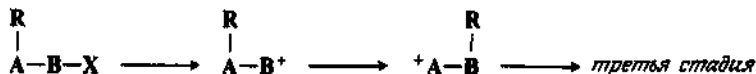


Известны также примеры инверсии при А [13]. Однако во многих других случаях происходит рацемизация как при А или В, так и при обоих атомах [14]. При этом не всегда необходимо, чтобы в продукте имелись две стерические возможности для того, чтобы исследовать стереохимию при атомах А или В. Так, в большинстве перегруппировок Бекмана (реакция 18-20) мигрирует группа, находящаяся в *транс*-положении по отношению к гидроксильной группе (называемая обычно *анти*-группой):

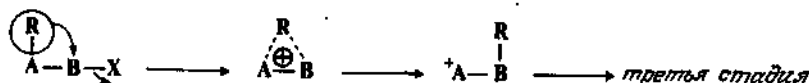


и происходит инверсия при В.

Все сказанное выше позволяет судить о степени согласованности трех стадий перегруппировки. Сначала посмотрим на конечное место миграции. Если при атоме В обнаружена рацемизация, то возможно, что первая стадия происходит прежде второй и атом В представляет собой положительно заряженный атом углерода (или другой секстетный атом):



По отношению к атому В это процесс $\text{S}_{\text{N}}1$. Если при В наблюдается инверсия, то вероятно, что первые две стадии согласованны, карбокатион не является интермедиатом и процесс подобен реакции типа $\text{S}_{\text{N}}2$:

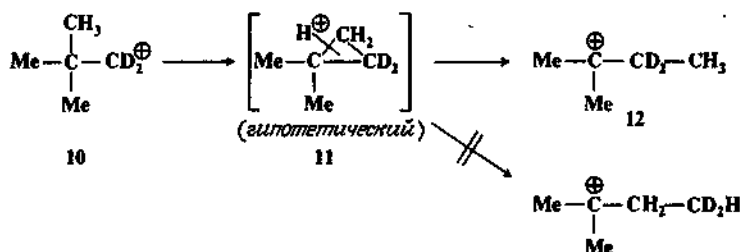


В этом случае участие R помогает удалению X подобно соседним группам (т. 2, разд. 10.5). Действительно, в данном случае R является соседней группой. Имеется только одно различие. При нуклеофильном замещении соседняя группа R никогда не отрывается от А, в то время как в перегруппировках связь между R и А разрывается. В любом случае анхимерное содействие увеличивает скорость реакции. Конечно, для того чтобы этот процесс протекал, R должен иметь благоприятное геометрическое расположение (R и X *анти*-перипланарны); 9 может быть истинным промежуточным соединением или переходным состоянием в зависимости от того, что мигрирует. В определенных вариантах процесса S_N1 возможна миграция с сохранением конфигурации при конечном месте миграции из-за конформационных эффектов в карбокатионах [15].

На основании вышесказанного можно сделать некоторые выводы:

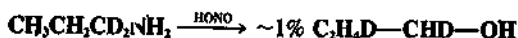
1. S_N1-процесс обычно происходит тогда, когда В — третичный атом или имеет одну арильную группу и по меньшей мере еще одну алкильную или арильную группу. В других случаях более вероятен механизм S_N2. Инверсия конфигурации (признак механизма S_N2) была обнаружена при превращениях хирального 1-*d*-неопентилового спирта. В то же время имеются доказательства участия в перегруппировке карбокатиона [17] (механизм S_N1).

2. Широко обсуждался вопрос о том, является ли 9 интермедиатом или переходным состоянием. Когда R представляет собой арил или винил, 9, возможно, является интермедиатом и мигрирующая группа оказывает анхимерное содействие [18] (см. т. 2, разд. 10.6, где описана резонансная стабилизация при R=арил). Когда R=алкил, 9 представляет собой протонированный циклопропан (протонированный по ребру или углу, см. т. 3, разд. 15.9). Имеется много доказательств того, что продукты, образующиеся при простой миграции CH₃-группы, не возникают из *промежуточного* протонированного циклопропана. Свидетельства в пользу такого вывода были приведены в т. 2,



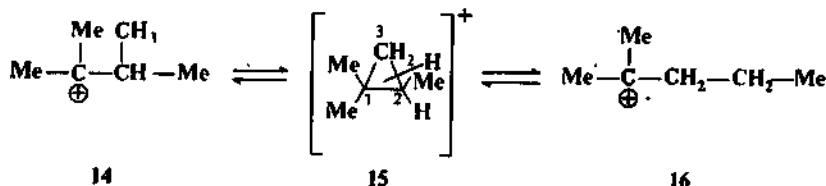
разд. 10.6. Дальнейшее доказательство получено на основании результатов экспериментов с мечеными атомами. При перегруппировке неопентильного катиона, меченного дейтерием в положении 1 (10), образовывался только *трет*-пентильный катион с меткой в положении 3 (12), хотя, если бы 11 был интермедиатом циклопропанового типа, с равной вероятностью образовывался бы *трет*-пентильный катион с меткой в положении 4 (13) [19].

К такому же выводу привели эксперименты по получению несколькими способами $\text{Me}_3\text{C}^{13}\text{CH}_2^+$. В этом случае были выделены только продукты превращения *трет*-пентил-катиона, меченного по положению C(3), т. е. $\text{Me}_2\overset{\oplus}{\text{C}}\text{—}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$, но не $\text{Me}_2\overset{\oplus}{\text{C}}\text{—CH}_2^{13}\text{CH}_3$ [20]. Однако имеются данные о том, что, по крайней мере, в 1-пропильных системах небольшая часть продукта действительно может образовываться из протонированных циклопропановых интермедиатов [21]. Так, было выделено от 10 до 15 % циклопропанов (т. 2, разд. 10.6). Изотопное распределение в пропил-катионах, полученных при диазотировании меченых аминов ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2^+$, $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CH}_2^+$, $\text{CH}_3\text{—CH}_2^{14}\text{CH}_2^+$), также указывает на то, что незначительное количество (около 5 %) продукта должно получаться из промежуточных протонированных циклопропанов, например [22]



Еще больше перераспределение метки наблюдается при трифторацетоллизе 1-пропил-1- ^{14}C -меркуроперхлората [23]. Однако для реакции диазотирования меченного изобутиламина [24] и формолиза меченного 1-пропилтозилата [25] только 1 %, получающегося продукта можно объяснить участием в реакции протонированного циклопропанового интермедиата.

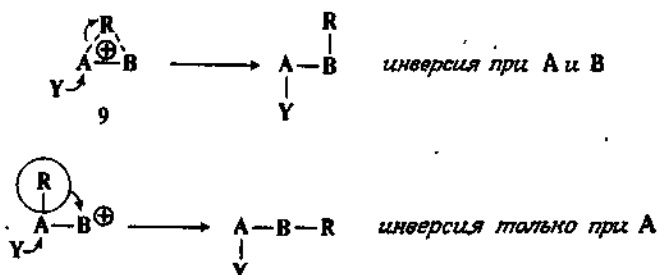
Вероятно, протонированные циклопропановые интермедиаты или переходные состояния ответственны также за некоторые перегруппировки, не являющиеся 1,2-перегруппировками. Например, в суперкислых растворах диметилизопропилкарбоний-ион (14) находится в равновесии с диметил-н-пропилкар-



бониевым ионом (16). Только за счет 1,2-алкильного или гидридного сдвига такое взаимопревращение невозможно, если не допустить образование первичных карбокатионов, что крайне маловероятно. Однако реакцию можно объяснить на основании предположения о том, что в прямой реакции в интермедиате или переходном состоянии 15 раскрывается 1,2-, а не 2,3-связь, которая должна была бы раскрываться в случае нормального 1,2-сдвига метильной группы [26]. Раскрытие 1,2-связи приводит к третичному катиону, тогда как при раскрытии 2,3-связи должен был бы образоваться вторичный катион. В обратной реакции 16→14 интермедиат расщепляется, конечно, по связи 1,3.

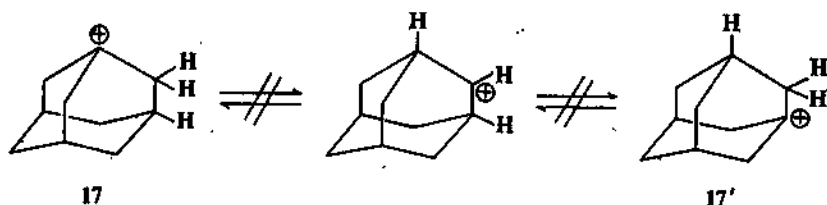
3. Много работ посвящено рассмотрению водорода в качестве мигрирующей группы. Хотя убедительные доказательства того, является ли 9 истинным интермедиатом, отсутствуют, имеются аргументы как в пользу этого, так и против (см. т. 2, разд. 10.6).

Стереохимия при начальном месте миграции А часто менее важна, так как в большинстве случаев А перестает быть тетраэдрическим атомом, однако если наблюдается инверсия, то это указывает на S_N2 -характер процесса при центре начала миграции, который может сопровождаться или не сопровождаться процессом S_N2 при конечном центре миграции В:



В некоторых случаях найдено, что при миграции Н конфигурация при А может сохраняться [27].

Конфигурация молекулы может иметь важное значение даже тогда, когда уходящая группа отделяется до того, как начинается миграция. Например, внутримолекулярное образо-



вание равновесной смеси в случае 1-адамантил-катиона (17) не наблюдается даже при 130 °C [28], хотя линейные (например, $5\pm 5'$) и циклические третичные карбокатионы претерпевают такие превращения при 0 °C и ниже. На основании этих и других данных был сделан вывод, что 1,2-сдвиг водорода или метила протекает гладко тогда, когда вакантная p -орбиталь углерода, несущего положительный заряд, и sp^3 -орбиталь углерода, несущего мигрирующую группу, копланарны [28], что невозможно для 17.

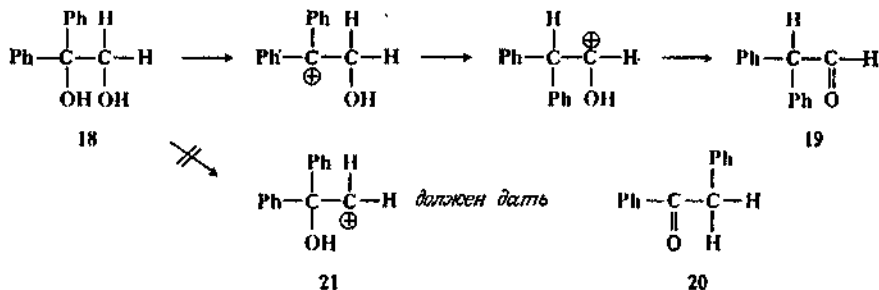
18.3. Способность к миграции [29]

Для многих реакций вопрос, какая группа будет мигрировать, не возникает. В реакциях Гофмана, Курциуса и им подобных способна мигрировать лишь одна-единственная группа и миграционную способность можно оценить только сравнением относительных скоростей перегруппировок различных соединений. В других соединениях имеются по две или более потенциальных мигрирующих групп, но их миграция зависит от геометрии молекулы. Примером может служить перегруппировка Бекмана (реакция 18-20); при этом мигрирует только группа, находящаяся в *транс*-положении к ОН-группе. В соединениях, где нет ограничений такого типа, могут проявляться эффекты заслонения (см. разд. 17.7), и будет мигрировать та группа, которая дает продукт с более устойчивой конформацией [30]. Однако в некоторых реакциях, особенно в пинаколиновой перегруппировке (реакция 18-2) и перегруппировке Вагнера — Мервейна (реакция 18-1), в молекуле может быть несколько групп, которые по крайней мере геометрически, имеют приблизительно равные возможности для миграции. Такие реакции поэтому часто использовали для прямого изучения относительной миграционной способности. В пинаколиновой перегруппировке имеются дополнительные сложности, поскольку не ясно, какая из ОН-групп отрывается, а миграция осуществляется только при условии удаления ОН-группы от *соседнего* атома углерода.

Мы рассмотрим сначала второй вопрос на примере диола типа R_2C-CR_2' , в котором миграционная способность ра-



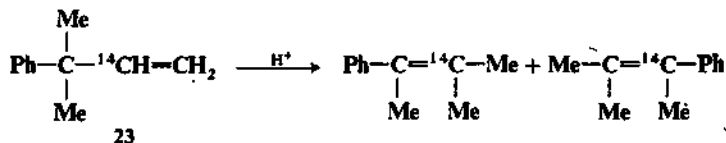
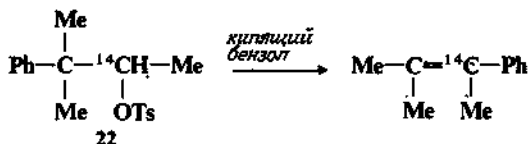
дикалов зависит от того, какая из групп ОН уходит. Можно ожидать, что эта способность определяется стабильностью образующегося карбокатиона. Так, 1,1-дифенилэтан-1,2-диол (18) дает дифенилацетальдегид (19), а не фенилацетофенон (20). Очевидно, в данном случае не имеет значения, фенил или водород более способен к миграции. Мигрировать может только водород, поскольку 21 не образуется. Как было показано выше,



стабильность карбокатионов зависит от природы окружающих групп и уменьшается в ряду арил > алкил > водород; это обычно и определяет место отрыва группы OH и место образования карбокатиона. Однако известны исключения, связанные условиями проведения реакции (например, реакция соединения 40, см. реакцию 18-2).

Чтобы ответить на вопрос о фактической миграционной способности, надо использовать субстрат $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})\text{RR}'$, при пинаколиновой перегруппировке которого независимо от того, какая группа OH отрывается, образуется один и тот же карбокатион. Это позволяет непосредственно сопоставить миграционные способности R и R'. Однако при более глубоком анализе становится очевидным, что здесь оказывает влияние несколько факторов. Помимо уже упомянутых конформационных эффектов имеется дополнительное обстоятельство, влияющее на миграцию R или R', но не связанное с их относительной мигрирующей способностью, а именно: определенную роль играет группа, не мигрирующая, а стабилизирующая положительный заряд, возникающий в начале миграции [31]. Так, миграция R и R' приводит к образованию катионов различной

устойчивости: для первого — к $\text{R}'\text{C}^+(\text{OH})-\text{CR}_2\text{R}'$, для второго — к $\text{RC}^+(\text{OH})-\text{CRR}_2'$. Вероятно, в данном случае можно было бы обнаружить меньшую миграцию для R, чем для R', и не потому, что он обладает меньшей фактической мигрирующей способностью, а потому, что он значительно лучше стабилизирует положительный заряд. Кроме этого, мигрирующая способность группы связана с ее склонностью к оказанию анхимерного содействия отрыву нуклеофуга. Примером такого эффекта является разложение тозилата 22, где мигрирует только фенильная группа, тогда как при обработке кислотой соответствующего алкена 23 имеется конкурентная миграция как метильной, так и фенильной групп (для распознавания мигрирующей группы необходимо применить метку ^{14}C) [32]. Соединения 22 и 23 дают один и тот же карбокатион; различие



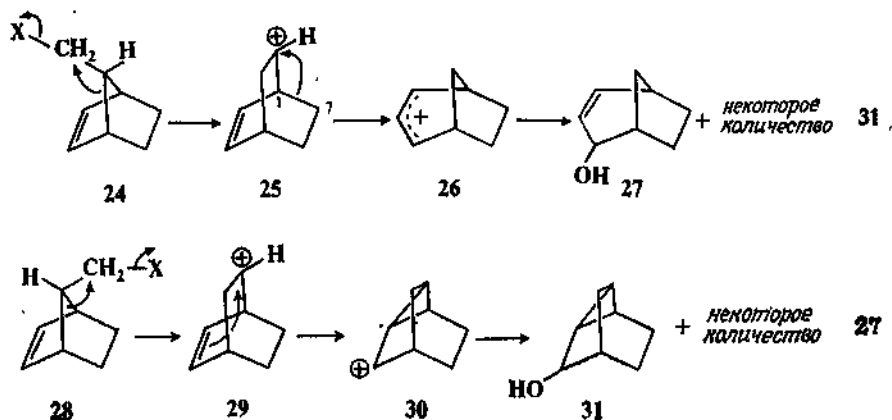
в результатах может быть связано с тем, что в 22 фенильная группа может способствовать уходу группы; такой процесс невозможен в 23. Этот пример четко показывает различие между миграцией к относительно свободному атому В и миграцией, при которой мигрирующая группа оказывает анхимерное содействие [33].

Не удивительно поэтому, что однозначного ответа на вопрос об относительной миграционной способности радикалов нет. Чаше миграционная способность арильного радикала больше, чем алкильного, но известны и исключения, а положение в этом ряду водорода часто непредсказуемо. В некоторых случаях миграция водорода преобладает над миграцией арила, в других — ситуация обратная. Часто образуются смеси, состав которых зависит от условий. Например, нередко сравнивалась миграционная способность групп Me и Et. В одних случаях большей миграционной способностью обладал Me, в других — Et [34]. Однако можно сказать, что в ряду арильных мигрирующих заместителей электронодонорные заместители в *пара*- и *мета*-положениях увеличивают миграционную способность, а те же заместители в *орто*-положении ее уменьшают. Электроноакцепторные заместители во всех положениях снижают способность к миграции. Бахман и Фергюсон [35] определили ряд относительной миграционной активности: *n*-анизил 500; *n*-толил 15,7; *m*-толил 1,95; фенил 1,00; *n*-хлорофенил 0,7; *o*-анизил 0,3. Такое положение *орто*-анизильной группы, возможно, связано со стерическими трудностями; для других групп имеется прекрасная корреляция с соответствующими заместителями реакций электрофильного ароматического замещения.

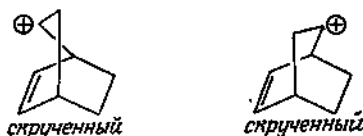
18.4. Эффекты памяти [36]

Сольволиз *эндо*-бициклического соединения 24 (X=ONs, т. 2, разд. 10.13, или Br) приводит к бициклическому аллиловому спирту 27 и к небольшим количествам трициклического спирта

31, в то время как при сольволизе *экзо*-изомера 28 образуются в основном 31 и небольшие количества 27 [37]. Таким образом, два изомера дают разные соотношения продуктов, хотя, по-видимому, первоначально образуется один и тот же карбокатион (25 или 29).



В случае 25 происходит вторая перегруппировка (1,7-сдвиг), а в 29 происходит внутримолекулярное присоединение положительно заряженного атома углерода к двойной связи. Создается впечатление, что 25 и 29 «помнят», как они образовались до вступления во вторую стадию. Такие эффекты называют *эффектами памяти*. Известны и другие аналогичные примеры [38]. Природа эффектов памяти, несмотря на широкое обсуждение, к настоящему времени не ясна. Одной из причин может быть различная сольватация, по-видимому, идентичных ионов 25 и 29. Другими причинами могут быть следующие: 1) ионы 25 и 28 имеют геометрические структуры, скрученные в разные стороны (например, скрученный 29 может иметь положительно заряженный атом углерода ближе к двойной связи, чем скрученный 25); 2) образование ионных пар [39]; 3) образование



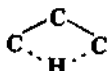
неклассических карбокатионов [40]. Следует исключить возможность согласованного протекания стадий $24 \rightarrow 25 \rightarrow 26$ и $28 \rightarrow 29 \rightarrow 30$, при котором возможность образования 25 и 29 вообще исключается. Последнее было подтверждено несколькими

способами, в том числе тем, что 24 дает не только 27, но и некоторое количество 31. Кроме того, показано, что 28 дает вместе с 31 некоторое количество 27. Это означает, что ионы 25 и 29 превращаются друг в друга. Такое явление известно как *стекание заряда* (leakage).

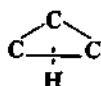
18.5. Дальние нуклеофильные перегруппировки

Вопрос о том, могут ли группы мигрировать со своей электронной парой от А к С в $W-A-B-C$ или на большие расстояния, широко обсуждался. Хотя и утверждалось, что алкильные группы могут мигрировать таким образом, но это бывает чрезвычайно редко, если вообще происходит. Одним из экспериментов, подтверждающим 1,3-миграцию, было генерирование 3,3-диметил-1-бутильного катиона $Me_3CCH_2CH_2^+$. Если 1,3-миграция возможна, то этот первичный катион будет превращаться в третичный 2-метил-2-пентильный катион $Me_2C^+CH_2CH_2CH_3$, а при 1,2-миграции (или гидридном сдвиге) будет образовываться вторичный катион. Однако продуктов, возникавших из 2-метил-2-пентильного катиона, обнаружено не было. Были найдены продукты перегруппировки, образовавшиеся только при 1,2-гидридной миграции [41]. Сообщалось о 1,3-миграции брома [42].

Однако основные споры вызывал не вопрос о миграции метильной группы или брома, а 1,3-гидридный сдвиг [43]. По-видимому, нет сомнений в том, что 1,3-гидридные сдвиги имеют место, но являются ли они прямыми сдвигами или происходят по другому механизму, не ясно. Имеются по крайней мере две возможности осуществления не прямых 1,3-гидридных сдвигов: 1) путем последовательных 1,2-сдвигов и 2) с участием протонированных циклопропанов (см. разд. 18.2). Прямой 1,3-сдвиг будет иметь переходное состояние А, в то время как переходное состояние 1,3-сдвига, включающее протонированный циклопропан, будет подобно Б (см. ниже). Большинство изве-

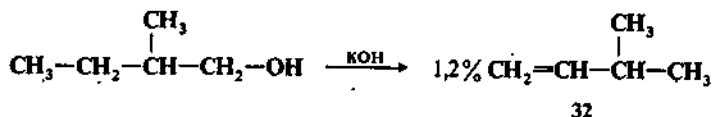


А

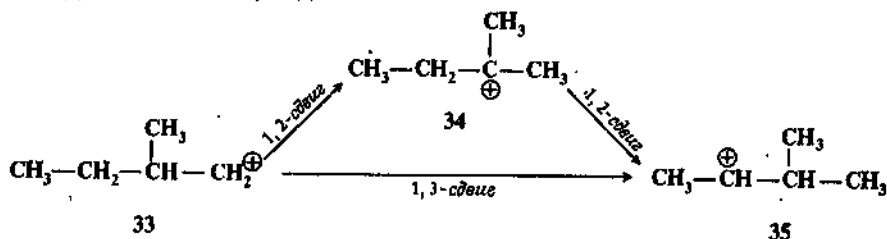


Б

стных 1,3-сдвигов является в сущности результатом последовательных 1,2-сдвигов [44], но в некоторых случаях образование малых количеств продуктов невозможно объяснить протеканием такого процесса. Например, при реакции 2-метил-1-бутанола с КОН и бромформом получается смесь олефинов, из которых почти все могут возникать при простом элиминировании или 1,2-миграции гидроксида или алкила. Однако образуется также 1,2 % 1-метил-1-бутена (32) [45]:

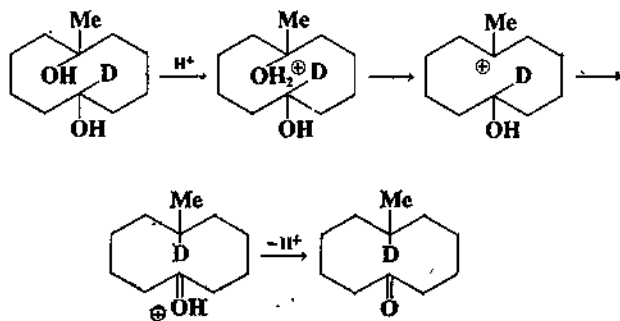


Гипотетически 32 может образовываться через 1,3-сдвиг (прямо или через протонированный циклопропан) или путём двух последовательных 1,2-сдвигов:



Однако по той же реакции из 2-метил-2-бутанола продукт 32 не образуется. Это означает, что 35 не получается из 34. Отсюда был сделан вывод, что 35 образуется непосредственно из 33. Этот эксперимент не позволил ответить на вопрос о механизме образования 35 (прямой сдвиг или через протонированный циклопропан), но из других данных следует [46], что 1,3-сдвиг, который не является результатом двух последовательных 1,2-сдвигов, происходит через протонированный циклопропановый цикл. Последний, как мы видели в разд. 18.2, в любом случае обеспечивает только небольшой выход продуктов. Имеются, однако, свидетельства того, что прямой 1,3-сдвиг по пути А может иметь место в суперкислых растворах [47].

Хотя прямые нуклеофильные перегруппировки на большие, чем для 1,2-сдвигов, расстояния редки (или вообще не происходят) при перемещении атома или группы вдоль цепи, в случае 8—11-членных циклов это не так. Известно много таких трансаннулярных перегруппировок [48]. Некоторые примеры приведены в т. 1, разд. 4.24. Рассмотрим механизм одной из них [49].



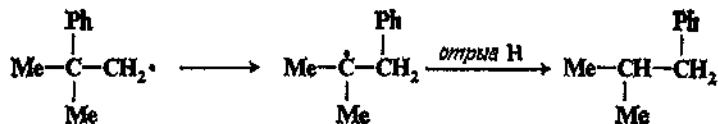
Очевидно, что метильная группа не мигрирует в этой системе. Алкильные группы, как правило, не претерпевают трансаннулярную миграцию. В большинстве случаев такого типа миграции подвержен гидрид, хотя и фенильная группа, как было показано [50], в некоторой степени способна мигрировать.

18.6. Свободнорадикальные перегруппировки [51]

По рассмотренным в начале гл. 18 причинам 1,2-свободнорадикальные перегруппировки встречаются намного реже, чем ранее обсужденные нуклеофильные. Они происходят по единой схеме: сначала генерируется свободный радикал, а затем протекает собственно миграция группы с одним электроном:



Наконец вновь образовавшийся свободный радикал должен стабилизироваться последующей реакцией. Порядок устойчивости радикалов аналогичен порядку устойчивости для карбокатионов: первичный→вторичный→третичный (самый стабильный). Рассмотрим их способность к миграции на примере неопентильной и неофильной систем. Чаще всего для генерации радикалов с целью обнаружения перегруппировок применяют декарбонилирование альдегидов (т. 3, реакция 14-40). Таким путем было обнаружено, что неофильный радикал способен перегруппировываться. Так, $\text{PhCMe}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, обработанный ди-трет-бутилпероксидом, давал приблизительно равные количества нормального продукта $\text{PhCMe}_2\text{CH}_3$ и продукта, получившегося при миграции фенильного радикала [52]:



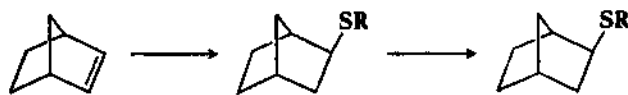
Известны также другие примеры свободнорадикальной миграции арильных групп [53].

Очевидно, что в этом случае степень миграции намного меньше, чем степень миграции соответствующих карбокатионов. Например, в данном случае миграция составляет лишь около 50 %, в то время как у карбокатиона она намного больше. Очевидно также, что миграции метильной группы не происходит. В целом можно сказать, что при обычной температуре миграция алкильных групп не имеет места. Миграцию неоднократно пытались обнаружить в тради-

ционных системах — неопентильной и борнильной. Однако алкильная миграция не наблюдалась даже в субстратах, где соответствующий карбокатион претерпевает легкую перегруппировку [54]. Другой тип миграций, обычных для карбокатионов, но не наблюдавшихся в свободных радикалах, — 1,2-миграция водорода. Ограничимся несколькими примерами, подтверждающими вышесказанное о миграции водорода и алкильной группы:

1. 3,3-Диметилпентаналь $\text{EtCMe}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ не образует продуктов перегруппировки после декарбонилирования [55].

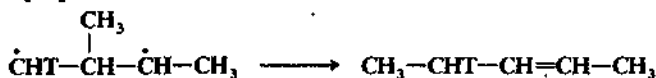
2. Присоединение RSH к норборнену приводит только к экзо-норборнилсульфиду, хотя реакция идет через интермедиат **36**, и соответствующий карбокатион не может образовываться без перегруппировки [56].



36

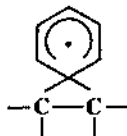
3. Было показано [57], что не происходит перегруппировки изобутильного радикала в трет-бутильный (она включала бы образование более стабильного радикала путем сдвига водорода) в процессе хлорирования изобутана.

Однако, как было показано [58], в определенных бирадикалах происходит 1,2-алкильная миграция. Например, с помощью тритиевой метки была обнаружена следующая перегруппировка [59]:



В этом случае миграция метильной группы, приводящая к соединению, в котором все электроны спарены, несомненно, вносит вклад в движущую силу реакции.

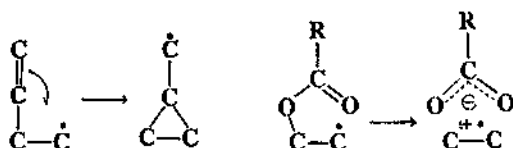
Тот факт, что, как правило, мигрирует арильная группа, а не акил или водород, заставляет предположить, что интермедиатом может быть структура **37**, в которой неспаренный электрон не находится в трехчленном цикле.



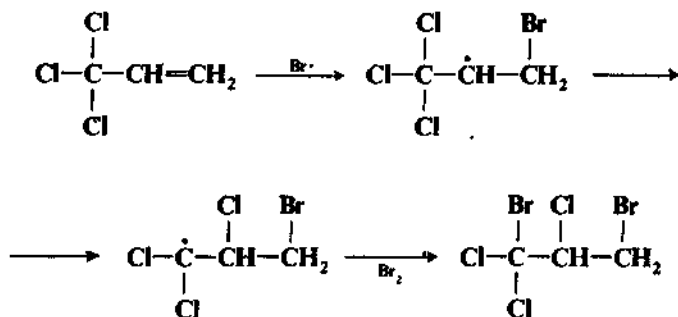
37

Существует много доводов против такой точки зрения, однако совокупность фактов все же свидетельствует в пользу того, что 37 является переходным состоянием, а не интермедиатом. Подтверждается это, в частности, тем, что с помощью методов ЭПР [60] и ХПЯ [61] не удается обнаружить присутствия 37, хотя оба этих метода позволяют детектировать свободные радикалы с чрезвычайно короткими временами жизни [62] (см. т. 1, разд. 5.8).

Кроме арильной группы могут мигрировать винильная [63] и ацетоксигруппа [64]. Винильные группы мигрируют с промежуточным образованием циклопропилкарбинового радикала [65], а миграция ацетокси-группы может проходить с образованием структуры с разделением зарядов [66].



Миграция наблюдалась также для атома хлора и в гораздо меньшей степени для атома брома. Например, в реакции $\text{Cl}_3\text{CCH}=\text{CH}_2$ с Br_2 под действием пероксидов получалось 47 % нормального продукта $\text{Cl}_3\text{CCHBrCH}_2\text{Br}$ и 53 % перегруппированного $\text{BrCCl}_2\text{CHClCH}_2\text{Br}$.



В данном случае движущей силой перегруппировки является особая устойчивость дихлороалкильного свободного радикала. Несмеянов, Фрейдлина и сотрудники подробно изучили реакции такого типа [67]. Было показано, что 1,2-миграция атома хлора протекает быстро, если место начала миграции — третичный атом, а место конца миграции — первичный [68]. Миграция атомов хлора или брома может проходить через переходное состояние, в котором неспаренный электрон располагается на вакантной d -орбитали галогена.

В целом 1,2-свободнорадикальные миграции распространены в значительно меньшей степени, чем аналогичные процессы в карбокатионах, и характерны лишь для арильных, винильных, ацетоксигрупп и галогенов. Обычно миграция направлена в сторону более устойчивого радикала, но известны перегруппировки и в противоположном направлении [69].

Несмотря на то что атом водорода не мигрирует по 1,2-механизму, свободнорадикальные миграции H на бóльшие расстояния известны [70]. Наиболее распространены 1,5-сдвиги, однако обнаружены 1,6-сдвиги и сдвиги на более длинные расстояния. Изучалась возможность 1,3-сдвига, но однозначного результата не получено. Если 1,3-сдвиги происходят редко, то прежде всего из-за того, что самая благоприятная геометрическая структура C---H---C в переходном состоянии линейна, но такая геометрия не реализуется при 1,3-сдвиге. 1,4-Сдвиги известны, но все же назвать их обычными нельзя. Эти сдвиги на длинные расстояния можно рассматривать как внутренний отрыв водорода [см. реакции 14-7 (т. 3) и 18-44].



Наблюдался также трансаннулярный сдвиг водорода [71]. Несколько примеров сдвигов, более длинных, чем 1,2-сдвиги, было обнаружено для арильной, но не для алкильной группы и галогена.

18.7. Электрофильные перегруппировки [72]

Перегруппировки, при которых группа мигрирует без своих электронов, еще более редки, чем нуклеофильные и свободнорадикальные, но общие принципы механизма сохраняются: сначала образуется карбанион (или другой отрицательный ион), а потом к нему мигрирует группа без своих электронов:



Продукт перегруппировки может быть устойчивым или реагировать дальше в зависимости от его природы (см. реакцию 18-1).

РЕАКЦИИ

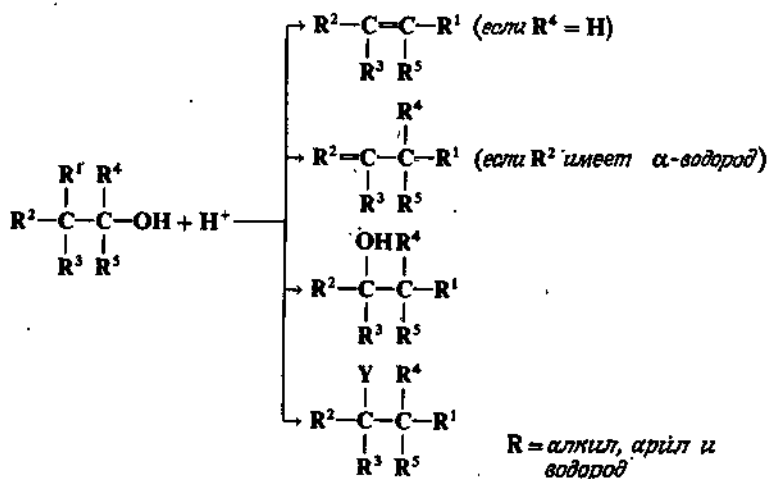
В данной главе реакции разделены на три основные группы. К первой группе относятся 1,2-сдвиги, которые классифицированы в зависимости от идентичности атомов А и В субстрата и от природы мигрирующей группы W. Ко второй группе относятся циклические перегруппировки, а к третьей — все остальные.

Реакции, в которых конечным местом миграции является ароматическое кольцо, являются реакциями ароматического замещения. Это обсужденные в т. 2 реакции 11-32—11-38, 11-42, 13-26—13-29 и частично 11-39, 11-44 и 11-45. Сдвиги двойной связи были рассмотрены в других главах, хотя и их можно отнести к перегруппировкам (т. 2, разд. 10.6, 12.3 и реакция 12-2). Другой реакцией, которую можно рассматривать как перегруппировку, является реакция Вильгеродта (реакция 19-73).

18.8. 1,2-Перегруппировки

А. Миграция R, H и Ar от углерода к углероду

18-1. Реакция Вагнера — Меервейна и родственные процессы.

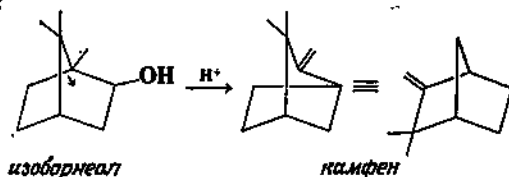


При обработке спиртов кислотами обычно происходит элиминирование (например, реакция 17-1) или замещение (т. 2, реакция 10-68). Но во многих случаях, особенно при наличии у β-атома двух или трех алкильных или арильных групп, протекают перегруппировки, которые называют *перегруппиров-*

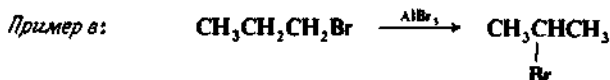
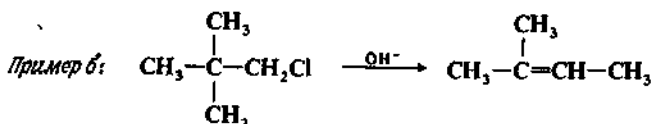
ками Вагнера — Меервейна [73]. Как было сказано выше, карбокатион, являющийся продуктом перегруппировки, должен стабилизироваться, и обычно это происходит за счет отрыва β -водорода с образованием олефина. Уходящим протоном может быть R^4 (если это водород) или α -протон от R^2 , если он есть. Если имеется выбор, то направление реакции определяется правилом Зайцева (разд. 17.6). В то же время вместо протона могут уходить различные положительно заряженные группы [74]. Реже вновь образовавшийся карбокатион стабилизируется реакцией с нуклеофилом вместо отрыва протона. Нуклеофилом может служить вода, выделяющаяся при первоначальном образовании карбокатиона, и тогда получается спирт. Другие нуклеофилы будем обозначать как Y. Обычно перегруппировка характерна для таких субстратов, как неопентил- и неофилсодержащие соединения, для которых нуклеофильное замещение затруднено (но элиминирование, конечно, возможно). В условиях механизма S_N2 замещение протекает чрезвычайно медленно [75], а в условиях механизма S_N1 образующиеся карбокатионы быстро перегруппировываются. Однако свободнорадикальное замещение, не связанное с перегруппировкой, может быть проведено на неопентильных системах, хотя, как мы видели в разд. 18.6, неофильные системы претерпевают перегруппировку так же легко, как и замещение.

Перегруппировка Вагнера — Меервейна была открыта на примере бициклических терпенов и первые исследования этой реакции были проведены на этих соединениях [76], например:

Пример а:

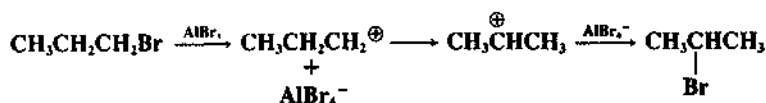


Ниже приведены более простые системы:



Эти примеры иллюстрируют следующее:

1. Гидрид-ион способен мигрировать. В примере *в* перемещается гидрид-ион, а не бромид-ион:

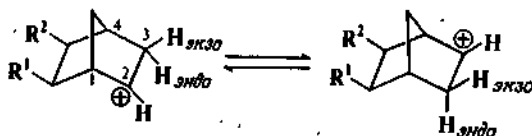


2. Уходящей группой не обязательно является H_2O . Ею может быть любая частица, которая при уходе образует карбокатион, включая N_2 алифатических диазониевых ионов [77] (см. раздел, посвященный уходящим группам в нуклеофильном замещении, т. 2, разд. 10.13). Перегруппировки могут происходить и тогда, когда карбокатионы образуются при присоединении протона или другой положительно заряженной частицы к двойной связи. Даже алканы дают продукты перегруппировки при нагревании с кислотами Льюиса при условии, что первоначально образуются такие же карбокатионы.

3. Последняя стадия может быть не элиминированием, а замещением (пример *в*).

4. Новая двойная связь образуется в соответствии с правилом Зайцева (пример *б*).

2-Норборнильные катионы помимо 1,2-сдвига, показанного на примере превращения изоборнеол→камфен, также склонны к быстрому 3,2-гидриднему сдвигу. Такие сдвиги обычно происходят в *экзо*-стороне [78], т. е. 3-*экзо*-водород мигрирует в 2-*экзо*-положение [79]. Стереоселективность реакции аналогична



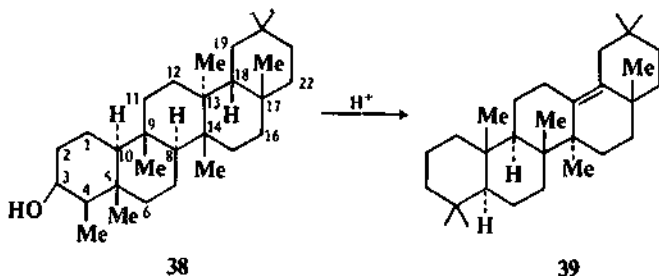
стереоселективности норборнильных систем, а именно: нуклеофилы атакуют норборнильный катион с *экзо*-стороны (т. 2, разд. 10.6), а присоединение к норборненам обычно происходит по *экзо*-направлению (т. 3, разд. 15.8).

Перегруппировка обычно направлена в сторону образования более стабильного карбокатиона (или свободного радикала) в соответствии с рядом третичный > вторичный > первичный. Однако известны перегруппировки, протекающие и в другом направлении [80]. Часто продуктом реакции является равновесная смесь всех возможных карбокатионов.

Термин «перегруппировка Вагнера — Меервейна» не точен. Некоторые используют его для всех перегруппировок, о которых идет речь в этом разделе, и при описании реакции 18-2.

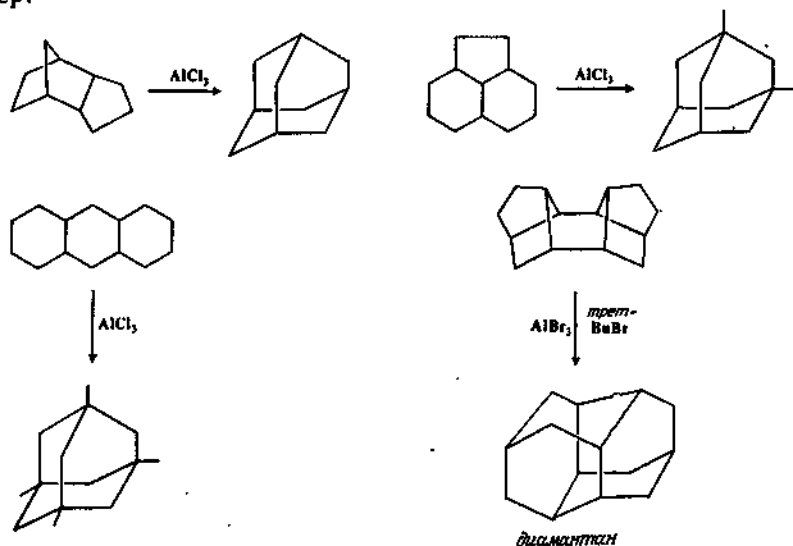
Другие применяют этот термин только для реакций превращения спиртов в перегруппированный олефин. Исследователи, работающие в области химии терпенов, называют миграцию метильной группы *перегруппировкой Наметкина*. Термин *ретро-пинаколоновая перегруппировка* часто применяют к некоторым или даже ко всем таким перегруппировкам. К счастью, эта неоднозначность, как правило, не приводит к путанице.

Иногда некоторые из этих перегруппировок происходят в одной молекуле, одновременно или в быстрой последовательности. Примером может служить фриделин, кетон тритерпенового ряда, обнаруженный в древесине пробкового дерева. Его восстановление приводит к 3 β -фриделанолу (38). При обработке этого соединения кислотой образуется 13(18)-олеанен (39) [81]. При этом происходит семь 1,2-сдвигов. После удале-



ния H_2O с образованием положительного заряда происходят следующие сдвиги: гидридный — от 4 к 3, метильный — от 5 к 4, гидридный — от 10 к 5, метильный — от 9 к 10, гидридный — от 8 к 9, метильный — от 14 к 8, метильный — от 13 к 14. В положении 13 появляется положительный заряд, который стабилизируется отрывом протона из положения 18 с образованием 13(18)-ена. При элиминировании каждый раз образуется положительный заряд, который должен нейтрализоваться гидридным или метильным сдвигом; в свою очередь возникает новый положительный заряд, который также должен нейтрализовываться. Все эти сдвиги стереоспецифичны. Группы всегда мигрируют на «своей» стороне цикла, т. е. группы, находящиеся над плоскостью цикла (показано сплошной линией в 39), двигаются над плоскостью, группы, находящиеся под плоскостью (пунктирная линия), двигаются под плоскостью. Возможно, что семь сдвигов происходят несогласованно, хотя некоторые из промежуточных соединений можно выделить [82]. В качестве иллюстрации положения 2 (см. выше) можно сказать, что фриделен, полученный дегидратацией 38, также образует 39 при обработке кислотой [83].

Как было сказано выше, даже алканы претерпевают перегруппировку Вагнера — Меервейна при обработке кислотами Льюиса и небольшими количествами инициатора. Интересное применение находит эта реакция для превращения трициклических молекул в адамантан и его производные [84]. Было найдено, что *все* трициклические алканы, содержащие 10 атомов углерода, превращаются в адамантан при обработке такими кислотами Льюиса, как AlCl_3 . Если субстрат содержит более 10 атомов, образуются алкилзамещенные адамантаны, например:



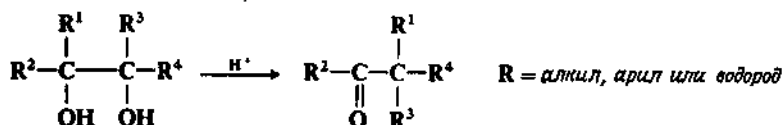
Если в субстрате имеются 14 или более атомов углерода, то продуктом может быть диамантан или замещенный диамантан [85]. Реакции протекают легко благодаря высокой термодинамической стабильности адамантана, диамантана и аналогичных алмазоподобных молекул. Если реакция достигает равновесия, конечным продуктом будет самый устойчивый изомер ряда C_nH_m , называемый стабилномером [86]. Наиболее высокие выходы получаются, если применять диспергированные в органической фазе катализаторы [87] (например, смеси AlX_3 с *трет*-бутилбромидом или *втор*-бутилбромидом) или пропускать газообразный субстрат через трубку с таким катализатором, как хлорид платины — оксид алюминия [88]. Хотя образование адамантана определенно осуществляется за счет нуклеофильного 1,2-сдвига, механизм реакций очень сложен и точно установить его трудно [89]. Под действием AlCl_3 в адамантане-2- ^{14}C происходит статистическое перераспределение меченого углерода [90].

Как уже отмечалось, перегруппировка Вагнера — Меервейна обычно протекает по нуклеофильному механизму. Известны и свободнорадикальные перегруппировки (см. раздел «Механизмы» в этой главе), но практически только с миграцией арильной группы. Однако был также обнаружен карбанионный (электрофильный) механизм [72]. Например, из $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ при обработке натрием наряду с неперегруппировавшимися соединениями образуется $\text{Ph}_2\text{CHCH}_2\text{Ph}$ [91]. Интер-

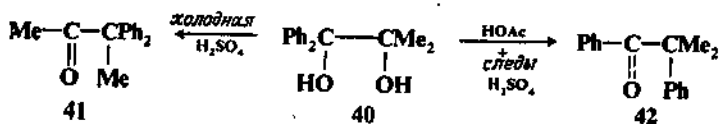
медиатом является $\text{Ph}_3\text{C}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2$, а фенильная группа мигрирует без своей электронной пары. Имеются доказательства того, что реакция протекает с образованием контактной ионной пары [92]. Именно арильные, а не алкильные группы мигрируют по электрофильному механизму (см. начало гл. 18). Переходное состояние в этом случае, вероятно, аналогично 37 [93].

OS, V, 16, 194; 53, 30; 59, 85.

18-2. Пинаколиновая перегруппировка.

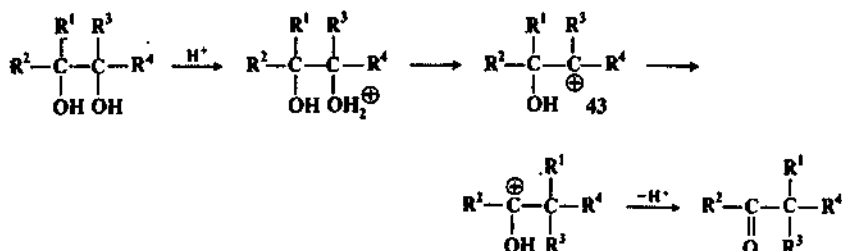


При обработке вицинальных диолов (гликолей) кислотой может происходить перегруппировка с образованием альдегидов или кетонов, хотя наблюдается и просто элиминирование. Эта реакция называется *пинаколиновой перегруппировкой* по названию типичного соединения — пинакона $\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$, который перегруппировывается в пинаколин $\text{Me}_3\text{C}\text{C}(\text{OH})\text{Me}$ [94]. Эту реакцию осуществляли многократно с алкильными и арильными группами, водородом и даже этоксикарбонильной (COOEt) группой [95]. В большинстве случаев каждый углерод имеет по меньшей мере одну алкильную или арильную группу, а реакции чаще проводят с три- и тетразамещенными гликолями. Как упоминалось выше, гликоли, в которых все четыре группы R неодинаковы, могут давать несколько продуктов перегруппировки в зависимости от мигрирующей группы (см. разд. 18.3). Состав смесей зависит от условий реакции и природы субстрата. Так, при действии холодной концентрированной серной кислоты на субстрат 40 образуется главным образом кетон 41



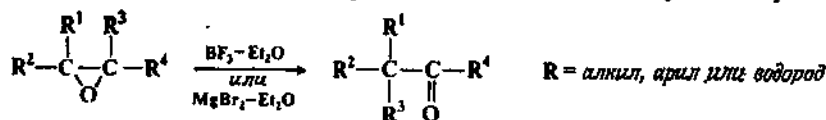
(миграция метильной группы), а при обработке 40 уксусной кислотой в присутствии следов серной кислоты получается в основном 42 (мигрирует фенильная группа) [96]. Если по меньшей мере одна из групп R — водород, то может образоваться альдегид. Обычно образованию альдегидов способствуют мягкие условия реакции (низкие температуры, слабые кислоты), так как в более жестких условиях альдегиды могут превращаться в кетоны (реакция 18-4).

Механизм реакции — простой 1,2-сдвиг. Ион 43, где все четыре группы R — метилы, был захвачен тетрагидротиофеном [97]. Может показаться странным, что миграция происходит



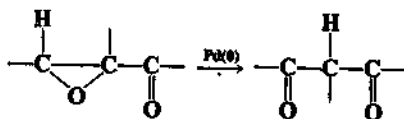
при наличии положительного заряда на третичном атоме углерода. Это связано с тем, что карбокатион, стабилизированный атомом кислорода, более устойчив, чем третичный алкильный катион (т. 1, разд. 5.2). Кроме того, вновь образовавшийся карбокатион может дополнительно стабилизироваться в результате отщепления протона.

Очевидно, что и другие соединения, в которых имеется положительно заряженный атом углерода по соседству с атомом углерода, несущим гидроксильную группу, способны претерпевать такую перегруппировку. Это относится к β-аминоспиртам, которые перегруппировываются при обработке азотистой кислотой (сепипинаколиновая перегруппировка), иодогидринам, на которые действует оксид ртути или нитрат серебра, и аллиловым спиртам, которые могут перегруппировываться под действием сильных кислот, протонирующих двойную связь. Подобные перегруппировки известны для эпоксидов, обработанных такими кислыми реагентами [98], как эфиры трифторида бора или бромиды магния, или просто подвергнутых нагреванию [99]. Было показано, что эпоксиды являются интермедиями в пинаколиновой перегруппировке некоторых гликолей [100]. Доказательством [101] данного механизма служит образо-



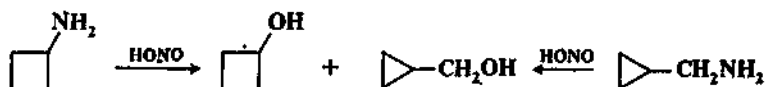
вание *одинаковых смесей* двух продуктов — пинакона и пинаколина — из $\text{Me}_2\text{CONHCONHMe}_2$, $\text{Me}_2\text{CONHCONH}_2$, $\text{Me}_2\text{CONHCONHMe}_2$, $\text{Me}_2\text{CONHCONHMe}_2$. В этих реакциях, протекающих, как и ожидалось, с разными скоростями, участвует один и тот же интермедиат [102].

Эпоксиды также могут перегруппировываться в альдегиды или кетоны при обработке некоторыми катализаторами [103], содержащими переходные металлы. Хорошим способом получения β -дикетонов является нагревание α,β -эпоксикетонов при $80-140^\circ\text{C}$ в толуоле с небольшими добавками $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ и 1,2-бис(дифенилфосфино)этана [104].

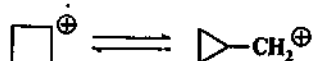


OS, I, 462; II, 73, 408; III, 312; IV, 375, 957; V, 326, 647; 56, 1; 57, 36; 60, 25.

18-3. Расширение и сужение циклов.



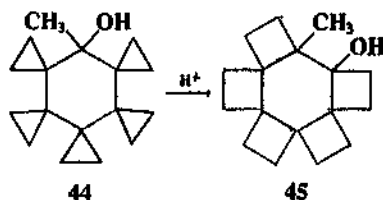
После возникновения положительного заряда на алициклическом атоме углерода может происходить миграция алкильной группы с сужением цикла и образованием нового цикла, содержащего на один атом углерода меньше.



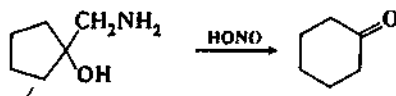
Отметим, что при этом вторичный карбокатион превращается в первичный. Подобным образом возникновение положительного заряда на α -атоме углерода по отношению к алициклическому кольцу может сопровождаться расширением цикла [105]. И вновь образовавшийся, и исходный карбокатионы способны давать продукты взаимодействия с нуклеофилами, например спиртами, как было показано выше, а также продукты элиминирования. Эта реакция является особым случаем реакции 18-1. Часто образуются перегруппированные и неперегруппированные соединения. Так, например, циклобутиламин и циклопропилметиламин дают одинаковые смеси двух спиртов при обработке азотистой кислотой (образуются также небольшие количества 3-бутен-1-ола). В том случае, когда карбокатион

получается диазотированием аминов, реакция носит название *перегруппировки Демьянова* [106]. Естественно, подобные продукты образуются и тогда, когда карбокатион генерируют иными способами. Расширение цикла наблюдается для C_3 — C_8 -циклов [107], но лучшие выходы достигаются для малых циклов, в которых реакции способствует угловое напряжение, являющееся движущей силой процесса. Реакция сужения касается четырех-, шести-, семи- и восьмичленных циклов, но сужение циклопентильного катиона в циклобутилметильную систему обычно не происходит из-за дополнительного углового напряжения. Очевидно, напряжение играет значительно меньшую роль в превращении циклобутил — циклопропилметил (обсуждение такого превращения см. т. 2, разд. 10.6).

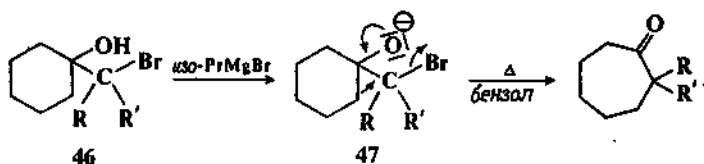
Интересным примером каскадного расширения цикла, аналогичным случаю с фриделином, описанному в реакции 18-1, служит превращение 16-метилпентаспиро[2.0.2.0.2.0.2.1]гексадекан-16-ола (44) в 2-метилгексацикло[12.2.0.0^{2,5}.0^{5,8}.0^{8,11}.0^{11,14}]гексадекан-1-ол (45) при обработке *n*-толуолсульфокислотой в водно-ацетоновой среде [108]. Студент может при желании написать механизм этой реакции в качестве упражнения.



Расширение цикла некоторых аминоспиртов, например:



аналогично семипинаколиновой перегруппировке (реакция 18-2). Эта реакция называется *расширением цикла по Тиффену — Демьянову*. Она проведена для циклов от C_4 до C_8 , и выходы оказались выше, чем при простой реакции Демьянова. Подобная реакция использована для расширения цикла от пяти- до восьмичленного [109]. В этом случае циклический бром-



гидрин 46 обрабатывают реактивом Гриньяра, который, действуя как основание, отрывает гидроксильный протон с образованием алкоксида 47. Увеличение размера цикла происходит при кипячении 47. Реакция применима для бромогидрина 46, в котором по меньшей мере одна группа R — метил или фенил [110]; она не идет, если обе группы R — атомы водорода [111].

Положительный заряд, генерированный на трехчленном цикле, вызывает «сужение» и образование аллильного катиона [112]:

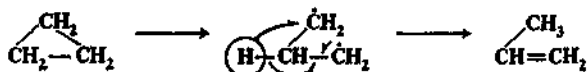


В т. 2, разд. 10.11 было показано, что именно этим обусловлена невозможность нуклеофильного замещения для циклопропильного субстрата. Реакция часто используется для превращения циклопропилгалогенидов и циклопропилтозилатов в аллильные продукты, особенно для расширения цикла, как, например [113]:

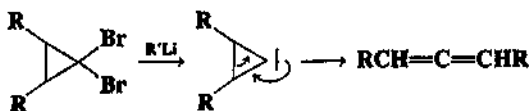


Стереохимия таких циклопропильных превращений с разрывом связей определяется принципом сохранения орбитальной симметрии (обсуждение см. описание реакции 18-31).

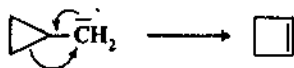
Трехчленные циклы можно превратить в ненасыщенные продукты по меньшей мере двумя другими способами. 1. При пиролизе циклопропаны могут «сужаться», превращаясь в пропены [114]. В простейшем случае пропены образуются из циклопропанов при нагревании от 400 до 500 °C. Обычно полагают [115], что этот механизм включает образование промежуточного бирадикала [116] (напомним, что свободнорадикальные 1,2-миг-



рации возможны для бирадикалов, см. разд. 18.6). 2. Генерация карбена и карбеноподобного углерода в трехчленном цикле может привести к алленам; этот метод часто используют для их получения [117]. Один из методов синтеза карбена состоит в обработке 1,1-дигалогеноциклопропана алкиллитиевыми

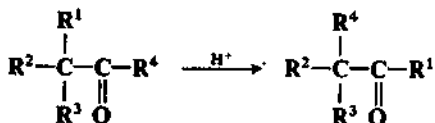


соединениями (т. 2, реакция 12-38) [118]. Напротив, генерация карбена или карбеноида при циклопропилметильном углероде приводит к расширению цикла [119]:

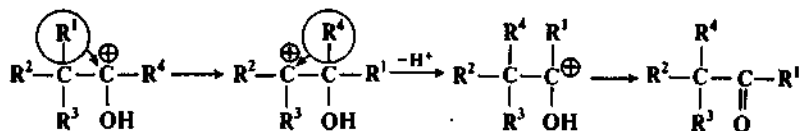


OS, III, 276; IV, 221, 957; V, 306, 320; 51, 60; 56, 32; 60, 6, 20, 25.

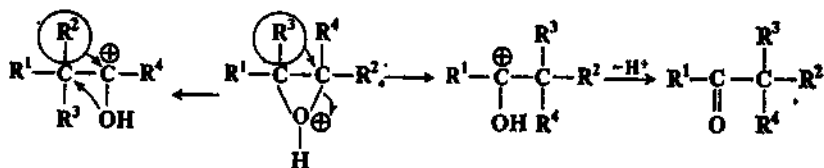
18-4. Катализируемые кислотой перегруппировки альдегидов и кетонов.



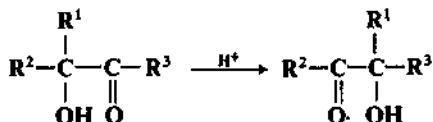
Перегруппировки такого типа, при которых группа у α -карбонильного атома углерода «меняется местом» с группой при карбонильном углероде, происходят при благоприятных для миграции условиях [120]; группа R^2 , R^3 или R^4 может быть алкильной группой или атомом водорода. Некоторые альдегиды можно превратить в кетоны, а кетоны — в другие кетоны (но в более жестких условиях). Однако перегруппировки кетонов в альдегиды ($\text{R}^1 = \text{H}$) до настоящего времени не известны. Предложены два механизма [121], каждый из которых начинается с протонирования кислорода и включает две миграции. В одном из них миграции протекают в противоположных направлениях [122], в другом — в одном и том же. Истинный механизм этого про-



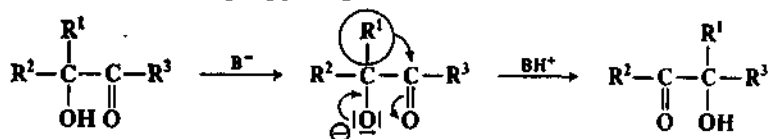
цесса неизвестен, однако возможно [124], что одним из интермедиатов является протонированный эпоксид [123].



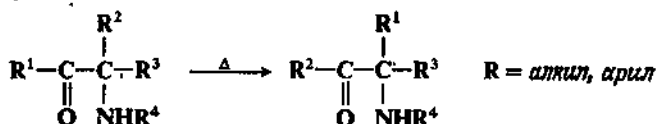
Если проводить реакцию с меченой ^{14}C карбонильной группой, то в случае первого механизма весь ^{14}C окажется в группе $\text{C}=\text{O}$ продукта, а при втором метка будет на α -углероде, что указывает на миграцию кислорода. Эксперименты показали [125], что в одних случаях метка имеется только на группе $\text{C}=\text{O}$, в других — только на α -углероде, а в остальных — на обоих атомах, что означает реализацию одновременно двух путей реакции. Для α -гидроксиальдегидов или α -гидроксикетонов процесс может остановиться уже после одной миграции (так называемая α -кетольная перегруппировка).



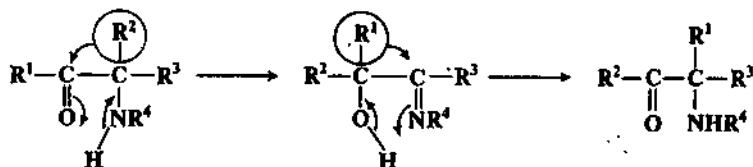
α -Кетольная перегруппировка может быть осуществлена в условиях основного катализа, но это справедливо только для третичного спирта. Если R^1 или R^2 = водород, то происходит будет енолизация, а не перегруппировка.



18-5. Термическая перегруппировка аминокетонов.

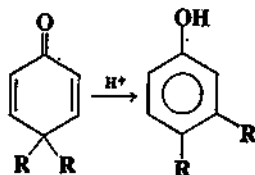


При нагревании кетоны, содержащие вторичную аминогруппу, перегруппировываются [126] аналогично тому, как описано в реакции 18-4, и в результате две группы R «меняются местами» [127]. Группа R может быть арилом или алкилом. Механизм реакции отличается от механизма перегруппировки 18-4, хотя и включает две миграции в противоположных направлениях. В этом случае 1,2-миграция R сопровождается 1,4-миграцией водорода от O к N :

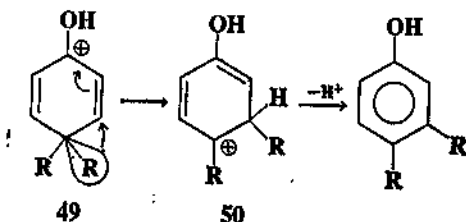


В соответствии с этим механизмом следует ожидать, что при нагревании α -гидроксиимины (48), в которых группа OH является третичной, должны перегруппировываться в α -аминокетоны. Это и было обнаружено экспериментально.

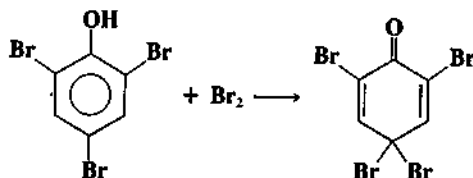
18-6. Диенон-фенольная перегруппировка.



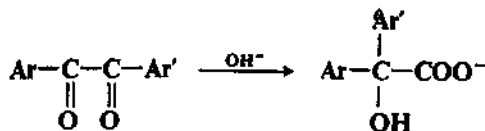
Соединения, в которых циклогексадиенон имеет две алкильные группы в положении 4, при обработке кислотой перегруппировываются, причем происходит 1,2-миграция одной из этих групп:



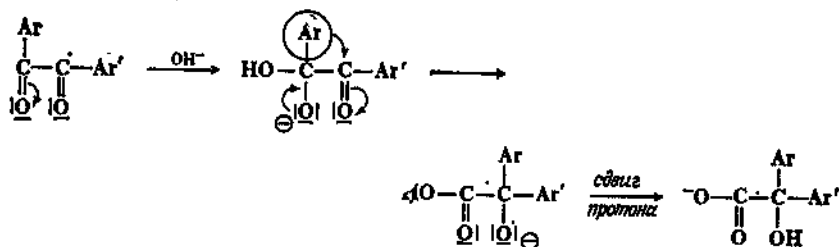
Движущей силой этого процесса (диенон-фенольной перегруппировки) является, конечно, образование ароматической системы [128]. Можно отметить, что ионы 49 и 50 являются арениониевыми ионами (т. 2, разд. 11.1), такими же, которые образуются при электрофильной атаке фенолов [129]. Иногда в реакции фенола с электрофилом наблюдается как бы обратная перегруппировка (фенол-диеноновая перегруппировка), хотя и без истинной миграции [130], например:



18-7. Бензильная перегруппировка.

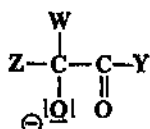


При обработке основаниями α -дикетоны дают соли α -гидроксикислот. Эта реакция называется бензильной перегруппировкой [131]. Хотя реакция обычно осуществляется на арильных производных, ее можно применить и к алифатическим дикетонам и α -кетоальдегидам. Использование алкоксид-ионов вместо OH^- приводит к соответствующим сложным эфирам [132], хотя алкоксид-ионы, которые быстро окисляются (такие, как OEt^- и OSiMe_2^-), здесь не используют, так как они восстанавливают бензил в бензоин. Ароксид-ионы (OAr^-) для этой реакции не являются достаточно сильными основаниями. Механизм перегруппировки в основном аналогичен механизмам реакций 18-1—18-4, но есть и различия. Мигрирующая группа не двигается к углероду с открытым секстетом. Углерод имеет октет, но может принять группу с парой электронов за счет смещения π -электронов связи $\text{C}=\text{O}$ к кислороду. Первой стадией будет атака карбонильной группы основанием, т. е. та же стадия, что и первая стадия тетраэдрического механизма нуклеофильного замещения (т. 2, разд. 10.9) и многих случаев присоединения по связи $\text{C}=\text{O}$ (т. 2, гл. 16):

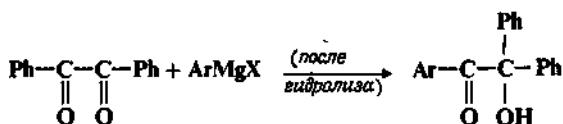


Механизм перегруппировки хорошо изучен [131] и надежно экспериментально обоснован [133]. Реакция идет необратимо. Доказано, что атом кислорода группы $\text{C}=\text{O}$, атакуемой анионом OH^- , сразу координируется с Na^+ или K^+ соответствующих щелочей [134].

Известны другие родственные реакции, в которых образуется интермедиат со структурой



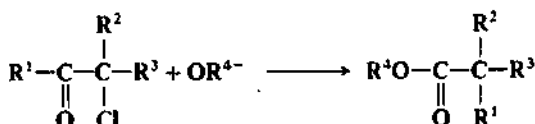
Далее происходит его перегруппировка, например:



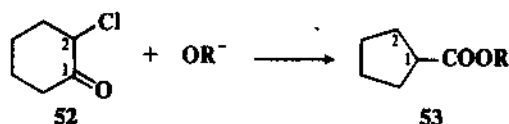
В случае перегруппировки в бензиловую кислоту в промежуточном соединении 51 $Z=\text{OH}$, W и $Y=\text{R}$, Ar или H ; для бензильной перегруппировки сложных эфиров бензиловой кислоты $Z=\text{OR}$, W и $Y=\text{R}$ или Ar , а для показанной на схеме перегруппировки с участием реактива Гриньяра Z , W и $Y=\text{Ar}$. В других случаях W и Z могут быть ArNH , ArCO , RCO и т. д., а $Y=\text{OH}$, RCO и т. д. α -Кетольная перегруппировка (реакция 18-4), катализируемая основанием, также относится к этой группе реакций, причем W и $Z=\text{R}$ или Ar ; $Y=\text{R}$, Ar или H .

OS, I, 89.

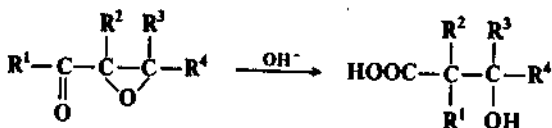
18-8. Перегруппировка Фаворского.



Реакция α -галогенокетонов (хлоро-, бромо- или иодо-) с алкоксид-ионами [135] с образованием перегруппированных сложных эфиров называется *перегруппировкой Фаворского* [136]. Использование гидроксидных ионов или аминов приводит не к эфирам, а к свободной кислоте (соли) или амиду соответственно. Для циклических α -галогенокетонов наблюдается сужение кольца:

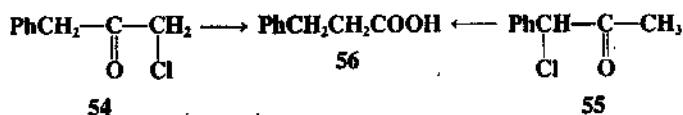


Реакция проводилась также для α -гидроксикетонов [137] и для α,β -эпоксикетонов [138]:

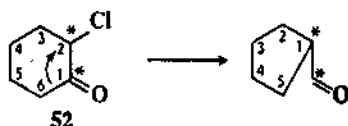


Тот факт, что эпоксид реагирует так же, как и галоген, означает, что уходящими группами на стадии нуклеофильного замещения являются галоген и кислород.

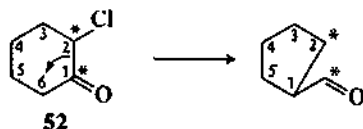
В течение многих лет механизм перегруппировки Фаворского интенсивно исследовался [139]. Было предложено по меньшей мере пять различных вариантов. Однако экспериментальное доказательство того, что из субстратов **54** и **55** образуется **56** (это типичный результат реакции), показывает [140], что любой механизм, при котором галоген уходит, а R^1 зани-



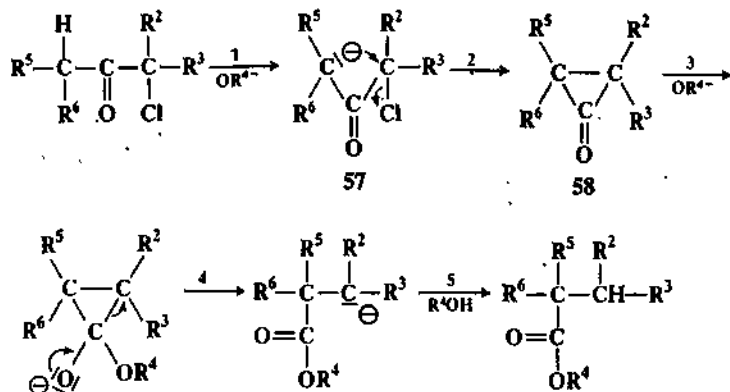
мает его место, неверен, поскольку в таком случае следовало бы ожидать образования из **54** продукта **56** (в результате миграции PhCH_2), тогда как субстрат **55** должен был бы давать PhCHMeCOOH (в результате миграции CH_3). На самом же деле в реакции с **55** происходит миграция PhCH , а не метила. Другой важный результат был получен методом меченых атомов. Соединение **52**, в котором $\text{C}(1)$ и $\text{C}(2)$ были эквивалентно помечены ^{14}C , было переведено в **53**. Далее было установлено, что продукт содержит 50 % метки на карбонильном углероде, 25 % — на $\text{C}(1)$ и 25 % — на $\text{C}(2)$ [141]. Таким образом, исходно меченный карбонильный углерод, на котором была сосредоточена половина всей радиоактивности, в результате реакции всю ее сохранил. Отсюда следует, что прямое участие этого атома в перегруппировке исключается. Однако, если бы $\text{C}(6)$ мигрировал к $\text{C}(2)$, другая половина радиоактивности оказалась бы исключительно на $\text{C}(1)$ продукта:



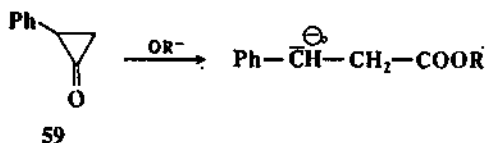
С другой стороны, если бы миграция протекала другим путем — $\text{C}(2)$ перемещался бы к $\text{C}(6)$, эта половина радиоактивности обнаружилась бы только на $\text{C}(2)$ продукта:



Тот факт, что положение С(1) и С(2) оказались меченными в равной мере, указывает на *протекающие обеих миграций* с равной вероятностью. Поскольку положения С(2) и С(6) в соединении 52 не эквивалентны, это означает, что в реакции должен участвовать симметричный интермедиат [142]. Наиболее вероятно, что таким интермедиатом служит циклопропанон [143] и механизм (в общем случае) имеет вид



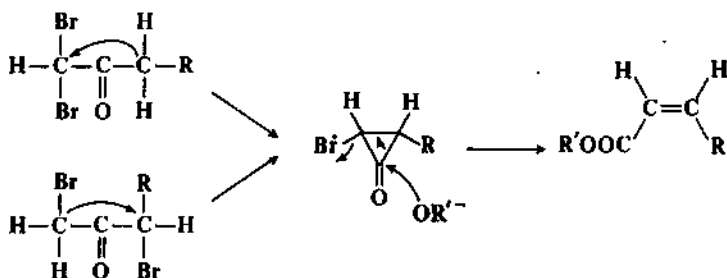
(Здесь группа R^1 из предыдущей схемы заменена группой CHR^5R^6 , т. к. для данного механизма α -водород должен находиться с той стороны от карбонила, которая не содержит галогена.) В перегруппировке соединения 52 интермедиат 58 симметричен, и трехчленный цикл может раскрываться с любой стороны от карбонила с равной вероятностью, как это и следует из экспериментов с ^{14}C . В общем случае интермедиат 58 несимметричен и раскрытие цикла происходит таким образом, что образуется более устойчивый карбанион [144]. Этим объясняется образование одного и того же продукта из соединений 54 и 55; в обоих случаях реакция идет через интермедиат 59, который всегда раскрывается с образованием резонансно стабилизированного карбаниона. Циклопропаноновый интермедиат



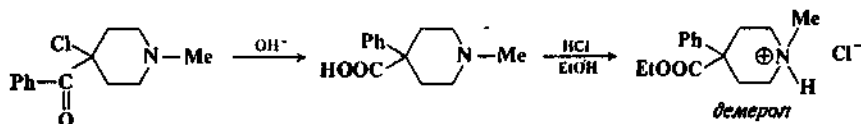
59

58 был выделен для случая, когда $\text{R}^2=\text{R}^5=\text{трет-бутил}$ и $\text{R}^3=\text{R}^6=\text{H}$ [145], а также был уловлен в других случаях [146]. Показано, что циклопропаноны, синтезированные другими методами, дают продукты перегруппировки Фаворского при обработке NaOMe или другими основаниями [147].

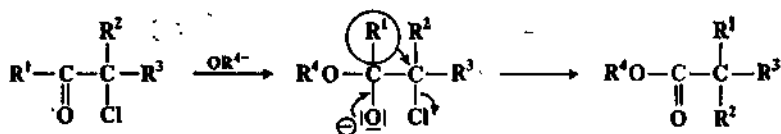
При проведении перегруппировки Фаворского для α, α' -дигалогенокетонов, содержащих α' -водород [148], или α, α' -дигалогенокетонов, содержащих α -водород [149], получается сложный α, β -ненасыщенный эфир. В любом случае образуется один и тот же циклопропанон. Раскрытие кольца при этом происходит иначе, с последовательным элиминированием иона галогена:



Рассмотренный механизм согласуется со всеми фактами, когда галогенокетоны содержат α -водород на другой стороне от карбонильной группы. Однако кетоны без водорода в этой части молекулы также перегруппировываются с образованием продукта того же типа. Обычно такая реакция называется *квазиперегруппировкой Фаворского*. Примером может служить получение демерола [150]:

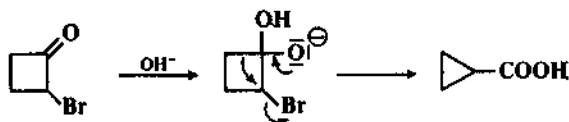


Очевидно, квазиперегруппировка Фаворского не может идти по циклопропаноновому механизму. Общепринятым механизмом (называемым *семибензильным* [151]) является механизм типа катализируемой основанием пинаколиновой перегруппировки, аналогичный описанному в 18-7. Такой механизм требует обращения конфигурации в конечном месте миграции, что и было экспериментально обнаружено [152]. Показано, что даже при



благоприятном положении α -водорода семибензильный механизм может сохраняться. Одним из примеров может служить

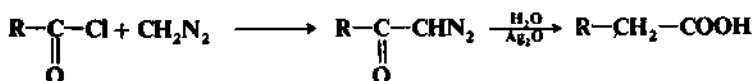
сужение кольца α -галогеноциклобутанов [153]. При этом для осуществления реакции достаточно кипящей воды, более сильные основания требуются не всегда. Семибензильный механизм для этих веществ доказан методом меченых атомов, а также



другими методами [154]. По крайней мере в одном случае было установлено, что α -галогенокетоны с α' -водородом могут участвовать в реакции Фаворского либо по циклопропановому, либо по семибензильному механизму в зависимости от экспериментальных условий [155].

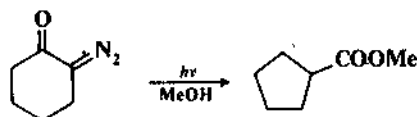
OS, IV, 594; 53, 123; 56, 107.

18-9. Синтез Арндта — Эйстерта.

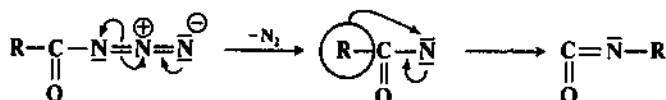


В синтезе Арндта — Эйстерта ацилгалогенид превращается в карбоновую кислоту с одним дополнительным атомом углерода [156]. Первая стадия этого процесса — реакция 10-115 (т. 2). Перегруппировка происходит на второй стадии при действии на диазокетон воды и оксида серебра или бензоата серебра и триэтиламина. Эта перегруппировка носит название *перегруппировки Вольфа*. Данная реакция является лучшим методом увеличения длины углеродной цепи на один атом, если доступна *карбоновая кислота* [реакция 10-103 (т. 2) и 16-35 (т. 3)] начинаются с алкилгалогенида. Если вместо воды используется $\text{R}'\text{OH}$, сразу выделяется эфир $\text{RCH}_2\text{COOR}'$. Аналогичным образом аммиак дает амид. Иногда используются другие катализаторы, например коллоидная платина, медь и т. д. Изредка диазокетон просто нагревают или подвергают фотолизу в присутствии воды, спирта или аммиака без какого-либо катализатора. Часто фотохимический метод [157] дает лучшие результаты, чем каталитический с использованием серебра. Естественно, полученные другим способом диазокетоны также способны к перегруппировке [158]. Реакция весьма универсальна. Группы R могут быть алкилами или арилами; они могут содержать различные функциональные группы, включая ненасыщенные, но исключая группы, кислые настолько, чтобы реагировать с CH_2N_2 или диазокетонами (например, т. 2, реакции 10-6 и 10-28). Иногда реакцию проводят с другими диазоалка-

нами ($R'CHN_2$) и получают $RCHR'COOH$. Описано [159] использование реакции для сужения кольца циклических diazo-кетонов, например [160]:

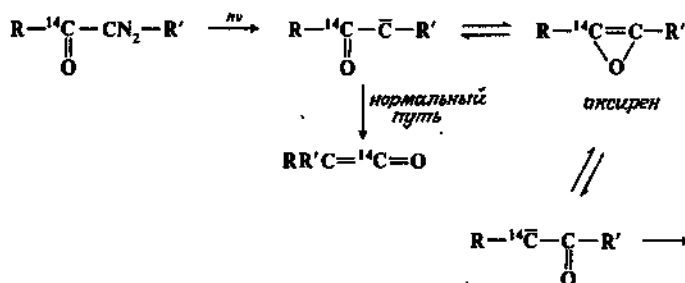


Обычно рассматриваемый механизм включает образование карбена. Это двухвалентный углерод с открытым секстетом, к которому мигрирующая группа приносит свою электронную пару:



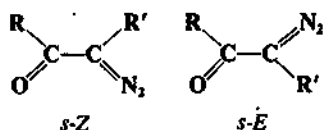
Таким образом, истинным продуктом реакции является кетен, который затем реагирует с водой (т. 3, реакция 15-2), со спиртом (т. 3, реакция 15-4), с аммиаком или амином (т. 3, реакция 15-8). Наиболее устойчивые кетены (например, $Ph_2C=C=O$) были выделены, а другие были идентифицированы иными способами (например, через β -лактамы) [161] (т. 3, реакция 16-66). Роль катализатора не совсем ясна, хотя и было высказано много предположений. Этот механизм поразительно близок механизму перегруппировки Курциуса (реакция 18-17). Несмотря на то что механизм, как было показано выше, включает свободный карбен и имеется много доказательств в пользу этого [162], возможно также, что в некоторых случаях свободный карбен отсутствует и две стадии реакции совмещаются.

Когда перегруппировка Вольфа проводится фотохимически, механизм в основном тот же самый [157], хотя возможны и дополнительные стадии. Некоторые из образовавшихся кетокарбенов могут претерпевать карбен-карбеновую перегруппировку через оксирен [163]. Это было показано в экспериментах с ^{14}C , которым была помечена карбонильная группа diazo-кетона. Об-

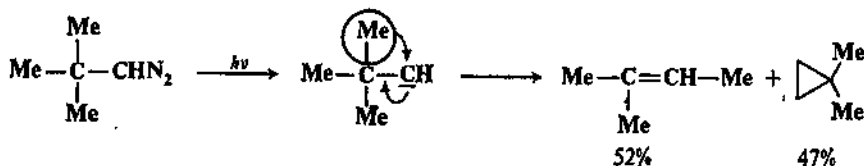


разовывался кетен, который содержал метку на обоих углеродных атомах связи $C=C$ [164]. Вообще, минимальная степень перемещений, означающая путь через оксирен, была найдена при $R'=H$. Промежуточное образование оксирена не было обнаружено при термической перегруппировке Вольфа. Вероятно, для промежуточного образования оксирена необходимо возбужденное синглетное состояние карбена [165].

Диазокетоны могут существовать в двух конформациях, называемых *s-E* и *s-Z*:

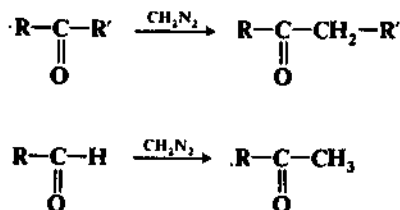


Показано, что перегруппировка Вольфа происходит преимущественно из *s-Z*-конформации [166]. Известны также другие 1,2-алкильные миграции к карбеновому или карбеноидному центру [167], например [168]:



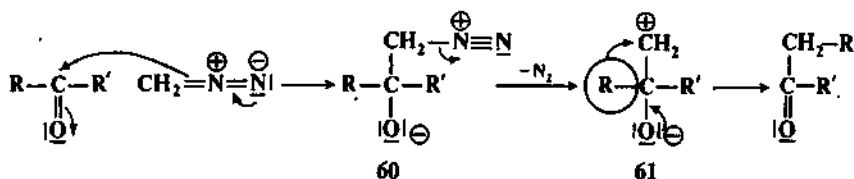
OS, III, 356; 50, 77; 52, 53.

18-10. Гомологизация альдегидов и кетонов.



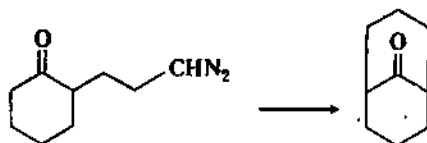
Альдегиды и кетоны можно превратить в их гомологи [169] действием диазометана [170]. Побочной реакцией является образование эпоксида (т. 3, реакция 16-63). Хотя реакция на первый взгляд подобна внедрению карбена по связи $C-H$ (т. 2, реакция 12-18), их механизмы различны. Эта реакция представляет собой истинную перегруппировку без участия сво-

бодного карбена. Первая стадия — присоединение к связи $C=O$ альдегида или кетона:

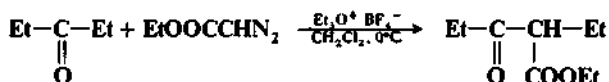


Бетаин 60 иногда можно выделить. Как показано при описании реакции 16-63 (т. 3), 60 может также превращаться в эпексид. Доказательства такого механизма обобщены в обзоре [170]. Следует отметить, что механизм в основном тот же, что и в кажущемся «внедрении» кислорода (реакция 18-22) или азота (реакция 18-19) в кетоны.

Альдегиды образуют метилкетоны со сравнительно высокими выходами, т. е. здесь водород мигрирует предпочтительнее, чем алкильный радикал. Основным побочным продуктом выступает не гомологичный альдегид, а эпексид. Однако выход альдегида можно увеличить, добавляя метанол. Если альдегид содержит электроноакцепторные группы, выход эпексидов увеличивается и кетон образуется в небольших количествах или вообще не образуется. Из кетонов получают гомологичные кетоны с низкими выходами. Эпексиды здесь являются обычно преобладающими продуктами, особенно когда одна или обе группы R содержат электроноакцепторные группы. Выход кетонов уменьшается с увеличением длины цепи. Трифторид бора [171] и хлорид алюминия [172] повышают выход кетона [173]. Циклические кетоны [174], трехчленные [175] и с большими циклами, проявляют себя особенно хорошо. Кетоны образуются с высокими выходами и их цикл расширяется на одно звено [176]. Вместо диазометана иногда используют алифатические диазосоединения (RCHN_2 и R_2CN_2); при этом результаты соответствуют предполагаемым [177]. Интересным примером получения бициклического соединения из алициклического с диазогруппой в боковой цепи служит следующая реакция [178]:



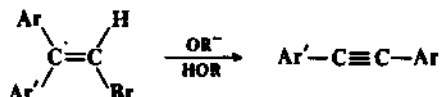
Этилдиазоацетат можно использовать аналогично (в присутствии кислот Льюиса или триэтилоксонийфторобората) [179], например:



В реакциях несимметричных кетонов (катализатор — BF_3) преимущественно мигрирует менее замещенный углеродный радикал [180]. В ряду несимметричных кетонов реакция может быть проведена региоселективно, если использовать α -галогенкетон, в которых мигрирует только иной углеродный радикал [181]. Этилдиазоацетат был использован в реакциях с ацетальми или кеталами α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов [182].

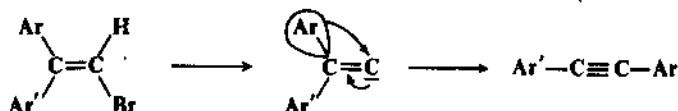
OS, IV, 225, 780.

18-11. Перегруппировка Фрича — Буттенбергера — Вихеля.



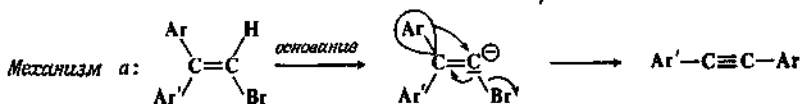
Перегруппировка 1,1-диарил-2-галогеноэтиленов в диарил-ацетилены под действием сильных оснований [183] называется *перегруппировкой Фрича — Буттенбергера — Вихеля* [184]. В качестве оснований используют алкоксид-ионы, амид натрия, алкил- и ариллитиевые соединения. Активность галогенов изменяется в ряду $\text{Br} > \text{I} \gg \text{Cl}$ [185]. Имеются две побочные реакции, которые могут преобладать. Одна из них — простое нуклеофильное замещение атома галогена основанием (например, $\text{Ar}_2\text{C}=\text{CHBr} + \text{OEt}^- \rightarrow \text{Ar}_2\text{C}=\text{CHOEt}$); другая, для литиевых производных, — обмен галоген — металл (т. 2, реакция 12-38).

В этой перегруппировке атомы водорода и галогена отщепляются от одного атома углерода. Естественно, напрашивается предположение о промежуточном образовании карбена (т. 1, разд. 5.12):



Однако строгим опровержением такого механизма является стереоселективность: преимущественно мигрирует группа, нахо-

дящаяся в *транс*-положении к галогену. Этот факт был доказан с помощью использования двух различных арильных групп и метки одного из этиленовых углеродов ^{14}C [186]. Свободный карбен должен быть симметричен независимо от того, какая из групп мигрирует [187]. Другим свидетельством против механизма с участием карбена является отсутствие продуктов внедрения или присоединения карбена. Если отбросить карбеновый механизм, остаются две основные возможности [188]. Арильная группа может мигрировать со своими электронами (механизм а) или без них (механизм б):



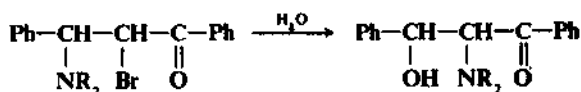
Механизм б:



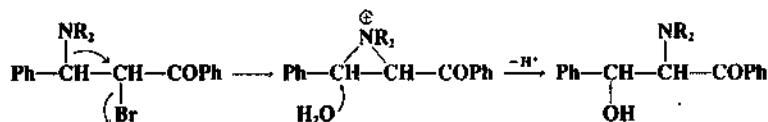
Видно, что эти механизмы состоят из двух или трех стадий соответственно, и тем не менее вполне возможна согласованность двух или трех из них. Принципиально механизмы можно различить, изучая влияние заместителей на миграцию групп. В механизме а реакция по отношению к мигрирующей группе является электрофильным ароматическим замещением с переходным состоянием, в котором кольцо положительно заряжено. Электронодонорные заместители в *орто*- или *пара*-положении будут способствовать миграции, электроноакцепторные — замедлять ее. При механизме б реакция является нуклеофильным ароматическим замещением с отрицательно заряженным переходным состоянием; эффект заместителей будет противоположным. Полученные результаты согласуются с механизмом а [189]. Остается открытым вопрос о числе стадий в механизме. Имеются доказательства того, что в некоторых случаях процесс двухстадийен: интермедиат 62 был выделен в виде литиевого производного и превращен в диарилацетилен нагреванием [190]; кроме того, показано протекание водородно-дейтериевого обмена [185]. Однако в других случаях возможно согласованное осуществление двух стадий. Стереоселективность реакции не требует такого согласованного механизма, так как винильные карбанионы могут сохранять конфигурацию (т. 1, разд. 5.5).

Б. Миграция других групп от углерода к углероду

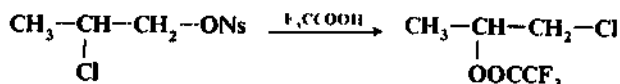
18-12. Миграция галогена, гидроксила, аминогруппы и др.



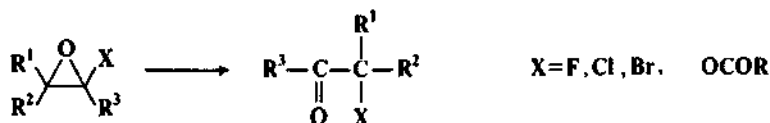
При нуклеофильном замещении в субстрате, имеющем соседнюю группу у смежного атома углерода, возможна миграция, если циклическое промежуточное соединение открывается с противоположной стороны. В приводимом примере (NR_2 = морфолин) [191] реакция протекает следующим образом:



Другой пример — когда ONs = нозилат [192] (т. 2, разд. 10.13):

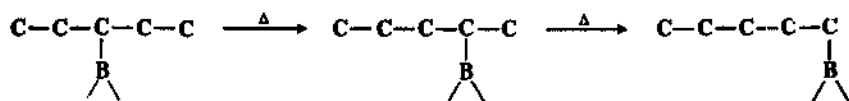


α -Галогено- и α -ацилоксиэпоксиды претерпевают быструю перегруппировку в α -галогено- и α -ацилоксикетоны соответственно [193]. Эти вещества очень склонны к перегруппировкам и часто перегруппировываются при стоянии без катализатора, хотя в некоторых случаях бывает необходим кислотный катализ. Реакция в принципе такая же, как перегруппировка эпок-

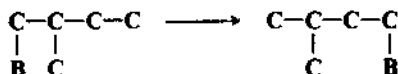


сидов, обсужденная в 18-2, за тем исключением, что в этом случае мигрирующей группой является галоген или ацилокси-группы. Однако иногда возможна миграция одной из групп R — алкильной, арильной или водорода — с образованием смесей.

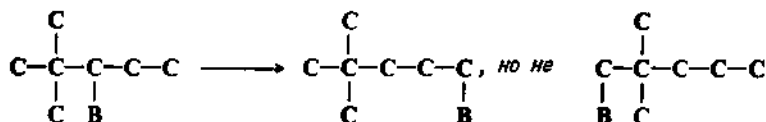
18-13. Миграция бора.



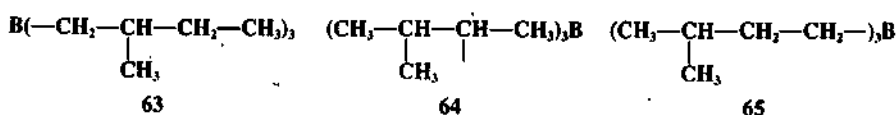
При нагревании нетерминального борана при температуре от 100 до 200 °C атом бора перемещается к концу цепи [194]. Реакция катализируется небольшими добавками борана или других веществ, содержащих связи В—Н. Атом бора может двигаться мимо разветвления, например:



но не мимо двойного разветвления, например:

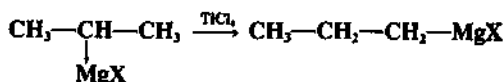


Реакция равновесна. Каждый из субстратов 63, 64, 65 образует смесь, содержащую приблизительно 40 % 63, 1 % 64 и 59 % 65. Миграция может происходить и на большие расстояния. Так, $(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CHC}_{11}\text{H}_{23})_3\text{B}$ был полностью превращен в $(\text{C}_{23}\text{H}_{47})_3\text{B}$ в результате миграции через 11 положений [195]. Если атом



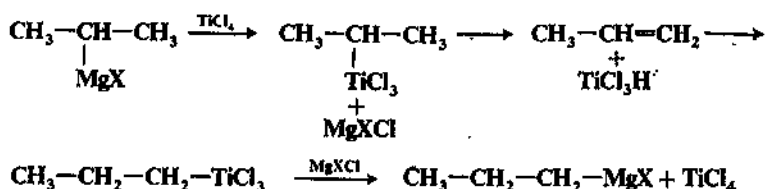
бора связан с циклоалкильным кольцом, то он может двигаться по циклу. Если к циклу присоединена алкильная цепь, то бор может двигаться и по цепи, доходя до ее конца [196]. Реакция полезна для контролируемой миграции двойных связей (т. 2, реакция 12-2). Имеются доказательства протекания миграции по механизму с образованием π -комплекса [197].

18-14. Перегруппировка реактивов Гриньяра.



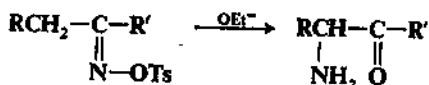
MgX в реактиве Гриньяра [198] может мигрировать к конечному положению в присутствии небольших количеств TiCl_4 [199]. Предполагаемый механизм включает стадии обмена ме-

талла на металл (т. 2, реакция 12-34), элиминирования — присоединения и снова обмена металла на металл:

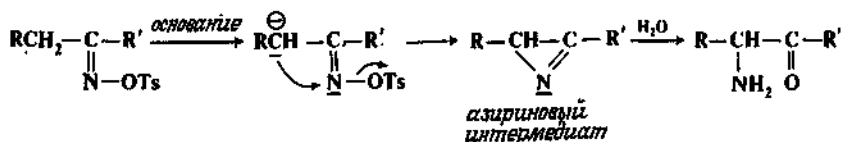


Стадия присоединения аналогична реакции 15-13 или 15-14 (т. 3) и осуществляется в соответствии с правилом Марковникова. Положительно заряженный атом титана присоединяется к концевому атому углерода.

18-15. Перегруппировка Небера.



α -Аминокислоты можно получить обработкой тозилатов кетоксимов основаниями, такими, как этоксид-ион или пиридин [200]. Эта реакция называется *перегруппировкой Небера*. Группа R обычно является арилом, хотя реакция возможна и для R=алкил или водород. Побочными реакциями являются перегруппировка Бекмана (реакция 18-20) или аномальная реакция Бекмана (элиминирование нитрила, реакция 17-41); они обычно происходят в кислой среде. Сходная реакция протекает с N,N-дихлороаминами типа $\text{RCH}_2\text{CH}(\text{NCl}_2)\text{R}'$ с образованием того же $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COR}'$ [201]. Механизм перегруппировки Небера следующий [202]:



Лучшим доказательством этого механизма послужило выделение азиринового интермедиата [203]. В противоположность перегруппировке Бекмана перегруппировка Небера стерически неразличима [204]: *син*- и *анти*-изомеры дают одинаковые продукты. Если имеются две C—H-группы, к которым может мигрировать азот, уходит более кислый протон. Механизм, представленный выше, состоит из трех стадий. Последней стадией является гидролиз имина (т. 3, реакция 16-2). Однако возможно, что первые две стадии происходят согласованно; а вто-

рая в действительности состоит из двух: отрыва OTs с образованием нитрена и образования азирина. В случае дихлороаминов сначала выделяется HCl с образованием $\text{RCH}_2\text{CR}'$, который

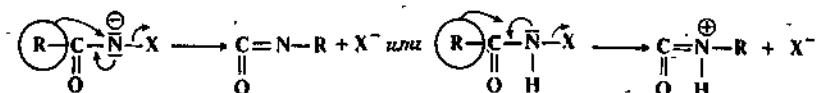
$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{NCl} \end{array}$$

затем реагирует так же [205]. Аналогично реагируют N-хлоримины, полученные другими путями [206]. Сложные N-хлориминоэфиры $\text{RCH}_2\text{C}(=\text{NCl})\text{OR}'$ дают α -аминоортоэфиры $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{OR}')_3$ [207] или α -аминоэфиры $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOR}'$ [208], каждый из которых может гидролизываться до α -аминокислот.

OS, V, 909.

В. Миграция R и Ar от углерода к азоту

Реакции этой группы — это нуклеофильные миграции от атома углерода к атому азота. В любом случае атом азота или имеет шесть электронов на внешней оболочке, обуславливая таким образом миграцию группы со своей электронной парой, или в конкуренции с миграцией (разд. 18.1) теряет нуклеофуг. Реакции 18-16—18-19 применялись для получения аминов из производных кислот. Реакции 18-19 и 18-20 использовались для синтеза аминов из кетонов. Механизмы реакций 18-16, 18-17, 18-18 и 18-19 (с карбоновыми кислотами) очень схожи и подчиняются одной из двух схем:



В пользу этих механизмов свидетельствуют следующие данные [209]: 1) конфигурация R сохраняется (см. разд. 18.2); 2) реакция следует кинетике первого порядка; 3) по данным изотопной метки перегруппировка внутримолекулярная; 4) внутри мигрирующей группы перегруппировка не происходит; например, неопентильная группа при углероде в исходном соединении остается неопентильной группой при азоте в конечном продукте.

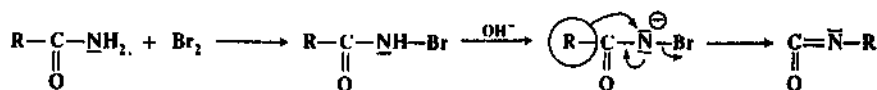
Во многих случаях не ясно, уходит ли сначала нуклеофуг X, образуя промежуточный нитрен [210] или нитрениевый ион, или миграция группы и отрыв нуклеофуга происходят одновременно, как показано выше [211]. Вероятно, могут реализоваться обе возможности в зависимости от условий реакции и природы субстрата, и имеет место спектр механизмов.

18-16. Перегруппировка Гофмана.



В перегруппировке Гофмана незамещенный амид, обработанный гипобромитом натрия (или смесью гидроксида натрия и брома, что, в сущности, одно и то же), образует первичный амин, в котором число атомов углерода на один атом меньше, чем в исходном амиде [212]. Истинным продуктом реакции является изоцианат, но его редко выделяют [213], так как он обычно гидролизуется в условиях реакции. Группа R может быть алкилом и арилом, но если в алкильной цепи больше шести-семи атомов углерода при проведении реакции в присутствии Br_2 и NaOH , выходы низкие; они повышаются при использовании смеси Br_2 и NaOMe [214]. В этих условиях продуктом присоединения к изоцианату является карбамат RNHCOOMe (т. 3, реакция 16-8), который легко выделяется. Его также можно гидролизовать в амин. При использовании NaOH в качестве основания наблюдается побочная реакция — образование мочевины RNHCONHR и ацилмочевины RCONHCONHR , возникающих при взаимодействии RNH_2 и RCONH_2 с RNCO (т. 3, реакция 16-17). Если целевым продуктом являются ацилмочевины, то для их получения достаточно только половины обычного количества Br_2 и NaOH . Другим побочным продуктом, правда в случае первичного R, является нитрил, образующийся при окислении RNH_2 (реакция 19-5). Имиды реагируют с образованием аминокислот, например, фталимид дает о-аминобензойную кислоту. Из α -гидрокси- и α -галогеноамидов получают альдегиды и кетоны; в качестве интермедиатов образуются неустойчивые α -гидрокси- и α -галогеноамины. Побочным продуктом, однако, при реакциях α -галогеноамидов являются гем-дигалогенопроизводные. Мочевины аналогично дают гидразины. Эту реакцию иногда называют гофмановским разложением (не путать с реакцией 17-6).

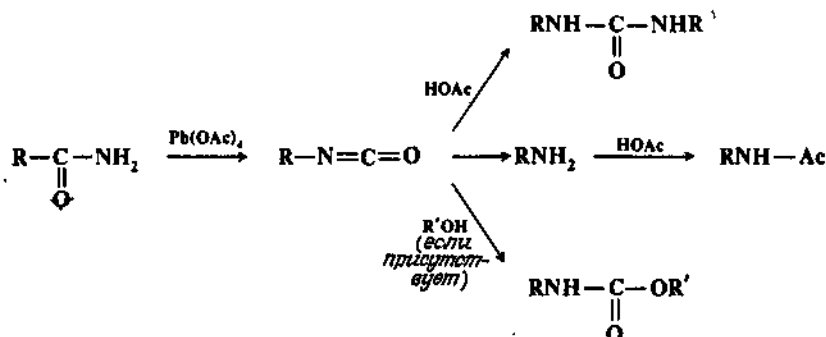
Механизм соответствует схеме, описанной выше:



66

Первой стадией является реакция 12-54 (т. 2), причем промежуточный N-галогеноамид (66) был выделен. Во второй стадии 66 теряет протон под действием основания. Интермедиат 66 является кислым из-за наличия двух электроноакцепторных групп (ацильной и галогена) при атоме азота. Возможно, третья стадия на самом деле состоит из двух стадий: отщепления бромид-иона с образованием нитрена и последующей действительной миграции, но большинство данных свидетельствует в пользу согласованной реакции [215].

Аналогичная реакция может быть осуществлена обработкой амидов тетраацетатом свинца [216]. В этом случае первоначально возникающий изоцианат и образующийся из него амин реагируют с уксусной кислотой, выделяющейся из тетраацетата свинца, давая мочевины и амиды соответственно. Если реакцию проводят в присутствии спирта, образуются карбаматы (т. 3, реакция 16-8):



Другим реагентом, который превращает RCONH_2 в RNH_2 ($\text{R} =$ алкил, но не арил), является 1,1-бис(трифторацетоксид)иодобензол $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$ [217].

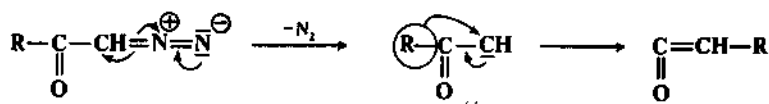
OS, II, 19, 44, 462; IV, 45.

18-17. Перегруппировка Курциуса.



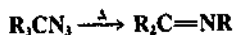
Пиролиз ацилазидов с образованием изоцианатов называется *перегруппировкой Курциуса* [218]. Эта реакция дает высокие выходы изоцианатов, которые не гидролизуются в амины из-за отсутствия воды. Конечно, они могут быть гидролизованы, и действительно, если реакцию проводить в воде или спирте, образуются амины, карбаматы или ациломочевины, как в реакции 18-16 [219]. Реакция носит общий характер; она применима к любым карбоновым кислотам: алифатическим, ароматическим, алициклическим, гетероциклическим, ненасыщенным и содержащим функциональные группы. Ацилазиды можно получить по реакции 10-63 (т. 2) или обработкой ацилгидразинов (гидразидов) азотистой кислотой (аналогично реакции 12-49, т. 2). Перегруппировка Курциуса катализируется кислотами Льюиса и протонными кислотами, но хорошие результаты получены и в отсутствие катализа.

Механизм этого процесса подобен механизму, приведенному для реакции 18-16:

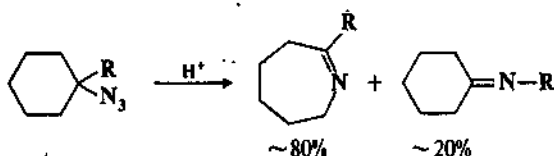


Следует отметить явную аналогию между этой реакцией и реакцией 18-9, однако в данном случае нет доказательств образования нитрена. Возможно, что стадии перегруппировки протекают согласованно [220].

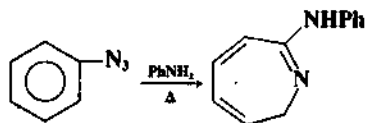
Алкилазиды можно превратить пиролизом в имины по аналогичной реакции [221]:



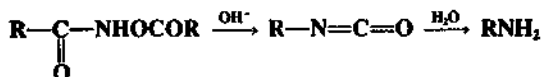
Группы R могут быть алкилом, арилом или водородом, но в случае миграции атома водорода образуется неустойчивый $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$. Механизм этой реакции в принципе тот же, что и при перегруппировке Курциуса. Однако имеются доказательства того, что при пиролизе третичных алкилазидов в качестве интермедиатов образуются алкилнитрены [222]. Реакция протекает также при кислотном катализе; при этом температуру можно снизить, хотя кислота способна гидролизовать имин (т. 3, реакция 16-2). Циклоалкилазиды дают продукты с расширением цикла [223]:



При нагревании арилазидов образуются аналогичные продукты, например [224]:



18-18. Перегруппировка Лоссена.



При действии оснований [225] или иногда просто при нагревании [226] О-ацилпроизводные гидроксамовых кислот превращаются в изоцианаты по реакции, называемой *перегруппировкой Лоссена*. Ее механизм аналогичен механизму реакций 18-16 и 18-17:



Эта реакция используется значительно реже, чем реакции 18-16, 18-17 или 18-19, поскольку гидроксамовые кислоты малодоступны. Реакцию можно проводить в сравнительно мягких условиях, обрабатывая гидроксамовую кислоту растворимым в воде 1-бензил-3-метиламинопропилкарбодимидом [227]. Можно превратить AgCOOH в AgNH_2 в одну стадию нагреванием кислоты с нитрометаном в полифосфорной кислоте. Гидроксамовая кислота — интермедиат, и, таким образом, эта реакция фактически является перегруппировкой Лоссена [228]. N-Фенильные производные гидроксамовой кислоты, как сообщалось, также способны претерпевать эту перегруппировку [229].

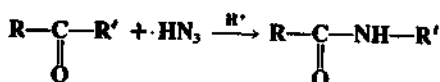
18-19. Реакция Шмидта.



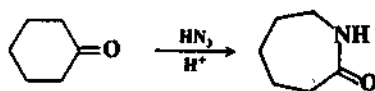
Под названием *реакция Шмидта* объединяются три реакции, включающие присоединение азотистоводородной кислоты к карбоновым кислотам, альдегидам и кетонам, а также к спиртам и олефинам [230]. Самая типичная из них — реакция с карбоновыми кислотами — представлена на схеме выше [231]. Универсальным катализатором является серная кислота, используются также кислоты Льюиса. Хорошие результаты получаются в том случае, когда R — алифатическая группа, особенно с длинной цепью. Если R = арил, выходы продукта могут быть любыми, причем для стерически затрудненных соединений типа мезитойной кислоты они наиболее высоки. Преимущество этого

метода по сравнению с реакциями 18-16 и 18-17 состоит в том, что превращение кислоты в амин происходит в одну стадию (на практике, но не по механизму), однако условия при этом более жесткие [232]. В кислых условиях изоцианат практически никогда не выделяется, хотя известны случаи, когда это удавалось сделать [233].

Реакция кетона с азотистоводородной кислотой представляет собой способ «внедрения» группы NH между карбонильной группой и R с превращением кетона в амид [234]:



Обе или любая из групп R могут быть арильными. В принципе диалкилкетоны и циклические кетоны реагируют быстрее, чем алкиларилкетоны, а последние в свою очередь быстрее диарилкетонов. Для реакции с диарилкетонами необходима серная кислота, так как в концентрированной HCl процесс не идет, а для превращения диалкилкетонов силы концентрированной HCl достаточно. Диалкилкетоны и циклические кетоны реагируют значительно быстрее, чем диарил- и алкиларилкетоны или карбоновые кислоты и спирты, поэтому эти функциональные группы могут находиться в одной и той же молекуле, не мешая реакциям друг друга. Циклические кетоны образуют лактамы [235]:

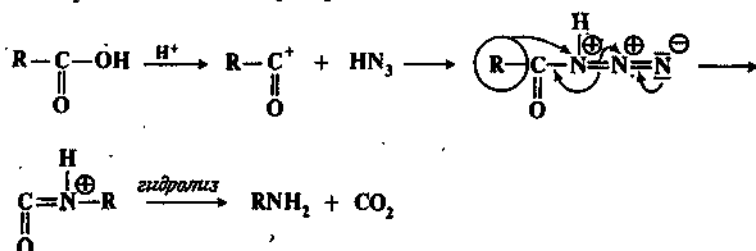


В алкиларилкетонах арильная группа мигрирует к азоту, если только алкильная группа не слишком объемна [236]. Известны немногочисленные случаи применения реакции к некоторым альдегидам. При этом продуктом, как правило, является нитрил (т. 3, реакция 16-22). Даже для кетонов (реакция 17-41) превращение в нитрил часто идет как побочная реакция. При обработке NaOH и монохлороамином NH_2Cl [237] ароматические альдегиды и кетоны, содержащие *o*-гидроксигруппу, дают *o*-гидроксиароматические амиды.

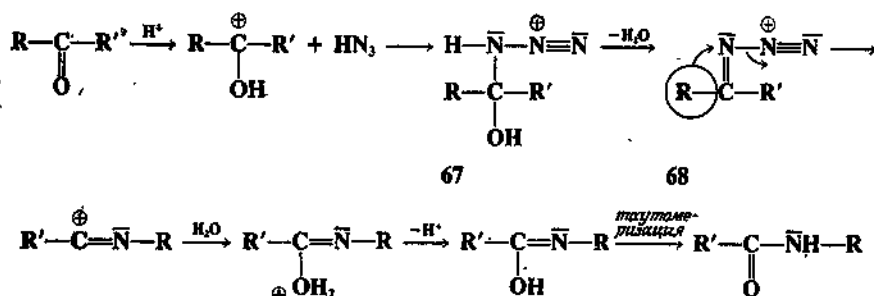
Спирты и олефины реагируют с HN_3 с образованием алкилазидов, которые в ходе реакции перегруппировываются точно так же, как в реакции 18-17 [221].

Имеется доказательство того, что механизмы реакций карбоновых кислот [231] и реакции 18-17 аналогичны, за тем ис-

ключением, что в первом случае перегруппировке подвергается протонированный азид [238]:



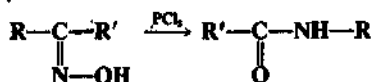
Первая стадия совпадает с соответствующей стадией механизма A_{AC1} (т. 2, реакция 10-11), которая объясняет высокие выходы для затрудненных субстратов. Механизм реакций с кетонами следующий [239]:



Отметим аналогию этой схемы и механизмов «внедрения» CH_2 (реакция 18-10) и O (реакция 18-22). Все три реакции очень похожи как по составу продуктов, так и по механизмам [240]. Отметим также совпадение последней части рассмотренного механизма с механизмом перегруппировки Бекмана (18-20).

OS, V, 408; 56, 107. См. также: OS, V, 623.

18-20. Перегруппировка Бекмана.



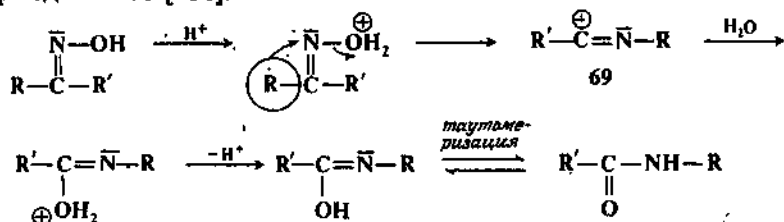
При обработке оксимов PCl_5 или некоторыми другими реагентами они превращаются в замещенные амиды по реакции, называемой *перегруппировкой Бекмана* [241]. Помимо PCl_5 используются концентрированная H_2SO_4 , муравьиная кислота, жидкий SO_2 , $\text{PPh}_3-\text{CCl}_4$ [242], ГМФТА [243], 2-хлоропиридиний-фторосульфат [244], SOCl_2 [245], силикагель [246], P_2O_5 — метансульфокислота [247], $\text{HCl}-\text{HOAc}-\text{Ac}_2\text{O}$ и полифосфорная кислота [248]. Мигрирующая группа обычно находится в *анти*-

положении к гидроксильной, что часто используется как метод определения конфигурации оксима. Однако это не всегда однозначно. Известно, что в некоторых оксимах мигрирует *син*-группа, в других же, особенно в таких, где и R, и R' — алкилы, образуются смеси двух возможных амидов. Такое поведение не обязательно означает, что *син*-группа действительно мигрирует. В большинстве случаев в условиях реакции оксим изомеризуется раньше, чем происходит миграция [249]. Круг таких реакций весьма широк; R и R' могут быть алкилом, арилом или водородом. Однако водород *мигрирует* очень редко, так что реакция не обязательно должна приводить к превращению альдоксимов в незамещенные амиды RCONH₂. Такую конверсию все-таки можно осуществить путем обработки альдоксима ацетатом никеля в нейтральных условиях [250] или нагреванием в течение 60 ч при 100 °C в адсорбированном на силикагеле состоянии [251]. Как и в случае перегруппировки Шмидта, при получении оксима из алкиларилкетона преимущественно мигрирует арильная группа. Оксимы циклических кетонов перегруппировываются с расширением кольца [252], например:



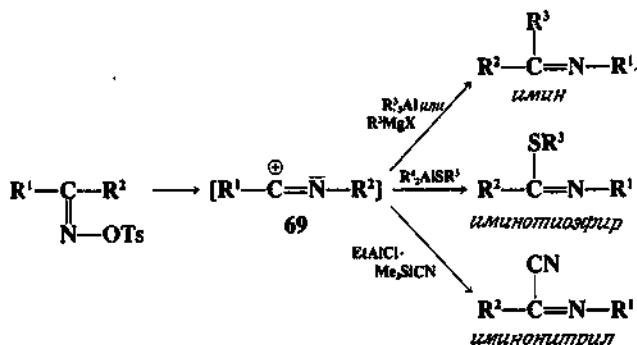
Перегруппировку Бекмана способны претерпевать не только оксимы, но и эфиры оксимов под действием многих кислот, органических и неорганических. Побочными реакциями являются реакции образования нитрилов («аномальная» перегруппировка Бекмана, реакция 17-41). Циклические кетоны можно непосредственно превратить в лактамы в одну лабораторную стадию путем обработки NH₂OSO₂OH и муравьиной кислотой [сначала идет реакция 16-20 (т. 3), а затем — перегруппировка Бекмана] [253].

На первой стадии гидроксильную группу превращают действием подходящего реагента в более подвижную группу. После этого процесс продолжается так же, как и в случае реакции Шмидта для кетонов (реакция 18-19) после образования интермедиата 68 [254]:



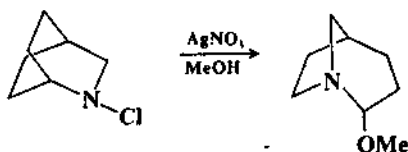
Другие реагенты превращают гидроксил в сложноэфирную уходящую группу (например, OPCl_4 из PCl_5 и OSO_2OH из концентрированной серной кислоты [255]). Одновременно с интермедиатом **69** может взаимодействовать уходящая группа, отличная от H_2O . Промежуточное соединение **69** было обнаружено с помощью ЯМР- и УФ-спектроскопии [256]. Показано, что перегруппировка протекает по другому механизму — через образование нитрила при фрагментации с последующим присоединением по Риттеру (т. 3, реакция 16-56) [257]. Перегруппировки Бекмана проводят также фотохимически [258].

Если перегруппировка оксимсульфонатов индуцируется алюминийорганическими соединениями, интермедиат **69** реагирует с нуклеофилом, первоначально связанным с атомом алюминия. Таким способом оксим можно превратить в имин, ими-



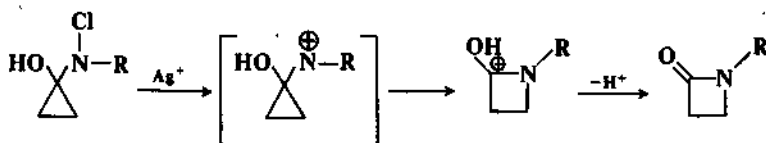
нотиозфир или иминонитрил [259] (в последнем случае нуклеофил берется из добавленного триметилсилилцианида). Имин можно восстановить в амин (т. 3, реакция 16-27) или во вторичный амин с *трет*-алкильным заместителем действием реактива Гриньяра (т. 3, реакция 16-36). Реакцию получения имиона под действием реактива Гриньяра можно провести также в бензоле или толуоле [260].

18-21. Перегруппировка Штиглица и родственные перегруппировки.

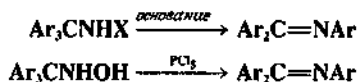


Помимо реакций 18-16—18-20 известен ряд перегруппировок, в которых алкильная группа мигрирует от углерода

к азоту. Некоторые бициклические N-галогеноамины, например N-хлор-2-азабицикло[2.2.2]октан (он и изображен на схеме), перегруппировываются при сольволизе в присутствии нитрата серебра [261]. Эта реакция подобна перегруппировке Вагнера — Меервейна (18-1) и инициируется катализируемым серебром отрывом хлорид-иона [262]. Подобные реакции были использованы для расширения и сужения кольца, так же как и реакция 18-3 [263]. Примером может служить конверсия 1-(N-хлороамино)циклопропанолов в β -лактамы [264]:



Название *перегруппировка Штиглица* обычно применяют для перегруппировок тритил-N-галогеноаминов и тритил-N-гидроксиламинов. Эти реакции аналогичны перегруппировкам алкилазидов (реакция 18-17).

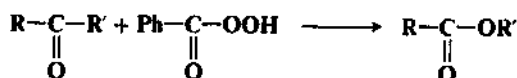


Перегруппировку тритилазидов также называют перегруппировкой Штиглица. Аналогичные перегруппировки происходят при обработке тритиламинов тетраацетатом свинца [265]:



Г. Миграция радикалов R и Ar от углерода к кислороду

18-22. Перегруппировка Байера — Виллигера.

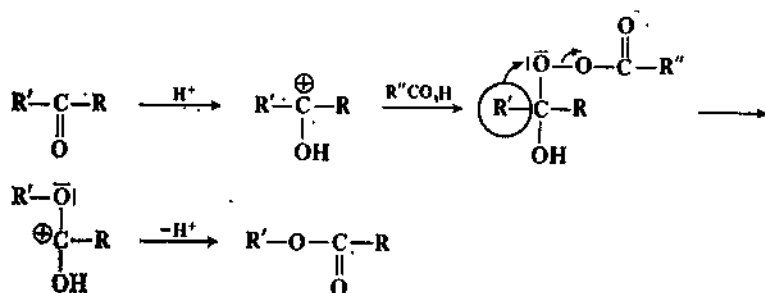


Обработка кетонов перекислотами, такими, как пербензойная и перуксусная, или другими перекисными соединениями в присутствии кислых катализаторов приводит к образованию эфиров за счет «внедрения» атома кислорода. Реакцию называют *перегруппировкой Байера — Виллигера* [266]. Особенно хорошим реагентом считается трифтороперуксусная кислота. Реакции с этим реактивом протекают быстро, без побочных ре-

акций, с хорошими выходами продукта; необходимо только добавлять буфер Na_2HPO_4 для предотвращения переэтерификации продукта трифтороуксусной кислотой. Реакцию часто применяют для получения лактонов [267] из циклических кетонов. В ациклических соединениях группа R' обычно вторичная, третичная или винильная, хотя первичную R' удалось вовлечь в перегруппировку действием трифтороперуксусной кислоты [268], $\text{BF}_3\text{—H}_2\text{O}_2$ [269] и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{—H}_2\text{SO}_4$ [270]. У несимметричных кетонов порядок миграции групп таков: третичный алкил > вторичный алкил, арил > первичный алкил > метил. Так как метильная группа имеет низкую мигрирующую способность, происходит расщепление метилкетона $\text{R}'\text{COMe}$ с образованием спирта или фенола $\text{R}'\text{OH}$ (через гидролиз эфира $\text{R}'\text{OCOMe}$). Диарилкетоны вступают в эту реакцию, но препаративно это используется редко. Миграционная способность арильных групп увеличивается под действием электронодонорных и уменьшается под действием электроноакцепторных заместителей [271].

Енолизующиеся β -дикетоны не реагируют. α -Дикетоны можно превратить в ангидриды. В альдегидах мигрирует атом водорода и образуется карбоновая кислота. Реакция 14-6 (т. 3) идет по этому пути. Миграция других групп будет приводить к формиатам [272] (см. реакцию Дакина 19-12).

Механизм [273] подобен механизму аналогичных реакций с азотистоводородной кислотой (18-19 с кетонами) и диазометаном (реакция 18-9):

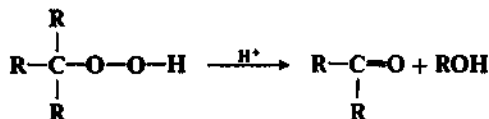


Одним из доказательств механизма послужил тот факт, что бензофенон, меченный ^{18}O , давал сложный эфир, в котором метка полностью находилась на карбонильном кислороде, а алкоксильный кислород совсем не содержал изотопа ^{18}O [274]. Изучение изотопных эффектов ^{14}C в реакциях ацетофенонов показало, что арильные группы мигрируют в лимитирующей стадии [275], т. е. миграция Ar происходит согласованно с отрывом группы OCOR'' [276]. (Маловероятно, чтобы миграция была медленной стадией, а ей бы предшествовал отрыв уxo-

дящей группы, при котором должен образоваться чрезвычайно неустойчивый ион с положительным зарядом на атоме кислорода.)

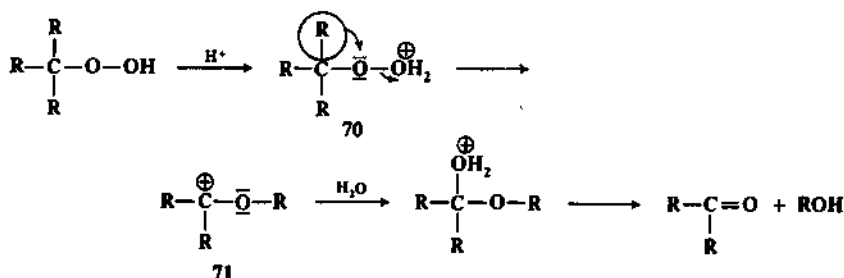
Кетоны могут дважды окисляться в диалкилкарбонаты [$R_2CO \rightarrow (RO)_2CO$] при обработке *m*-хлоропербензойной кислотой [277].

18-23. Перегруппировка гидропероксидов.



Гидропероксиды (R =алкил, арил или водород) разлагаются протонной кислотой или кислотой Льюиса по реакции, в которой основной стадией является перегруппировка [278]. Реакция применима также к пероксидэфирам $R_3COOCOR'$, но используется реже. Если в молекуле присутствуют и алкильная, и арильная группы, то в основном мигрирует арильная. Миграционная способность групп изменяется в ряду третичный $R >$ вторичный $R > Pr \approx N > Et \gg Me$ [270]. Получать и выделять гидропероксид необязательно. Реакция происходит при обработке спиртов H_2O_2 и кислотами. Миграция алкильной группы первичных гидропероксидов представляет собой способ превращения спиртов в их гомологи, имеющие на одну CH_2 -группу меньше ($RCH_2OOH \rightarrow CH_2=O + ROH$) [270].

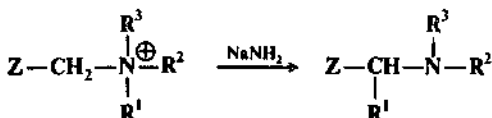
Механизм реакции следующий [279]:



Последняя стадия — это гидролиз нестабильного полуацетала. Промежуточный алкоксикарбокатион (71, R =алкил) был выделен в суперкислых растворах [280] при низких температурах, и его структура была доказана методом ЯМР [281]. Протонированные гидропероксиды (70) не удается обнаружить в этих растворах, так как, по-видимому, они реагируют в момент образования.

Д. Миграция от азота к углероду,
от кислорода к углероду и от серы к углероду

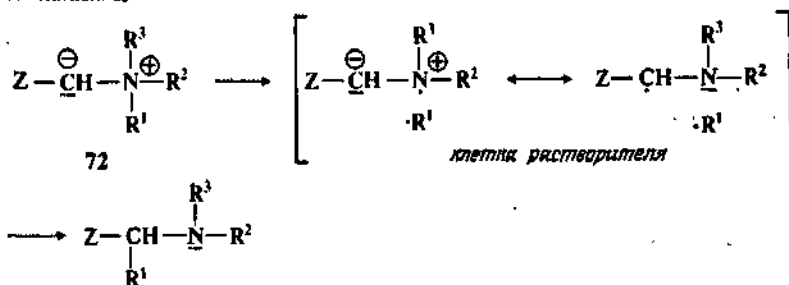
18-24. Перегруппировка Стивенса.



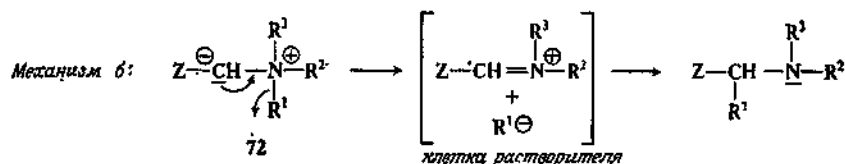
В перегруппировке Стивенса четвертичная аммониевая соль, имеющая электроноакцепторную группу Z на одном из атомов углерода, соединенных с азотом, дает при обработке сильным основанием (таким, как NaOR и NaNH₂) перегруппированный третичный амин. Заместитель Z=RCO, ROOC, фенил и т. д. [282]. Обычно мигрируют аллильная, бензильная, 3-фенилпропаргильная, бензгидрильная, фенацильная группы; к достаточно отрицательному центру может мигрировать даже метильная группа [283]. Миграция аллильной группы в зависимости от природы субстратов и условий реакции может происходить с аллильной перегруппировкой (18-39). Иногда реакция наблюдается для соединений, не содержащих заместителя Z, однако при этом требуются более сильные основания, а выходы, как правило, низкие [284].

Механизм реакции был предметом многих исследований [285]. Внутримолекулярный характер перегруппировки доказан перекрестными экспериментами с использованием метода меченых атомов (метка — ¹⁴C) [286]. Об этом же свидетельствует и обнаруженное сохранение конфигурации при R [287]. На первой стадии происходит отрыв кислого протона с образованием илida 72, который удалось выделить [288]. Многочисленные данные [289] о наличии спектров ХПЯ [290] (см. т. 1, разд. 5.8) свидетельствуют о том, что непосредственным предшественником продукта является свободный радикал. Был предложен механизм с участием радикальных пар [291]:

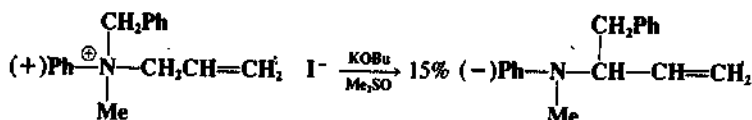
Механизм α:



Отсутствие рацемизации радикала R^1 объясняется клеточным эффектом: радикалы не могут двигаться независимо друг от друга и быстро рекомбинируют в клетке растворителя. Обнаружение в некоторых случаях продуктов димеризации R^1R^1 [292] также не противоречит механизму α , по которому часть радикалов способна избежать клеточной рекомбинации и выйти в объем растворителя. Не все известные данные описываются механизмом α [293]. Возможен подобный механизм β с ионными, а не радикальными парами в клетке растворителя.



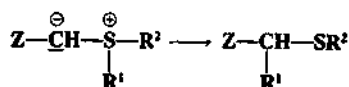
Рассматривался также третий механизм, представляющий согласованный 1,2-сдвиг [294]. Поскольку принцип орбитальной симметрии требует инверсии при R^1 [295] и запрещает миграцию с сохранением конфигурации (см. реакцию 18-35), согласованный механизм [296] для перегруппировки Стивенса невозможен, так как на самом деле миграция происходит с сохранением конфигурации. Однако для миграции аллильной группы этот механизм может быть справедлив (реакция 18-39). Превращение оптически активного аллилбензилметилфениламмонийиодида с асимметрическим атомом азота (т. 1, разд. 4.2) в оптически активный продукт [297] согласуется со всеми тремя механизмами:



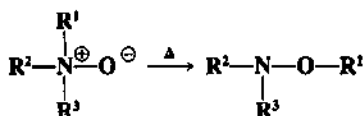
При Z =арил с реакцией Стивенса конкурирует перегруппировка Соммле — Хаузера (т. 3, реакция 13-27), а если одна из групп R содержит β -водородный атом (реакция 17-6 и 17-7), возможно параллельное элиминирование по Гофману.

Илиды серы, содержащие заместитель Z , вступают в похожую перегруппировку, которая часто рассматривается как перегруппировка Стивенса [298]. Для этих реакций известно много

данных, включая данные по ХПЯ, указывающие на механизм с образованием пары радикалов в клетке [299]. Аллиль-

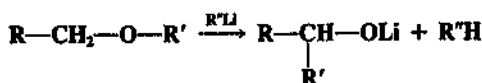


ная группа, вероятно, мигрирует иначе (реакция 18-39). Другой реакцией с аналогичным механизмом [300] является *перегруппировка Мейзенгеймера* [301], в которой оксид третичного амина перегруппировывается при нагревании в замещенный гидроксилламин. В качестве мигрирующей группы R^1 почти



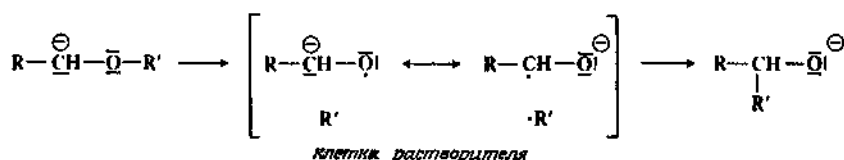
всегда выступают аллил или бензил [302]. Группы R^2 и R^3 могут быть алкилом или арилом, а если одна из групп R содержит β -водород, то с реакцией часто конкурирует элиминирование по Коупу (реакция 17-8).

18-25. Перегруппировка Виттига.



Перегруппировка простых эфиров под действием алкильных соединений лития называется *перегруппировкой Виттига* (не путать с реакцией Виттига (т. 3, реакция 16-47)). Она аналогична перегруппировке 18-24 [282], однако требует более сильных оснований, например таких, как фениллитий или амид натрия; R и R' = алкил, арил или винил [303]. Один из атомов водорода можно заменить алкильной или арильной группами, и тогда образуется соль третичного спирта. Миграционная способность изменяется в ряду алл л , бензил > этил > метил > фенил [304]. После отрыва протона основанием реакция, вероятно, протекает по механизму с участием радикальных пар [305], аналогичному механизму α из реакции 18-24. В радикальную пару входит кетильный радикал. В пользу этого механизма можно привести, например, такие доводы: 1) внутримолекулярный характер перегруппировки в большинстве случаев; 2) соответствие миграционной способности устойчивости свободных радикалов,

а не карбанионов [306] (что исключает протекание реакции с участием ионных пар аналогично механизму б реакции

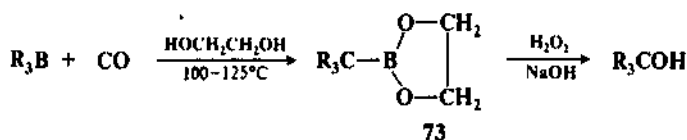


18-24); 3) образование альдегидов [307] в качестве побочных продуктов; 4) частичная рацемизация R' [308] (остаток продукта сохраняет его конфигурацию); 5) обнаружение «перекрестных» продуктов [309]; 6) образование одних и тех же продуктов при генерировании кетильных радикалов и радикалов R• из различных предшественников [310]. Однако, по крайней мере в отдельных случаях, по механизму с участием радикальных пар образуется лишь часть продукта. Частично перегруппировка может происходить по согласованному механизму [311]. Основная часть приведенных результатов получена на системах с R' = алкил, однако радикально-парный механизм рассматривался и для реакций, где R' = арил [312]. Если R' = аллил, возможно действует согласованный механизм (реакция 18-39).

Е. Миграция от бора к углероду [313]

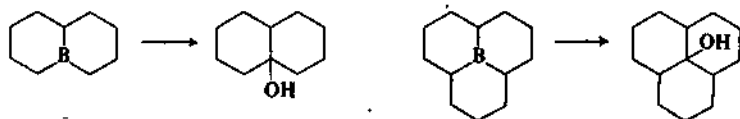
Другие реакции с миграцией от бора к углероду см. т. 2, реакция 10-101.

18-26. Превращение боранов в третичные спирты.



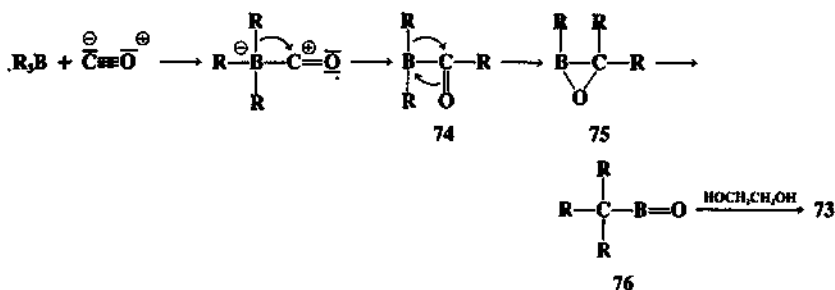
Триалкилбораны, получаемые из олефинов по реакции 15-13 (т. 3), реагируют с монооксидом углерода [314] при температурах от 100 до 125 °С в присутствии этиленгликоля, образуя 2-бора-1,3-диоксоланы (73), которые легко окисляются (т. 2, реакция 12-26) в третичные спирты [315]. Группы R могут быть первичными, вторичными или третичными (как одинаковыми, так и различными) [316]. Выходы высокие, и реакция весьма полезна, особенно для получения стерически затрудненных спиртов, таких, как трициклогексилкарбинол и три-2-норборнилкарбинол, трудно получаемых по реакции 16-30 (т. 3). Гетеро-

циклы, содержащие атом бора в кольце, реагируют аналогично, давая циклические спирты [317]. При этом, однако, не-



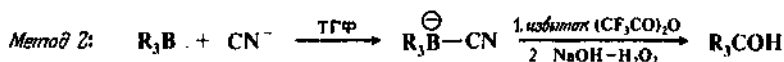
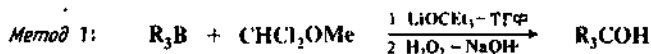
обходимо высокое давление СО. Получение таких гетероциклических боранов обсуждалось в т. 3, реакция 15-13. Рассмотренное выше превращение диена или триена в циклический спирт было описано Г. Брауном как «сшивание» бором и «клепка» углеродом.

Механизм реакции детально не изучался, однако был установлен его внутримолекулярный характер, поскольку отсутствовали продукты, перекрестных реакций для смеси боранов [318]. Была предложена следующая схема, включающая три миграции атома бора к атому углерода:



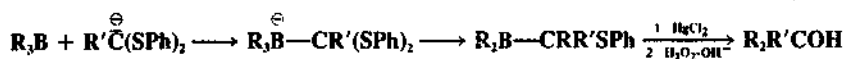
Назначение этиленгликоля состоит в «улавливании» боронового ангидрида 76, который может образовывать трудноокисляемые полимеры. Как будет ясно из описания реакций 18-27 и 18-28, реакцию можно остановить после осуществления одной или двух миграций.

Известны два других способа превращения $\text{R}_3\text{B} \rightarrow \text{R}_3\text{COH}$, которые часто дают лучшие результаты: 1) обработка α, α -дихлорометилметиловым эфиром в присутствии триэтилкарбоксида лития [319]; 2) действие суспензии цианида натрия в тетрагидрофуране с последующей обработкой образовавшегося триалкилцианобората (77) избытком (более чем 2 молями) трифтороуксусного ангидрида [320]. Эти миграции происходят с сохранением конфигурации при мигрирующем углероде [321].

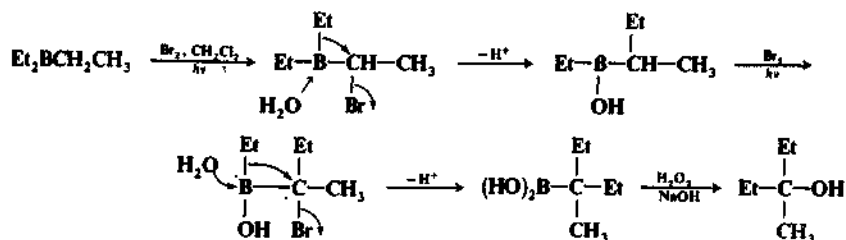


77

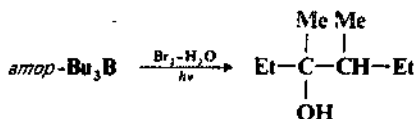
В другом методе превращения триалкилборанов в третичные спирты из борана берутся только две группы R. Боран обрабатывают 1-литий-1,1-бис(фенилтио)алканом, затем $HgCl_2$ и продукт, наконец, окисляют [322]. Если использовать 3 экв. $HgCl_2$, то по этому способу можно получать вторичные спирты R_2CHON ($R'=H$) [322].



Обработка три-*n*-алкилборанов 2 молями брома или N-бромосукцинимидом в присутствии воды на свету с последующим окислением [323] представляет собой другой метод превращения борана в третичный спирт. В этой реакции, проиллюстрированной на примере триэтилборана, стадия бромирования (т. 3, реакция 14-1) предшествует миграции. Три-(втор-алкил)бораны дают аналогичные продукты, но с меньшими выхо-



дами. Однако три-(втор-алкил)бораны, обработанные лишь 1 молем брома, в присутствии воды на свету претерпевают только миграцию с образованием третичного спирта, содержащего всего две исходные алкильные группы [324]. Применение

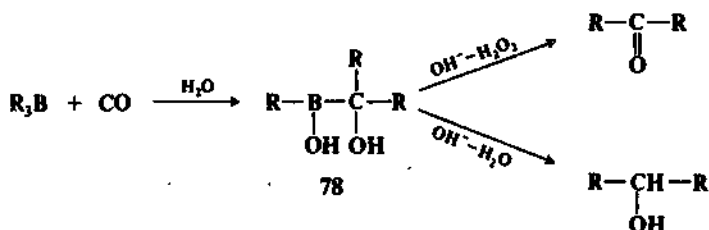


этой реакции к боранам типа $RR'R''B$, где R'' = тексил, позволяет комбинировать R и R' , так как тексил не способен ни бромоваться в α -положении, ни мигрировать [325].

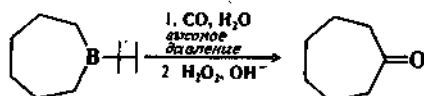
Известны также другие методы превращения боранов в третичные спирты [326].

OS, 61, 103.

18-27. Превращение боранов во вторичные спирты или кетоны.



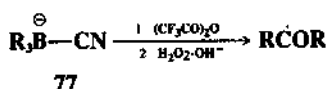
Если реакцию между триалкилбораном и монооксидом углерода (реакция 18-26) провести в присутствии воды, а затем добавить NaOH, образуется вторичный спирт. При добавлении вместе с NaOH пероксида водорода можно вместо спирта получить соответствующий кетон [327]. Группа R может содержать различные функциональные группы (OAc, COOR, CN) [328], хотя при их α- или β-положении относительно атома бора могут возникнуть трудности. Из боранов типа R₂R'B, где одна из групп мигрирует намного быстрее (первичные легче вторичных, а вторичные легче третичных), образуются несимметричные кетоны. Например, *n*-алкилдициклогексилбораны дают с хорошими выходами алкилциклогексилкетоны [318]. Кетон RCOR' образуется из борана RR'R''B (R''=тексил) [329]. Однако для осуществления реакции боранов, содержащих тексильную группу, требуется давление CO до 70 атм. Циклические тексилбораны дают циклические кетоны [330], например:



Механизм реакции аналогичен механизму реакции 18-26 до стадии образования пероксида бора 75. В присутствии воды третья миграция от бора к углероду не происходит, так как вода гидролизует 75 в диол 78.

Триалкилбораны можно также превратить в кетоны через цианобораты — способом, описанным в реакции 18-26. При этом условия реакции аналогичны, но использование эквимольного количества трифтороуксусного ангидрида приводит

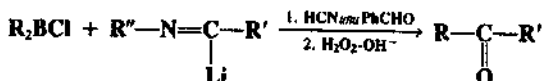
в основном к кетонам, а не к третичным спиртам [331]. Следует отметить, что для получения несимметричных кетонов $RCOR'$



из $RR'R''B$ (R'' = тексил) не требуется высокое давление. Подобно реакции с монооксидом углерода, в ней могут принимать участие радикалы с различными функциональными группами. Кетоны можно получать обработкой эфиров бориновой кислоты (синтезируемых из диалкилхлороборанов и спиртов) α, α -дихлорометилметиловым эфиром и триэтилкарбоксидом лития [332] в мягких условиях; при этом группа R не затрагивается.



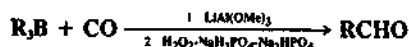
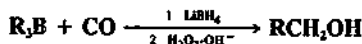
В соответствии с другим способом кетоны получают по реакции диалкилхлороборанов с литиевыми производными альдеминей [333], в свою очередь синтезируемых по реакции 16-71 (т. 3).



Другие методы превращения триалкилборанов в кетоны см. реакцию 18-30 [334]. Описаны также способы превращения боранов во вторичные спирты [335].

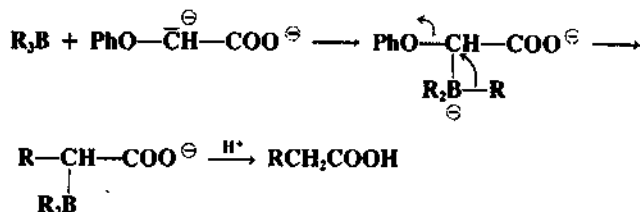
OS, 58, 24.

18-28. *Превращение боранов в первичные спирты, альдегиды и карбоновые кислоты.*

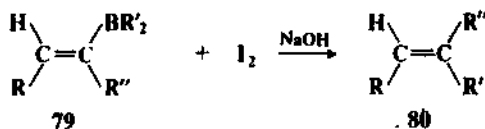


При взаимодействии триалкилборана с монооксидом углерода (реакция 18-26) в присутствии восстановителя типа боргидрида лития или триизопропоксиборгидрида калия восстанавливающий агент улавливает интермедиат 74 и происходит только одна миграция от бора к углероду. Продукт гидролизуются в первичный спирт или окисляется до альдегида [336]. В подобном процессе две из трех групп R теряются, но

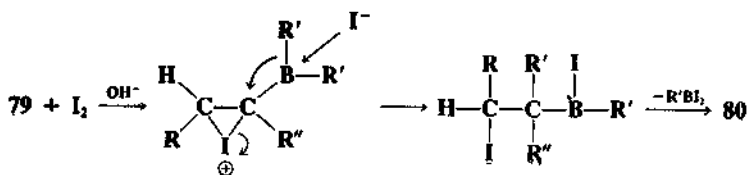
эту трудность можно обойти, используя В-алкил-9-ББН-производные (т. 2, реакция 10-101). Поскольку мигрирует только 9-алкильная группа, метод позволяет с высоким выходом превратить алкены в первичные спирты или альдегиды, длина цепи которых на один атом углерода больше, чем у исходного алкена [337]. При обработке В-алкил-9-ББН-производных монооксидом углерода и три-*tert*-бутоксисилинийгидридом [338] в алкильной группе могут присутствовать другие функциональные группы (например, CN и сложноэфирные), которые в этих условиях не восстанавливаются [339]. Бораны непосредственно превращаются в карбоновые кислоты по реакции с дианионом феноксиуксусной кислоты [340].



18-29. Превращение винилборанов в алкены.

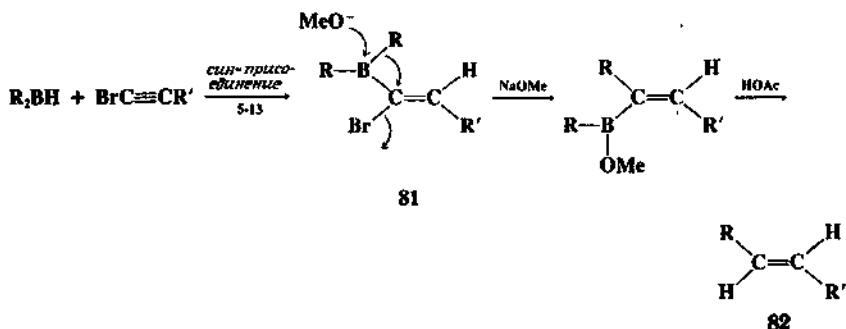


Взаимодействие триалкилборанов с иодом приводит к алкилиодидам (т. 2, реакция 12-28). Если субстрат содержит винильную группу, реакция протекает иначе, с миграцией одной из групп R' к атому углерода и образованием алкена 80 [341]. Реакция стереоспецифична в том смысле, что, во-первых, если группы R и R'' находятся в *цис*-положении в исходном соединении, то в продукте они будут в *транс*-положении, и, во-вторых, конфигурация в мигрирующей группе R' сохраняется [342]. Так как винилбораны можно получить из алкинов (т. 3, реакция 15-13), то эту реакцию можно рассматривать как метод присоединения R' и H к тройной связи. Если $R''=H$, то образуется *цис*-алкен. Предполагается, что механизм реакции следующий:



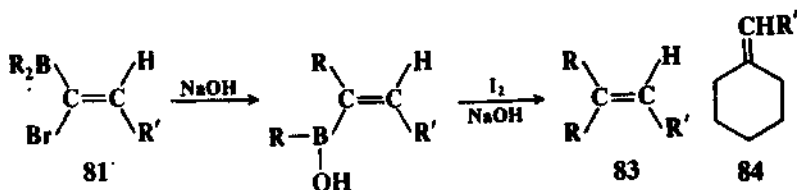
Если $R' = \text{винил}$, образуется сопряженный диен [343].

По другой методике при присоединении диалкилборанов к 1-галогеноалкинам образуются 1-галогеновинилбораны (81)



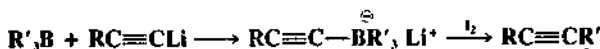
[344], обработка которых метоксидом натрия приводит к продуктам перегруппировки. Последующим протонолизом получают *E*-алкены 82 [342]. Если $R = \text{винил}$, образуются 1,3-диены [345]. Если одна из групп тексильная, то мигрируют остальные [346]. Это расширяет применимость реакции, так как различные диалкилбораны с одной тексильной группой можно легко получить.

Сочетание обеих вышеописанных методик дает возможность получать тризамещенные олефины [347]. Превращение галогеноалкина в 83 можно провести в одной колбе, без выделения промежуточных соединений. Гетероциклический боран R_2BH превращается в экзоциклический олефин, например 84.

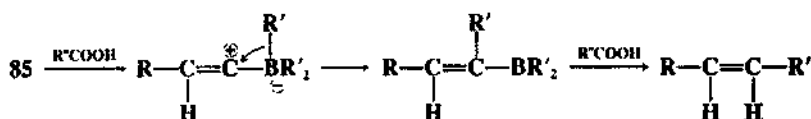


E-Алкены 82 можно получить [348] обработкой 79 ($R'' = H$) бромацианом или иодоцианом в CH_2Cl_2 [349] или $Pd(OAc)_2 - Et_3N$ [350].

18-30. Образование алкинов, алкенов и кетонов из боранов и ацетиленидов.

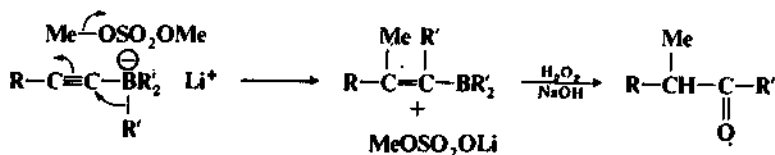


Обработкой ацетиленда лития триалкил- или триарилбораном с последующей реакцией алкинилтриалкилбората лития (85) с иодом можно с высоким выходом заместить водород, непосредственно связанный с атомом углерода тройной связи, алкильной или арильной группой [351]. По сравнению с реакцией 10-102 (т. 2), реакция более универсальна, поскольку R' может быть алкилом (первичным и вторичным) или арилом [352]; R — алкил, арил, водород. В последнем случае удовлетворительные выходы получаются только при использовании смеси ацетиленда лития с этилендиамином [353]. Если исходное соединение $ClC \equiv CLi$, то замещается атом хлора и образуется симметричный ацетилен $RC \equiv CR$ [354]. По этой реакции можно

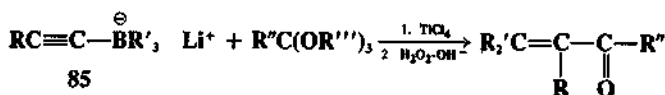


получать алкены действием на 85 таких электрофилов, как пропионовая кислота [355] или трибутиловохлорид [356]. По стереоселективной реакции с Bu_3SnCl образуются *Z*-алкены.

Обработка 85 такими электрофилами, как метилсульфат, аллилбромид, триэтилоксонийборфторид, с последующим окислением образовавшегося винилборана позволяет получить кетоны (показано на примере метилсульфата) [357]:



α,β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны получают по реакции 85 с ортоэфирами в присутствии $TiCl_4$ с последующим окислением смесью $H_2O_2 + OH^-$ [358]:

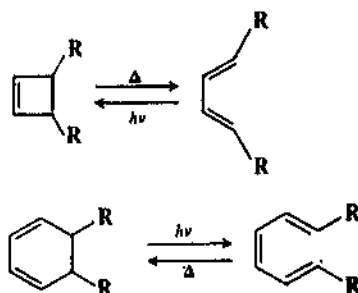


а α,β -ненасыщенные кислоты $R'CH=CRCOOH$ — по реакции 85 с CO_2 под давлением в ТГФ с последующей обработкой уксусной кислотой [358a].

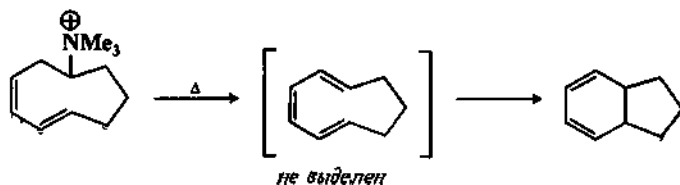
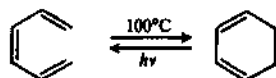
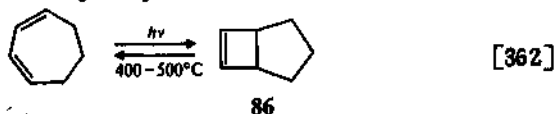
18.9. Перегруппировки, отличные от 1,2-перегруппировок

А. Электроциклические перегруппировки

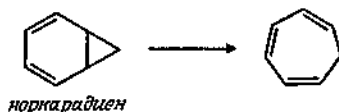
18-31. Электроциклические перегруппировки цикlobутенов и 1,3-циклогексадиенов.



Цикlobутены и 1,3-диены могут превращаться друг в друга при УФ-облучении или нагревании. Термическая реакция обычно необратима, хотя известны исключения [359], и многие цикlobутены можно превращать в 1,3-диены нагреванием при температурах в интервале 100—200 °С. Фотохимическая конверсия в принципе идет в любом направлении, но чаще всего 1,3-диены превращаются в цикlobутены, а не наоборот, поскольку диены сильнее поглощают свет при используемых длинах волн [360]. По аналогичной реакции 1,3-циклогексадиены обратимо превращаются в 1,3,5-триены, причем нагревание благоприятствует циклизации, а фотолиз — раскрытию цикла, хотя в обоих случаях известны исключения [361]. Ниже приведено несколько примеров:

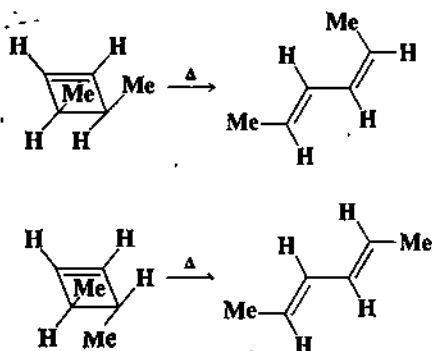


Интересным примером взаимного превращения 1,3-циклогексадиен — 1,3,5-триен может служить образование циклогепта-триенов [363] из норкарадиенов. Будучи *цис*-1,2-дивинилциклопропанами (см. реакцию 18-36), норкарадиены настолько быстро

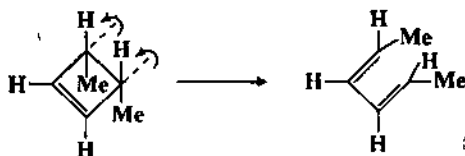


превращаются в циклогепта-триены, что выделить их в чистом виде обычно невозможно, хотя и здесь известны исключения [364] (см. также т. 3, реакция 15-49).

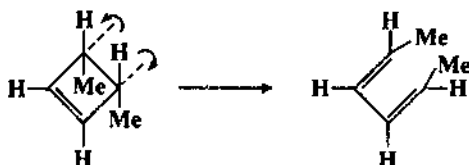
Эти реакции, называемые *электроциклическими перегруппировками* [365], протекают по перициклическому механизму. Доказательства в пользу такого механизма получены в ходе стереохимических исследований, выявивших исключительную стереоспецифичность в зависимости от того, индуцируется ли реакция светом или нагреванием. Например, было найдено, что из *цис*-3,4-диметилциклобутена образуется только *цис,транс*-2,4-гексадиен, в то время как из *транс*-изомера образуется *транс,транс*-диен [366]:



Тем самым доказывается четырехчленность циклического переходного состояния, возникающего при конротаторном движении относительно связи C(3)—C(4). *Конротаторным* называется движение в одном направлении (по или против часовой стрелки). Из-за того, что оба перемещения происходят в одном направлении, *цис*-изомер дает *цис,транс*-диен [367]:



Перемещение в противоположных направлениях — *дисротаторное* движение — представляет собой другую возможность протекания реакции, в результате которой *цис*-изомер дает *цис,цис*-диен, показанный ниже на схеме, или *транс,транс*-диен:



Дисротаторный характер движения будет также означать цикличность механизма. При бирадикальном или другом нециклическом процессе стереоспецифичность такого типа, очевидно, наблюдаться не будет. Обратная реакция также конротаторная. Напротив, фотохимическое обратимое превращение циклобутен — 1,3-диен идет *дисротаторно* в любом направлении. С другой стороны, при взаимном превращении циклогексадиен — 1,3,5-триен наблюдаются абсолютно противоположные закономерности. Термический процесс является *дисротаторным*, а фотохимический — *конротаторным* (в любом направлении). Эти удивительные результаты являются следствием правил симметрии, упомянутых в т. 3, реакция 15-47 [368]. Как и в случае реакций циклоприсоединения, здесь будут использованы представления о граничных орбиталях и подход Мёбиуса — Хюккеля [369].

Метод граничных орбиталей [370]

В применении к этим реакциям метод граничных орбиталей можно сформулировать следующим образом: *σ -связь будет раскрываться таким образом, что образующиеся p -орбитали приобретают симметрию высшей занятой π -орбитали продукта*. В случае циклобутенов ВЗМО продукта термической реакции является χ_2 -орбиталь (рис. 18.1). Следовательно, в термическом процессе циклобутен должен раскрываться так, чтобы на одной стороне положительная доля орбитали находилась над плос-

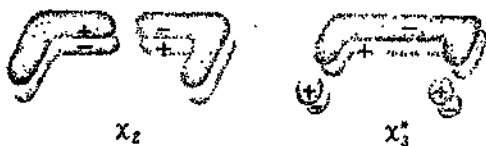
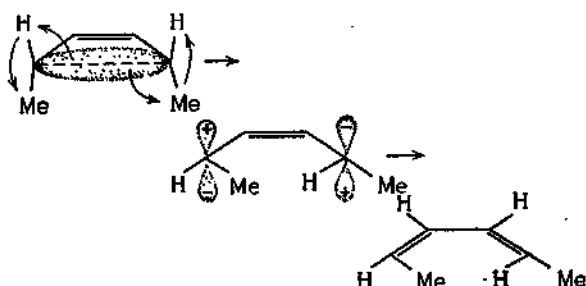


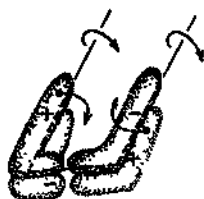
Рис. 18.1. Симметрия орбиталей χ_2 и χ_3^* в сопряженном диене.

костью, на другой — под плоскостью рисунка. Это соответствует конротаторному движению заместителей:



И наоборот, при фотохимической реакции ВЗМО продукта является χ_2 -орбиталь (рис. 18.1). Для того чтобы p -орбитали достигли этой симметрии (две положительные части орбитали располагаются по одну сторону плоскости), заместители должны двигаться дисротаторно.

Взглянем на эту реакцию с противоположной позиции, т. е. как на реакцию замыкания цикла. *Перекрывающиеся доли орбиталей в этом случае должны иметь одинаковый знак.* Для термической циклизации бутадиенов это требует конротаторного движения:



При фотохимическом процессе ВЗМО является χ_2 -орбиталь, поэтому, чтобы доли орбитали с одинаковым знаком оказались по одну сторону плоскости и смогли перекрываться, необходимо дисротаторное движение.

Метод Мёбиуса — Хюккеля [371]

В этом методе (т. 3, реакция 15-47) определяется базисный набор p -орбиталей, после чего рассматривается обращение знака в переходном состоянии. На рис. 18.2 приведен базисный набор для 1,3-диена. Видно, что при дисротаторном замыкании цикла (рис. 18.2, а) перекрываются только положительные доли орбиталей, в то время как при конротаторном (рис. 18.2, б) — положительные и отрицательные. В первом случае обращение

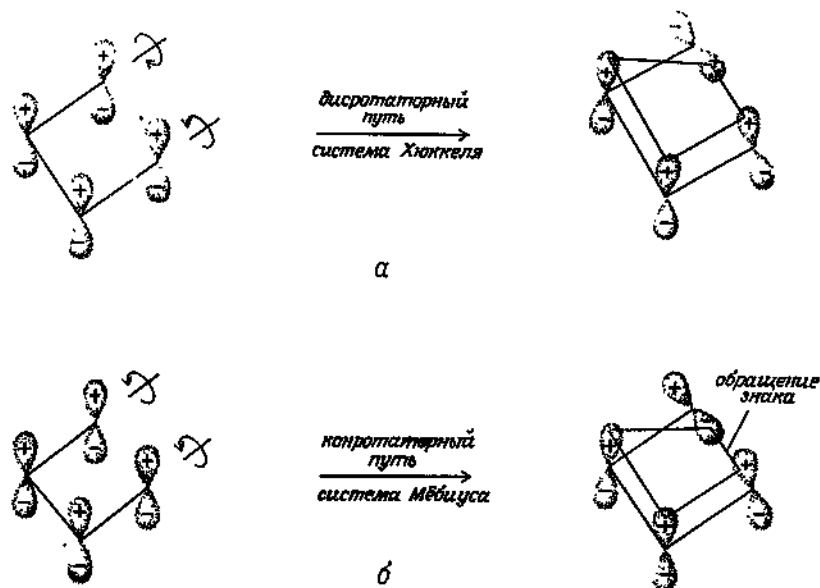


Рис. 18.2. Взаимопревращение 1,3-диен — циклобутен.

Показанные здесь орбитали не являются молекулярными орбиталями, а представляют собой базисный набор p -орбиталей. *a* — при дисротаторном замыкании цикла обращения знака не происходит; *б* — при конротаторном замыкании цикла происходит однократное обращение знака. Можно было бы показать любой другой базисный набор (например, набор, в котором две положительные доли располагаются над плоскостью, а две — под ней). Тогда могло бы измениться число обращений знака, но в любом случае дисротаторный путь должен иметь четное, а конротаторный — нечетное число обращений знака.

знака отсутствует, а во втором происходит его однократное изменение. Если число обращений знака равно нулю или четное, то дисротаторное переходное состояние является системой Хюккеля. Термическая реакция происходит только при условии, что общее число электронов равно $4n+2$ (т. 3, реакция 15-47). Так как в данном случае общее число электронов равно 4, дисротаторный процесс не происходит. В то же время конротаторный процесс с одним обращением знака является системой Мёбиуса. Термическая реакция проходит при общем числе электронов $4n$, поэтому при нагревании осуществляется конротаторный процесс. Для фотохимического процесса правила обратны: реакция с $4n$ электронами требует системы Хюккеля, так что возможен только дисротаторный процесс.

Как метод граничных орбиталей, так и метод Мёбиуса — Хюккеля можно применить к реакции циклогексадиен — 1,3,5-триен; в любом случае при термическом процессе происходит

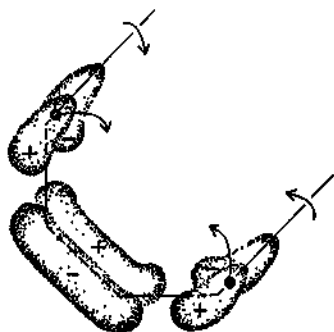
только дисротаторное движение, а при фотохимическом — только конротаторное. Например, симметрия ВЗМО 1,3,5-триена такова:



При термическом разложении циклогексадиенов положительные доли орбиталей должны находиться на одной стороне плоскости, что требует дисротаторного движения:



Дисротаторное движение необходимо и для обратной реакции, чтобы перекрывающиеся орбитали имели одинаковый знак:

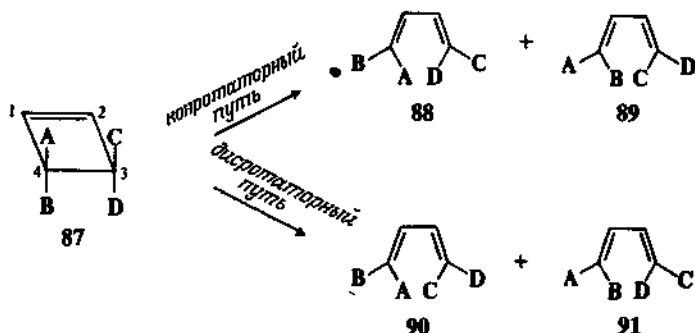


Обратное наблюдается для фотохимического процесса, так как в каждом случае занимает высшая орбиталь с обращенной симметрией.

В приближении Мёбиуса — Хюккеля для этого случая можно представить диаграмму, подобную диаграмме на рис. 18.2. Здесь также дисротаторный путь представляет систему Хюккеля, а конротаторный — систему Мёбиуса, но так как

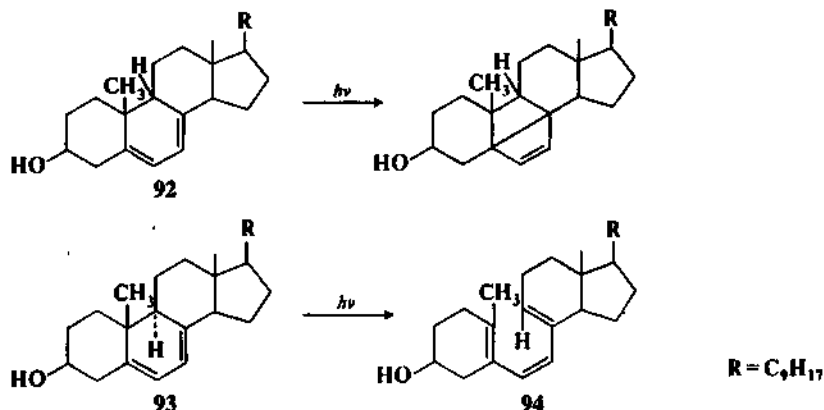
электронов шесть, то термическая реакция проходит по Хьюкелю, а фотохимическая — по Мёбиусу.

В общем случае из циклобутена или циклогексадиена может образовываться четыре типа продуктов: две при конротаторном и два при дисротаторном движении. Например, конротаторное раскрытие цикла 87 приводит к 88 или 89, а дисротаторное —



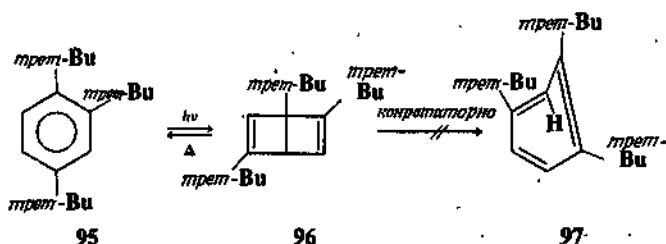
к 90 или 91. Правила орбитальной симметрии определяют конротаторный или дисротаторный путь реакции, но они не могут предсказать, какой из двух возможных типов продуктов образуется при определенном типе реакции. Однако часто возможно на основе рассмотрения стерических эффектов сделать некоторые предсказания. Например, при раскрытии цикла 87 по дисротаторному пути диен 90 образуется тогда, когда группы А и С колеблются по направлению друг к другу [движение по часовой стрелке вокруг С(4) и против часовой стрелки вокруг С(3)]. В то же время, когда группы В и D колеблются в одном направлении, а А и С — в противоположном [по часовой стрелке вокруг С(3), против часовой стрелки вокруг С(4)], образуется 91. Поэтому можно предположить, что если А и С больше, чем В и D, то преобладающим или даже единственным продуктом будет 91, а не 90. Предсказания такого типа в основном подтверждались [372].

Циклогексадиены являются, естественно, 1,3-диенами, и в некоторых случаях их можно превратить в циклобутены, а не в 1,3,5-триены [373]. Интересным примером являются пирокальциферолы. Фотолиз *син*-изомера 92 (или другого *син*-изомера, не показан на схеме) приводит к соответствующему циклобутену [374], а фотолиз *анти*-изомеров (один из которых 93) — к 1,3,5-триену 94. Это различие на первый взгляд необычно, но легкообъяснимо на основе правил орбитальной симметрии. Фотохимическое раскрытие цикла в 1,3,5-триене должно быть конротаторным. Если 92 реагирует по такому

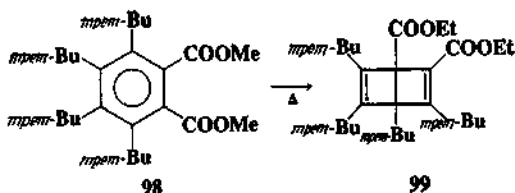


пути, то должен образовываться триен **94**, содержащий *транс*-циклогексеновое кольцо (метильная группа или водород направлены внутрь цикла). В то же время фотохимическая конверсия в циклобутен должна быть дисротаторной, но, если в эту реакцию вступает **93**, то в продукте должно быть *транс*-сочленение циклов. Вещества с таким сочленением циклов известны (см. т. 1, разд. 4.15 и 4.24), но они сильно напряжены. Стабильные *транс*-циклогексены неизвестны. Так, **92** и **93** дают продукты в соответствии с правилами орбитальной симметрии и стерическими эффектами. Отметим, что для раскрытия цикла **86** (см. выше) необходимы высокие температуры. Правила орбитальной симметрии требуют, чтобы раскрытие цикла при нагревании осуществлялось конротаторно, но это невозможно в данном случае по тем же причинам. Возможно, что здесь действует бирадикальный механизм; предполагался также дисротаторный путь реакции [375]. Кроме того, рассматривался согласованный механизм для термической конверсии бутадиена в циклобутен дисротаторным способом [376].

Обратимое превращение 1,3-диен — циклобутен можно применить даже к бензольному кольцу. Например [377], при фотоллизе 1,2,4-три-*трет*-бутилбензола (**95**) образуется 1,2,5-три-*трет*-бутил[2.2.0]гексадиен (**96**, бензол Дьюара) [378]. Возможность

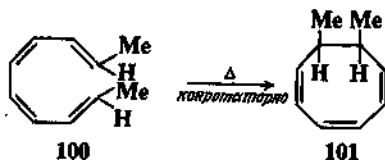


осуществления этой реакции связана с тем, что **96**, образовавшись, не может в условиях опыта превратиться в **95** ни термически, ни фотохимически. Правила орбитальной симметрии запрещают термическую конверсию **96** в **95** по перicyклическому механизму, так как термическая конверсия циклобутена в 1,3-диен должна быть конротаторной, а конротаторная реакция **96** должна приводить к 1,3,5-циклогексатриену, содержащему одну *транс*-двойную связь (**97**), которая является слишком напряженной. **96** не превращается в **95** фотохимически, так как свет, используемый для возбуждения **95**, не поглощается **96**. Таким образом, **96** служит примером молекулы, обязанной своей устойчивостью правилам орбитальной симметрии (т. 3, реакция 15-48). Пиролиз **96** приводит к **95**, возможно, по бирадикальному механизму [379]. В случае **98** и **99** бензол Дьюара действительно более стабилен, чем бензол. **98** перегруппировывается в **99** с 90 %-ным выходом при 120 °C



[380]. Здесь из-за напряжений, обусловленных наличием четырех соседних *трет*-бутильных групп в исходном бензольном кольце, бензол термически превращается в бензол Дьюара.

Ряд электроциклических реакций осуществлен на системах других размеров, например превращение 1,3,5,7-октатетраена (**100**) в циклоктатриен (**101**) [381]:



Стереохимию этих реакций можно предсказать подобным образом. Результаты зависят от того, соответствует ли число электронов, входящих в циклический процесс, $4n$ или $4n+2$ (n — любое число, включая 0).

Число электронов	Термическая реакция	Фотохимическая реакция
$4n$ $4n + 2$	Конротация Дисротация	Дисротация Конротация

Хотя правила орбитальной симметрии предсказывают почти во всех случаях стереохимические результаты, необходимо помнить (т. 3, реакция 15-47), что они говорят только о том, разрешена или запрещена реакция. Возможность протекания реакции вовсе не означает, что реакция действительно идет, а если она протекает, то не обязательно по согласованному механизму, поскольку существуют другие реакционные пути с меньшей энергией [382]. Более того, «запрещенную» реакцию можно провести, если найти способ достижения ее высокой энергии активации. Действительно, например, с помощью ИК-лазерного облучения была осуществлена обратимая конверсия циклобутен — бутадиев, а именно *цис*-3,4-дихлоробутен был превращен в «запрещенные» *цис,цис*- и *транс,транс*-1,4-дихлоро-1,3-циклобутадиев, как и в «разрешенный» *цис,транс*-изомер [383]. Это термическая реакция. Лазерный свет возбуждает молекулу на высший колебательный уровень (т. 1, разд. 7.1), не затрагивая ее электронного состояния.

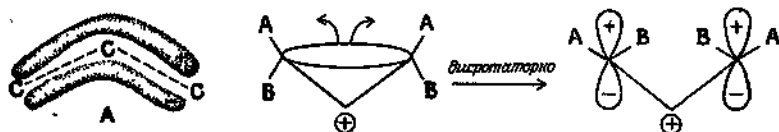
Как и в реакциях [2+2]-циклоприсоединения (т. 3, реакция 15-48), некоторые «запрещенные» электроциклические реакции можно провести в присутствии металлических катализаторов [384]. Превращение трицикло[4.2.0.0^{2,5}]окта-3,7-диена в циклооктатетраен в присутствии катализатора — иона серебра — может служить примером такой реакции [385]:



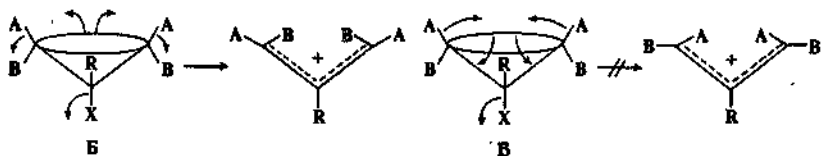
Термически (без катализатора) эта конверсия происходит очень медленно, поскольку она должна протекать по дисротаторному пути, запрещенному для термической реакции [386]. Циклобутены, в которых карбанионный центр возникает в α -положении к одному из атомов углерода, не связанных двойной связью, превращаются с раскрытием цикла в бутадиев чрезвычайно быстро даже при -30°C [387]. Механизм этого процесса не изучен.

Раскрытие цикла циклопропильного катиона (т. 2, разд. 10.11 и реакция 18-3) представляет собой электроциклическую реак-

цию и подчиняется правилам орбитальной симметрии [388]. Для этого случая используют правило, согласно которому σ -связь раскрывается таким образом, что образующиеся p -орбитали имеют симметрию высшей занятой орбитали продукта, в данном случае аллильного катиона. Можно вспомнить, что аллильная система имеет три молекулярные орбитали (т. 1, разд. 2.2). Для этого катиона, имеющего всего два электрона, высшая занятая орбиталь является орбиталью с самой низкой энергией (А). Таким образом, для сохранения симметрии циклопропильный катион должен претерпевать дисротаторное раскрытие цикла. Отметим, что раскрытие циклопропильного ани-

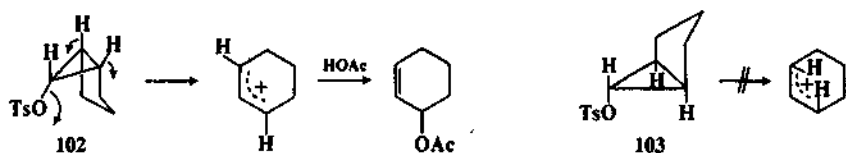


она, наоборот, должно быть конротаторным, так как в этом случае следующая орбиталь аллильной системы, являющаяся ВЗМО, имеет противоположную симметрию [389]. Однако свободный циклопропильный катион (т. 2, разд. 10.11) получить очень трудно, и в большинстве случаев разрыв σ -связи согласуется, вероятнее всего, с отрывом уходящей группы в исходном циклопропильном субстрате [390]. Естественно, это означает, что σ -связь обеспечивает анхимерное содействие уходу группы (процесс типа S_N2), и можно ожидать, что такое содействие происходит именно с тыльной стороны. Для направления раскрытия цикла это имеет важное значение. Правила орбитальной симметрии требуют дисротаторного раскрытия цикла, однако существуют два дисротаторных пути, причем отдать какому-либо из них предпочтение невозможно. Но тот факт, что σ -орбиталь оказывает содействие с тыльной стороны, означает, что два заместителя, находящиеся в *транс*-положении к уходящей группе, должны двигаться *снаружи*, а не *внутри* [391]. Поэтому дисротаторный путь протекания реакции описывается схемой Б, но не В, так как в первом случае электроны σ -связи смещаются в сторону, противоположную уходящей группе [392]. Однозначное подтверждение этой схемы [393] по-



лучено при изучении ацетоллиза *эндо*- (102) и *экзо*-бицикло[3.1.0]гексил-6-тозилата (103). Группы в *транс*-положении

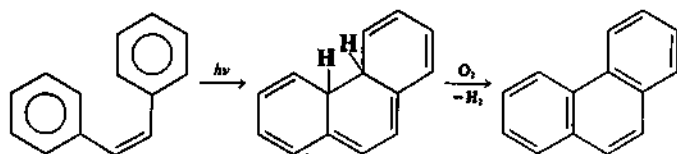
к тозилатной должны двигаться снаружи. Для 102 это означает, что два атома водорода могут двигаться снаружи каркаса шестичленного цикла, но для 103 они вынуждены двигаться внутри. Поэтому не удивительно, что, как было найдено, соотношение скоростей сольволиза 102/103 больше $2,5 \cdot 10^8$ и что



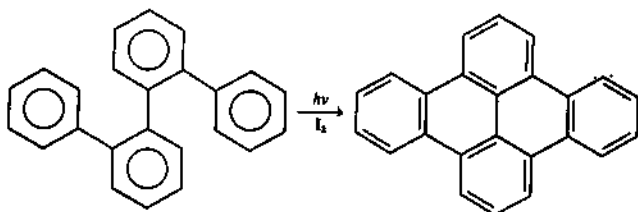
при 150°C 103 не сольволизуется вообще [394]. Это доказательство кинетическое. В отличие от превращений циклобутен — 1,3-диен и циклогексадиен — 1,3,5-триен здесь прямым продуктом является неустойчивый катион, реагирующий с нуклеофилом и теряющий при этом некоторые из своих стерических особенностей. По этой причине чаще удается получить кинетические, а не стереохимические доказательства. Однако, как было показано исследованиями в суперкислых средах, в которых можно удерживать катион интактным и изучить его структуру методом ЯМР, во всех изученных случаях структура катиона совпала с предсказанной этими правилами [395].

OS, V, 235, 277, 467; 50, 24; 36; 55, 15, 86; 56, 1; 58, 68.

18-32. Превращения стильбенов в фенантрены.



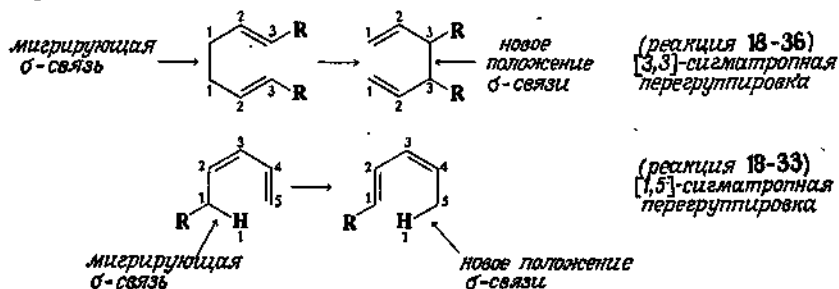
Стильбены можно превратить в фенантрены облучением УФ-светом [396] в присутствии окислителей, таких, как растворенный молекулярный кислород, FeCl_3 , тетрацианоэтилен [397], иод. Реакция представляет собой фотохимически индуцируемое конротаторное превращение 1,3,5-гексатриена в циклогексадиен, сопровождаемое отрывом двух атомов водорода окислителем. Промежуточный дигидрофенантрен однажды был выделен [399]. Использование субстратов с гетероатомами (например, PhN=NPh) способствует образованию гетероциклических систем. Эффективной реагирующей частицей должен быть *цис*-стильбен, однако часто используются и *транс*-стильбены, так как в условиях реакции они изомеризуются в *цис*-изомеры. Реакцию можно использовать для получения многих конденсированных ароматических систем, например [400]:



хотя и не все подобные системы претерпевают такую реакцию [401].

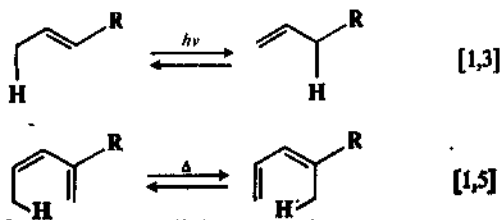
Б. Сигматропные перегруппировки

Сигматропная перегруппировка представляет собой миграцию σ -связи, соседней с одной или более π -системами, в новое положение, сопровождаемую реорганизацией π -системы. Это некатализируемый внутримолекулярный процесс [402], например:

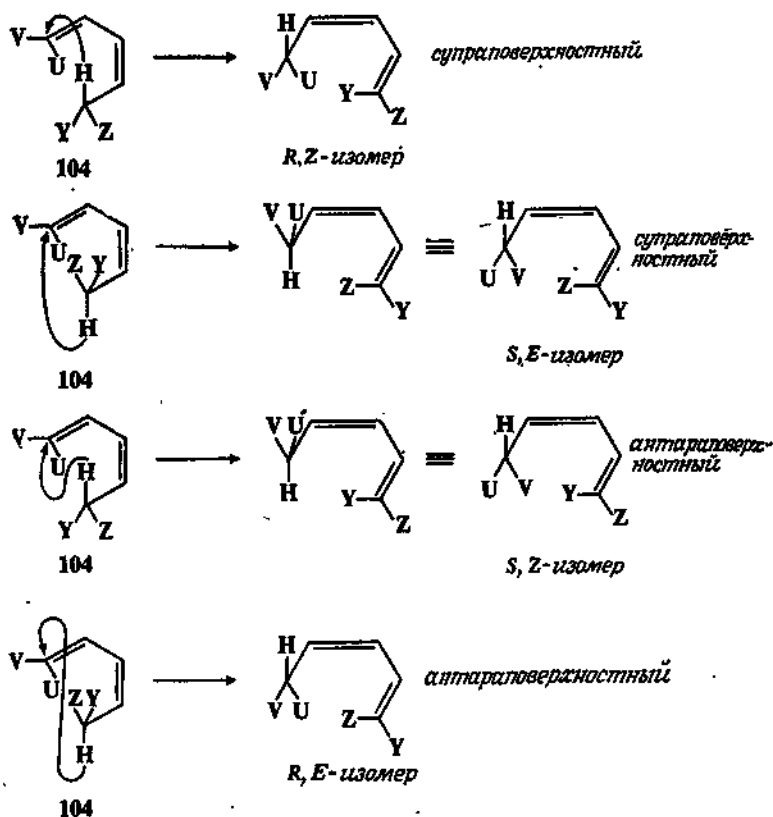


Порядок сигматропной перегруппировки обозначается двумя числами в скобках $[i, j]$, указывающими положения атомов, в которые переместилась σ -связь. Каждый из начальных концов связи обозначается цифрой 1. Например, в первом из приводимых примеров концы σ -связи мигрировали от C(1) к C(3) и соответственно обозначение перегруппировки [3,3]. Во втором примере концевой атом углерода передвинулся от C(1) к C(5), а концевой атом водорода остался на месте, поэтому порядок перегруппировки [1,5].

18-33. [1, j]-Сигматропные миграции водорода.



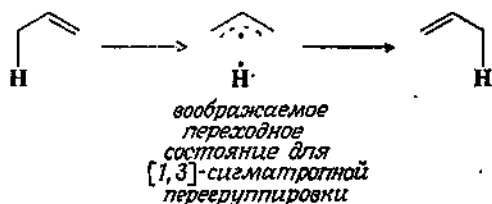
Описано много примеров термических или фотохимических перегруппировок, при которых водородный атом мигрирует от одного конца системы π -связей к другому [403], хотя реакция имеет ряд геометрических ограничений. Механизм процесса перациклический. В переходном состоянии водород контактирует одновременно с обоими концами цепи. Это означает, что для [1,5]- и более длинных перегруппировок молекула должна быть способна принять цисоидную конформацию. Кроме того, для



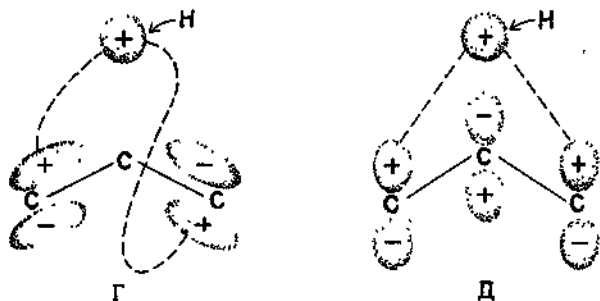
сигматропной перегруппировки возможны два геометрических варианта. Они иллюстрируются для [1,5]-сигматропной перегруппировки [404], начиная с субстрата 104, в котором исходным местом миграции будет асимметрический атом углерода и $U \neq V$. В первом варианте атом водорода движется вдоль верхней или нижней границы π -системы — так называемая *супраповерхностная миграция*. Во втором варианте атом водорода движется с *пересечением* плоскости π -системы от верхней границы

к нижней или наоборот — так называемая *антарাপоверхностная миграция*. Один изомер, например 104, может дать всего четыре продукта. При супраповерхностной миграции атом Н может двигаться от верхней границы π -системы, как показано на схеме, с образованием R,Z -изомера или, развернувшись на 180° от дна π -системы, — с образованием S,E -изомера [405]. Точно так же к двум диастереомерам (для данного случая S,Z и R,E) ведет антарাপоверхностная миграция.

В каждой конкретной сигматропной перегруппировке правилами орбитальной симметрии разрешен один из двух возможных путей, а другой запрещается. Для анализа ситуации сначала используем модифицированный метод граничных орбиталей [406]. Предположим, что мигрирующий атом Н в переходном состоянии отделяется от системы, которую можно далее рассматривать как свободный радикал. Отметим, что это не



некий реальный процесс, а специально придуманный для придания предметности анализу. В [1,3]-сигматропной перегруппировке гипотетическое переходное состояние состоит из атома водорода и аллильного радикала. Последний (т. 1, разд. 2.2) содержит три π -орбитали. Одна из них, которая нас и интересует, представляет собой ВЗМО. Для термической перегруппировки она выглядит как Г на схеме:

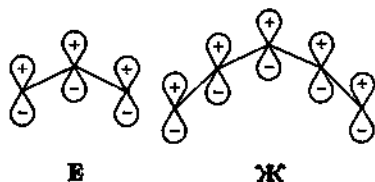


Естественно, электрон атома Н занимает $1s$ -орбиталь, состоящую из одной единственной доли. Согласно правилу сигматропной миграции водорода, атом Н обязан двигаться от положи-

тельной к положительной или от отрицательной к отрицательной долям высшей занятой молекулярной орбитали; движение к противоположно заряженным долям запрещено [407]. Очевидно, что для термической [1,3]-сигматропной перегруппировки реализуется единственный путь антарাপоверхностной миграции. Следовательно, правило предсказывает, что антарাপоверхностные термические [1,3]-сигматропные перегруппировки разрешены, супраповерхностный путь запрещен. Однако активирование электрона в фотохимической реакции свидетельствует о том, что здесь ВЗМО является Д. Супраповерхностный путь становится разрешенным и, напротив, запрещается антарাপоверхностный.

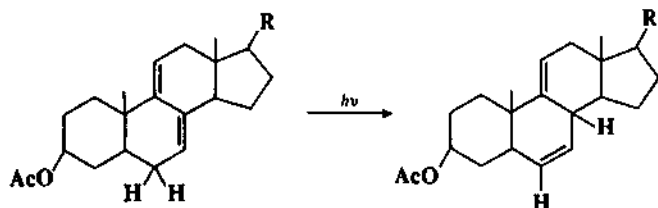
Аналогичное рассмотрение [1,5]-сигматропных перегруппировок показывает, что в этом случае термическая реакция должна быть супраповерхностной, а фотохимическая — антарাপоверхностной. В общем случае для нечетного j [1, j]-супраповерхностные миграции реализуются термически, если $j=4n+1$, и фотохимически, если $j=4n-1$; для антарাপоверхностных миграций — наоборот.

Скорее всего, метод Мёбиуса — Хюккеля ведет к тем же выводам. Рассмотрим для базисных наборов орбиталей, представленных на схеме как Е и Ж, [1,3]- и [1,5]-перегруппировки соответственно. В [1,3]-сдвиге участвуют четыре электрона, поэтому разрешенная перициклическая реакция должна быть

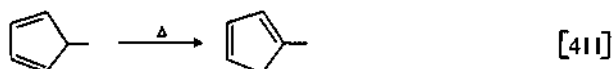
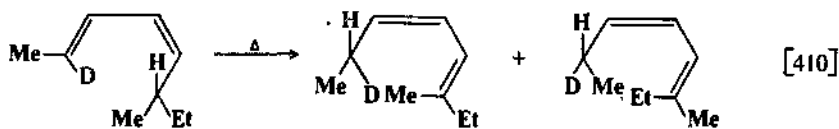


системой Мёбиуса (см. описание реакции 18-31) с одним или нечетным числом обращений знака. Очевидно, что для Е это возможно только для антарাপоверхностной миграции. [1,5]-Сдвиг с шестью электронами разрешается, если он представляет собой систему Хюккеля с нулевым или четным числом обращений знака; здесь реализуется супраповерхностная миграция.

Опубликованные данные подтверждают это. Например, для [1,3]-миграции разрешен только антарাপоверхностный путь, но тогда переходное состояние должно быть чрезвычайно напряженным, и в результате термические [1,3]-сигматропные миграции неизвестны. В то же время фотохимический путь разрешает супраповерхностные [1,3]-сдвиги. Известно несколько таких реакций, например [408]:

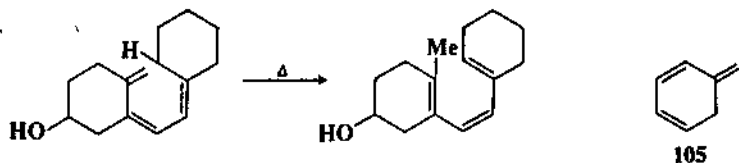


Ситуация обратна для [1,5]-сдвигов водорода. В этом случае термические супраповерхностные перегруппировки тривиальны, тогда как фотохимические — чрезвычайно редки [409]. Ниже приведен пример термической реакции:



Следует отметить, что первый пример подтверждает сделанный ранее прогноз стереохимии; действительно, образуются только показанные выше два изомера. Во втором примере миграция может продолжаться по кольцу. Миграции подобного рода называют *циркулярными перегруппировками* [412].

Что касается [1,7]-сдвига водорода, то, согласно правилам орбитальной симметрии, термическая реакция должна быть антаповерхностной. В отличие от [1,3]-сдвигов переходное состояние здесь не слишком напряженное; такие перегруппировки описаны, например [413]:

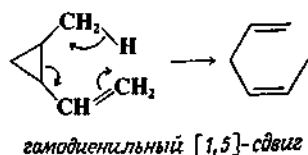


Фотохимические [1,7]-сдвиги представляют собой супраповерхностные процессы, и неудивительно, что таких примеров известно довольно много [414].

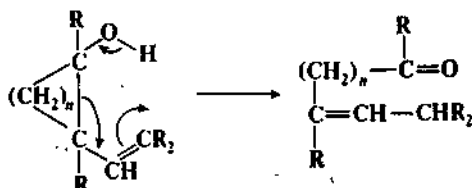
Правила орбитальной симметрии помогают также объяснить необычную устойчивость некоторых соединений (см. также т. 3, реакция 15-48 и реакция 18-31). Так, соединение 105 могло бы в результате термической [1,3]-сигматропной перегруппировки легко превращаться в толуол, который, конечно, намного устойчивее, чем 105, благодаря наличию ароматического

секстета. Однако соединение 105 было синтезировано и оказалось устойчивым при температуре сухого льда и в разбавленных растворах [415].

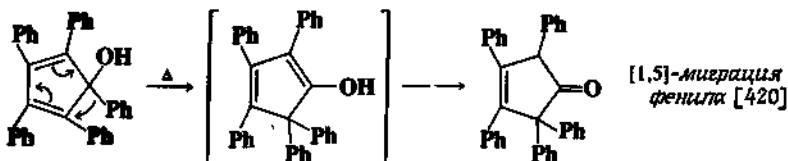
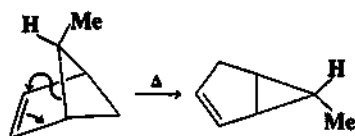
Известны аналоги сигматропных перегруппировок, при которых циклопропановое кольцо выполняет роль одной из двойных связей, например [416]:



Описана также обратная реакция [417]. 2-Винилциклоалканола [418] реагируют подобно циклопропилкетонам (см. реакцию 18-37).

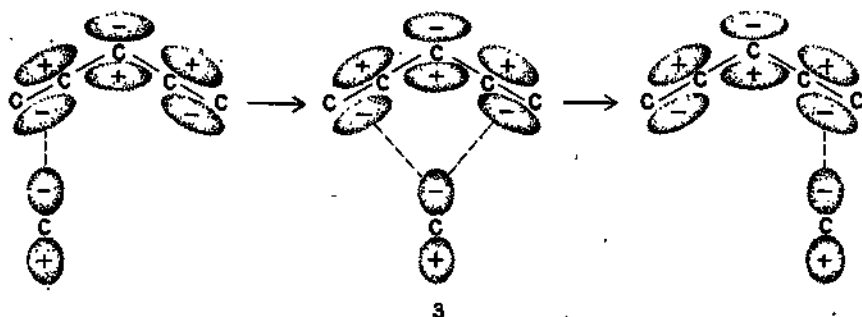


18-34. [1,*j*]-Сигматропная миграция углерода.

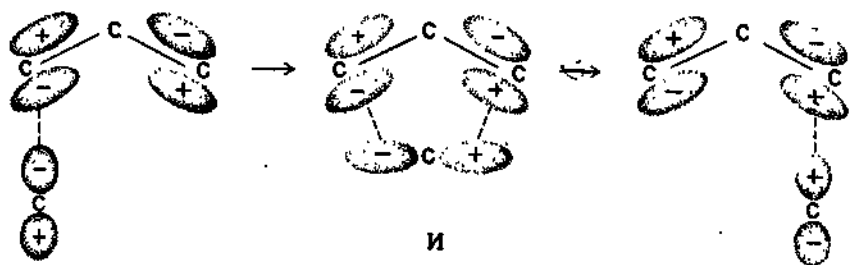


Сигматропная миграция алкильных или арильных групп [421] встречается реже, чем соответствующая миграция водорода [422], когда же она происходит, то между этими двумя видами миграции наблюдается существенное различие. В отличие от атома водорода, в котором электрон находится на *s*-орбитали, имеющей только одну долю, углеродный свободный радикал содержит неспаренный электрон на *p*-орбитали, состоящей из двух долей противоположного знака. Если попы-

таться наглядно представить переходное состояние в последнем случае (см. реакцию 18-33), то можно видеть, что при термическом супраповерхностном [1,5]-процессе (З) симметрия может сохраниться только при условии, что мигрирующий атом углерода движется таким образом, что доля орбитали, которая первоначально была связана с π -системой, остается связанной с этой π -системой. А это в свою очередь возможно только в том случае, если *сохраняется конфигурация внутри мигрирующей*



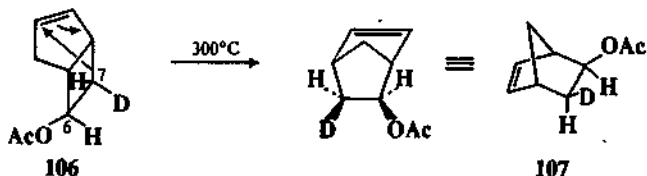
группы. С другой стороны, термическая супраповерхностная [1,3]-миграция (И) может произойти, если доли p -орбитали



в мигрирующем атоме углерода меняются знаками. Если мигрирующий углерод сначала участвовал в образовании связи отрицательной долей своей орбитали, то для образования новой связи С—С он должен использовать положительную долю орбитали. Таким образом, в мигрирующей группе конфигурация будет *обращаться*. На основании этого положения можно предсказать, что супраповерхностные [1, j]-сигматропные перегруппировки, в которых мигрирующей группой является углерод, всегда возможны независимо от того, термические они или фотохимические, однако термическая [1,3]-миграция будет происходить с обращением, а термическая [1,5]-миграция — с со-

хранением конфигурации внутри мигрирующей группы. В более общем виде можно сказать, что супраповерхностная $[1, j]$ -миграция углерода в системах, где $j=4n-1$, термически происходит с обращением, а фотохимически — с сохранением конфигурации, тогда как в системах, где $j=4n+1$, наблюдается обратная картина. Если миграция представляет собой антараповерхностный процесс, прогноз, естественно, становится обратным.

Первая экспериментальная проверка указанного прогноза была проведена на примере пиролиза дейтерированного *эндо*-бицикло[3.2.0]гепт-2-ен-6-илацетата (106), который превращался к *экзо*-дейтерио-*экзо*-норборнилацетат (107) [423]. В со-

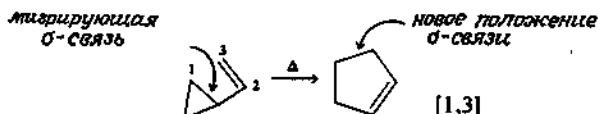


ответствии с правилами орбитальной симметрии эта термическая супраповерхностная $[1,3]$ -сигматропная реакция действительно происходила с полным обращением конфигурации при C(7). Во многих других случаях были получены аналогичные результаты [424]. Однако, поскольку необходимо, чтобы вращение вокруг атома углерода C(7) происходило по часовой стрелке, путь, ведущий к обращению конфигурации, можно заблокировать введением в 106 *эндо*-метильной группы в положении C(7). В этом случае реакция будет происходить преимущественно с сохранением конфигурации [425]. Высказывалось предположение, что при этом имеет место запрещенный правилами орбитальной симметрии согласованный процесс [426]. Показано, что фотохимическая супраповерхностная $[1,3]$ -миграция углерода, как и предсказывалось, происходит с сохранением конфигурации [427].

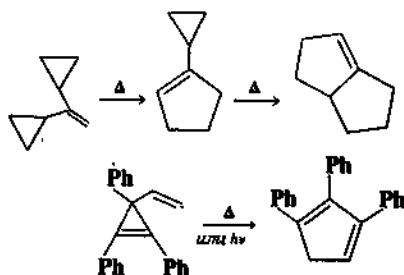
При термической супраповерхностной $[1,5]$ -миграции углерода наблюдается как сохранение [428], так и обращение [429, 430] конфигурации. Предполагается, что в последнем случае реакция идет по бирадикальному механизму [429].

Простые нуклеофильные, электрофильные и свободнорадикальные 1,2-сдвиги также можно рассматривать как сигматропные перегруппировки (в данном случае, как $[1,2]$ -перегруппировки). Аналогичные принципы уже применялись (см. начало гл. 18) к таким перегруппировкам, для того чтобы показать, что нуклеофильные 1,2-сдвиги разрешены, но 1,2-сдвиги двух других типов запрещены, если мигрирующая группа не способна к делокализации избыточного электрона или электронной пары.

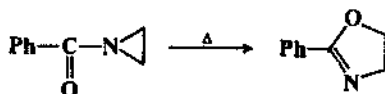
18-35. Превращение винилциклопропанов в цикlopентены.



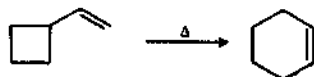
Термическое расширение винилциклопропанового кольца до цикlopентена [431] представляет собой особый случай [1,3]-сигматропной миграции углерода, хотя его можно также рассматривать как внутримолекулярную реакцию $[\pi 2 + \sigma 2]$ -циклоприсоединения (см. т. 3, реакцию 15-48). Реакцию проводили со многими винилциклопропанами, имеющими различные заместители в цикле или в винильной группе; она была распро-



странена на 1,1-дициклопропилэтилен [432] и винилциклопропены (и термически [433] и фотохимически [434]). Известны также аналогичные реакции различных гетероциклических аналогов [435], например:

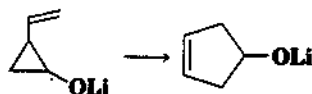


Подобным образом винилциклобутены можно превратить в циклогексены [436], однако циклы больших размеров, как правило, не вступают в реакцию [437]. Хотя для термических реакций



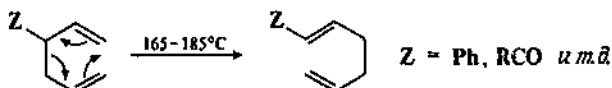
обычно требуются высокие температуры (до 500 °C), литиевые соли 2-винилциклопропанолов перегруппировываются при 25 °C

[438]. Аналогичным образом ведут себя соли 2-винилциклобутанолов [439].



Механизм этих реакций с расширением цикла не ясен. Предлагались как согласованные [440], так и бирадикальные [441] механизмы; вполне возможно, что в разных системах осуществляется или тот, или другой путь.

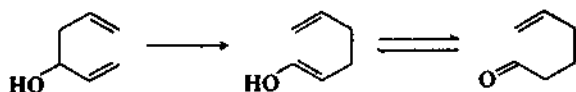
18-36. Перегруппировка Коупа.



При нагревании 1,5-диены изомеризуются, претерпевая [3,3]-сигматропную перегруппировку, известную как *перегруппировка Коупа* (не путать с реакцией элиминирования Коупа, см. реакцию 17-8) [442]. Если диен симметричен относительно связи $\text{C}(3)-\text{C}(4)$, имеет место необычный случай, когда в реакции образуется продукт, идентичный исходному соединению [443]:

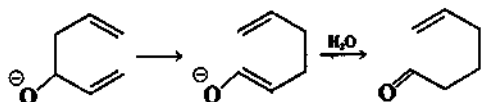


В связи с этим перегруппировку Коупа можно детектировать только в случае диенов, не симметричных относительно указанной связи. Перегруппировке подвергаются все 1,5-диены; например, нагревание 3-метил-1,5-гексадиена при 300°C приводит к 1,5-гептадиену [444]. Однако реакция протекает намного легче (при более низких температурах), если в положении 3 или 4 имеется заместитель, который может участвовать в сопряжении с вновь образующейся двойной связью. Реакция обратима, и получающаяся равновесная смесь двух 1,5-диенов обогащена термодинамически более устойчивым изомером. В случае 3-гидрокси-1,5-диена обратная реакция невозможна, поскольку продукт таутомеризуется до кетона или альдегида:

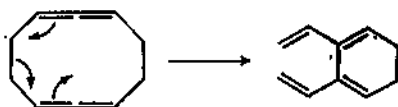


Последний процесс, известный как *окси-перегруппировка Коупа* [445], значительно ускоряется (в $10^{10}-10^{17}$ раз), если вместо

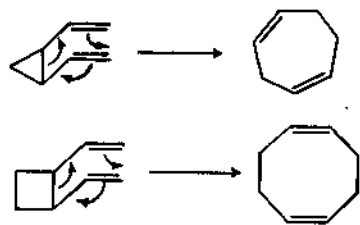
спирта использовать алкоксид [446]. В этом случае прямым продуктом реакции является енолят-ион, который гидролизуется до кетона.



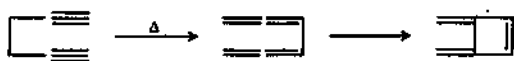
1,5-Диеновая система может находиться в замкнутом цикле или составлять часть алленовой системы (приведенный ниже пример иллюстрирует обе ситуации) [447]:



Однако если одна из двойных связей является частью ароматической системы, как, например, в 4-фенил-1-бутене [448], реакция не идет. Если две двойные связи входят в винильные группы, занимающие соседние положения цикла, продуктом будет цикл, содержащий на четыре атома углерода больше, чем исходное соединение. Соответствующие реакции были проведены, исходя из дивинилциклопропанов и дивинилциклобутанов [449]:



Действительно, *цис*-1,2-дивинилциклопропаны настолько быстро подвергаются этой перегруппировке, что их практически невозможно выделить при комнатной температуре [450], хотя известны и исключения [451]. 7,5-Диены при нагревании превращаются в 3,4-диметиленциклобутены [452]. Здесь после очень быстрой электроциклической реакции (см. 18-31) следует перегруппировка Коупа, являющаяся лимитирующей стадией. Вза-

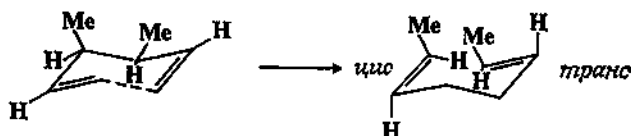


имопревращение 1,3,5-триенов и циклогексадиенов (в реакции 18-31) очень напоминает перегруппировку Коупа, но в 18-31 связь C(3) — C(4) возникает за счет перехода от двойной связи

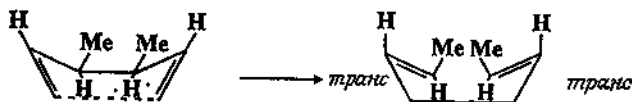
к простой, а не за счет перехода от простой связи к несвязанному состоянию.

Подобно реакциям [2+2]-циклоприсоединения (т. 3, реакция 15-48), перегруппировка Коупа в случае простых 1,5-диенов может катализироваться некоторыми соединениями переходных металлов. Например, при добавлении $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ реакция идет при комнатной температуре [453].

Как было показано с помощью стрелок, некатализируемая перегруппировка Коупа представляет собой простой перициклический процесс, протекающий через шестичентровое переходное состояние. Столь простой механизм оказалось возможным изучить довольно детально и, в частности, найти ответ на вопрос о том, в какой конформации находится шестичленное переходное состояние, в форме ванны или кресла. Так, было убедительно показано, что в реакции 3,4-диметил-1,5-гексадиена переходное состояние имеет форму кресла. Это следует из стереоспецифического характера реакции: *мезо*-изомер давал *цис,транс*-продукт, тогда как из *dl*-соединения образовался *транс,транс*-диен [454]. Действительно, если переходное состояние находится в конформации кресла, как, например, в *мезо*-изомере, одна метильная группа должна быть «аксиальной», а другая — «экваториальной» и продукт должен представлять собой *цис,транс*-олефин:



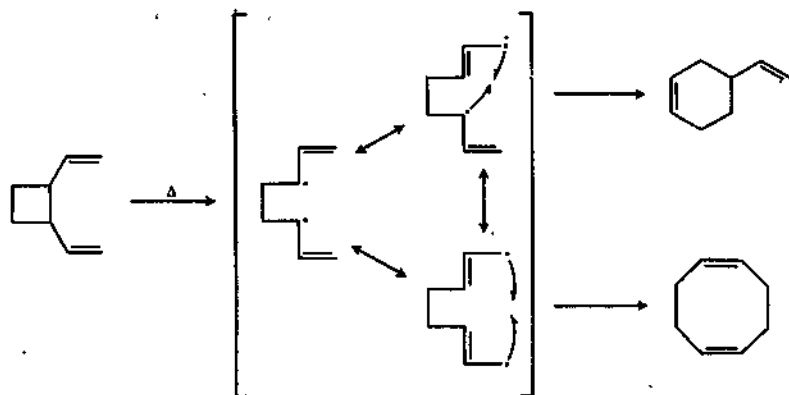
Для переходного состояния *мезо*-изомера в конформации ванны возможны две формы, одна из которых приводит к *транс,транс*-продукту:



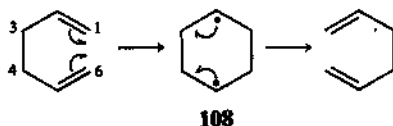
а другая — к *цис,цис*-олефину. Для *dl*-пары нужно сделать обратный прогноз: здесь возможна только одна форма ванны, которая приводит к *цис,транс*-олефину, но две формы кресла: одна из них (с «диаксиальными» метильными группами) должна дать *цис,цис*-продукт, а другая (с «диэкваториальными» метильными группами) — *транс,транс*-изомер. Таким образом, характер полученных продуктов показывает, что переходное состояние имеет форму кресла, а не ванны [455]. Следует иметь в виду, что 3,4-диметил-1,5-гексадиен в принципе может при-

нимать любую из двух конформаций, ванны или кресла (и предпочтительно принимает форму кресла), тогда как для других соединений выбор ограничен. Например, 1,2-дивинилциклопропан может реагировать только в форме ванны, демонстрируя тем самым, что и такие реакции возможны [456].

Не все перегруппировки Коупа идут по механизму, включающему циклическое шестицентровое переходное состояние. Так, *цис*-1,2-дивинилциклобутан гладко перегруппировывается в 1,5-циклооктадиен, геометрия которого более выгодна. Из *транс*-изомера тоже образуется этот продукт, но главным продуктом перегруппировки в этом случае оказывается 4-винилциклогексен (образующийся по реакции 18-35). Считается, что реакция идет по бирадикальному механизму [457]; однако вполне вероятно, что по крайней мере часть циклооктадиена образуется за счет предварительной эпимеризации *транс*-дивинилциклобутана в *цис*-изомер, который затем претерпевает перегруппировку Коупа [458].



Высказывалось предположение, что для некоторых субстратов более предпочтителен другой тип бирадикального двухстадийного механизма [459]. При этом связь C(1)—C(6) образуется до того, как разрывается связь C(3)—C(4):



108

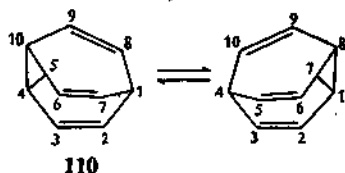
и, таким образом, в реакции участвует бирадикальный интермедиат 108 [460].

Как отмечалось ранее, 1,5-гексадиен в результате перегруппировки Коупа дает 1,5-гексадиен; это так называемая *вырож-*

денная перегруппировка Коупа (разд. 18.1). Примером другой молекулы, претерпевающей вырожденную перегруппировку, является бицикло[5.1.0]октадиен (109) [461]. При комнатной температуре ЯМР-спектр этого соединения согласуется со структурой, показанной слева. При 180 °С оно превращается по



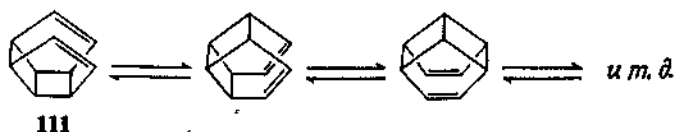
реакции Коупа в соединение, эквивалентное самому себе. Интересно, что ЯМР-спектр при 180 °С показывает наличие равновесной смеси двух структур. Это означает, что при данной температуре молекула быстро переходит из одной структуры в другую, причем скорость такого перехода превышает 10^3 с^{-1} . Подобное явление называют *валентной таутомерией*. Это явление отличается от резонанса, хотя превращения структур происходят за счет электронных сдвигов [462], но в показанных двух структурах положения ядер тоже не одинаковы. О молекулах, проявляющих валентную таутомерию подобно 109 (в данном случае при 180 °С), говорят, что они обладают *гибкой*, или *текучей*, структурой. Можно напомнить, что рассмотренный выше *цис*-1,2-дивинилциклопропан не существует при комнатной температуре, поскольку быстро перегруппировывается в 1,4-циклогептадиен, однако в молекуле 109 *цис*-дивинилциклопропановый фрагмент заморожен в обеих структурах. Известны некоторые другие соединения, в которых подобная ситуация реализуется и из которых особый интерес представляет *бульвален* (110). При перегруппировке Коупа положение циклопропанового кольца меняется от 4,5,10 к 1,7,8, но молекула может также подвергаться перегруппировке с перемещением циклопропанового кольца в положения 1,2,8 или 1,2,7. Любая из этих структур может затем претерпевать не-



сколько перегруппировок Коупа, так что в целом молекула имеет $10!/3$, т. е. более 1,2 млн таутомерных форм, а циклопропановое кольцо может находиться при любых трех соседних атомах углерода. Поскольку каждый таутомер эквивалентен всем остальным, этот процесс взаимопревращения назы-

вают бесконечно вырожденной перегруппировкой Коупа. Удалось синтезировать бульвален и определить его ПМР-спектр [463]. При -25°C в спектре наблюдаются два пика с соотношением интенсивностей 6:4, что согласуется с единственной нetaутомерной структурой: первый пик относится к винильным протонам, а второй — к аллильным. Но при 100°C в спектре наблюдается только один сигнал, что указывает на поистине уникальную ситуацию, когда молекула, имеющая 1,2 млн эквивалентных форм, претерпевает быстрое взаимопревращение [464]. Спектр ^{13}C -ЯМР бульвалена при 100°C также имеет только один сигнал [465].

Другим соединением, которое, претерпевая вырожденную перегруппировку Коупа, превращается в структуры с полностью эквивалентными атомами углерода, является *гипострофен* (111) [406]. В *барбаралане* (112), который можно рассматри-



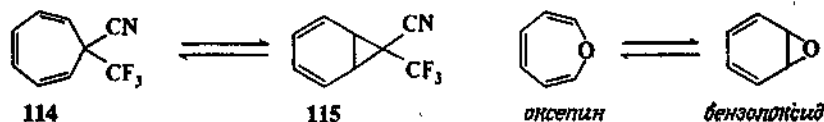
вать как бульвален, где одна связь $\text{CH}=\text{CH}$ заменена группой CH_2 , имеются только два эквивалентных таутомера [467]. По



данным ЯМР-спектров, даже при комнатной температуре наблюдается быстрый взаимный обмен между двумя таутомерами, но при понижении температуры обмен замедляется и при -100°C спектр соответствует одной структуре. В случае *семибульвалена* (113) (*барбарален*, в котором удалена группа CH_2) быстрый взаимный обмен наблюдается не только при комнатной температуре, но даже при -110°C [468]. Соединение 113 имеет самый низкий энергетический барьер из всех известных соединений, способных претерпевать перегруппировку Коупа [469].

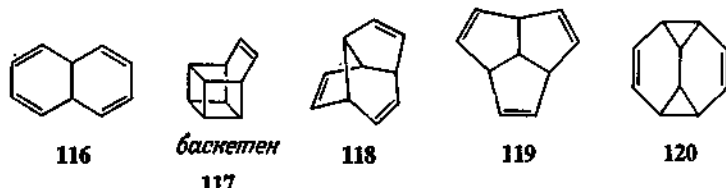
Молекулы, участвующие в валентной таутомерии, не обязательно должны быть эквивалентными. Так, по данным спектров ЯМР между циклогептатриеном (114) и норкарадиеном (115) существует истинная валентная таутомерия при комнатной температуре [470]. Здесь один изомер [115] содержит *цис*-

1,2-дивинилциклопропановый фрагмент, а другой — нет. Анало-

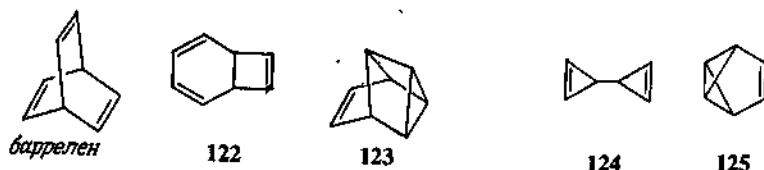


гичное взаимопревращение наблюдается для бензолоксида и оксепина, которые существуют в таутомерном равновесии при комнатной температуре [471].

Бульвален и гипострофен относятся к группе соединений, которые можно обозначить общей формулой $(\text{CH})_{10}$ [472]. Известны многие другие представители этой группы, в том числе соединения 116—120 и [10]аннулены (см. т. 1, разд. 2.16). На



поверхности потенциальной энергии для $(\text{CH})_{10}$ все эти соединения занимают положения с минимумом энергии, многие из них претерпевают взаимное превращение в результате электроциклической перегруппировки или перегруппировки Коупа. Существуют аналогичные группы соединений $(\text{CH})_n$ с другими четными значениями n [472]. Например, могут существовать 20 соединений группы $(\text{CH})_8$ [473], в том числе семибульвален (113), кубан (т. 1, табл. 4.3), кунен (см. реакцию 18-42), циклооктатетраен (т. 1, разд. 2.15), соединения 121, 122 и 123. Возможно существование пяти соединений группы $(\text{CH})_6$, и все они известны: бензол, призмат (т. 1, реакция 18-31), бензол Дьюара (реакция 18-31), бициклопропенил (124) [474], бензвален (125) [475].



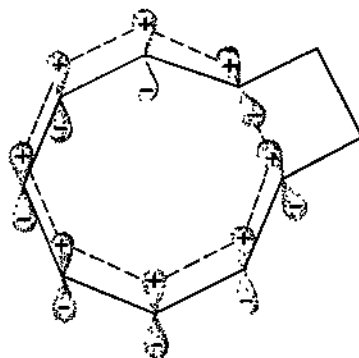
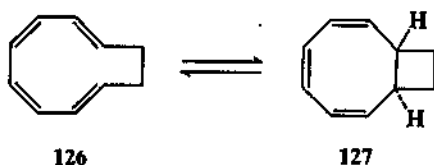
121

некоторые $(\text{CH})_8$ -соединения

два $(\text{CH})_6$ -соединения

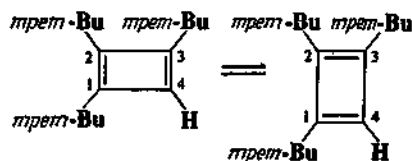
Интересный пример валентной таутомерии представляют молекулы типа E,Z,Z,E : 1,3,5,7-циклодекатетраен (126) и *транс*-бицикло[6.2.0]дека-2,4,6-триен (127), которые претерпевают

быстрое взаимопревращение при температурах выше 50°C [476] (электроциклическая реакция 18-31). В переходном состоянии этого взаимопревращения (К) восемь электронов связаны в последовательности Мёбиуса, т. е. с обращением одного знака*. Поскольку число электронов должно равняться $4n$, такой порядок представляет единственно возможный путь для термической реакции (т. 3, описание реакции 15-47).



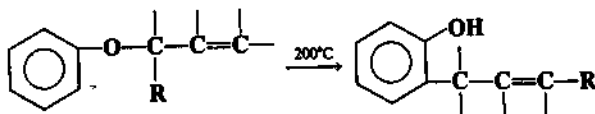
К

Другим интересным примером валентной таутомерии является взаимопревращение двух изомеров 1,2,3-три-*tert*-бутилциклобутadiена (т. 1, разд. 2.14). Оба изомера имеют прямоугольную форму, и спектр ^{13}C -ЯМР показывает, что они существуют в динамическом равновесии даже при -185°C [477].



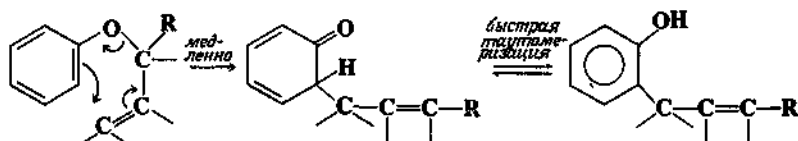
* Имеется ввиду, что в переходном состоянии восемь орбиталей топологически подобны ленте Мёбиуса, т. е. имеют моноциклическое расположение с одним внеплоскостным перекрыванием.—Прим. перев.

18-37. Перегруппировка Кляйзена.



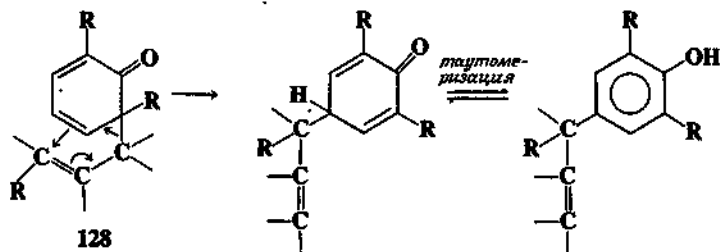
Аллилариловые эфиры при нагревании перегруппировываются в *о*-аллилфенолы; эта реакция носит название *перегруппировки Кляйзена* [478]. Если в исходном соединении оба *орто*-положения заняты, аллильная группа мигрирует в *пара*-положение (в этом случае процесс часто называют *пара-перегруппировкой Кляйзена*). Иногда *пара*-замещенные продукты получаются и из тех эфиров, в которых одно или даже оба *орто*-положения свободны [479], однако в целом можно сказать, что когда одно или оба *орто*-положения не заняты, продуктом будет *о*-аллилфенол, а когда заняты оба *орто*-положения, продуктом будет *пара*-соединение. Если замещены *пара*- и оба *орто*-положения, реакция не идет. Миграция в *мета*-положения не наблюдалась. При миграции в *орто*-положение аллильная группа всегда претерпевает аллильный сдвиг, т. е. заместитель в α -положении к кислороду оказывается в γ -положении к кольцу, и наоборот (как показано в приведенной выше схеме). При миграции в *пара*-положение аллильного сдвига не происходит и аллильная группа сохраняет ту же структуру, что и в исходном эфире. Пропаргильные группы (т. е. группы, содержащие тройную связь в соответствующем положении), как правило, в эту реакцию не вступают.

Все эти данные соответствуют механизму согласованной перициклической [3,3]-сигматропной перегруппировки [480]. Для *орто*-перегруппировки механизм имеет вид



В пользу этого механизма свидетельствуют следующие данные: отсутствие необходимости в катализаторе, кинетика первого порядка по исходному эфиру, отсутствие продуктов перекрестной миграции при нагревании смесей, наличие аллильного сдвига. Аллильный сдвиг при *орто*-перегруппировке (и отсутствие его в *пара*-перегруппировке) подтверждают данные эксперимента с соединениями, меченными изотопом ^{14}C ; эта закономерность сохраняется даже в отсутствие заместителей в бен-

зольном кольце исходного эфира. Показано, что предпочтительной геометрией переходного состояния перегруппировки Кляйзена является, как и в перегруппировке Коупа, форма кресла [481]. Если в *орто*-положениях нет атомов водорода, за перегруппировкой Кляйзена следует вторая [3,3]-сигматропная миграция (реакция Коупа):

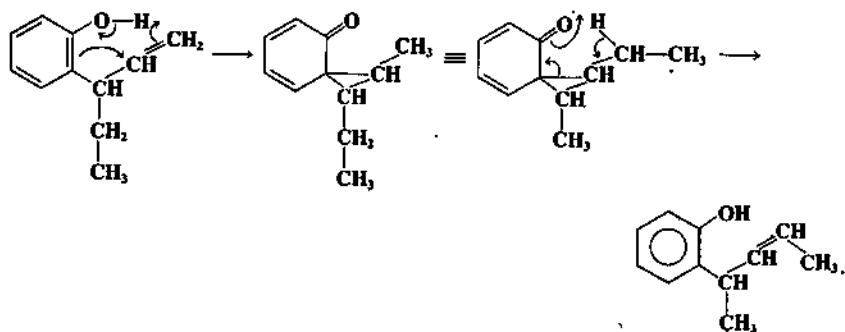


и мигрирующая группа восстанавливает свою первоначальную структуру. Интермедиат 128 улавливают с помощью реакции Дильса — Альдера [482].

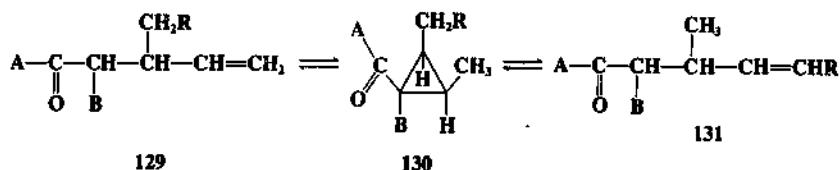
Эфиры с алкильной группой в γ -положении (системы $\text{ArO}-\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{R}$) иногда дают аномальные продукты, в которых атом углерода из β -положения присоединяется к бензольному кольцу [483]:



Установлено, что аномальные продукты не возникают непосредственно из исходных эфиров, а образуются в результате дальнейшей перегруппировки обычного продукта [484]:



Эту перегруппировку называют *енолевой перегруппировкой, гомодиенильным [1,5]-сигматропным сдвигом водорода* (см. реакцию 18-33) и *[1,5]-гомосигматропной перегруппировкой*. Она заключается в сдвиге трех электронных пар через семь атомов. Найдено, что эта «аномальная» перегруппировка Кляйзена носит общий характер; в результате этой перегруппировки происходит взаимопревращение енольных форм в системах типа 129 и 131, при этом в качестве интермедиата образуется замещенный циклопропан 130 [485].

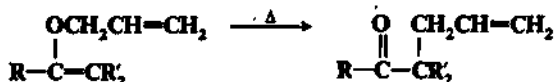


A = H, R, Ar, OR *μ m. d.*

B = H, R, Ar, COR, COAr, COOR и т. д.

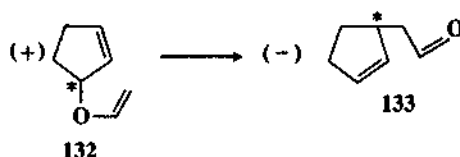
Поскольку механизм перегруппировки Кляйзена не включает ионы, наличие или отсутствие заместителей в бензольном кольце не должно оказывать большого влияния на реакцию. Действительно, электронодонорные группы повышают, а электроноакцепторные понижают скорость реакции, но эффект этот невелик; так, *n*-аминосоединения реагируют лишь в 10—20 раз быстрее, чем *n*-нитропроизводные [486]. Однако эффекты растворителя выражены значительно сильнее: при проведении реакции в 17 различных растворителях скорость может меняться более чем в 300 раз [487]. Наиболее подходящим растворителем является трифтороуксусная кислота, в этом растворителе реакция идет при комнатной температуре [488]. Перегруппировки Кляйзена чаще всего проводят без катализатора, но иногда используют $AlCl_3$ или BF_3 [489]. В этом случае может происходить реакция Фриделя—Крафтса, механизм которой не включает образование цикла [490], и могут получаться *орто*-, *мета*- и *пара*-продукты.

Аллиловые эфиры енолов (аллилвиниловые эфиры) также подвергаются перегруппировке Кляйзена; фактически перегруппировка была открыта сначала на этих соединениях [491]:

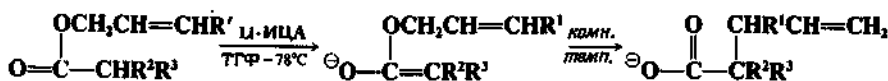


В данном случае заключительная таутомеризация, конечно, не наблюдается даже при $R' = H$, поскольку здесь отсутствует

необходимость восстановления ароматичности, а кетоны более устойчивы, чем енолы. Механизм аналогичен механизму перегруппировки аллилариловых эфиров [492]. Это подтверждено, в частности, превращением оптически активного эфира 132 в соединение 133, сохраняющее оптическую активность [493]. Одновременно это превращение служит еще одним примером асимметрической индукции (т. 1, разд. 4.10):



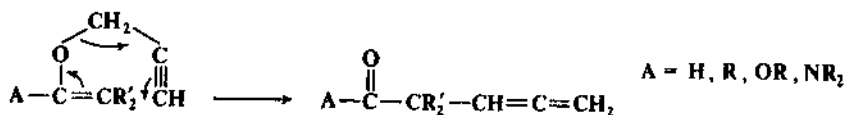
При обработке кетонов аллиловым спиртом в присутствии кислотного катализатора можно получить γ,δ -ненасыщенные кетоны; по-видимому, процесс идет через начальное образование виниловых эфиров, претерпевающих затем перегруппировку Кляйзена [494]. Аналогичным образом енолаты сложных аллиловых эфиров (образующиеся при действии литийизопротилциклогексиламида на сложные эфиры) перегруппировываются в γ,δ -ненасыщенные кислоты [495].



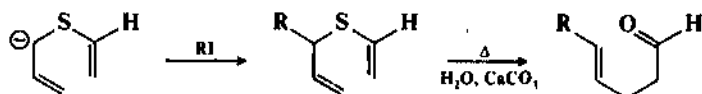
Простые диаллиловые эфиры претерпевают перегруппировку Кляйзена при нагревании с трис(трифенилфосфин)рутенией(II)дихлоридом. Вероятно, последнее соединение катализует перегруппировку диаллилового эфира в аллилвиниловый эфир, который и подвергается перегруппировке Кляйзена [496].

Известно много перегруппировок, которые можно считать аналогами перегруппировки Кляйзена [497], например перегруппировки $\text{ArNHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ [498], N-аллиленаминов $\text{R}_2\text{C}=\text{CRNRCR}_2\text{CR}=\text{CR}_2$ [499] и $\text{RC}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)=\text{NR}$ [500].

Превращение $\text{R}^1\text{CH}=\text{NR}^2\text{CHR}^3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ в $\text{R}^3\text{CH}=\text{NR}^2-\text{CHR}^1\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ получило название *азо-перегруппировки Коупа* [501]. Перегруппировки пропаргилвиниловых эфиров приводят к алленовым альдегидам, кетонам, сложным эфирам или амидам [502]:

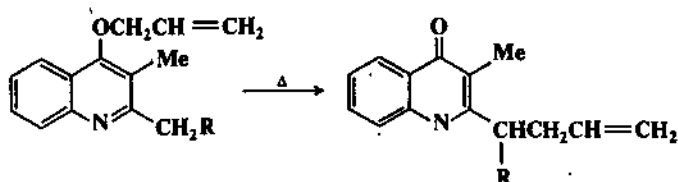


Аллилариловые тиоэфиры $\text{ArSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ не удается превратить в тиофенолы (*тио-перегруппировка Кляйзена*) из-за неустойчивости последних [503]; промежуточно образующиеся тиофенолы реагируют далее с образованием бициклических соединений [504]. Однако многие аллилвинилсульфиды вступают в перегруппировку Кляйзена [505], что было использовано для синтеза γ,δ -ненасыщенных альдегидов [506].



Аллилвинилсульфоны $\text{H}_2\text{C}=\text{CRCH}_2\text{—SO}_2\text{—CH}=\text{CH}_2$ перегруппировываются при нагревании в присутствии этанола и пиридина до ненасыщенных сульфонатных солей $\text{CH}_2=\text{CRCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$; последние образуются при взаимодействии реагентов с неустойчивым сульфеновым интермедиатом $\text{CH}_2=\text{CRCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{SO}_2$ [507].

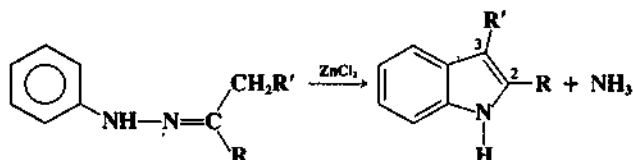
Показано, что в некоторых случаях миграция происходит в α -положение имеющегося в субстрате *мета*-заместителя [508]:



Процесс идет по тому же механизму, что и *пара*-перегруппировка Кляйзена.

OS, III, 418; V, 25; 53, 116; 54, 71, 74, 77; 58, 5.

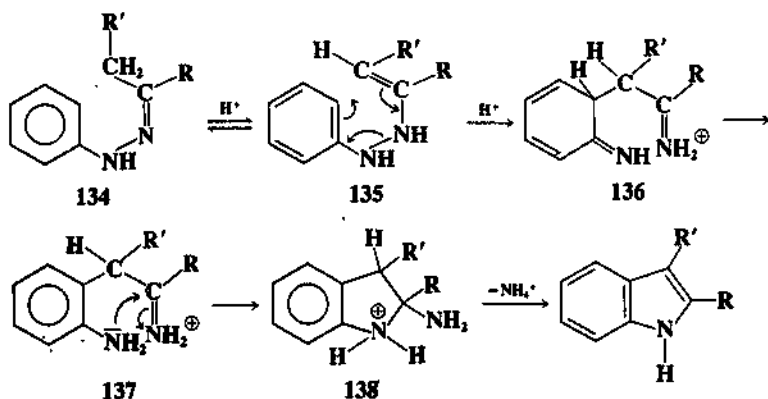
18-38. Синтез индолов по Фишеру.



Под действием катализатора арилгидразоны альдегидов или кетонов претерпевают элиминирование аммиака с образова-

нием индолов; эта реакция носит название *синтеза индолов по Фишеру* [509]. В качестве катализатора чаще всего употребляют хлорид цинка, но используются и многие другие катализаторы, в том числе галогениды металлов, кислоты (как протонные, так и кислоты Льюиса), некоторые переходные металлы. Арилгидразоны легко получить реакцией альдегидов или кетонов с фенилгидразином (т. 3, реакция 16-2) или сочетанием диазониевых солей с алифатическими соединениями (т. 2, реакция 12-7). Арилгидразон необязательно выделять, можно обработать реакционную смесь альдегидом или кетоном и катализатором; такая методика стала общепринятой. Чтобы получить индол, нужно вводить в реакцию альдегид или кетон общей формулы $\text{RCOCH}_2\text{R}'$ (где R = алкил, арил или водород).

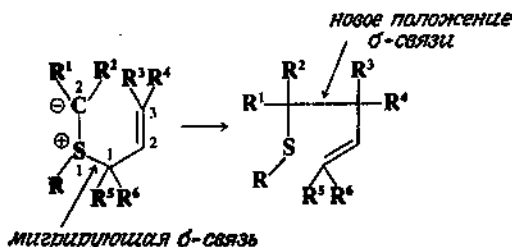
На первый взгляд не кажется, что реакция представляет собой перегруппировку, однако ключевой стадией механизма является [3,3]-сигматропная перегруппировка [510]:



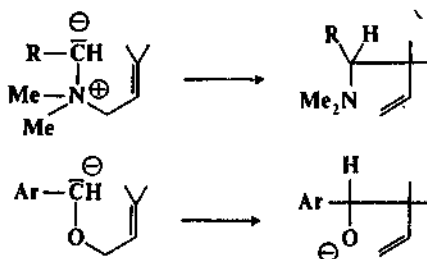
Имеется много данных, свидетельствующих в пользу такого механизма, в частности: 1) выделение интермедиата 138 [511]; 2) детектирование структуры 137 по ^{13}C - и ^{15}N -ЯМР-спектрам [512]; 3) выделение побочных продуктов, которые могут образоваться только из промежуточного соединения 136 [513]; 4) эксперименты с соединением, меченным изотопом ^{15}N , показали, что в виде аммиака элиминирует атом азота, который расположен дальше от кольца [514]. Оказалось, что основная функция катализатора заключается в ускорении превращения исходного соединения 134 в структуру 135. Реакцию можно провести и без катализатора.

OS, III, 725; IV, 884. См. также: OS, IV, 657.

18-39. [2,3]-Сигматропная перегруппировка.



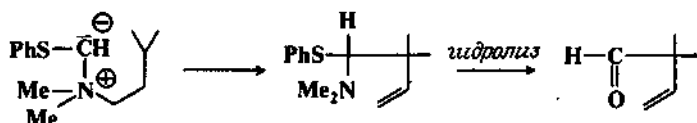
Илиды серы, содержащие аллильную группу, при нагревании превращаются в ненасыщенные сульфиды [515]. Процесс представляет собой согласованную [2,3]-сигматропную перегруппировку [516]; показано, что аналогичным образом реагируют илиды азота [517], сопряженные основания простых аллиловых эфиров [518], а также некоторые другие системы [519]. Перегруппировка была распространена даже на системы, целиком состоящие из атомов углерода [520].



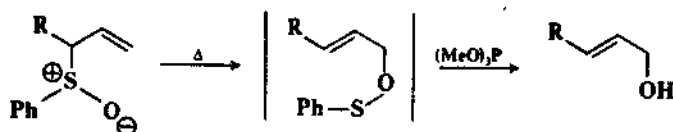
Поскольку реакция включает миграцию аллильной группы от серы, азота или кислорода к соседнему отрицательно заряженному атому углерода, ее можно рассматривать как особый случай перегруппировок Стивенса или Виттига (реакции 18-24 и 18-25). Однако в указанных реакциях могут мигрировать и другие группы, а в данном случае мигрирующей группой *должна быть* аллильная. При этом имеются две возможности: 1) ион-радикальный механизм или механизм с участием ионной пары (реакции 18-24, 18-25) и 2) согласованная перициклическая [2,3]-сигматропная перегруппировка. Эти два пути нетрудно различить, так как последний всегда включает аллильный сдвиг (как в перегруппировке Кляйзена), а первый — нет. Конечно, миграция групп, отличных от аллильной, может происходить только по ион-радикальному механизму или по механизму с участием ионной пары, поскольку согласованный

механизм для 1,2-сдвига запрещен правилами орбитальной симметрии.

Если группа OR или SR связана с отрицательно заряженным атомом углерода, образующийся продукт легко гидролизуется, и в этом случае реакция становится методом получения β,γ -ненасыщенных альдегидов [521].

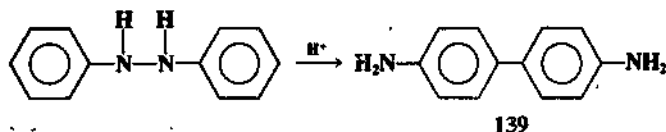


В результате другой [2,3]-сигматропной перегруппировки аллилсульфоксиды превращаются в аллильно перегруппированные спирты; перегруппировка осуществляется под действием таких тиофильных реагентов, как триметилфосфит [522]. Здесь



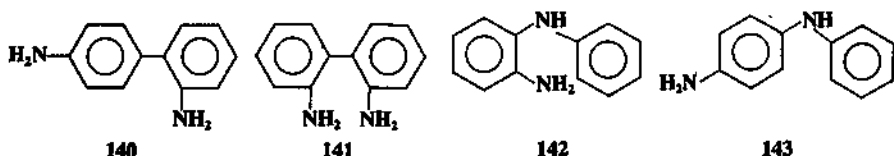
миграция происходит от серы к кислороду. Известна также обратная [2,3]-миграция от кислорода к сере [523]. Перегруппировка Соммле — Хаузера (т. 3, реакция 13-27) также относится к [2,3]-сигматропным перегруппировкам.

18-40. Бензидиновая перегруппировка.



Под действием кислот гидразобензол перегруппировывается, давая около 70 % 4,4'-диаминодифенила (139, бензидин) и около 30 % 2,4'-диаминодифенила (140). Реакция носит название *бензидиновой перегруппировки* и является общей для N,N'-диарилгидразинов [524]. Обычно в качестве главного продукта получается 4,4'-диаминодиарил, но могут также образоваться еще четыре продукта: уже упомянутый 2,4'-диаминодиарил (140), 2,2'-диаминодиарил (141), а также *о*- и *п*-ариламиноанилины (142 и 143), называемые *семидинами*. Соединения 141 и

143 образуются реже и в меньших количествах, чем остальные побочные продукты. Если одно или оба *пара*-положения в ис-

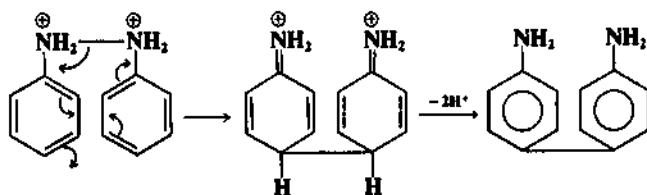


ходном диарилгидразине не заняты, преимущественно образуется 4,4'-диаминодиарил. Даже в тех случаях, когда в *пара*-положениях имеются заместители, 4,4'-диамин еще может образоваться. Такие заместители в *пара*-положении, как SO_3H , COOH или Cl (но не R , Ar или NR_2), могут отщепляться в ходе реакции. В случае динафтилгидразинов главным продуктом реакции оказывается не 4,4'-диаминодинафтил, а 2,2'-изомер. Другой побочной реакцией является диспропорционирование на ArNH_2 и $\text{ArN}=\text{NAr}$. Например, такое соединение, как p,p' - $\text{PhC}_6\text{H}_4\text{NHNHC}_6\text{H}_4\text{Ph}$, дает до 88 % продуктов диспропорционирования при 25 °C [525].

В ходе исчерпывающего изучения механизма реакции выдвигалось несколько предложений. Одно время считалось, что NHAgr отрывается от ArNHNHAr и присоединяется в *пара*-положение, давая семидин (143), который затем переходит в продукт. В пользу этого предположения свидетельствовал тот факт, что семидины можно выделить, а также то, что этот процесс должен быть аналогичен перегруппировкам 11-34 или 11-38 (т. 2). Однако это построение было разрушено, когда было обнаружено, что семидины не превращаются в бензидины в условиях реакции. Расщепление на два независимых фрагмента (ионы или свободные радикалы) было исключено на основании многих типов перекрестных экспериментов, которые всегда показывали, что в продукте присутствуют оба цикла исходного соединения. Так, $\text{ArNHNHAr}'$ не дает ни одного из пяти возможных продуктов, который содержал бы две группы Ar или две группы Ar' , а смесь ArNHNHAr и $\text{Ar}'\text{NHNHAr}'$ не дает молекул, содержащих и Ar , и Ar' . Очень важным оказалось открытие того факта, что, хотя реакция всегда имеет первый порядок по субстрату, она может иметь либо первый [526], либо второй [527] порядок по $[\text{H}^+]$. С некоторыми субстратами наблюдается только первый порядок по $[\text{H}^+]$, а с другими — только второй, независимо от кислотности. Иногда с одним и тем же субстратом реакция имеет первый порядок по $[\text{H}^+]$ при низкой кислотности и второй при более высокой кислотности среды. В таких случаях часто может наблюдаться дробный

порядок [528], так как при промежуточных значениях кислотности оба процесса идут одновременно. Кинетические данные указывают на то, что истинной реагирующей частицей может быть либо монопротонированный субстрат $\text{ArNHNH}_2^+\text{Ar}$, либо дипротонированный $\text{ArNH}_2^+\text{NH}_2^+\text{Ar}$.

В большинстве предлагавшихся механизмов делалась попытка показать, как при варьировании одного процесса могут образоваться все пять продуктов [529]. Важную роль сыграли эксперименты с изотопной меткой, показавшие, что два главных продукта (139 и 140) образуются совершенно разными путями [530]. При проведении реакции с гидразобензолом, меченным ^{15}N по обоим атомам азота, изотопный эффект для образования 139 составлял 1,022, тогда как для образования 140 эта величина была 1,063. Это указывало на то, что в обоих случаях связь N—N разрывается в лимитирующей стадии, но сами эти стадии, очевидно, различны. При проведении реакции с гидразобензолом, меченным ^{14}C в *пара*-положении, изотопный эффект для образования 139 составлял 1,028, но для образования 140 изотопный эффект практически отсутствовал (1,001). Это может означать только одно: для продукта 139 образование новой связи C—C и разрыв связи N—N происходят в лимитирующей стадии; иными словами, процесс идет по согласованному механизму. Это объясняет показанная ниже [5,5]-сигматропная перегруппировка [531]:



144

При обработке гидразобензола $\text{FSO}_3\text{H—SO}_2$ (SO_2ClF) был получен дикатион 144, он устойчив в растворе суперкислоты при -78°C [532]. Хотя здесь реакция начинается с дипротонированного субстрата, вполне возможно, что по тому же механизму будет реагировать и монопротонированный субстрат. Имеются данные, указывающие на то, что даже в реакции дипротонированного соединения протонирование может происходить во время формирования переходного состояния, а не до этого [533].

Продукт 140 образуется совершенно другим путем, хотя детальный механизм не известен. Связь N—N разрывается в лимитирующей стадии, но связь C—C в этой стадии не образу-

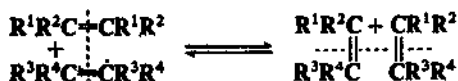
ются. Имеются доказательства, что образование *n*-семидина (143) представляет собой внутримолекулярный и согласованный процесс [534]. Найдено, что в некоторых случаях бензидиновые перегруппировки осуществляются через катион-радикалы [535].

В. Другие циклические перегруппировки

18-41. Метатезис олефинов.



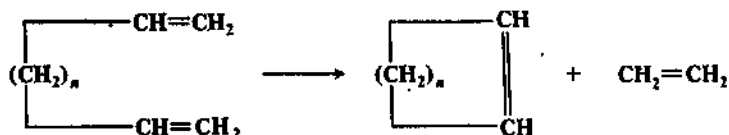
Под действием некоторых катализаторов (чаще всего комплексов вольфрама или молибдена) олефины могут превращаться в другие олефины по реакции, в ходе которой алкилденевые группы ($\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{}$) и ($\text{R}^3\text{R}^4\text{C}=\text{}$) двух молекул вовлекаются во взаимный обмен, который схематически можно представить уравнением



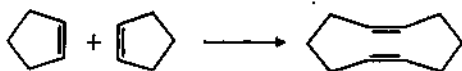
Такую реакцию называют *метатезисом олефинов* [536]. В приведенном выше примере 2-пентен (либо *цис*, *транс*-, либо смесь *цис*- и *транс*-изомеров) превращается в смесь, состоящую приблизительно на 50 % из 2-пентена, 25 % 2-бутена и 25 % 3-гексена. Реакция равновесная, и ту же самую смесь можно получить, исходя из эквимольных количеств 2-бутена и 3-гексена [537]. При введении в реакцию одного несимметричного олефина образуется тот же олефин и еще два других, при проведении реакции со смесью двух олефинов число различных молекул в продукте зависит от симметрии реагентов. В приведенном примере смесь $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^1\text{R}^2$ и $\text{R}^3\text{R}^4\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^4$ дает только один новый олефин $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^4$, тогда как в самом общем случае из смеси $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^4$ и $\text{R}^5\text{R}^6\text{C}=\text{CR}^7\text{R}^8$ получается смесь десяти олефинов: двух исходных и восьми новых. В случае простых алкенов распределение продуктов статистическое [538], это ограничивает препаративную ценность реакции, поскольку выход каждого продукта низок. Однако в некоторых случаях какой-то один из алкенов может оказаться более или менее термодинамически устойчивым, и тогда статистическое распределение нарушается. Более того, иногда можно сдвинуть равновесие. Например, если по ходу реакции метатезиса 2-метил-1-бутена, приводящей к этилену и 3,4-диметил-3-гексену, удалять газообразный этилен, то выход второго продукта можно повысить до 95 % [539]. Другим примером синтетиче-

ского применения служит превращение смеси двух алкенилтозилатов $RCH=CH(CH_2)_nOTs$ ($n=7, 8$ или 9) в дитозилаты $TsO(CH_2)_nCH=CH(CH_2)_nOTs$ [540]. Как и следует ожидать в случае равновесного процесса, в качестве продукта получается смесь *цис*- и *транс*-алкенов с преобладанием более устойчивого *транс*-изомера. Однако, если реакцию остановить до момента достижения равновесия, появляется некоторая стереоспецифичность: *цис*- и *транс*-алкены дают высокий процент *цис*- и *транс*-продуктов соответственно [541].

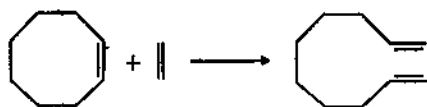
Для реакции использовались различные катализаторы, как гомогенные [542], так и гетерогенные [543]. Среди гомогенных часто применяют [544] $WCl_6-EtOH-EtAlCl_2$ [538], $MoCl_2(NO)_2 \times (Ph_3P)_2-EtAlCl_2$ [545], WCl_6-BuLi [546] и $WCl_6-LiAlH_4$ [547], а среди гетерогенных — оксиды Mo , W и Re , нанесенные на оксид алюминия или силикагель [548], а также некоторые катализаторы на полимерных подложках [549]. Как правило, для синтетических целей удобнее использовать первую группу катализаторов. Подбирая подходящий катализатор, реакцию можно проводить с различными алкенами: с концевой или внутренней двойной связью, с прямой цепью или разветвленной. Влияние заместителя на легкость протекания реакции уменьшается в ряду $CH_2=>RCH_2CH=>R_2CHCH=>R_2C=$ [550]. Реакция диенов может быть межмолекулярной или внутримолекулярной [551], например:



Циклические олефины образуют димерные диены [552], например:

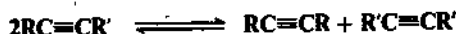


Однако эти продукты могут вступать в дальнейшие реакции с мономерами и друг с другом, в результате чего образуются полимеры, так что выходы циклических диенов очень низки. Реакция между циклическим и линейным олефином может привести к диену с открытой цепью [553]:



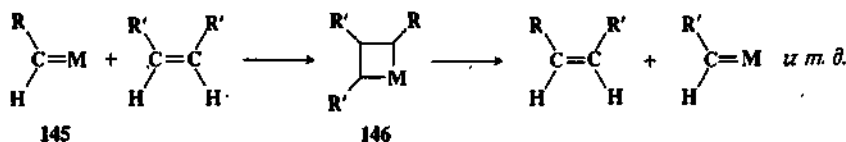
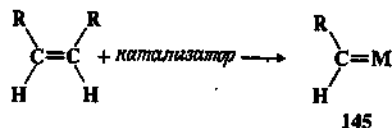
Олефины, содержащие функциональные группы [544], при использовании упомянутых катализаторов не вступают в реакцию, но некоторого успеха удается добиться, применяя WCl_6-SnMe_4 [555] и некоторые другие соединения.

Реакцию можно провести с соединениями, содержащими внутреннюю тройную связь [556]:

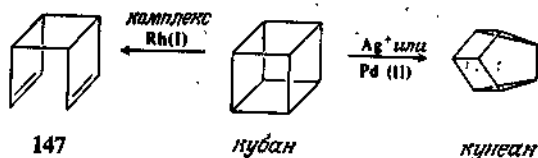


но соединения с концевой тройной связью не поддаются реакции [557].

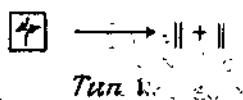
По всей вероятности, реакция идет по цепному механизму с участием комплекса металл — карбен (145) и четырехчленного металлосодержащего цикла (146) [558]:



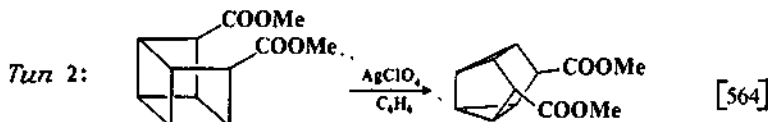
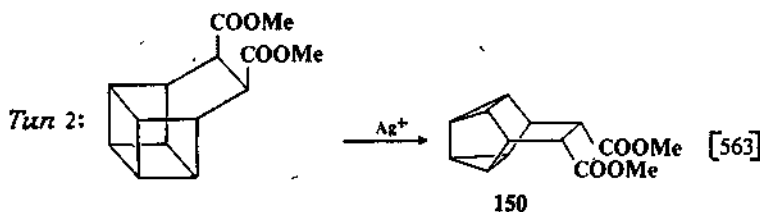
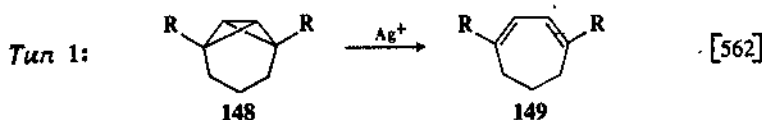
18-42. Перегруппировки σ -связей, катализируемые ионами металлов.



Многие стерически напряженные молекулы, имеющие форму клетки, подвергаются перегруппировке под действием ионов металлов, например Ag^+ , $Rh(I)$ или $Pd(II)$ [559]. Наблюдаемые перегруппировки связей формально можно отнести к двум главным типам: 1) $[2+2]$ -раскрытие цикла в циклобутанах и 2) превращение $[3.3.0]$ -бидиклической системы в дидиклопропильную систему. Показанная выше молекула кубана может



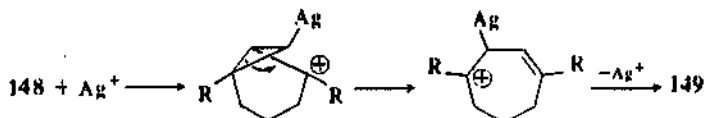
перегруппировываться и по тому, и по другому типу. Под действием комплексов Rh(I) кубан превращается в трицикло[4.2.0.0^{2,5}]окта-3,7-диен (147) [560] (пример перегруппировки типа 1), тогда как Ag⁺ или Pd(II) вызывает реакцию типа 2, приводящую к кунеану [561]. Известны и другие примеры [562—564]:



Соединение 150 представляет собой 9,10-дикарбометоксипроизводное *снаутана* (пентацикло[3.3.2.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{6,8}]декана).

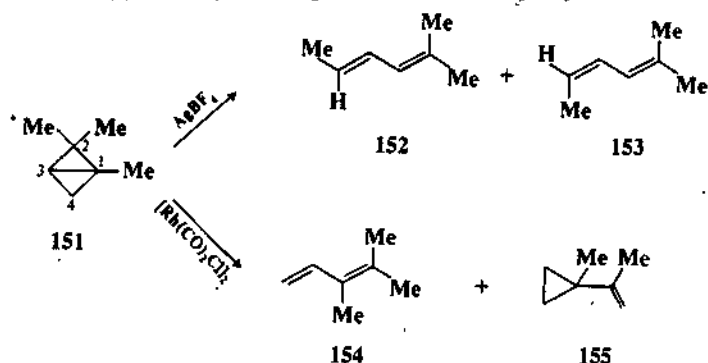
Механизм этих реакций окончательно не выяснен, несомненно, однако, что движущей силой реакции является ослабление стерического напряжения. Термическая реакция запрещена правилами сохранения орбитальной симметрии, и роль катализатора заключается в том, чтобы провести реакцию по пути с низкой энергией. Реакции типа 1 — процессы, обратные катализируемому [2+2]-замыканию цикла (т. 3, реакция 15-48).

Для превращения соединения 148 в 149 был предложен механизм, в котором Ag⁺ атакует одну из крайних связей [565]:



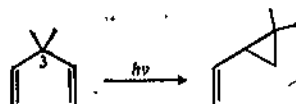
Простейшие циклобутаны также можно превратить в диены, но при этом продукт обычно образуется за счет расщепления центральной связи и одной из крайних связей [566]. Например, под действием AgBF₄ [567], (C₆F₅Cu)₄ [568] или [(π-аллил)PdCl]₂ [569] соединение 151 дает смесь продуктов 152 и 153, формально

образующихся за счет расщепления связей $C(1)-C(3)$ и $C(1)-C(2)$, сопровождаемого сдвигом водорода. При использовании таких катализаторов, как $[Rh(CO)_2Cl]_2$ [570], $[Ru(CO)_3 \times \times Cl_2]_2$ [570] или $Pd(PhCN)_2Cl_2$ [569], бициклобутан 151 расщепляется другим путем, приводящим к продуктам 154 и 155.

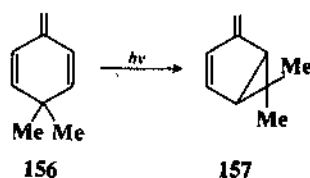


Формально соединение 154 может образоваться в результате $[2+2]$ -раскрытия цикла, не затрагивающего связь $C(1)-C(3)$, однако изотопная метка показала, что, по крайней мере при использовании комплекса родия, это не так и в действительности разрываются связи $C(1)-C(3)$ и $C(2)-C(3)$ [570].

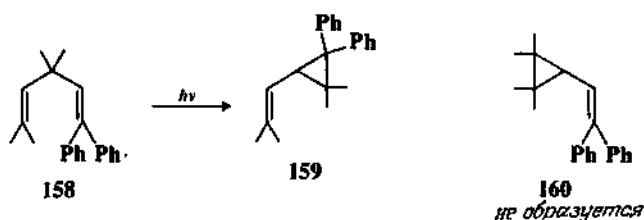
18-43. Ди- π -метановая перегруппировка и родственные процессы.



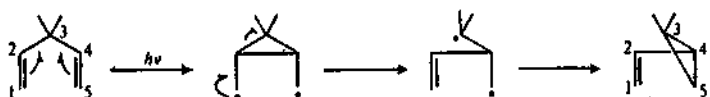
1,4-Диены, содержащие алкильные или арильные заместители в положении $C(3)$ [571], могут претерпевать фотохимическую перегруппировку в винилциклопропаны; этот процесс носит название *ди- π -метановой перегруппировки* [572]. Интересным примером служит превращение 1-метил-4,4-диметил-2,5-циклогексадиена в 2-метил-6,6-диметилбицикло[3.1.0]-3-гексен [573]. Обычно указанным образом перегруппировываются только те 1,4-диены, которые находятся в возбужденном синглетном состоянии, а триплетные состояния претерпевают иные превращения [574].



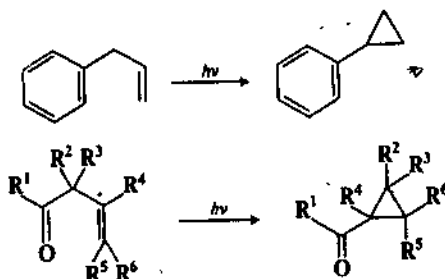
В случае несимметричных диенов реакция региоселективна, например, соединение 158 дает продукт 159, но не 160 [575]:



Механизм реакции можно представить как бирадикальный процесс [576] [здесь заместители в положении С(3) стабилизируют радикал]; показанные на схеме частицы не обязательно являются интермедиатами, но могут быть переходными состояниями. Установлено, что в случае некоторых замещенных субстратов конфигурация при С(1) и С(5) сохраняется, а при С(3) обращается [577].

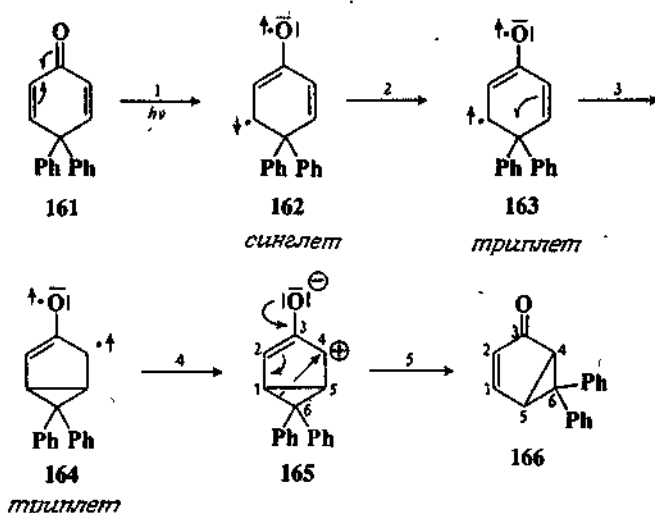


Реакция была распространена на аллилбензолы [578] [в этом случае заместители при С(3) не требуются], β,γ -ненасыщенные кетоны [579] (последние реагируют только из триплетного состояния, и реакция носит название *окса-ди- π -метановой перегруппировки* [580]), а также на системы с тройной связью [581].



В условиях фотолиза 2,5-циклогексадиеноны могут претерпевать множество разнообразных реакций, одна из них формально подобна ди- π -метановой перегруппировке [582]. Так, при фотолизе соединения 161 образуется бицикло[3.1.0]гекс-2-енон (166) [583]. Хотя формально эта реакция подобна превращению 156 $\rightarrow$ 157, механизм ее отличается от механизма ди- π -метановой перегруппировки, поскольку облучение кетона может вызвать переход $n \rightarrow \pi^*$, что, конечно же, невозможно для диена, не содержащего карбонильную группу. Для рассматриваемой

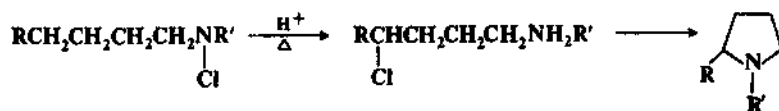
реакции был предложен механизм [583], включающий возбужденные триплетные состояния 163 и 164. В первой стадии молекула претерпевает возбуждение $n \rightarrow \pi^*$ до синглетного состояния 162, переходящего в триплет 163 (стадия 2). Стадия 3 пред-

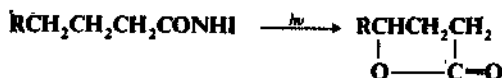


ставляет собой перегруппировку из одного возбужденного состояния в другое. В стадии 4 электрон смещается на более низкий уровень, переход $\pi^* \rightarrow n$ (интеркомбинационная конверсия $T_1 \rightarrow S_0$, см. т. 1, разд. 7.6). Превращение 165 в 166 действительно состоит из двух 1,2-миграций алкильной группы (одностадийный процесс должен был бы представлять собой 1,3-миграцию алкильной группы к карбокатионному центру, см. разд. 18.5): вместо связи C(6)—C(5) образуется связь C(6)—C(4), а вместо связи C(6)—C(1) — новая связь C(6)—C(5) [584]. Такой процесс двойной миграции называют *механизмом соскальзывания* (slither) в отличие от однократной 1,3-миграции, которую применительно к данному случаю следует называть *опорным* (pivot) *механизмом*.

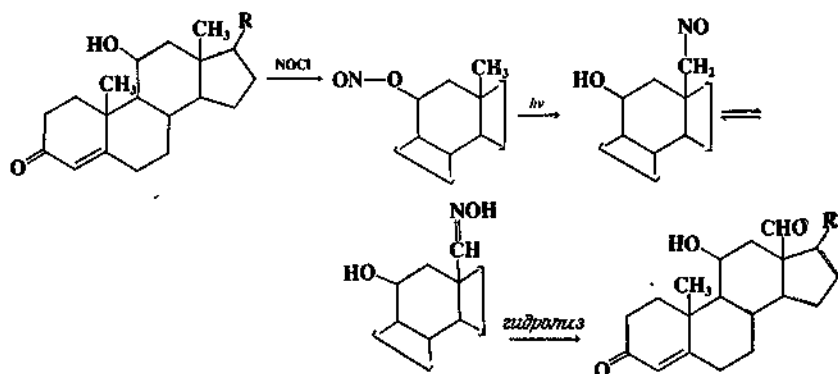
2,4-Циклогексадиеноны также подвергаются фотохимическим перегруппировкам, но с образованием других продуктов, как правило, с раскрытием цикла [585].

18-44. Реакция Гофмана — Лёфлера и родственные процессы.

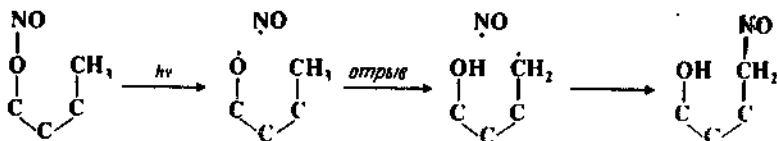




Родственным процессом является также *реакция Бартона* [591], в ходе которой метильная группа в δ -положении к гидроксилу окисляется до группы CHO. Сначала спирт превращается в сложный эфир азотистой кислоты, нитрит. При фотолизе последнего нитритная группа превращается в гидроксильную, а метильная группа нитрозируется. Гидролиз таутомерного оксима приводит к альдегиду, например [592]:



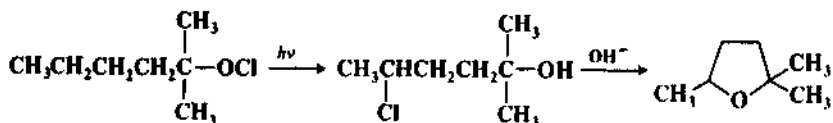
Эта реакция происходит только в том случае, если метильная группа находится в стерически выгодном положении. Механизм подобен механизму реакции Гофмана — Лёфлера [593].



Реакция входит в число нескольких методов, с помощью которых можно осуществить замещение ангулярной метильной группы. Если геометрия системы благоприятна, в реакцию Бартон вступают не только метильные, но и алкильные группы RCH_2 и R_2CH . При этом группы RCH_2 превращаются в оксим (который гидролизуется до кетона) или в димер нитрозосоединения, а группы R_2CH дают нитрозопроизводные $R_2C(NO)$. За редким исключением, нитрозированию подвергаются только те атомы углерода, которые находятся в δ -положении к группе OH в исходном соединении; это указывает на то, что для

отрыва водорода необходимо шестичленное переходное состояние [595].

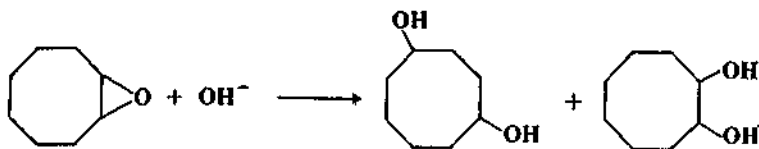
Еще одной реакцией со сходным механизмом является фотолитическое превращение третичных гипогалогенитов в δ -хлорспирты, которые затем могут циклизоваться до тетрагидрофуранов [596].



OS, III, 159.

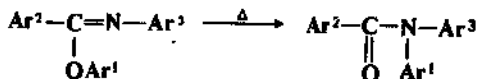
Г. Нециклические перегруппировки

18-45. Сдвиг водорода.



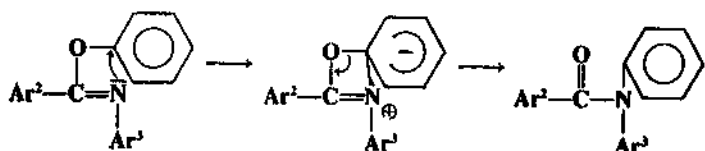
Выше приведен типичный пример трансаннулярного сдвига водорода. Обычно при гидролизе эпоксидов образуются 1,2-гликоли (т. 2, реакция 10-8). 1,3-Сдвиги водорода и сдвиги на дальние расстояния обсуждались в разд. 18.5.

18-46. Перегруппировка Чепмена.

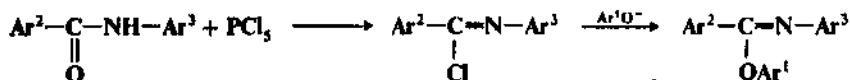


Перегруппировка Чепмена заключается в образовании N,N-диариламинов при нагревании сложных арилиминоэфиров [597]. Наилучшие выходы получают при кипячении в диметилвом эфире тетраэтиленгликоля (тетраглиме) [598], но реакцию можно проводить и без растворителя. Арильный цикл может содержать различные заместители, например алкил, галоген, OR, CN, COOR и др. Наличие в кольце электроноакцепторных групп облегчает миграцию арила. С другой стороны, те же группы в Ar^2 или Ar^3 понижают реакционную способность. Продукты легко гидролизуются до диариламинов, так что реакция

служит методом получения соединений этого класса. Механизм реакции, по-видимому, включает внутримолекулярное [599]

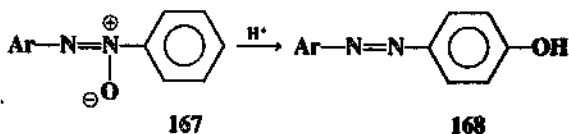


ароматическое нуклеофильное замещение, приводящее к 1,3-сдвигу от кислорода к азоту. Реакцией N-ариламидов с PCl_5 и последующей обработкой образующегося иминоклорида ароксид-ионом можно получить сложные иминоэфиры [600]. Они также подвергаются перегруппировке, если одна из групп или все три группы алкильные, но эта перегруппировка идет только под действием таких катализаторов, как H_2SO_4 , следы метилиодида



или метилсульфата [601]. Механизм этой реакции отличен от предыдущей и включает межмолекулярный процесс [602]. Это справедливо также для производных формамида ($\text{Ar}^2=\text{H}$).

18-47. Перегруппировка Валлаха.



Под действием кислот азоксисоединения превращаются в *n*-гидроксиазосоединения (или иногда в *o*-гидрокси-изомеры) [603]; этот процесс известен как *перегруппировка Валлаха* [604]. Если оба *пара*-положения замещены, можно получить *o*-гидроксипроизводное, но возможно также *ипсо*-замещение при одном из *пара*-положений [605]. Механизм реакции [606] окончательно не установлен, однако известны следующие факты. 1. *пара*-Перегруппировка межмолекулярная [607]. 2. При проведении реакции с азоксисоединением, меченным изотопом ^{15}N по азоту группы N—O, оба атома азота в продукте оказываются мечеными одинаково [608]; это свидетельствует об отсутствии преимущественной миграции кислорода к более близкому или более удаленному кольцу и указывает на симметричный интермедиат. 3. Кинетические данные показывают, что для реакции требуются

два протона [609]. Показанный ниже механизм [610], включающий симметричный интермедиат 170, объясняет приведенные факты [611].



Соединения 169 и 170 удалось получить в виде устойчивых кислот в растворах суперкислот [532]. Для некоторых субстратов, реагирующих при пониженной кислотности, был предложен другой механизм, включающий интермедиат только с одним положительным зарядом [612].

При использовании других нуклеофилов можно получить в качестве продуктов *о*- или *п*-замещенные азосоединения. Например, при реакции азоксибензола с арилсульфохлоридами ArSO_2Cl образуются *о*- и *п*-аренсульфооксаазобензолы $\text{PhN}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{OSO}_2\text{Ar}$ [613].

Известна также фотохимическая перегруппировка Валлаха [614]; это внутримолекулярный процесс, в котором группа OH появляется в дальнем цикле и в качестве продукта образуется *о*-гидроксиазосоединение [615].

Литература и примечания

1. См. монографии: Mayo, *Rearrangements in Ground and Excited States*, 3 vols., Academic Press, New York, 1980 (в дальнейшем эта ссылка будет обозначаться как Mayo-RGES); Mayo, *Molecular Rearrangements*, 2 vols., Interscience, New York, 1963 (в дальнейшем будет обозначаться как Mayo-MR); Stevens, Watts, *Selected Molecular Rearrangements*, Van Nostrand Reinhold, London, 1973. Множество перегруппировок рассматривается в обзоре: Collins, Eastham, in: Patai, *The Chemistry of Carbonyl Group*, vol. 1, pp. 761—821, Interscience, New York, 1966. См. также серию: Mechanisms of Molecular Migrations.
2. См. обзоры: Shubin, *Top. Curr. Chem.*, 116/117, 267—341 (1984); Saunders, Chandrasekhar, Schleyer, in: Mayo-RGES, [1], vol. 1, pp. 1—53; Kirmse, *Top. Curr. Chem.*, 80, 89—124 (1979); Wheland, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd. ed., pp. 550—619, Wiley, New York, 1960. Перегруппировки винилкатионов рассматриваются в обзоре: Щеголев, Канищев. — Усп. хим., 1981, 50, с. 1046—1071.
3. Впервые постулировано в работе: Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3274 (1932).
4. Dostrovsky, Hughes, *J. Chem. Soc.*, 1946, 166.
5. Бородин, Шакиров, Шубин, Конюгов. — ЖОрХ, 1976, 12, с. 1297, 1303; 1978, 14, с. 321, 989.
6. См. обзоры: Brouwer, Hageveen, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 9, 179—240 (1972), pp. 203—237; Olah, Olah, in: Olah, Schleyer, *Carbonium Ions*, vol. 2, pp. 751—760, 766—778, Interscience, New York, 1970. Скорости этих реакций обсуждаются в работе: Sorensen, *Acc. Chem. Res.*, 9, 257—265 (1976).

7. Brouwer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 87, 210 (1968); Saunders, Hagen, J. Am. Chem. Soc., 90, 2436 (1968).
8. См. обзоры: Ahlberg, Jonsäll, Engdahl, Adv. Phys. Org. Chem., 19, 223—379 (1983); Leone, Barborak, Schleyer, in: Olah, Schleyer, [6], vol. 4, pp. 1837—1939 (1973); Leone, Schleyer, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9, 860—890 (1970) [Angew. Chem., 82, 889—919].
9. Arcus, Kenyon, J. Chem. Soc., 1939, 916; Kenyon, Young, J. Chem. Soc., 1941, 263; Campbell, Kenyon, J. Chem. Soc., 1946, 25.
10. Сохранение конфигурации мигрирующей группы в перегруппировке Вальнера—Мервейна и в панакольной перегруппировке описано в работах: Beggs, Meyers, J. Chem. Soc. (B), 1970, 930; Kirmse, Gruber, Chem. Ber., 106, 1365 (1973); Kirmse, Gruber, Knist, Chem. Ber., 106, 1376 (1973); Shono, Fujita, Kumai, Tetrahedron Lett., 1973, 3123; Borodkin, Panoova, Shakirov, Shubin, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 354; Бородин, Паноова, Шакиров, Шубин.—ЖОрХ, 1983, 19, с. 114.
11. Bartlett, Knox, J. Am. Chem. Soc., 61, 3184 (1939).
12. Cram, in: Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, pp. 251—254, Wiley, New York, 1956 (есть русский перевод: Пространственные эффекты в органической химии. Пер. с англ./Под ред. М. Ньюмена,—М.: ИЛ, 1960); Wheland, [2], pp. 597—604.
13. Инверсия вокруг атома В описана в работе: Bernstein, Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 61, 1324 (1939). Инверсия вокруг атома А описана в работах: Meerwein, van Emster, Ber., 53, 1815 (1920), 55, 2500 (1922); Meerwein, Gérard, Liebigs Ann. Chem., 435, 174 (1923).
14. См., например: Winstein, Morse, J. Am. Chem. Soc., 74, 1133 (1952).
15. Benjamin, Collins, J. Am. Chem. Soc., 83, 3662 (1961); Collins, Staum, Benjamin, J. Org. Chem., 27, 3525 (1962); Collins, Benjamin, J. Org. Chem., 37, 4358 (1972).
16. Sanderson, Mosher, J. Am. Chem. Soc., 88, 4185 (1966); Mosher, Tetrahedron, 30, 1733 (1974). См. также: Guthrie, J. Am. Chem. Soc., 89, 6718 (1967); Solladié, Muskatirovic, Mosher, Chem. Commun., 1968, 809; Ligerero, Sustmann, Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 91, 4571 (1969).
17. Nordlander, Jindal, Schleyer, Fort, Harper, Nicholas, J. Am. Chem. Soc., 88, 4475 (1966).
18. Противоположная точка зрения изложена в работах: Kirmse, Feyen, Chem. Ber., 108, 71 (1975); Kirmse, Plath, Schaffrodt, Chem. Ber., 108, 79 (1975).
19. Skell, Starer, Krapcho, J. Am. Chem. Soc., 82, 5257 (1960).
20. Karabatsos, Graham, J. Am. Chem. Soc., 82, 5250 (1960); Karabatsos, Orzech, Meyerson, J. Am. Chem. Soc., 86, 1994 (1964).
21. См. обзоры: Saunders, Vogel, Hagen, Rosenfeld, Acc. Chem. Res., 6, 53—59 (1973); Lee, Prog. Phys. Org. Chem., 7, 129—187 (1970); Collins, Chem. Rev., 69, 543—550 (1969). См. также: Cooper, Jenner, Perry, Russell-King, Storesund, Whiting, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1982, 605.
22. Lee, Kruger, Wong, J. Am. Chem. Soc., 87, 3985 (1965); Lee, Kruger, J. Am. Chem. Soc., 87, 3986 (1965), Tetrahedron, 23, 2539 (1967); Karabatsos, Orzech, Meyerson, J. Am. Chem. Soc., 87, 4394 (1965); Lee, Wan, J. Am. Chem. Soc., 91, 6416 (1969); Karabatsos, Orzech, Fry, Meyerson, J. Am. Chem. Soc., 92, 606 (1970). См. также: Lee, Reichle, Weber, Can. J. Chem., 56, 858 (1978).
23. Lee, Cessna, Ko, Vassie, J. Am. Chem. Soc., 95, 5688 (1973). См. также: Lee, Chwang, Can. J. Chem., 48, 1025 (1970); Lee, Law, Can. J. Chem., 49, 2746 (1971); Lee, Reichle, J. Org. Chem., 42, 2058 (1977).
24. Karabatsos, Hsl, Meyerson, J. Am. Chem. Soc., 92, 621 (1970). См. также: Karabatsos, Mount, Rickter, Meyerson, J. Am. Chem. Soc., 92, 1248 (1970); Karabatsos, Anand, Rickter, Meyerson, J. Am. Chem. Soc., 92, 1254 (1970).
25. Lee, Kruger, Can. J. Chem., 44, 2343 (1966); Шаткина, Лоецова, Рейтов.—

- Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 2748; *Karabatsos, Fry, Meyerson*, J. Am. Chem. Soc., 92, 614 (1970). См. также: *Lee, Zohdi*, Can. J. Chem., 61, 2092 (1983).
26. *Brouwer, Oelderik*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 87, 721 (1968); *Saunders, Jaffe, Vogel*, J. Am. Chem. Soc., 93, 2558 (1971); *Saunders, Vogel*, J. Am. Chem. Soc., 93, 2559, 2561 (1971). *Kirmse, Loosen, Prolingheuer*, Chem. Ber., 113, 129 (1980). См. также: *Brouwer*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 87, 1435 (1968); *Kramer*, J. Am. Chem. Soc., 91, 4819 (1969), 92, 4344 (1970); *Hudson, Koplick, Poulton*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1979, 57.
 27. *Winstein, Holness*, J. Am. Chem. Soc., 77, 5562 (1955); *Cram, Tadanier*, J. Am. Chem. Soc., 81, 2737 (1959); *Бундель, Панкратова, Гордин, Реймов*. — ДАН СССР, 1971, 199, с. 1314; *Kirmse, Arold*, Chem. Ber., 104, 1800 (1971); *Kirmse, Ratajczak, Rauleder*, Chem. Ber., 110, 2290 (1977).
 28. *Brouwer, Hogeveen*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 89, 211 (1970); *Majerski, Schleyer, Wolf*, J. Am. Chem. Soc., 92, 5731 (1970).
 29. См. обсуждение в работах: *Конюг, Шубин*. — ЖОрХ, 1980, 16, с. 1977—2008; *Wheland*, [2], pp. 573—597.
 30. См. обсуждение в работе: *Cram*, [12], pp. 270—276. Интересный пример приводится в статье: *Nickon, Weglein*, J. Am. Chem. Soc., 97, 1271 (1975).
 31. См., например: *Howells, Warren*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973, 1645; *McCall, Townsend, Bonner*, J. Am. Chem. Soc., 97, 2743 (1975); *Brownbridge, Hodgson, Shepherd, Warren*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 2024.
 32. *Grimaud, Laurent*, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 3599.
 33. Это положение согласуется с многочисленными исследованиями направления миграции в диенон-фенольной перегруппировке (реакция 18-6). См. обсуждение в статье: *Fisher, Henderson*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 279, и цитированные в ней работы. См. также: *Palmer, Waring*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1979, 1089.
 34. См., например: *Cram, Knight*, J. Am. Chem. Soc., 74, 5839 (1952); *Stiles, Mayer*, J. Am. Chem. Soc., 81, 1497 (1959); *Heldke, Saunders*, J. Am. Chem. Soc., 88, 5816 (1966); *Dubois, Bauer*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4510, 4511 (1968); *Бундель, Левица, Реймов*. — ЖОрХ, 1970, 6, с. 3; *Pilking-ton, Waring*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1976, 1349; *Корчагина, Дерендаев, Шубин, Конюг*. — ЖОрХ, 1976, 12, с. 384; *Wistuba, Rüchardt*, Tetrahedron Lett., 1981, 4069; *Jost, Laall, Sommer*, Nouveau J. Chim., 7, 79 (1983).
 35. *Bachmann, Ferguson*, J. Am. Chem. Soc., 56, 2081 (1934).
 36. См. обзор: *Berson*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 779—791 (1968) [Angew. Chem., 80, 765—777].
 37. *Berson, Poonian, Libbey*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5567 (1969); *Berson, Donald, Libbey*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5580 (1969); *Berson, Wege, Clarke, Bergman*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5594, 5601 (1969).
 38. Примеры эффектов памяти в других системах приводятся в работах: *Berson, Gajewski, Donald*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5550 (1969); *Berson, McKenna, Junge*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1296 (1971); *Berson, Foley*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1297 (1971); *Berson, Luihrand, Kundu, Morris*, J. Am. Chem. Soc., 93, 3075 (1971); *Collins*, Acc. Chem. Res., 4, 315—322 (1971); *Collins, Glover, Eckart, Raaen, Benjamin, Benjaminov*, J. Am. Chem. Soc., 94, 899 (1972); *Svensson*, Chem. Scr., 6, 22 (1974).
 39. *Collins*, Chem. Soc. Rev., 4, 251—262 (1975).
 40. См., например: *Seybold, Vogel, Saunders, Wiberg*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2045 (1973); *Kirmse, Günther*, J. Am. Chem. Soc., 100, 3619 (1978).
 41. *Skell, Reichenbacher*, J. Am. Chem. Soc., 90, 2309 (1968).
 42. *Reineke, McCarthy*, J. Am. Chem. Soc., 92, 6376 (1970); *Смолина, Гониус, Грузднева, Реймов*. — ДАН СССР, 1973, 209, с. 872.

43. См. обзоры: *Fry, Karabatsos*, in: Olah, Schleyer, [6], vol. 2, pp. 527—566; *Reutov*, Pure Appl. Chem., 7, 203—227 (1963).
44. См., например: *Бундель, Левина, Кржижевский, Реутов*. — ДАН СССР, 1968, 181, с. 97; *Бундель, Левина, Прохоренко, Реутов*. — ДАН СССР, 1969, 188, с. 348; *Fărcășiu, Kaschares, Schwartz*, J. Am. Chem. Soc., 94, 180 (1972); *Kirmse, Kaist, Ratajczak*, Chem. Ber., 109, 2296 (1976).
45. *Skell, Maxwell*, J. Am. Chem. Soc., 84, 3963 (1962). См. также: *Skell, Starer*, J. Am. Chem. Soc., 84, 3962 (1962).
46. См., например: *Brouwer, van Doorn*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 88, 573 (1969); *Dupuy, Goldsmith, Hudson*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973, 74; *Hudson, Koplick, Poulton*, Tetrahedron Lett., 1975, 1449; *Fry, Karabatsos*, [43].
47. *Saunders, Stofko*, J. Am. Chem. Soc., 95, 252 (1973).
48. См. обзоры: *Prelog, Traaynham*, in: Mayo-MR, [1], pp. 593—615; *Cope, Martin, McKervue*, Q. Rev., Chem. Soc., 20, 119—152 (1966). Много ссылок приведено в работе: *Blomquist, Busc*, J. Am. Chem. Soc., 81, 672 (1951).
49. *Prelog, Küng*, Helv. Chim. Acta, 39, 1394 (1956).
50. *Cope, Burton, Caspar*, J. Am. Chem. Soc., 84, 4855 (1962).
51. См. обзоры: *Beckwith, Ingold*, in: Mayo-RGES, [1], vol. 1, pp. 161—310; *Witt*, in: Kochi, Free Radicals, vol. 1, pp. 333—501, Wiley, New York, 1973; *Степухович, Бабаан*. — Усп. хим., 1972, 41, с. 1610—1626; *Nonhebel, Walton*, Free-Radical Chemistry, pp. 498—552, Cambridge University Press, London, 1974 (есть русский перевод: *Нонхивел Д., Уолтон Дж.* Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций. Пер. с англ. — М.: Мир, 1977); *Huysse*, Free-Radical Chain Reactions, pp. 235—255, Interscience, New York, 1970; *Freidlina*, Adv. Free-Radical Chem., 1, 211—278 (1965); *Fish*, Q. Rev., Chem. Soc., 18, 243—269 (1964); *Pryor*, Free Radicals, pp. 266—284, McGraw-Hill, New York, 1966 (есть русский перевод: *Прайор У.* Свободные радикалы. Пер. с англ. — М.: Атомиздат, 1970); *Фрейдлина, Кост, Хораина*. — Усп. хим., 1962, 31, с. 3—38; *Walling*, in: Mayo-MR, [1], pp. 407—455; *Реутов*. — Усп. хим., 1984, 53, с. 462.
52. *Winstein, Seubold*, J. Am. Chem. Soc., 69, 2916 (1947); *Seubold*, J. Am. Chem. Soc., 75, 2532 (1953). О наблюдении этой перегруппировки с помощью спектров ЭПР см.: *Hamilton, Fisher*, Helv. Chim. Acta, 56, 795 (1973).
53. См., например: *Curtin, Hurwitz*, J. Am. Chem. Soc., 74, 5381 (1952); *Witt, Philip*, J. Org. Chem., 24, 441 (1959), 25, 891 (1960); *Pines, Goetschel*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4207 (1965); *Goerner, Cote, Vittimberga*, J. Org. Chem., 42, 19 (1977); *Collins, Roark, Raagen, Benjamin*, J. Am. Chem. Soc., 101, 1877 (1979); *Walter, McBride*, J. Am. Chem. Soc., 103, 7069, 7074 (1981).
54. Безуспешные попытки описаны в работе: *Slaugh, Magoon, Guinn*, J. Org. Chem., 28, 2643 (1963).
55. *Seubold*, J. Am. Chem. Soc., 76, 3732 (1954).
56. *Cristol, Brindell*, J. Am. Chem. Soc., 76, 5699 (1954).
57. *Brown, Russell*, J. Am. Chem. Soc., 74, 3995 (1952). См. также: *Desai, Nechvatat, Tedder*, J. Chem. Soc. (B), 1970, 386.
58. См. обзор: *Фрейдлина, Терентьев*. — Усп. хим., 1974, 43, с. 294—316.
59. *McKnight, Rowland*, J. Am. Chem. Soc., 88, 3179 (1966). Другие примеры см.: *Greene, Adam Knudsen*, J. Org. Chem., 31, 2087 (1966); *Gajewski, Burka*, J. Am. Chem. Soc., 94, 8857, 8860, 8865 (1972); *Adam, Aponte*, J. Am. Chem. Soc., 93, 4300 (1971).
60. *Kochi, Krusic*, J. Am. Chem. Soc., 91, 3940 (1969); *Edge, Kochi*, J. Am. Chem. Soc., 94, 7695 (1972).

61. *Shevlin, Hansen, J. Org. Chem., 42, 3011 (1977); Olah, Krishnamurthy, Singh, Iyer, J. Org. Chem., 48, 955 (1983).* Соединение 37 было обнаружено как интермедиат в различных реакциях; см.: *Effio, Griller, Ingold, Scaiano, Sheng, J. Am. Chem. Soc., 102, 6063 (1980).*
62. Другие доказательства приводятся в работах: *Martin, J. Am. Chem. Soc., 84, 1986 (1962); Rüchardt, Hecht, Tetrahedron, Lett., 1962, 957, Chem. Ber., 98, 2460, 2471 (1965); Rüchardt, Trautwein, Chem. Ber., 98, 2478 (1965).*
63. См., например: *Slaugh, Mullineaux, Raley, J. Am. Chem. Soc., 85, 3180 (1963); Slaugh, J. Am. Chem. Soc., 87, 1522 (1965).*
64. *Surzur, Teissier, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 264, 1981 (1967); Bull. Soc. Chim. France, 1970, 3060; Tanner, Law, J. Am. Chem. Soc., 91, 7535 (1969); Julia, Lorne, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 273, 174 (1971); Lewis, Miller, Winstein, J. Org. Chem., 37, 1478 (1972).*
65. Доказательства в пользу образования такого интермедиата приводятся в работах: *Montgomery, Matt, Webster, J. Am. Chem. Soc., 89, 923 (1967); Montgomery, Matt, J. Am. Chem. Soc., 89, 934, 6556 (1967).*
66. *Beckwith, Tindal, Aust. J. Chem., 24, 2099 (1971); Beckwith, Thomas, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973, 861; Barclay, Luszyk, Ingold, J. Am. Chem. Soc., 106, 1793 (1984).*
67. См. обзоры: *Фрейдлина, Терентьев. — Усп. хим., 1979, 48, с. 1548—1571; Nesmeyanov, Freidlina, Kost, Khorlina, Tetrahedron, 16, 94—105 (1961); Фрейдлина, Кост, Хорлина, [51], с. 6—11; Freidlina, [51], pp. 231—249.*
68. См., например: *Skeel, Paulis, Lewis, Shea, J. Am. Chem. Soc., 95, 6735 (1973); Chen, Tang, Montgomery, Kochi, J. Am. Chem. Soc., 96, 2201 (1974).*
69. *Slaugh, Raley, J. Am. Chem. Soc., 82, 1259 (1960); Bonner, Mango, J. Org. Chem., 29, 29 (1964); Dannenberg, Dill, Tetrahedron Lett., 1972, 1571.*
70. См. обсуждение в работе: *Freidlina, Terent'ev, Acc. Chem. Res., 10, 9—15 (1977).*
71. *Heusler, Kalvoda, Tetrahedron Lett., 1963, 1001; Cope, Bly, Martin, Petterson, J. Am. Chem. Soc., 87, 3111 (1965); Fish, Ourisson, Chem. Commun., 1965, 407; Traynham, Couvillon, J. Am. Chem. Soc., 89, 3205 (1967).*
72. См. обзоры: *Hunter, Stothers, Warnhoff, in: Mayo-RGES, [1], vol. 1, pp. 391—470; Grovenstein, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17, 313—332 (1978) [Angew. Chem., 90, 317—336]; Adv. Organomet. Chem., 16, 167—193 (1977); Jensen, Rickborn, Electrophilic Substitution of Organomercurials, pp. 21—30, McGraw-Hill, New York, 1968; Gram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, pp. 223—243, Academic Press, New York, 1965 (есть русский перевод: *Крам Д. Основы химии карбанионов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1967).**
73. См. обзор: *Poeker, in: Mayo-MR, [1], vol. 1, pp. 6—15, См. также [2].*
74. См., например: *Grob, Hoegerle, Ohta, Helv. Chim. Acta, 45, 1823 (1962).*
75. См., однако: т. 2, гл. 10, [226].
76. Перегруппировки в бициклических системах рассматриваются в обзорах: *Hogeeven, van Kruchten, Top. Curr. Chem., 80, 89—124 (1979); Berson, in: Mayo-MR, [1], pp. 111—231. См. также обзоры по перегруппировке Вагнера—Меервейна применительно к природным соединениям в работе: Mayo-MR, [1], King, Mayo, pp. 813—840 (терпены); Warnhoff, pp. 842—879 (алкалоиды); Wendler, pp. 1020—1028 (стероиды). Обзоры по каранам и пинанам см. соответственно: *Арбузов, Исаева. — Усп. хим., 1976, 45, с. 1339—1360; Banthorpe, Whittaker, Q. Rev., Chem. Soc., 20, 373—387 (1966).**
77. Перегруппировки при диазотировании алифатических аминов рассматриваются в книге: *Patal, The Chemistry of the Amino Group, Interscience, New York, 1968, статьи: Whett, Woodcock, pp. 407—497 (pp. 473—483), Banthorpe, pp. 585—667 (pp. 586—612).*

78. См., например: *Kleinfelter, Schleyer, J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2329 (1961); *Collins, Cheema, Werth, Benjamin, J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4913 (1964); *Berson, Hammons, McRowe, Bergman, Houston, J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2590 (1967).
79. Примеры 3,2-эндо-сдвига приведены в работах: *Bushell, Wilder, J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5721 (1967); *Wilder, Hsieh, J. Org. Chem.*, **36**, 2552 (1971).
80. См., например: *Cooper, Jenner, Perry, Russell-King, Storesund, Whiting*, [21].
81. *Corey, Ursprung, J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5041 (1956).
82. См. обсуждение: *Whitlock, Olson, J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5383 (1970).
83. *Dutler, Jeger, Ruzicka, Helv. Chim. Acta*, **38**, 1268 (1955); *Brownlie, Spring, Stevenson, Strachan, J. Chem. Soc.*, 1956, 2419; *Coates, Tetrahedron Lett.*, 1967, 4143.
84. См. обзоры: *McKervey, Tetrahedron*, **36**, 971—992 (1980), *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 479—512 (1974); *Greenberg, Liebman, Strained Organic Molecules*, pp. 178—202, Academic Press, New York, 1978, *Bingham, Schleyer, Fortschritt. Chem. Forsch.*, **18**, 1—102 (1971), pp. 3—23; *Fort, Schleyer, Chem. Rev.*, **64**, 277—300 (1964), pp. 283—283.
85. *Gund, Osawa, Williams, Schleyer, J. Org. Chem.*, **39**, 2979 (1974).
86. Метод прогнозирования стабильности см.: *Godleski, Schleyer, Osawa, Wipke, Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 63—117 (1981).
87. *Schneider, Warren, Janoski, J. Org. Chem.*, **31**, 1617 (1966); *Williams, Schleyer, Gleicher, Rodewald, J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3862 (1966); *Robinson, Tarraff, Tetrahedron Lett.*, 1968, 5.
88. *Johnston, McKervey, Rooney, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2798 (1971).
89. См., например: *Engler, Farcasu, Sevin, Cense, Schleyer, J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5769 (1973); *Osawa, Aigami, Takalski, Inamoto, Fujikura, Majerski, Schleyer, Engler, Farcasu, J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5361 (1977); *Klester, Ganter, Helv. Chim. Acta*, **66**, 1200 (1983).
90. *Majerski, Ligero, Schleyer, Wolf, Chem. Commun.*, 1970, 1596.
91. *Grovenstein, J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4985 (1957); *Zimmerman, Smentowski, J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5455 (1957); *Grovenstein, Williams, J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 412 (1961); *Zimmerman, Zweig, J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1196 (1961). См. также: *Crimmins, Murphy, Hauser, J. Org. Chem.*, **31**, 4273 (1966); *Grovenstein, Cheng, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4971 (1972).
92. *Grovenstein, Williamson, J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 646 (1975).
93. *Grovenstein, Wentworth, J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2348 (1967); *Bertrand, Grovenstein, Lu, VanDerveen, J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7835 (1976).
94. См. обзоры: *Barták, Molnár*, in: *Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement E*, pp. 722—732, Wiley, New York, 1980; *Collins, Eastham*, [1], pp. 762—771; *Pocker*, in: *Mayo-MR*, [1], pp. 15—25; *Collins, Q. Rev., Chem. Soc.*, **14**, 357—377 (1960).
95. *Kagan, Agdeppa, Mayers, Singh, Walters, Wintermute, J. Org. Chem.*, **41**, 2355 (1976). Показано также, что в реакции Вальтера—Мервейна мигрирует группа COOH, см.: *Berner, Cox, Dahn, J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2631 (1982).
96. *Ramart-Lucas, Salmon-Legagneur, C. R. Acad. Sci.*, **188**, 1301 (1928).
97. *Bosshard, Baumann, Schetty, Helv. Chim. Acta*, **53**, 1271 (1970).
98. Эпоксиды могут также перегруппировываться под действием основных катализаторов, но при этом обычно получают другие продукты, см.: *Яновский, Еришов*.—Усп. хим., 1972, **41**, с. 785—798.
99. См. обзор: *Parker, Isaacs, Chem. Rev.*, **59**, 737—799 (1959), pp. 772—778.
100. См., например: *Matsumoto, Tetrahedron*, **24**, 6851 (1968); *Pocker, Ronald, J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3385 (1970), *J. Org. Chem.*, **35**, 3362 (1970); *Tamura, Moriyoshi, Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 2942 (1974).
101. См. также: *Herlihy, Aust. J. Chem.*, **34**, 107 (1981).
102. *Pocker, Chem. Ind. (London)*, 1959, 332.

103. См., например: *Alper, Des Roches, Durst, Legault*, J. Org. Chem., 41, 3611 (1976); *Milstein, Buchman, Blum*, J. Org. Chem., 42, 2299 (1977).
104. *Suzuki, Watanabe, Nouori*, J. Am. Chem. Soc., 102, 2095 (1980).
105. Реакциям с расширением цикла посвящена монография: *Gutsche, Redmore*, Carbocyclic Ring Expansion Reactions, Academic Press, New York, 1968. Сжатие цикла рассматривается в обзоре: *Redmore, Gutsche*, Adv. Alicyclic Chem., 3, 1—138 (1971). Расширение цикла в спиранных системах обсуждается в обзоре: *Dolbier*, Mech. Mol. Migr., 3, 1—66 (1971). Расширение и сжатие трех- и четырехчленных циклов см. в обзоре: *Conia, Robson*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 14, 473—485 (1975) [Angew. Chem., 87, 505—516].
106. См. обзор: *Smith, Baer*, Org. React., 11, 157—188 (1960).
107. См. также обзор по трех- и четырехчленным циклам: *Breslow*, in: Mayo-MR, [1], vol. 1, pp. 233—294.
108. *Fitter, Wehle, Noltemeyer, Egert, Sheldrick*, Chem. Ber., 117, 203 (1984).
109. *Sisti*, Tetrahedron Lett., 1967, 5327, J. Org. Chem., 33, 453 (1968). См. также: *Sisti, Vitale*, J. Org. Chem., 37, 4090 (1972).
110. *Sisti*, J. Org. Chem., 35, 2670 (1970), Tetrahedron Lett., 1970, 3305; *Sisti, Meyers*, J. Org. Chem., 38, 4431 (1973); *Sisti, Rusch*, J. Org. Chem., 39, 1182 (1974).
111. *Sisti*, J. Org. Chem., 33, 3953 (1968).
112. См. обзоры: *Marvell*, [365], pp. 23—53; *Sorensen, Rauk*, in: Marchand, Lehr, Pericyclic Reactions, vol. 2, pp. 1—78, Academic Press, New York, 1977.
113. *Skell, Sandler*, J. Am. Chem. Soc., 80, 2024 (1958).
114. См. обзоры: *Berson*, in: Mayo-RGES, [1], vol. 1, pp. 324—352, Ann. Rev. Phys. Chem., 28, 111—132 (1977); *Bergman*, in: Kochi, [51], vol. 1, pp. 191—237; *Frey*, Adv. Phys. Org. Chem., 4, 147—193 (1966), pp. 148—170; *Breslow*, in: Mayo-MR, [1], pp. 234—245.
115. Имеются данные о том, что, по крайней мере в некоторых случаях, бирадикальные интермедиаты не образуются, см.: *Fields, Haszeldine, Peter*, Chem. Commun., 1967, 1081; *Parry, Robinson*, Chem. Commun., 1967, 1083; *Holbrook, Parry*, J. Chem. Soc. (B), 1970, 1019; *Clifford, Holbrook*, J. Chem., Soc., Perkin Trans. 2, 1972, 1972; *Baldwin, Grayston*, J. Am. Chem. Soc., 96, 1629, 1630 (1974).
116. Как отмечалось ранее, подобные бирадикалы могут замыкаться, давая циклопропаны (реакция 17-49). Поэтому при пиролизе циклопропанов могут образовываться не только пропены, но также изомеризованные циклопропаны (цис $\rightarrow$ транс или оптически активные $\rightarrow$ неактивные). См., например: *Berson, Balquist*, J. Am. Chem. Soc., 90, 7343 (1968); *Bergman, Carter*, J. Am. Chem. Soc., 91, 7411 (1969).
117. См. обзор: *Kirmse*, Carbene Chemistry, 2nd ed., pp. 462—467, Academic Press, New York, 1971 (есть русский перевод первого издания: *Кирмсе В.* Химия карбенов. Пер. с англ.— М.: Мир, 1966).
118. *Baird, Baxter*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, 2317, и цитированные в этой статье работы.
119. См. обзор: *Gutsche, Redmore*, [105], pp. 111—117.
120. См. обзоры: *Fry*, Mech. Mol. Migr., 4, 113—196 (1971); *Collins, Eastham*, in: Patai, [1], pp. 771—790.
121. *Favorskii, Chillingaren*, C. R. Acad. Sci., 182, 221 (1926).
122. *Raayen, Collins*, J. Am. Chem. Soc., 80, 1409 (1958); *Kendrick, Benjamin, Collins*, J. Am. Chem. Soc., 80, 4057 (1958); *Rothrock, Fry*, J. Am. Chem. Soc., 80, 4349 (1958); *Collins, Bowman*, J. Am. Chem. Soc., 81, 3614 (1959).
123. *Zook, Smith, Greene*, J. Am. Chem. Soc., 79, 4436 (1957).
124. Такой путь может объяснить наблюдаемую миграцию кислорода; он может включать протонированный оксид, 1,2-диол или просто 1,2-сдвиг группы OH,

125. См., например: *Barton, Porter, J. Chem. Soc., 1956, 2483; Fry, Carrick, Adams, J. Am. Chem. Soc., 80, 4743 (1958); Oka, Fry, J. Org. Chem., 35, 2801 (1970); Залеская, Ремизова. — ЖОХ, 1965, 35, с. 31; Oka, Hinton, Fry, Whaley, J. Org. Chem., 44, 3545 (1979); Fry, Oka, J. Am. Chem. Soc., 101, 6353 (1979).*
126. Перегруппировки аминокетонов рассматриваются в обзоре: *Stevens, Pillai, Munk, Taylor, Mech. Mol. Migr., 3, 271—296 (1971).*
127. *Stevens, Elliott, Winch, Klundt, J. Am. Chem. Soc., 84, 2272 (1962); Stevens, Elliott, Winch, J. Am. Chem. Soc., 85, 1464 (1963).*
128. См. обзоры: *Perkins, Ward, Mech. Mol. Migr., 4, 55—112 (1971), pp. 90—103; Miller, Mech. Mol. Migr., 1, 247—313 (1968); Shine, Aromatic Rearrangements, pp. 55—68, American Elsevier, New York, 1967; Waring, Adv. Alicyclic Chem., 1, 129—256 (1966), pp. 207—223. Другие перегруппировки циклогексаниенов рассматриваются в обзоре: Miller, Acc. Chem. Res., 8, 245—256 (1975).*
129. Доказательства того, что именно такие ионы являются интермедатами в данной перегруппировке, приводятся в работах: *Vitullo, J. Org. Chem., 34, 224 (1969); J. Org. Chem., 35, 3976 (1970); Vitullo, Grossman, J. Am. Chem. Soc., 94, 3844 (1972).*
130. См. обзор: *Ершов, Володькин, Богданов. — Усп. хим., 1963, 32, с. 154—194.*
131. См. обзор: *Selman, Eastham, Q. Rev., Chem. Soc., 14, 221—235 (1960).*
132. *Doering, Urban, J. Am. Chem. Soc., 78, 5938 (1956).*
133. Имеются, однако, доказательства в пользу пути SET, см.: *Screttas, Michas-Strettas, Cazanlis, Tetrahedron Lett., 1983, 3287.*
134. *Poonia, Porwal, Sen, Bull. Soc. Chim. Belg., 90, 247 (1981).*
135. Сообщалось также, что реакция происходит с $\text{BF}_3 \cdot \text{MeOH}$ и Ag^+ , см.: *Giordano, Castaldi, Casagrande, Abis, Tetrahedron Lett., 1982, 1385.*
136. См. обзоры: *Hunter, Stothers, Warnhoff, in: Mayo-RGES, [1], vol. 1, pp. 437—461; Chenier, J. Chem. Educ., 55, 286—291 (1978); Rappe, in: Patai, The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond, pt. 2, pp. 1084—1101, Wiley, New York, 1973; Redmore, Gutsche, [105], pp. 46—69; Ахрем, Устынюк, Тимов. — Усп. хим., 1970, 39, с. 1560—1590; Kende, Org. React., 11, 261—316 (1960).*
137. *Craig, Dinner, Mulligan, J. Org. Chem., 37, 3539 (1972).*
138. См., например: *House, Gilmore, J. Am. Chem. Soc., 83, 3972 (1961); Mouk, Patel, Reusch, Tetrahedron, 31, 13 (1975).*
139. Этому механизму посвящен обзор: *Baretta, Waegell, React. Intermed. (Plemon), 2, 527—585 (1982).*
140. *McPhee, Klingsberg, J. Am. Chem. Soc., 66, 1132 (1944); Bordwell, Scamhorn, Springer, J. Am. Chem. Soc., 91, 2087 (1969).*
141. *Lofthield, J. Am. Chem. Soc., 73, 4707 (1951).*
142. Предварительная миграция хлора из положения C(2) в положение C(6) исключается на основании того факта, что изотопное распределение в возвращенном и исходном соединении 52 одинаково.
143. Несмотря на высокую реакционную способность, некоторые циклопропаноны были выделены. Химии циклопропанона посвящены обзоры: *Wasserman, Clark, Turley, Top. Curr. Chem., 47, 73—156 (1974); Turro, Acc. Chem. Res., 2, 25—32 (1969).*
144. Помимо устойчивости карбаниона (с учетом стерических требований) предпочтительное направление раскрытия несимметричного цикла 53 может также зависеть от других факторов. См., например: *Rappe, Knutsson, Acta Chem. Scand., 21, 2205 (1967); Rappe, Knutsson, Turro, Gagosian, J. Am. Chem. Soc., 92, 2032 (1970).*
145. *Pazos, Pacifici, Pierson, Scloue, Greene, J. Org. Chem., 39, 1990 (1974).*
146. *Fort, J. Am. Chem. Soc., 84, 4979 (1962); Cookson, Nye, Proc. Chem. Soc., 1963, 129; Breslow, Posner, Krebs, J. Am. Chem. Soc., 85, 234 (1963); Baldwin, Cardellina, Chem. Commun., 1968, 558.*

147. Turro, Hammond, J. Am. Chem. Soc., 87, 3258 (1965); Grandal, Machleder, J. Org. Chem., 90, 7347 (1968); Turro, Gagosian, Rappe, Knutsson, Chem. Commun., 1969, 270; Wharton, Fritzberg, J. Org. Chem., 37, 1899 (1972).
148. Kennedy, McCorkindale, Raphael, Scott, Zwanenburg, Proc. Chem. Soc., 1964, 148.
149. Rappe, Adestrom, Acta Chem. Scand., 19, 383 (1965); Rappe, Acta Chem. Scand., 20, 862 (1966).
150. Smisson, Hite, J. Am. Chem. Soc., 81, 1201 (1959).
151. Tchoubar, Sackur, C. R. Acad. Sci., 208, 1020 (1939).
152. Baudry, Bégué, Charpentier-Morize, Bull. Soc. Chim. France, 1971, 1416; Tetrahedron Lett., 1970, 2147.
153. Реакция сжатия циклобутанового кольца, не включающим образование карбокатионов, посвящен обзор: Conia, Salaun, Acc. Chem. Res., 5, 33—40 (1972).
154. Conia, Salaun, Tetrahedron Lett., 1963, 1175, Bull. Soc. Chim. France, 1964, 1957; Salaun, Garnier, Conia, Tetrahedron, 29, 2895 (1973); Rappe, Knutsson, Acta Chem. Scand., 21, 163 (1967).
155. Warnhoff, Wong, Tai, J. Am. Chem. Soc., 90, 514 (1968).
156. См. обзоры: Meier, Zeller, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 14, 32—43 (1975) [Angew. Chem., 87, 52—63]; Kirmse, [117], pp. 475—493; Подина, Коробицына. — Усп. хим., 1967, 36, с. 611—635; Weygand, Bestmann, Angew. Chem., 72, 535—554 (1960), Newer Methods Prep. Org. Chem., 3, 451—508 (1964). Переруппировки диазо- и диазониевых соединений см. в обзоре: Whittaker, in: Patai, The Chemistry of Diazonium and Diazo Compounds, pt. 2, pp. 593—644, Wiley, New York, 1978.
157. Методы фотолиза рассматриваются в обзоре: Ando, in: Patai, [156], pp. 458—475.
158. Методика проведения реакции с триметилсилилдиазометаном вместо CH_3N_3 приведена в работе: Aoyama, Shioiri, Tetrahedron Lett., 1980, 4461.
159. См. обзор: Redmore, Gutsche, [105], pp. 125—136.
160. Коробицына, Подина, Сушко. — ЖОрХ, 1968, 4, с. 175; Jones, Ando, J. Am. Chem. Soc., 90, 2200 (1968).
161. Kirmse, Horner, Chem. Ber., 89, 2759 (1956). См. также: Horner, Spietschka, Chem. Ber., 89, 2765 (1956).
162. См. доказательства за и против в работах: Kirmse, [117], pp. 476—480. См. также: Torres, Ribó, Clement, Strausz, Can. J. Chem., 61, 996 (1983); Tomioka, Hayashi, Asano, Izawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 56, 758 (1983).
163. См. обзор по оксиранам: Lewars, Chem. Rev., 83, 519—534 (1983).
164. Csizmadia, Font, Strausz, J. Am. Chem. Soc., 90, 7360 (1968); Fenwick, Frater, Ogi, Strausz, J. Am. Chem. Soc., 95, 124 (1973); Zeller, Chem. Ber., 112, 678 (1978). См. также: Thornton, Gosavi, Strausz, J. Am. Chem. Soc., 92, 1768 (1970); Russell, Rowland, J. Am. Chem. Soc., 92, 7508 (1970); Majerski, Redvanly, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 694.
165. Csizmadia, Cuning, Gosavi, Strausz, J. Am. Chem. Soc., 95, 133 (1973).
166. Kaplan, Mitchell, Tetrahedron Lett., 1979, 759; Tomioka, Okuno, Izawa, J. Org. Chem., 45, 5278 (1980).
167. См. обзор: Kirmse, [117], pp. 457—462. См. также: Kowalski, Fields, J. Am. Chem. Soc., 104, 321 (1982).
168. Kirmse, Horn, Chem. Ber., 100, 2698 (1967).
169. Сообщалось также о других реагентах гомологизации, см.: Taylor, Chiang, McKillop, Tetrahedron Lett., 1977, 1827; Villeras, Perriot, Normant, Synthesis, 1979, 968; Hashimoto, Aoyama, Shioiri, Tetrahedron Lett., 1980, 4619.
170. См. обзор: Gutsche, Org. React., 8, 364—429 (1954).
171. House, Grubbs, Gannon, J. Am. Chem. Soc., 82, 4099 (1960).

172. Müller, Heischkeil, Tetrahedron Lett., 1964, 2809.
173. Реакции гомологизации, катализируемые кислотами Льюиса, рассматриваются в обзоре: Müller, Kessler, Zeeh, Fortschr. Chem. Forsch., 7, 128—171 (1966), pp. 137—150.
174. Другой метод расширения цикла в циклических кетонах описан в работе: Labar, Laboureur, Krief, Tetrahedron Lett., 1982, 983.
175. См., например: Turro, Gagosian, J. Am. Chem. Soc., 92, 2036 (1970).
176. См. обзор: Gutsche, Redmore, [105], pp. 81—98.
177. См., например: Smith, J. Org. Chem., 25, 453 (1960); Warner, Walsh, Smith, J. Chem. Soc., 1962, 1232; Loeschorn, Nakajima, Anselme, Bull. Soc. Chim. Belg., 90, 985 (1981).
178. Gutsche, Bailey, J. Org. Chem., 28, 607 (1963); Bailey, Bowers, Gutsche, J. Org. Chem., 28, 610 (1963); Gutsche, Zandsstra, J. Org. Chem., 39, 324 (1974).
179. Mock, Hartman, J. Org. Chem., 42, 459, 466 (1977); Baldwin, Landmesser, Synth. Commun., 8, 413 (1978).
180. Liu, Majumdar, Synth. Commun., 5, 125 (1975).
181. Dave, Warnhoff, J. Org. Chem., 48, 2590 (1983).
182. Doyle, Trudell, Terpstra, J. Org. Chem., 48, 5146 (1983).
183. См. обзоры: Köbrich, Buck, in: Viehe, Acetylenes, pp. 117—122, 131—134, Marcel Dekker, New York, 1969; Köbrich, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 49—68 (1965), pp. 63—67 [Angew. Chem., 77, 75—94].
184. Fritsch, Liebigs Ann. Chem., 279, 319 (1894); Bittenberg, Liebigs Ann. Chem., 279, 327 (1894); Wiechell, Liebigs Ann. Chem., 279, 337 (1894).
185. Pritchard, Bothner-By, J. Phys. Chem., 64, 1271 (1960).
186. Curtin, Flynn, Nystrom, J. Am. Chem. Soc., 80, 4599 (1958); Bothner-By, J. Am. Chem. Soc., 77, 3293 (1955).
187. В работе: Tadros, Sakla, Ishak, Armanious, J. Chem. Soc., 1963, 4218 было показано, что реакции 1-фенил-1-*n*-анизил-2-бромэтилена с гликоксидом натрия в кипящем этиленгликоле нестереоселективна; и в *цис*- и в *транс*-соединении мигрирует преимущественно анизил. Возможно, в этом случае либо перегруппировка происходит по другому механизму, либо, еще проще, миграции предшествует изомеризация олефина.
188. Межмолекулярный механизм исключается на основании перекрестных экспериментов и того факта, что в мигрирующем кольце и в продукте заместитель находится в одном и том же положении.
189. Köbrich, Trapp, Z. Naturforsch., 18, 1125 (1963), Chem. Ber., 99, 680 (1966); Jones, Damico, J. Am. Chem. Soc., 85, 2273 (1963); Köbrich, Trapp, Hornke, Tetrahedron Lett., 1964, 1131, Chem. Ber., 100, 961 (1967).
190. Köbrich, Trapp, [189].
191. Southwick, Walsh, J. Am. Chem. Soc., 77, 405 (1955). См. также: Suzuki, Okano, Nakai, Terao, Sekiya, Synthesis, 1963, 723.
192. См. обзор по миграции Cl: Peterson, Acc. Chem. Res., 4, 407—413 (1971). См. также: Локтев, Корчагина, Шубин, Коптюг.—ЖОрХ, 1977, 13, с. 219; Добронравова, Штейнгарц.—ЖОрХ, 1977, 13, с. 461. Примеры миграции Br см. в работах: Гудкова, Утешаев, Реутов.—ДАН СССР, 1974, 214, с. 572; Смолина, Шекутьева, Реутов.—ДАН СССР, 1976, 228, с. 1119; Брюсова, Голицы, Смолина, Реутов.—ДАН СССР, 1980, 253, с. 349. Примеры миграции группы OH см. в работе: Cathcart, Bovenkamp, Moir, Bannard, Casselman, Can. J. Chem., 55, 3774 (1977). Миграция ArS и Ar₂P(O) рассматривается в обзоре: Warren, Acc. Chem. Res., 11, 403—406 (1978).
193. См. обзор: McDonald, Mech. Mol. Migr., 3, 67—107 (1971).
194. Brown, Hydroboration, pp. 136—149, W. A. Benjamin, New York, 1962; Brown, Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 88, 1433 (1966). См. также: Brown, Racherla, J. Organomet. Chem., 241, C37 (1982).

195. Logan, J. Org. Chem., 26, 3657 (1961).
196. Brown, Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 89, 561 (1967).
197. Wood, Rickborn, J. Org. Chem., 48, 555 (1983).
198. Перегруппировки магнийорганических соединений рассматриваются в обзорах: Hill, Adv. Organomet. Chem., 16, 131—165 (1977), J. Organomet. Chem., 91, 123—271 (1975).
199. Cooper, Finkbeiner, J. Org. Chem., 27, 1493 (1962); Fell, Asinger, Sulzbach, Chem. Ber., 103, 3830 (1970). См. также: Ashby, Ainslie, J. Organomet. Chem., 250, 1 (1983).
200. См. обзоры: Conley, Ghosh, Mech. Mol. Migr. 4, 197—308 (1971), pp. 289—304; O'Brien, Chem. Rev., 64, 81—89 (1964).
201. Baumgarten, Petersen, J. Am. Chem. Soc., 82, 459 (1960) и цитированные в этой статье работы.
202. Cram, Hatch, J. Am. Chem. Soc., 75, 33 (1953); Hatch, Cram, J. Am. Chem. Soc., 75, 38 (1953).
203. Neber, Burgard, Liebigs Ann. Chem., 493, 281 (1932); Parcell, Chem. Ind. (London), 1963, 1396; [202].
204. House, Berkowitz, J. Org. Chem., 28, 2271 (1963).
205. См., например: Oae, Furukawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 62 (1965); Nakai, Furukawa, Oae, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2917 (1969).
206. Baumgarten, Petersen, Wolf, J. Org. Chem. 28, 2369 (1963).
207. Graham, Tetrahedron Lett., 1969, 2223.
208. Baumgarten, Dirks, Petersen, Zey, J. Org. Chem., 31, 3708 (1966).
209. Обсуждение и доказательства в пользу этого механизма см.: Smith, in: Mayo-MR, [1], vol. 1, pp. 528—550.
210. Перегруппировки с образованием нитренов в качестве интермедиатов рассматриваются в обзоре: Boyer, Mech. Mol. Migr., 2, 267—318 (1969). См. также: [221].
211. См. обсуждение этого вопроса в работе: Lwowski, Nitrenes, pp. 217—221, Interscience, New York, 1970.
212. См. обзор: Wallis, Lane, Org. React., 3, 267—306 (1946).
213. При желании изоцианат можно выделять, используя условия межфазного переноса, см.: Sy, Raksis, Tetrahedron Lett., 1980, 2223.
214. Пример использования этого метода при низких температурах приведен в работе: Radlick, Brown, Synthesis, 1974, 290.
215. См., например: Imamoto, Tsuno, Yukawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1632, 1639, 1644 (1971); Imamoto, Kim, Tsuno, Yukawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2776 (1971).
216. Acott, Beckwith, Chem. Commun., 1965, 161; Baumgarten, Staklis, J. Am. Chem. Soc., 87, 1141 (1965); Acott, Beckwith, Hassanali, Redmond, Tetrahedron Lett., 1965, 4039; Acott, Beckwith, Hassanali, Aust. J. Chem., 21, 185, 197 (1968); Baumgarten, Smith, Staklis, J. Org. Chem., 40, 3554 (1975).
217. Radhakrishna, Parham, Riggs, Loudon, J. Org. Chem., 44, 1746 (1979). См. также: Swaminathan, Venkatasubramanian, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1975, 1161.
218. См. обзор: Banthorpe, in: Patai, The Chemistry of the Azido Group., pp. 397—405, Interscience, New York, 1971.
219. Удобная методика прямого получения амина описана в работе: Pfister, Wyman, Synthesis, 1983, 38.
220. См., например: Lwowski, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6, 897—906 (1967) [Angew. Chem., 79, 922—931]; Linke, Tissue, Lwowski, J. Am. Chem. Soc., 89, 6308 (1967); Smalley, Bingham, J. Chem. Soc. (C), 1969, 2481.
221. См. обзоры: Stevens, Watts, [1], pp. 45—52; Smith, in: Mayo-MR, [1], vol. 1, pp. 462—479. Образование нитренов из алкил- и арилизидов см. в книге: Lwowski [211], Lewis, Saunders, pp. 47—97, Smith, pp. 99—162.

222. Abramovitch, Kyba, J. Am. Chem. Soc., 96, 480 (1974); Montgomery, Saunders, J. Org. Chem., 41, 2368 (1976).
223. Smith, Lakritz, см.: Smith, in: Mayo-MR, [1], vol. 1, p. 474.
224. Huisgen, Vossius, Appl. Chem. Ber., 91, 1, 12 (1958).
225. См. обзор по гидроксамовым кислотам: Bauer, Exner, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13, 376—384 (1974) [Angew. Chem., 86, 419—428].
226. См. обзор: Yale, Chem. Rev., 33, 209 (1943).
227. Hoare, Olson, Koshland, J. Am. Chem. Soc., 90, 1638 (1968). Другие методы см.: Bittner, Grinberg, Kartoon, Tetrahedron Lett., 1974, 1965; King, Pike, Walton, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 351.
228. Bachman, Goldmacher, J. Org. Chem., 29, 2576 (1964).
229. Sheradsky, Avramovici-Grisaru, Tetrahedron Lett., 1978, 2325.
230. См. обзор: Banthorpe, [218], pp. 405—434.
231. См. обзор: Колдобский, Островский, Гидаснов. — Усп. хим., 1978, 47, с. 2044—2064.
232. Сравнение реакций с 18-16 по 18-19 в качестве методов превращения кислот в амины проведено в работе: Smith, Org. React., 3, 337—449 (1946), pp. 363—366.
233. Rutherford, Newman, J. Am. Chem. Soc., 79, 213 (1957).
234. См. обзоры: Колдобский, Терещенко, Герасимова, Багал. — Усп. хим., 1971, 40, с. 1790—1813; Beckwith, in: Zabicky, The Chemistry of Amides, pp. 137—145, Interscience, New York, 1970; Smith, in: Mayo-MR, [1], vol. 1, pp. 507—527.
235. Бициклические кетоны рассматриваются в обзоре: Krow, Tetrahedron, 37, 1283—1307 (1981).
236. Исключения составляют циклические ароматические кетоны, содержащие в орто- и пара-положениях электронодонорные группы, см.: Bhalerao, Thyagarajan, Can. J. Chem., 46, 3367 (1968); Tomita, Minami, Uyeo, J. Chem. Soc. (C), 1969, 183.
237. Crochet, Kovacic, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 716.
238. Об этом механизме имеются противоречивые мнения: см. обсуждение в работе: Vogler, Hayes, J. Org. Chem., 44, 3682 (1979).
239. Smith, J. Am. Chem. Soc., 70, 320 (1948); Smith, Antoniadis, Tetrahedron, 9, 210 (1960). В некоторых случаях механизм несколько отличается и включает прямую перегруппировку интермедиата 67, см.: Fikes Shechter, J. Org. Chem., 44, 741 (1979). См. также: Bach, Wolber, J. Org. Chem., 47, 239 (1982).
240. Доказательства в пользу этого механизма приводятся в работах: Колдобский, Енин, Наумов, Островский, Терещенко, Багал. — ЖОрХ, 1972, 8, с. 242; Островский, Кошталова, Широкова, Колдобский, Гидаснов. — ЖОрХ, 1974, 10, с. 2354; [234].
241. См. обзоры: McCarty, in: Patai, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, pp. 408—439, Interscience, New York, 1970; Donaruma, Heldt, Org. React., 11, 1—156 (1960); Smith, in: Mayo-MR, [1], vol. 1, pp. 483—507.
242. Waters, Wakabayashi, Fields, Org. Prep. Proced. Int., 6, 53 (1974).
243. Monson, Broline, Can. J. Chem., 51, 942 (1973); Gupton, Idoux, Leonard, DeCrescenzo, Synth. Commun., 13, 1083 (1983).
244. Shiono, Echigo, Mukaiyama, Chem. Lett., 1976, 1397.
245. Butler, O'Donoghue, J. Chem. Res., Synop., 1983, 18.
246. Costa, Mestres, Riego, Synth. Commun., 12, 1003 (1982).
247. Eaton, Carlson, Lee, J. Org. Chem., 38, 4071 (1973).
248. Перегруппировки Бекмана под действием полифосфорной кислоты рассматриваются в обзорах: Beckwith, in: Zabicky, [234], pp. 131—137; Uhlig, Snyder, Adv. Org. Chem., 1, 35—81 (1960), pp. 65—68.
249. В некоторых случаях перегруппировки Бекмана заведомо нестереоспецифичны; см.: Lansbury, Mancuso, Tetrahedron Lett., 1965, 2445.

250. *Field, Hughmark, Shumaker, Marshall*, J. Am. Chem. Soc., 83, 1983, (1961), См. также: *Leusink, Meerbeek, Noltes*, Recl. Trav. Chim Pays-Bas, 95, 123 (1976), 96, 142 (1977).
251. *Chattopadhyaya, Rama Rao*, Tetrahedron, 30, 2899 (1974).
252. Подобные реакции расширения цикла рассматриваются в обзоре: *Винник, Зарахани*.— Усп. хим., 1967, 36, с. 167—198. Бициклические оксимы см. в работе [235].
253. *Olah, Fung*, Synthesis, 1979, 537. См. также: *Новоселов, Исаев, Юрченко, Водичка, Тришска*.— ЖОрХ, 1981, 17, с. 2558.
254. Обзор доказательств этого механизма см. в работе [241]; *Donaruma, Heldt*, pp. 5—14; *Smith*, pp. 488—493.
255. *Gregory, Moodie, Schofield*, J. Chem. Soc. (B), 1970, 338; *Kim, Kawakami, Ando, Yukawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 1115 (1979).
256. *Gregory, Moodie, Schofield*, [255].
257. *Hill, Conley, Chortyk*, J. Am. Chem. Soc., 87, 5646 (1965); *Palmere, Conley, Rabinowitz*, J. Org. Chem., 37, 4095 (1972).
258. См., например: *Izawa, Mayo, Tabata*, Can. J. Chem., 47, 51 (1969); *Cunningham, Ng Lim, Just*, Can. J. Chem., 49, 2891 (1971); *Suginome, Yagihashi*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1977, 2488.
259. *Maruoka, Miyazaki, Ando, Matsumura, Sakane, Hattori, Yamamoto*, J. Am. Chem. Soc., 105, 2831 (1983).
260. *Hattori, Maruoka, Yamamoto*, Tetrahedron Lett., 1982, 3395.
261. *Gassman, Fox*, J. Am. Chem. Soc., 89, 338 (1967). См. также: *Gassman, Cryberg*, J. Am. Chem. Soc., 91, 2047 (1969); *Fleury, Biehler, Desbois*, Tetrahedron Lett., 1969, 4091; *Schell, Ganguly*, J. Org. Chem., 45, 4069 (1980).
262. Перегруппировки $C \rightarrow N$, индуцируемые $AlCl_3$, рассматриваются в работе: *Kovacic, Lowery, Roskos*, Tetrahedron, 26, 529 (1970).
263. *Gassman, Carrasquillo*, Tetrahedron Lett., 1971, 109.
264. *Wasserman, Adickes, Espejo de Ochoa*, J. Am. Chem. Soc., 93, 5586 (1971); *Wasserman, Clazer, Hearn*, Tetrahedron Lett., 1973, 4855.
265. *Sisti*, Chem. Commun., 1968, 1272; *Sisti, Milstein*, J. Org. Chem., 39, 3932 (1974).
266. См. обзоры: *Plesničar*, in: Trahanovsky, Oxidation in Organic Chemistry, pt. C, pp. 254—267, Academic Press, New York, 1978; *House*, Modern Synthetic Reactions, 2nd ed., pp. 321—329, W. A. Benjamin, New York, 1972; *Lewis*, in: Augustine, Oxidation, vol. 1, pp. 237—244, Marcel Dekker, New York, 1969; *Lee, Uff*, Q. Rev., Chem. Soc., 21, 429—457 (1967), pp. 449—453; *Smith*, in: Mayo-MR, [1], vol. 1, pp. 577—589.
267. Применительно к бициклическим кетонам эта реакция рассматривается в обзоре: *Krow*, Tetrahedron, 37, 2697—2724 (1981).
268. *Emmons, Lucas*, J. Am. Chem. Soc., 77, 2287 (1955).
269. *McClure, Williams*, J. Org. Chem., 27, 24 (1962).
270. *Deno, Billups, Kramer, Lastomirsky*, J. Org. Chem., 35, 3080 (1970).
271. Влияние заместителей в α -, β - и γ -положениях алкильной группы рассматривается в работе: *Noyori, Sato, Kobayashi*, Bull. Chem. Soc. Japan, 56, 2661 (1983).
272. См., например: *Godfrey, Sargent, Elix*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1974, 1353.
273. Механизм предложен в работе: *Criegee, Liebigs Ann. Chem.*, 560, 127 (1948).
274. *Doering, Dorfman*, J. Am. Chem. Soc., 75, 5595 (1953). Другие доказательства суммированы в работе: *Smith*, [266], pp. 578—584.
275. *Palmer, Fry*, J. Am. Chem. Soc., 92, 2580 (1970). См. также: *Mitsuhashi, Miyadera, Shimamura*, Chem. Commun., 1970, 1301. Результаты изучения вторичных изотопных эффектов представлены в работе: *Winnik, Stoute, Fitzgerald*, J. Am. Chem. Soc., 96, 1977 (1974).

276. Показано, что в некоторых случаях лимитирующей стадией является присоединение перикислоты к субстрату; см., например: *Ogata, Sawaki, J. Org. Chem.*, **37**, 2953 (1972). Но и при этом все еще высока вероятность того, что миграция происходит согласованно с отрывом нуклеофуга.
277. *Bailey, Shih, J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1769 (1982).
278. См. обзоры: *Яблоков*. — Усп. хим., 1980, 49, с. 1711—1729; *Lee, Uff*, [266], 445—449.
279. Переходное состояние в стадии миграции обсуждается в работе: *Wis-tuba, Rüchardt, Tetrahedron Lett.*, 1981, 3389.
280. Образование пероксисоединений в растворах суперкислот рассматривается в обзоре: *Olah, Parker, Yoneda, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 909—931 (1978) [*Angew. Chem.*, **90**, 962—984].
281. *Sheldon, van Doorn, Tetrahedron Lett.*, 1973, 1021.
282. Перегруппировка Стивенса рассматривается в обзорах: *Lepley, Giumanini, Mech. Mol. Migr.*, **3**, 297—440 (1971); *Pine, Org. React.*, **18**, 403—464 (1970). Перегруппировка Стивенса и родственная ей перегруппировка Виттага (реакция 18-26) обсуждаются в обзорах: *Stevens, Watts*, [1], pp. 81—116; *Witt, in: Kochi*, [51], pp. 448—458; *Iwai, Mech. Mol. Migr.*, **2**, 73—116 (1969), pp. 105—113; *Stevens, Prog. Org. Chem.*, **7**, 48—74 (1968); *Zimmerman, in: Mayo-MR*, [1], vol. 1, pp. 345—406.
283. Миграция арильной группы наблюдается редко, однако о таких случаях сообщалось в работах: *Heaney, Ward, Chem. Commun.*, 1969, 810; *Truce, Heuring, Chem. Commun.*, 1969, 1499.
284. См., например: *Adams, Liu, Kovacic, Tetrahedron Lett.*, 1974, 427; *Fry, Adlington, Badger, McCullough, Tetrahedron Lett.*, 1974, 429.
285. См., например: *Pine, J. Chem. Educ.*, **48**, 99—102 (1971).
286. *Stevens, J. Chem. Soc.*, 1930, 2107; *Johnstone, Stevens, J. Chem. Soc.*, 1955, 4487.
287. *Brewster, Kline, J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5179 (1952); *Schöllkopf, Ludwig, Ostermann, Patsch, Tetrahedron Lett.*, 1969, 3415.
288. *Jemison, Mageswaran, Ollis, Potter, Pretty, Sutherland, Thebtaranonth, Chem. Commun.*, 1970, 1201.
289. *Lepley, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1237 (1969), *Chem. Commun.*, 1969, 1460; *Lepley, Becker, Giumanini, J. Org. Chem.*, **36**, 1222 (1971); *Baldwin, Brown, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3646 (1969); *Jemison, Morris, Chem. Commun.*, 1969, 1226; [288]; *Schöllkopf, Ludwig, Ostermann, Patsch*, [287].
290. Применение метода химически индуцированной динамической поляризации ядер к изучению перегруппировок описано в обзоре: *Lepley, in: Lepley, Closs, Chemically Induced Magnetic Polarization*, pp. 323—384, Wiley, New York, 1973.
291. *Schöllkopf, Ludwig, Chem. Ber.*, **101**, 2224 (1968); *Ollis, Rey, Sutherland, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1983, 1009, 1049.
292. *Schöllkopf, Ludwig, Ostermann, Patsch*, [287]; *Hennion, Shoemaker, J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1769 (1970).
293. См., например: *Pine, Caffo, Yamagushi, J. Org. Chem.*, **35**, 3663 (1970).
294. Данные против этого механизма см.: *Jenny, Druey, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1**, 155 (1962) [*Angew. Chem.*, **74**, 152].
295. *Woodward, Hoffmann, The Conservation of Orbital Symmetry*, p. 131, Academic Press, New York, 1970 (есть русский перевод: *Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ.* — М.: Мир, 1971).
296. Имеются аргументы в пользу того, что перегруппировка происходит по согласованному механизму, с нарушением правил орбитальной симметрии, см.: *Dewar, Ramsden, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1974, 1839.
297. *Hill, Chan, J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 866 (1966).
298. См. обзор: *Olsen, Currie, in: Patai, The Chemistry of the Thiol Group*, pt. 2, pp. 561—566, Wiley, New York, 1974.

299. См., например: *Baldwin, Erickson, Hackler, Scott*, Chem. Commun., 1970, 576; *Schöllkopf, Schossig, Ostermann*, Liebigs Ann. Chem., 737, 158 (1970); *Iwamura, Iwamura, Nishida, Yoshida, Nakayama*, Tetrahedron Lett., 1971, 63.
300. Некоторые доказательства см.: *Schöllkopf, Ludwig*, Chem. Ber., 101, 2224 (1968); *Ostermann, Schöllkopf*, Liebigs Ann. Chem., 737, 170 (1970); *Lorand, Grant, Samuel, O'Connell, Zaro*, Tetrahedron Lett., 1969, 4087.
301. См. обзор: *Johnstone*, Mech. Mol. Migr., 2, 249—266 (1969).
302. Сообщалось также о миграции арильной и некоторых алкильных групп, см.: *Khuthier, Ahmed, Jallo, J.* Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 1001 и цитированные в этой статье работы.
303. Миграция винильной группы описана в работе: *Rautenstrauch, Büchi, Wüest*, J. Am. Chem. Soc., 96, 2576 (1974). О миграции группы C (Ph) = NAr см. в статье: *Katritzky, Ponkshe*, Tetrahedron Lett., 1981, 1215.
304. *Wittig*, Angew. Chem., 66, 10 (1954).
305. См. обзор по этому механизму: *Schöllkopf*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9, 763—773 (1970) [Angew. Chem., 82, 795—805].
306. *Lansbury, Pattison, Sidler, Bieber*, J. Am. Chem. Soc., 88, 78 (1966); *Schäfer, Schöllkopf, Walter*, Tetrahedron Lett., 1968, 2809.
307. См., например: *Hauser, Kantor*, J. Am. Chem. Soc., 73, 1437 (1951); *Cast, Stevens, Holmes*, J. Chem. Soc., 1960, 3521.
308. *Schöllkopf, Fabian*, Liebigs Ann. Chem., 642, 1 (1961); *Schöllkopf, Schäfer*, Liebigs Ann. Chem., 663, 22 (1963); *Felkin, Frajerman*, Tetrahedron Lett., 1977, 3485; *Hebert, Welvart*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 1035; *Nouveau J. Chim.*, 5, 327 (1981).
309. *Lansbury, Pattison*, J. Org. Chem., 27, 1933 (1962), J. Am. Chem. Soc., 84, 4295 (1962).
310. *Garst, Smith*, J. Am. Chem. Soc., 95, 6870 (1973).
311. *Garst, Smith*, J. Am. Chem. Soc., 98, 1526 (1976). Имеются данные против этого механизма, см.: *Hebert, Welvart, Ghelfenstein, Szwarc*, Tetrahedron Lett., 1983, 1381.
312. *Eisch, Kovacs, Rhee*, J. Organomet. Chem., 65, 289 (1974).
313. См. обзоры: *Suzuki*, Top. Curr. Chem., 112, 67—115 (1983); *Pelter*, in: Mayo-RGES, vol. 2, pp. 95—147, Chem. Soc. Rev., 11, 191—225 (1982); *Cragg, Koch*, Chem. Soc. Rev., 6, 393—412 (1977); *Weill-Raynal*, Synthesis, 1976, 633—651; *Cragg*, Organoboranes in Organic Synthesis, pp. 249—300, Marcel Dekker, New York, 1973; *Paetzold, Grundke*, Synthesis, 1973, 635—660.
314. Реакции боранов с CO обсуждаются в работах: *Negishi*, Intra-Sci. Chem. Rep., 7 (1), 81—94 (1973); *Brown*, Boranes in Organic Chemistry, pp. 343—371, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1972, Acc. Chem. Res., 2, 65—72 (1969).
315. *Hillman*, J. Am. Chem. Soc., 84, 4715 (1962), 85, 982 (1963); *Brown, Rathke*, J. Am. Chem. Soc., 89, 2737 (1967); *Пузыцкий, Пирожков, Рябова, Пастухова, Эйдус*. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 21, с. 1998; 1973, 22, с. 1817.
316. *Brown, Negishi, Gupta*, J. Am. Chem. Soc., 92, 6648 (1970); *Brown, Gupta*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1818 (1971); *Negishi, Brown*, Synthesis, 1972, 197.
317. *Brown, Negishi*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5478 (1967), 91, 1224 (1969); *Khights, Brown*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5283 (1968); *Brown, Dickason*, J. Am. Chem. Soc., 91, 1226 (1969).
318. *Brown, Rathke*, J. Am. Chem. Soc., 89, 4528 (1967).
319. *Brown, Carlson*, J. Org. Chem., 38, 2422 (1973); *Brown, Katz, Carlson*, J. Org. Chem., 38, 3968 (1973).
320. *Pelter, Hutchings, Smith*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 186; *Pelter, Hutchings, Smith, Williams*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1975

- 145; *Pelter*, Chem. Ind. (London), 1973, 206—209, Intra-Sci. Chem. Rep., 7 (1), 73—79 (1973).
321. См., однако: *Pelter, Maddocks, Smith*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 805.
322. *Hughes, Ncube, Pelter, Smith, Negishi, Yoshida*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1977, 1172.
323. *Lane, Brown*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1025 (1971); *Brown, Yamamoto*, Synthesis, 1972, 699.
324. *Lane, Brown*, [323]; *Yamamoto, Brown*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 801, J. Org. Chem., 39, 861 (1974).
325. *Brown, Yamamoto, Lane*, Synthesis, 1972, 304.
326. См., например: *Brown, Lane*, Synthesis, 1972, 303; *Zweifel, Fisher*, Synthesis, 1974, 339; *Midland, Brown*, J. Org. Chem., 40, 2845 (1975); *Levy, Schwartz*, Tetrahedron Lett., 1976, 2201; *Avasthi, Baba, Suzuki*, Tetrahedron Lett., 1980, 945; *Baba, Avasthi, Suzuki*, Bull. Chem. Soc. Japan, 56, 1571 (1983); *Pelter, Rao*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 1149.
327. *Brown, Rathke*, J. Am. Chem. Soc., 89, 2738 (1967).
328. *Brown, Kabalka, Rathke*, J. Am. Chem. Soc., 89, 4530 (1967).
329. *Brown, Negishi*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5285 (1967); *Negishi, Brown*, Synthesis, 1972, 196.
330. *Brown, Negishi*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5477 (1967), Chem. Commun., 1968, 594.
331. *Pelter, Smith, Hutchings, Rowe*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1975, 129; [320]. См. также: *Pelter, Hutchings, Smith*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1975, 142; *Mallison, White, Pelter, Rowe, Smith*, J. Chem. Res., Synop., 1978, 234.
332. *Carlson, Brown*, J. Am. Chem. Soc., 95, 6876 (1973), Synthesis, 1973, 776.
333. *Yamamoto, Kondo, Moritani*, Tetrahedron Lett., 1974, 793; Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 3682 (1975). См. также: *Yamamoto, Kondo, Moritani*, J. Org. Chem., 40, 3644 (1975).
334. Другие методы описаны в работах: *Brown, Levy, Midland*, J. Am. Chem. Soc., 97, 5017 (1975); *Ncube, Pelter, Smith*, Tetrahedron Lett., 1979, 1893; *Pelter, Rao*, [326]; *Yogo, Koshino, Suzuki*, Chem. Lett., 1981, 1059; *Kulkarni, Lee, Brown*, J. Org. Chem., 45, 4542 (1980), Synthesis, 1982, 193; *Brown, Bhat, Basavaiah*, Synthesis, 1983, 885.
335. См., например: *Zweifel, Fisher*, [326]; *Brown, Yamamoto*, J. Am. Chem. Soc., 93, 2796 (1971), Chem. Commun., 1971, 1535; *Brown, DeLue*, J. Am. Chem. Soc., 96, 311 (1974); *Brown, Yamamoto*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 71; *Hubbard, Brown*, Synthesis, 1978, 676; *Uguen*, Bull. Soc. Chim. France, 1981, II-99.
336. *Brown, Rathke*, J. Am. Chem. Soc., 89, 2740 (1967); *Brown, Coleman, Rathke*, J. Am. Chem. Soc., 90, 499 (1968); *Brown, Hubbard, Smith*, Synthesis, 1979, 701. См. также обсуждение этого механизма в работе: *Brown, Hubbard*, J. Org. Chem., 44, 467 (1979).
337. *Brown, Knights, Coleman*, J. Am. Chem. Soc., 91, 2144 (1969).
338. *Brown, Coleman*, J. Am. Chem. Soc., 91, 4606 (1969).
339. Другие методы превращения боранов в альдегиды описаны в работах: *Yamamoto, Shiono, Mukaiyama*, Chem. Lett., 1973, 961; *Negishi, Yoshida, Silveira, Chiou*, J. Org. Chem., 40, 814 (1975); *Brown, Imai*, J. Am. Chem. Soc., 105, 6285 (1983).
340. *Hara, Kishimura, Suzuki*, Tetrahedron Lett., 1978, 2891. См. также: *Brown, Imai*, J. Org. Chem., 49, 892 (1984).
341. *Zweifel, Arzoumanian, Whitney*, J. Am. Chem. Soc., 89, 3652 (1967); *Zweifel, Fisher*, Synthesis, 1975, 376; *Kulkarni, Basavaiah, Brown*, J. Organomet. Chem., 225, C1 (1982); *Brown, Basavaiah, Kulkarni*, J. Org. Chem., 47, 171 (1982); *Brown, Basavaiah*, J. Org. Chem., 47, 3806, 5407

- (1982). См. также: *Negishi, Lew, Yoshida, J. Org. Chem.*, **39**, 2321 (1974).
342. *Zweifel, Fisher, Snow, Whitney, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6309 (1971).
343. *Zweifel, Polston, Whitney, J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6243 (1968); *Brown, Ravindran, J. Org. Chem.*, **38**, 1617 (1973).
344. Усовершенствованный метод описан в работах: *Brown, Basavaiah, J. Org. Chem.*, **47**, 754 (1982); *Brown, Basavaiah, Kulkarni, J. Org. Chem.*, **47**, 3808 (1982).
345. *Negishi, Yoshida, J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 606.
346. *Corey, Ravindranathan, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4013 (1972); *Negishi, Katz, Brown, Synthesis*, **1972**, 555.
347. *Zweifel, Fisher, Synthesis*, **1972**, 557.
348. Другие методы превращения боранов в альдегиды описаны в работах: *Pelter, Subrahmanyam, Laub, Gould, Harrison, Tetrahedron Lett.*, **1975**, 1633; *Utimoto, Uchida, Yamaya, Nozaki, Tetrahedron*, **33**, 1945 (1977); *Ncube, Pelter, Smith, Tetrahedron Lett.*, **1979**, 1895; *Levy, Angelastro, Marinelli, Synthesis*, **1980**, 945; *Brown, Lee, Kulkarni, Synthesis*, **1982**, 195; *Pelter, Hughes, Rao, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 719.
349. *Zweifel, Fisher, Snow, Whitney, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6560 (1972). См. также: *Miyaura, Abiko, Itoh, Suzuki, Synthesis*, **1975**, 669.
350. *Yatagai, Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 1670 (1980).
351. *Suzuki, Miyaura, Abiko, Itoh, Brown, Sinclair, Midland, J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3080 (1973); *Yamada, Miyaura, Itoh, Suzuki, Synthesis*, **1977**, 679. Реакции органических боратов рассматриваются в обзоре: *Suzuki, Acc. Chem. Res.*, **15**, 178—184 (1982).
352. Исследование относительной миграционной способности группы R' описано в работе: *Slayden, J. Org. Chem.*, **46**, 2311 (1981).
353. *Midland, Sinclair, Brown, J. Org. Chem.*, **39**, 731 (1974).
354. *Yamada, Miyaura, Itoh, Suzuki, Tetrahedron Lett.*, **1975**, 1961. Метод получения несимметричных алкинов описан в работе: *Utimoto, Yabuki, Okada, Nozaki, Tetrahedron Lett.*, **1976**, 3969.
355. *Pelter, Harrison, Kirkpatrick, J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 544; *Miyaura, Yoshinari, Itoh, Suzuki, Tetrahedron Lett.*, **1974**, 2961; *Pelter, Gould, Harrison, Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3327.
356. *Hooz, Mortimer, Tetrahedron Lett.*, **1976**, 805.
357. *Pelter, Bentley, Harrison, Subrahmanyam, Laub, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 2419; *Pelter, Gould, Harrison, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 2428. См. также: *Pelter, Harrison, Kirkpatrick, Tetrahedron Lett.*, **1973**, 4491; *Utimoto, Furubayashi, Nozaki, Chem. Lett.*, **1975**, 397.
358. *Hara, Dojo, Suzuki, Chem. Lett.*, **1983**, 285.
- 358a. *Min-zhi, Yong-ti, Wei-hua, Tetrahedron Lett.*, **1984**, 1797.
359. См., например: *Shumate, Neuman, Fonken, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3996 (1965); *Gil-Av, Herling, Tetrahedron Lett.*, **1967**, 1; *Doorakian, Freedman, J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3582 (1968); *Brune, Schwab, Tetrahedron*, **25**, 4375 (1969); *Steiner, Michl, J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6413 (1978).
360. Примеры фотохимического превращения циклобутена в 1,3-диен приведены в работах: *Scherer, J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7352 (1968); *Sattiel, Lim, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5404 (1969).
361. Фотохимические перегруппировки триенов рассматриваются в обзоре: *Dauben, McInnis, Michno, in: Mayo-RGES*, [1], vol. 3, pp. 91—129.
362. *Dauben, Cargill, Tetrahedron*, **12**, 186 (1961); *Chapman, Pasto, Borden, Griswold, J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1220 (1962).
363. Взаимопревращения норкарadiен—циклогептатриен и аналогичные им превращения бензол-оксид—оксепин рассматриваются в обзорах: *Maier, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 402—413 (1967) [*Angew. Chem.*, **79**, 446—458]; *Vogel, Günther, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 385—

- 401 (1967) [Angew. Chem., 79, 429—446]; Vogel, Pure Appl. Chem., 20, 237—262 (1969).
364. См. т. 3, гл. 15, [809, 810].
365. Процессы термической изомеризации, включающей электроциклические, сигматропные и другие перегруппировки, рассматриваются в монографии: Gajewski, Hydrocarbon Thermal Isomerizations, Academic Press, New York, 1981. Электроциклическим реакциям посвящена монография: Marvell, Thermal Electrocyclic Reactions, Academic Press, New York, 1980. См. также обзоры: George, Mitra, Sukumaran, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19, 973—983 (1980) [Angew. Chem., 92, 1005—1014]; Jutz, Top. Curr. Chem., 73, 125—230 (1978); Gilchrist, Storr, Organic Reactions and Orbital Symmetry, pp. 48—72, Cambridge University Press, New York, 1972 (есть русский перевод: Джилкрист Т., Сторр Р., Органические реакции и орбитальная симметрия: Пер. с англ.—М.: Мир, 1976); DeWolfe, in: Bamford, Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 9, pp. 461—470, American Elsevier, New York, 1973; Crowley, Mazzocchi, in: Zabicky, The Chemistry of Alkenes, vol. 2, pp. 284—297, Interscience, New York, 1970; Criegee, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 559—565 (1968). [Angew. Chem., 80, 585—591]; Vollmer, Servis, J. Chem. Educ., 45, 214—220 (1968).
366. Winter, Tetrahedron Lett., 1965, 1207. См. также: Vogel, Liebigs Ann. Chem., 615, 14 (1958); Criegee, Noll, Liebigs Ann. Chem., 627, 1 (1959).
367. Схема взята из работы: Woodward, Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 87, 395 (1965), авторы которой ввели термины *конротаторный* и *дисротаторный*.
368. Woodward, Hoffman, [367]. Longuet-Higgins, Abrahamson, J. Am. Chem. Soc., 87, 2045 (1965); Fukui, Tetrahedron Lett., 1965, 2009.
369. Метод корреляционных диаграмм см.: Jones, Physical and Mechanistic Organic Chemistry, 2nd ed., pp. 352—359, Cambridge University Press, Cambridge, 1984; Yates, Hückel Molecular Orbital Theory, pp. 250—263, Academic Press, New York, 1978; т. 3, гл. 15, [675].
370. См. т. 3, гл. 15, [676].
371. См. т. 3, гл. 15, [677].
372. См., например: Baldwin, Krueger, J. Am. Chem. Soc., 91, 6444 (1969); Spangler, Hennis, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 24. См. также: Dauben, Michno, J. Am. Chem. Soc., 103, 2284 (1981). Обратный пример приведен в работе: Dolbier, Koroniak, Burton, Bailey, Shaw, Hansen, J. Am. Chem. Soc., 106, 1871 (1984).
373. Факторы, благоприятствующие тому или иному направлению, обсуждаются в работе: Dauben, Kellogg, Seeman, Vietmeyer, Wendschuh, Pure Appl. Chem., 33, 197—215 (1973).
374. Dauben, Fonken, J. Am. Chem. Soc., 81, 4060 (1959). Это был первый пример превращения 1,3-диена в циклобутен.
375. Branton, Frey, Montague, Stevens, Trans. Faraday Soc., 62, 659 (1966); Frey, Metcalfe, Brown, J. Chem. Soc. (B), 1970, 1586.
376. Steiner, Michl, [359].
377. При фотолизе бензола наряду с другими продуктами был получен незамещенный бензол Дьюара, см.: Ward, Wishnok, J. Am. Chem. Soc., 90, 1085 (1968); Bryce-Smith, Gilbert, Robinson, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 10, 745 (1971) [Angew. Chem., 83, 803]. Другие примеры приводятся в работах: Arnett, Bollinger, Tetrahedron Lett., 1964, 3803; Camaggi, Gozzo, Cevidalli, Chem. Commun., 1966, 313; Haller, J. Am. Chem. Soc., 88, 2070 (1966); J. Chem. Phys., 47, 1117 (1967); Barlow, Haszeldine, Hubbard, Chem. Commun., 1969, 202; Lemal, Staros, Austel, J. Am. Chem. Soc., 91, 3373 (1969).
378. van Tamelen, Pappas, J. Am. Chem. Soc., 84, 3789 (1962); Wiltzbach, Kaplan, J. Am. Chem. Soc., 87, 4004 (1965); van Tamelen, Pappas, Kirk,

- J. Am. Chem. Soc., 93, 6092 (1971); *van Tamelen*, Acc. Chem. Res., 5, 186—192 (1972). Как говорилось в т. 3, гл. 16, [764], бензолы Дьюара могут претерпевать дальнейшее фотолитическое превращение в при-
зматы.
379. См., например: *Oth*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 87, 1185 (1968); *Adam*, *Chang*, Int. J. Chem. Kinet., 1, 487 (1969); *Lechtken*, *Breslow*, *Schmidt*, *Turro*, J. Am. Chem. Soc., 95, 3025 (1973). См. также: *Goldstein*, *Leight*, J. Am. Chem. Soc., 99, 8112 (1977).
380. *Maier*, *Schneider*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19, 1022 (1980) [Angew. Chem., 92, 1056].
381. *Marvell*, *Seubert*, J. Am. Chem. Soc., 89, 3377 (1967); *Huisgen*, *Dahmen*, *Huber*, J. Am. Chem. Soc., 89, 7130 (1967), Tetrahedron Lett., 1969, 1461; *Dahmen*, *Huber*, Tetrahedron Lett., 1969, 1465.
382. См. обсуждение в работе: *Baldwin*, *Andrist*, *Pinschmidt*, Acc. Chem. Res., 5, 402—406 (1972).
383. *Mao*, *Presser*, *John*, *Moriarty*, *Gordon*, J. Am. Chem. Soc., 103, 2105 (1981).
384. См. обзор: *Pettit*, *Sugahara*, *Wristers*, *Merk*, Discuss. Faraday Soc., 47, 71—78 (1969). См. также т. 3, гл. 15 [755].
385. *Merk*, *Pettit*, J. Am. Chem. Soc., 89, 4788 (1967).
386. Пути этих реакций обсуждаются в работах: *Slegeir*, *Case*, *McKenniss*, *Pettit*, J. Am. Chem. Soc., 96, 287 (1974); *Pinhas*, *Carpenter*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 15.
387. *Kametani*, *Tsubuki*, *Nemoto*, *Suzuki*, J. Am. Chem. Soc., 103, 1256 (1981).
388. См. обсуждение в работах: *DePuy*, Acc. Chem. Res., 1, 33—41 (1968); *Schöllkopf*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 588—598 (1968) [Angew. Chem., 80, 603—613].
389. См. доказательства в работах: *Newcomb*, *Ford*, J. Am. Chem. Soc., 96, 2968 (1974); *Boche*, *Buckl*, *Martens*, *Schneider*, *Wagner*, Chem. Ber., 112, 2961 (1979); *Coates*, *Last*, J. Am. Chem. Soc., 105, 7322 (1983). Аналогичное раскрытие цикла в эпоксидах рассматривается в работе: *Huisgen*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 16, 572—585 (1977) [Angew. Chem., 89, 589—602].
390. Имеются указания на то, что циклопропил-катионы являются интермедиатами в геометрически напряженных бициклических и трициклических системах, где циклопропильное кольцо заперто таким образом, что процесс раскрытия цикла невозможен или по крайней мере сведен к минимуму, см.: *Olah*, *Liang*, *Ledlie*, *Costopoulos*, J. Am. Chem. Soc., 99, 4196 (1977) и цитированные в этой статье работы.
391. Это утверждение было впервые высказано в работе: *DePuy*, *Schnack*, *Hausser*, *Wiedemann*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4006 (1965).
392. Считается, что в некоторых случаях возможен путь, показанный структурой В, см.: *Hausser*, *Grubber*, J. Org. Chem., 37, 2648 (1972); *Hausser*, *Uchic*, J. Org. Chem., 37, 4087 (1972).
393. Имеется много других доказательств. См., например: *Jefford*, *Medary*, Tetrahedron Lett., 1966, 2069; *Jefford*, *Wojnarowski*, Tetrahedron Lett., 1968, 199; *Jefford*, *Hill*, Tetrahedron Lett., 1969, 1957; *Schleyer*, *Van Dine*, *Schöllkopf*, *Paust*, J. Am. Chem. Soc., 88, 2868 (1966); *Sliwinski*, *Su*, *Schleyer*, J. Am. Chem. Soc., 94, 133 (1972); *Sandler*, J. Org. Chem., 32, 3876 (1967); *Ghosez*, *Slinckx*, *Glineur*, *Hoet*, *Laroche*, Tetrahedron Lett., 1967, 2773; *Parham*, *Yong*, J. Org. Chem., 33, 3947 (1968); *Baird*, *Reese*, Tetrahedron Lett., 1969, 2117; *Reese*, *Shaw*, J. Am. Chem. Soc., 92, 2566 (1970).
394. *Schöllkopf*, *Fellenberger*, *Patsch*, *Schleyer*, *Su*, *Van Dine*, Tetrahedron Lett., 1967, 3639.
395. *Schleyer*, *Su*, *Saunders*, *Rosenfeld*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5174 (1969).
396. См. обзоры: *Mallory*, *Mallory*, Org. React., 30, 1—456 (1984); *Laarhoven*, Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc., 102, 185—204, 241—254 (1983); *Black-*

- burn, Timmons, Q. Rev., Chem. Soc., 23, 482—503 (1969); Stermitz, Org. Photochem., 1, 247—282 (1967).
397. Bendig, Beyermann, Kreysig, Tetrahedron Lett., 1977, 3659.
 398. Cuppen, Laarhoven, J. Am. Chem. Soc., 94, 5914 (1972).
 399. Doyle, Benson, Filipescu, J. Am. Chem. Soc., 98, 3262 (1976). См. также: Toda, Todo, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 848.
 400. Sato, Shimada, Hata, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2484 (1971).
 401. Обсуждение и перечень фотоциклизующихся и нециклизующихся соединений представлены в работе: Laarhoven, [396], pp. 185—204.
 402. Woodward, Hoffmann, The Conservation of Orbital Symmetry, p. 114, Academic Press, New York, 1970 (есть русский перевод: Вудворд Р., Хоффман Р., Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1971).
 403. См. монографию: Gajewski, [365]. См. обзоры: Миронов, Федорович, Ахрем.— Усп. хим., 1981, 50, с. 1272—1303; Spangler, Chem. Rev., 76, 187—217 (1976); DeWolfe, in: Bamford, Tipper, [365], pp. 474—480; Woodward, Hoffmann, [402], pp. 114—140; Hansen, Schmid, Chimia, 24, 89—99 (1970); Roth, Chimia, 20, 229—236 (1966).
 404. Необходимо отметить, что [1,5]-сигматропная перегруппировка водорода представляет собой внутреннюю е-реакцию (см. т. 3, реакцию 15-16).
 405. Поскольку используются произвольные обозначения U, V, Y и Z, так же произвольно можно назвать один изомер R, Z, а другой S, E.
 406. Woodward, Hoffmann, [402], pp. 114—140.
 407. Это следует из принципа, что связи образуются только при перекрывании орбиталей одного знака. Поскольку реакция происходит по согласованному механизму, орбиталь водорода в переходном состоянии должна одновременно перекрываться с одной долей в начале миграции и с одной долей в конце миграции. Очевидно, что обе доли должны иметь одинаковый знак.
 408. Dauben, Wipke, Pure Appl. Chem., 9, 539—553 (1964), p. 546. Другие примеры приводятся в работе: Kropp, Fravel, Fields, J. Am. Chem. Soc., 98, 840 (1976).
 409. Примеры фотохимических [1,5]-антараповерхностных реакций приводятся в работах: Kiefer, Tanna, J. Am. Chem. Soc., 91, 4478 (1969); Kiefer, Fukunaga, Tetrahedron Lett., 1969, 993; Dauben, Poulter, Suter, J. Am. Chem. Soc., 92, 7408 (1970).
 410. Roth, König, Stein, Chem. Ber., 103, 426 (1970).
 411. McLean, Haynes, Tetrahedron, 21, 2329 (1965). См. также обзор по этим перегруппировкам: Klärner, Top. Stereochem., 15, 1—42 (1984).
 412. См. обзор: Childs, Tetrahedron, 38, 567—608 (1982).
 413. Schlatmann, Pot, Havinga, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 83, 1173 (1964).
 414. Murray, Kaplan, J. Am. Chem. Soc., 88, 3527 (1966); ter Borg, Kloosterviel, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 88, 266 (1969); Tezuka, Kimura, Sato, Mukai, Bull. Chem. Soc., Japan, 43, 1120 (1970).
 415. Bailey, Baylouny, J. Org. Chem., 27, 3476 (1962).
 416. Ellis, Frey, Proc. Chem. Soc., 1964, 221; Frey, Solly, Int. J. Chem. Kinet., 1, 473 (1969); Roth, König, Liebigs Ann. Chem., 688, 28 (1965); Ohloff, Tetrahedron Lett., 1965, 3795; Jorgenson, Thacher, Tetrahedron Lett., 1969, 4651; Corey, Yamamoto, Herron, Achitwa, J. Am. Chem. Soc., 92, 6635 (1970). См. также: Crandall, Watkins, Tetrahedron Lett., 1967, 1717; Dolbier, Sellers, J. Org. Chem., 47, 1 (1982).
 417. Roth, König, Liebigs Ann. Chem., 688, 28 (1965). См. также: Grimme, Chem. Ber., 98, 756 (1965).
 418. Arnold, Smolinsky, J. Am. Chem. Soc., 82, 4918 (1960); Leriverend, Conia, Tetrahedron Lett., 1969, 2681; Conia, Barnier, Tetrahedron Lett., 1969, 2679,

419. Roth, Friedrich, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 2607.
420. Youssef, Oglaruso, *J. Org. Chem.*, 37, 2601 (1972).
421. См. обзоры: Миронов, Федорович, Ахрем, [403]; Spangler, [403].
422. Показано, что в термических сигматропных перегруппировках метил и фенил проявляют более низкую миграционную способность, чем водород, см.: Shen, McEwen, Wolf, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 827; Miller, Greisinger, Boyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1578 (1969).
423. Berson, Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5503 (1967); Berson, *Acc. Chem. Res.*, 1, 152—160 (1968).
424. См. [419]; Berson, *Acc. Chem. Res.*, 5, 406—414 (1972); Bampffield, Brook, Hunt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 146; Franzus, Scheinbaum, Waters, Bowlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1241 (1976); Klärner, Adamsky, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18, 674 (1979) [*Angew. Chem.*, 91, 738].
425. Berson, Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1096 (1970); Berson, Holder, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2037 (1973); Berson, [424]; См. также: Cookson, Kemp, *Chem. Commun.*, 1971, 385; Krow, Reilly, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3837 (1975).
426. Berson, [424]. См. также обсуждение: Berson, in: Mayo-RGES, [1], pp. 372—383.
427. Cookson, Hudec, Sharma, *Chem. Commun.*, 1971, 107, 108.
428. Boersma, de Haah, Kloosterziel, van de Ven, *Chem. Commun.*, 1970, 1168.
429. Klärner, Yaslak, Wette, *Chem. Ber.*, 112, 1168 (1979); Klärner, Brassel, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2469 (1980); Borden, Lee, Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4841 (1980).
430. Baldwin, Broline, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2857 (1982).
431. См. обзоры: Мильвицкая, Тараканова, Платэ.— Усп. хим., 1976, 45, с. 938—958; DeWolfe, in: Bamford, Tipper, [365], pp. 470—474; Gutsche, Redmore, [105], pp. 163—170; Frey, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 4, 147—193 (1966), pp. 155—163, 175—176.
432. Ketley, *Tetrahedron Lett.*, 1964, 1687; Branton, Frey, *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 1342.
433. Small, Breslow, цитировано в работе: Breslow, in: Mayo-MR. [1], vol. 1, p. 236.
434. Pawda, Blacklock, Getman, Hatanaka, Loza, *J. Org. Chem.*, 43, 1481 (1978); Zimmerman, Aasen, *J. Org. Chem.*, 43, 1493 (1978); Zimmerman, Kreil, *J. Org. Chem.*, 47, 2060 (1982).
435. Реакции азиридинов с расширением цикла см. в обзорах: Heine, *Mech. Mol. Migr.*, 3, 145—176 (1971); Dermer, Ham, *Ethylenimine and Other Aziridines*, pp. 282—290, Academic Press, New York, 1969.
436. Overberger, Borchert, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1007 (1960); Vogel, Palm, Ott, цитировано в Vogel, *Angew. Chem.*, 72, 4—26 (1960), p. 21.
437. Исключение из этого положения описано в работе: Thies, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7074 (1972).
438. Danheiser, Martinez-Davila, Morin, *J. Org. Chem.*, 45, 1340 (1980); Danheiser, Martinez-Davila, Auchus, Kadonaga, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2443 (1981).
439. Danheiser, Martinez-Davila, Sard, *Tetrahedron*, 37, 3943 (1981).
440. Доказательство в пользу согласованного механизма приводится в работах: Shields, Billups, Lepley, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4749 (1968); Billups, Leavell, Lewis, Vanderpool, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 8096 (1973); Berson, Deroan, Malherbe, Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5937 (1976); Andrews, Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6705, 6706 (1976); Dolbier, Al-Sader, Sellers, Koroniak, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2138 (1981).
441. Доказательство в пользу бирадикального механизма приводится в работах: Willcott, Cargle, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 723 (1967); Doering, Schmidt, *Tetrahedron*, 27, 2005 (1971); Roth, Schmidt, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 3639; Simpson, Richey, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 2545; Gilbert,

- Higley, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 2075; Caramella, Huisgen, Schmolke, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2997, 2999 (1974); Mazzocchi, Tamburin, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 555 (1975); Zimmerman, Fleming, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 622 (1983); Klumpp, Schakel, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 4595; Gajewsky, Warner, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 802 (1984). Предлагалось также «непрерывное бирадикальное переходное состояние», см.: Doering, Sachdev, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1168 (1974), 97, 5512 (1975).
442. См. обзоры: Bartlett, *Tetrahedron*, 36, 2—72 (1980), pp. 28—39; Rhoads, Raulins, *Org. React.*, 22, 1—252 (1975); Smith, Kelly, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 8, 75—234 (1971), pp. 153—201; DeWolfe, in: Bamford, Tipper, [365], pp. 455—461; Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2, 1—11 (1963) [Angew. Chem., 74, 829—839 (1962)]; Doering, Roth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2, 115—122 (1963) [Angew. Chem., 75, 27—35]; Rhoads, in: Mayo-MR, [1], vol. 1, pp. 684—706.
443. Следует отметить, что то же справедливо для [1, j]-сигматропных реакций симметричных субстратов (см. реакции 18-33 и 18-34).
444. Levy, Cope, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1684 (1944).
445. Berson, Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5017, 5019 (1964); Viola, Levasseur, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1150 (1965); Berson, Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4729 (1968); Viola, Padilla, Lennox, Hecht, Proverb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 491. См. обзор: Marvell, Whalley, in: Patai, *The Chemistry of the Hydroxyl Group*, pt. 2, 738—743, Interscience, New York, 1971.
446. Evans, Golub, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4765 (1975); Evans, Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 774 (1980); Miyashi, Hazato, Mukai, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1008 (1978).
447. Harris, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 1359.
448. См., например: Lambert, Fabricius, Hoard, *J. Org. Chem.*, 44, 1480 (1979); Marvell, Almond, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 2777, 2779; Newcomb, Vieta, *J. Org. Chem.*, 45, 4793 (1980). Для некоторых систем наблюдаются исключения, см.: Doering, Bragole, *Tetrahedron*, 22, 385 (1966); Maas, Regitz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16, 711 (1977) [Angew. Chem., 89, 763]; Marvell, Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 877 (1978); Jung, Hudspeeth, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4309 (1978); Yasuda, Harano, Kanematsu, *J. Org. Chem.*, 45, 2368 (1980).
449. Vogel, Ott, Gajek, Liebigs Ann. Chem., 644, 172 (1961). См. обзор: Мильвицкая, Тараканова, Платэ, [431].
450. Незамещенный *цис*-1,2-дивинилциклопропан довольно устойчив при -20°C , см.: Brown, Golding, Stofko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 319; Schneider, Rebell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 283.
451. См., например: Brown, *Chem. Commun.*, 1965, 226; Schönleber, *Chem. Ber.*, 102, 1789 (1969); Болесов, Ай-хейн, Левина. — ЖОрХ, 1970, 6, с. 1783; Baldwin, Ullenius, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1542 (1974); Schneider, Rau, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 4426 (1979).
452. Перегруппировки Коупа с участием тройных связей рассматриваются в обзорах: Viola, Collins, Filipp, *Tetrahedron*, 37, 3765—3811 (1981); Thérion, Verry, Vessière, in: Patai, *The Chemistry of the Carbon—Carbon Triple Bond*, pt. 1, pp. 381—445, Wiley, New York, 1978, pp. 428—430; Huntsman, *Intra-Sci. Chem. Rep.*, 6, 151—159 (1972).
453. Overman, Knoll, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 865 (1980); Hamilton, Mitchell, Rooney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 456. Катализ в перегруппировках Коупа и Кляйзена обсуждается в обзоре: Lutz, *Chem. Rev.*, 84, 205—247 (1984).
454. Doering, Roth, *Tetrahedron*, 18, 67 (1962). См. также: Hill, Gilman, *Chem. Commun.*, 1967, 619; Goldstein, DeCamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 7356 (1974); Hansen, Schmid, *Tetrahedron*, 30, 1959 (1974).

455. Тот факт, что в переходном состоянии предпочтительной оказывается конформация кресла, является следствием соотношений орбитальной симметрии; см.: *Hoffmann, Woodward, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4389 (1965); *Fukui, Fujimoto, Tetrahedron Lett.*, **1966**, 251.
456. Другие примеры перегруппировок Коупа в конформации ванны приводятся в работах: *Goldstein, Benzon, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7147 (1972); *Shea, Phillips, J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3156 (1980); *Wiberg, Matturro, Adams, J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1600 (1981).
457. *Hammond, De Boer, J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 899 (1964); *Trecker, Henry, J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 902 (1964). См. также: *Gibson, Pettit, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2620 (1965); *Dolbier, Mancini, Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2141; *Berson et al.*, [440]; *Kessler, Ott, J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5014 (1976). Бирадикальные механизмы в перегруппировках Коупа обсуждаются в работе: *Berson*, in: *Mayo-RGES*, [1], pp. 358—372.
458. См., например: *Berson, Dervan, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8949 (1972); *Baldwin, Gilbert, J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8283 (1976). Аналогичные результаты в ряду 1,2-дивинилциклопропана описаны в работе: *Baldwin, Ullenius*, [451].
459. *Doering, Toscano, Beasley, Tetrahedron*, **27**, 5299 (1971); *Dewar, Wade, J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4417 (1977); *Padwa, Blacklock, J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2797 (1980); *Dollinger, Kirmse, Chem. Ber.*, **115**, 2309 (1982). Доказательства против этой точки зрения приводятся в работах: *Gajewski, Conrad, J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6268, 6269 (1978), **101**, 6693 (1979); *Gajewski, Acc. Chem. Res.*, **13**, 142—148 (1980). См. также обсуждение в статьях: *Wehrli, Bellu, Hansen, Schmid, Chimia*, **30**, 416 (1976), *Helv. Chim. Acta*, **60**, 1325 (1977).
460. Другой механизм, с участием дионного аналога интермедиа *108*, предлагался в работе: *Gompper, Ulrich, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 299 (1976) [*Angew. Chem.*, **88**, 298].
461. *Doering, Roth, Tetrahedron*, **19**, 715 (1963).
462. Валентная таутомерия рассматривается в обзорах: *Decock-Le-Révérend, Goudmand, Bull. Soc. Chim. France*, **1973**, 389—407; *Gajewski, Mech. Mol. Migr.*, **4**, 1—53 (1971), pp. 32—49; *Paquette, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 11—20 (1971) [*Angew. Chem.*, **83**, 11—20]; *Домарева-Мандельштам, Дьяконов*. — Усп. хим., **1966**, **35**, с. 1324; *Schröder, Oth, Merényi, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 752—761 (1965) [*Angew. Chem.*, **77**, 774—784].
463. *Schröder, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 481 (1963) [*Angew. Chem.*, **75**, 772], *Chem. Ber.*, **97**, 3140 (1964); *Merényi, Oth, Schröder, Chem. Ber.*, **97**, 3150 (1964). См. также: *Doering et al.*, [467]. Бульваленам посвящен обзор: *Schröder, Oth, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 414—423 (1967) [*Angew. Chem.*, **79**, 458—467].
464. Синтезирован ряд азабульваленов (структура *110* с атомом азота в гетероцикле). Они также при нагревании легко таутомеризуются, хотя и с меньшим числом таутомерных форм, чем сам бульвален, см.: *Paquette, Barton, J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5480 (1967); *Paquette, Barton, Whipple, J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5481 (1967); *Wegener, Tetrahedron Lett.*, **1967**, 4985; *Paquette, Malpass, Krow, Barton, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5296 (1969).
465. *Oth, Mullen, Gilles, Schröder, Helv. Chim. Acta*, **57**, 1415 (1974); *Nakanishi, Yamamoto, Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1803; *Günther, Ulmen, Tetrahedron*, **30**, 3781 (1974).
466. *McKennis, Brener, Ward, Pettit, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4957 (1971); *Paquette, Davis, James, Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1615.
467. Синтез барбаралана описан в работах: *Biethan, Klusacek, Musso, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 176 (1967) [*Angew. Chem.*, **79**, 152]; *Tsuruta, Kurabayashi, Mukai, Tetrahedron Lett.*, **1965**, 3775; *Doering, Ferrier,*

- Fossel, Hartenstein, Jones, Klumpp, Rubin, Saunders*, *Tetrahedron*, **23**, 3943 (1967); *Henkel, Hane, J. Org. Chem.*, **48**, 3858 (1983).
468. *Zimmerman, Grunewald, J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 183 (1966); *Meinwald, Schmidt, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5877 (1969); *Zimmerman, Robbins, Schantl J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5878 (1969); *Zimmerman, Binkley, Givens, Grunewald, Sherwin, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3316 (1969). См. также: *Criegee, Askani, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 537 (1968) [*Angew. Chem.*, **80**, 531]; *Kobayashi, Ando, Kawada, Kumadaki, J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3958 (1981); *Schneiders, Altenbach, Müllen, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 637 (1982) [*Angew. Chem.*, **94**, 638]; *Quast, Christ, Görlach, von der Saal, Tetrahedron Lett.*, **1982**, 3653.
469. *Cheng, Anet, Mioduski, Meinwald, J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2887 (1974).
470. *Ciganeck, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1149 (1965). Другие примеры валентной таутомерии норкарадиен—циклогептадиен описаны в работах: *Görlitz, Günther, Tetrahedron*, **25**, 4467 (1969); *Reich, Ciganeck, Roberts, J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5166 (1970); *Ciganeck, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2207 (1971); *Dürr, Kober, Chem. Ber.*, **106**, 1565 (1973); *Betz, Daub, Chem. Ber.*, **107**, 2095 (1974); *Maas, Regitz, Chem. Ber.*, **109**, 2039 (1976); *Warner, Lu, J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 331 (1980); *Takeuchi, Kitagawa, Toyama, Okamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 313; *Neidlein, Radke, Helv. Chim. Acta*, **66**, 2626 (1983).
471. См. обзоры: [363]. См. также: *Boyd, Stubbs, J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2554 (1983).
472. Перегруппировки и взаимопревращения соединений $(CH)_n$ рассматриваются в обзорах: *Balaban, Banciu, J. Chem. Educ.*, **61**, 766—770 (1984); *Greenberg, Liebman*, [84], pp. 203—215; *Scott, Jones, Chem. Rev.*, **72**, 181—202 (1972); *Balaban, Rev. Roum. Chim.*, **11**, 1097—1116 (1966).
473. Строение всех возможных соединений $(CH)_n$ при $n = 4, 6, 8$ и 10 показано в работе: *Balaban*, [472].
474. Изучение путей изомеризации этого соединения в бензол описано в работе: *Davis, Shea, Bergman, J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1499 (1977).
475. См. обзоры по бензваленам: *Christl, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 529—546 (1981) [*Angew. Chem.*, **93**, 515—531]; *Burger, Chimia*, **1979**, 147—152.
476. *Staley, Henry, J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7612 (1970), **93**, 1294 (1971).
477. *Maier, Kalinowski, Euler, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 693 (1982) [*Angew. Chem.*, **94**, 706].
478. См. обзоры: *Bartlett*, [442], pp. 28—39; *Ziegler, Acc. Chem. Rev.*, **10**, 227—232 (1977); *Bennett, Synthesis*, **1977**, 589—606; *Rhoads, Raulins*, [442]; *Shine, Aromatic Rearrangements*, pp. 89—120, American Elsevier, New York, 1969; *Smith, Kelly, Prog. Phys. Org. Chem.*, **8**, 75—234 (1971), pp. 153—201; *Hansen, Schmid, Chimia*, **24**, 89—99 (1970), *Chem. Brit.*, **5**, 111—116 (1969); *Jefferson, Scheinmann, Q. Rev., Chem. Soc.*, **22**, 391—421 (1968); *Thyagarajan, Adv. Heterocycl. Chem.*, **8**, 143—163 (1967); *Dalrymple, Kruger, White*, in: Patai, *The Chemistry of the Ether Linkage*, pp. 635—660, Interscience, New York, 1967; *Rhoads*, in: *Mayo-MR*, [1], vol. 1, pp. 660—684.
479. *Borgulya, Hansen, Barner, Schmid, Helv. Chim. Acta*, **46**, 2444 (1963); *Scheinmann, Barner, Schmid, Helv. Chim. Acta*, **51**, 1603 (1968).
480. Доказательства относительно природы согласованного переходного состояния приводятся в работах: *McMichael, Korver, J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2746 (1979); *Gajewski, Conrad, J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2747 (1979).
481. *Vittorelli, Winkler, Hansen, Schmid, Helv. Chim. Acta*, **51**, 1457 (1968); *Fráter, Habich, Hansen, Schmid, Helv. Chim. Acta*, **52**, 335 (1969); *Wunderli, Winkler, Hansen, Helv. Chim. Acta*, **60**, 2436 (1977).
482. *Conroy, Firestone, J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2290 (1956).

483. Подобные аномальные перегруппировки Кляйзена рассматриваются в обзорах: *Hansen, Mech. Mol. Migr.*, **3**, 177—236 (1971); *Marvell, Whalley*, in: *Patal*, [445], pt. 2, pp. 743—750.
484. *Marvell, Anderson, Ong, J. Org. Chem.*, **27**, 1109 (1962); *Habich, Barner, Roberts, Schmid, Helv. Chim. Acta*, **45**, 1943 (1962); *Lauer, Johnson, J. Org. Chem.*, **28**, 2913 (1963); *Fráter, Schmid, Helv. Chim. Acta*, **49**, 1957 (1966); *Marvell, Schatz, Tetrahedron Lett.*, 1967, 67.
485. *Roberts, Landolt, Greene, Heyer, J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1404 (1967); *Watson, Irvine, Roberts, J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3348 (1973).
486. *Goering, Jacobson, J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3277 (1958); *White, Gwynn, Schlitt, Girard, Fife, J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3271 (1958); *White, Slater, J. Org. Chem.*, **27**, 2908 (1962); *Zahl, Kosbahn, Kresze, Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 1733.
487. *White, Wolfarth, J. Org. Chem.*, **35**, 2196 (1970). См. также: *Miller, Scrimgeour, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1973, 1137.
488. *Svanholm, Parker, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1974, 169.
489. См. обзор: *Lutz*, [453].
490. Например, с помощью перекрестных экспериментов было показано, что реакция, катализируемая $ZnCl_2$, является межмолекулярной, см.: *Ягодин, Букина-Криворукова, Бабьян. — ЖОрХ*, 1971, 7, с. 1441.
491. *Claisen, Ber.*, **45**, 3157 (1912).
492. Это переходное состояние обсуждается в работе: *Burrows, Carpenter, J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6983, 6984 (1981).
493. *Hill, Edwards, Tetrahedron Lett.*, 1964, 3239.
494. *Lorette, J. Org. Chem.*, **26**, 4855 (1961). См. также: *Saucy, Marbet, Helv. Chim. Acta*, **50**, 2091 (1967); *Marbet, Saucy, Helv. Chim. Acta*, **50**, 2095 (1967); *Thomas, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3281 (1969); *Johnson, Wertheimann, Bartlett, Brockson, Li, Faulkner, Petersen, J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 741 (1970); *Pitteloud, Petržilka, Helv. Chim. Acta*, **62**, 1319 (1979); *Daub, Sanchez, Cromer, Gibson, J. Org. Chem.*, **47**, 743 (1982); *Bartlett, Tanzella, Barstow, J. Org. Chem.*, **47**, 3941 (1982).
495. *Ireland, Mueller, Willard, J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2868 (1976). См. также: *Wilson, Price, J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1124 (1982); *Burke, Fobare, Pacofsky, J. Org. Chem.*, **48**, 5221 (1983).
496. *Reuter, Salomon, J. Org. Chem.*, **42**, 3360 (1977).
497. [3,3]-Сигматропные перегруппировки при наличии гетероатомов рассматриваются в обзоре: *Winterfeldt, Fortschr. Chem. Forsch.*, **16**, 75—102 (1970). См. также обзор по [3,3]-сигматропным перегруппировкам иминиевых солей: *Heimgartner, Hansen, Schmid, Adv. Org. Chem.*, **9**, pt. 2, 655—731 (1979).
498. *Marcinkiewicz, Green, Mamalis, Tetrahedron*, **14**, 208 (1961); *Inada, Ikado, Okazaki, Chem. Lett.*, 1973, 1213; *Schmid, Hansen, Schmid, Helv. Chim. Acta*, **56**, 105 (1973); *Jolidon, Hansen, Helv. Chim. Acta*, **60**, 978 (1977).
499. *Picini, Barbara, Tetrahedron Lett.*, 1966, 6425; *Hill, Gilman, Tetrahedron Lett.*, 1967, 1421; *Hill, Newkome, Tetrahedron Lett.*, 1968, 5059; *Ireland, Willard, J. Org. Chem.*, **39**, 421 (1974); *Hill, Khatri, Tetrahedron Lett.*, 1978, 4337.
500. См., например: *Synerholm, Gilman, Morgan, Hill, J. Org. Chem.*, **33**, 1111 (1968); *Black, Eastwood, Okraglik, Poynton, Wade, Welker, Aust. J. Chem.*, **25**, 1483 (1972); *Overman, J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 597 (1974).
501. *Overman, Kakimoto, Okazaki, Meler, J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6622 (1983).
502. Перегруппировки Кляйзена с участием тройных связей рассматриваются в обзорах: *Viola et al.*, [452]; *Théron et al.*, [452], pp. 421—428.
503. Эти продукты удалось уловить. См., например: *Mortensen, Hedegaard, Lawesson, Tetrahedron*, **27**, 3831 (1971); *Kwart, Schwartz, J. Org. Chem.*, **39**, 1575 (1974).

504. Kwart, Hackett, J. Am. Chem. Soc., 84, 1754 (1962); Meyers, Rinaldi, Banoli, J. Org. Chem., 28, 2440 (1963); Makisumi, Tetrahedron Lett., 1966, 6399; Kwart, Cohen, J. Org. Chem., 32, 3135 (1967), Chem. Commun., 1968, 319; Makisumi, Murabayashi, Tetrahedron Lett., 1969, 1971, 2449.
505. Schuijl, Brandsma, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 87, 929 (1968), 88, 1201 (1969); Corey, Shulman, J. Am. Chem. Soc., 92, 5522 (1970); Sasaki, Kojima, Ohta, J. Chem. Soc. (C), 1971, 196; Kondo, Ojima, Chem. Commun., 1972, 62; Meijer, Vermeer, Bos, Brandsma, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 93, 26 (1974); Hartke, Götz, Chem. Ber., 107, 566 (1974); Morin, Paquer, Smadja, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 95, 179 (1976); Metzner, Pham, Vialle, J. Chem. Res., Synop., 1978, 478; Schaumann, Grabley, Liebigs Ann. Chem., 1979, 1746.
506. Oshima, Takahashi, Yamamoto, Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 95, 2698 (1973). См. также: Brandsma, Verkruijsse, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas., 93, 319 (1974).
507. King, Harding, J. Am. Chem. Soc., 98, 3312 (1976).
508. Makisumi, J. Org. Chem., 30, 1989 (1965).
509. См. монографию: Robinson, The Fisher Indole Synthesis, Wiley, New York, 1983. См. обзоры: Грандберг, Сорокин. — Усп. хим., 1974, 43, с. 266—293; Shine, Aromatic Rearrangements, [478], pp. 190—207; Sundberg, The Chemistry of Indoles, pp. 142—163, Academic Press, New York, 1970; Robinson, Chem. Rev., 69, 227—250 (1969), 63, 373—401 (1963). Необычный синтез индолов по Фишеру рассматривается в обзорах: Ishii, Acc. Chem. Res., 14, 275—283 (1981); Fusco, Sanniccolo, Tetrahedron, 36, 161—170 (1980).
510. Этот механизм был впервые предложен в работе: Robinson, Robinson, J. Chem. Soc., 113, 639 (1918).
511. Southwick, McGrew, Engel, Millman, Owellen, J. Org. Chem., 28, 3058, (1963); Southwick, Vida, Fitzgerald, Lee, J. Org. Chem., 33, 2051 (1968); Forrest, Chen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 1067.
512. Douglas, J. Am. Chem. Soc., 100, 6463 (1978), 101, 5676 (1979).
513. Robinson, Brown, Can. J. Chem., 42, 1940 (1964); Bajwa, Brown, Can. J. Chem., 46, 1927, 3105 (1968), 47, 785 (1969), 48, 2293 (1970).
514. Clausius, Weissner, Helv. Chim. Acta, 35, 400 (1952).
515. См., например: Blackburn, Ollis, Plackett, Smith, Sutherland, Chem. Commun., 1968, 186; Trost, LaRochelle, Tetrahedron Lett., 1968, 3327; Baldwin, Hackler, Kelly, Chem. Commun., 1968, 537, 538, 1083; Bates, Feld, Tetrahedron Lett., 1968, 417; Kirmse, Kappps, Chem. Ber., 101, 994, 1004 (1968); Biellman, Ducep, Tetrahedron Lett., 1971, 33; Rautenstrauch, Helv. Chim. Acta, 54, 739 (1971); Grieco, Meyers, Finkelhor, J. Org. Chem., 39, 119 (1974); Kreiser, Wurziger, Tetrahedron Lett., 1975, 1669; Vedejs, Mullins, Renga, Singer, Tetrahedron Lett., 1978, 519; Snider, Füzesi, Tetrahedron Lett., 1978, 877; Ceré, Paolucci, Pollicino, Sandri, Fava, J. Org. Chem., 46, 3315 (1981).
516. Стереохимия этих реакций обсуждается в обзоре: Hoffmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 563—572 (1979) [Angew. Chem., 91, 625—634].
517. См., например: Jamison, Ollis, Chem. Commun., 1969, 294; Rautenstrauch, Helv. Chim. Acta, 55, 2233 (1972); Mageswaran, Ollis, Sutherland, Thebtaranonth, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 651; Ollis, Sutherland, Thebtaranonth, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 657; Mander, Turner, J. Org. Chem., 38, 2915 (1973).
518. Makisumi, Notsumoto, Tetrahedron Lett., 1966, 6393; Schöllkopf, Fellenberger, Liebigs Ann. Chem., 698, 80 (1966); Schöllkopf, Fellenberger, Rizk, Liebigs Ann. Chem., 734, 106 (1970); Rautenstrauch, Chem. Commun., 1970, 4; Baldwin, Patrick, J. Am. Chem. Soc., 93, 3556 (1971); Thomas, Dubini, Helv. Chim. Acta, 57, 2084 (1974); Cazes, Julia, Bull. Soc. Chim. France, 1977, 925, 931; Wada, Fukui, Nakamura, Takei, Chem.

- Lett., 1977, 557; *Still, Mitra*, J. Am. Chem. Soc., 100, 1927 (1978); *Mikami, Taya, Nakai, Fujita*, J. Org. Chem., 46, 5447 (1981).
519. См., например: *Baldwin, Brown, Höfle*, J. Am. Chem. Soc., 93, 788 (1971); *Yamamoto, Oda, Inouye*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 848; *Ranganathan, Ranganathan, Sidhu, Mehrotra*, Tetrahedron Lett., 1973, 3577. Соединения селена рассматриваются в обзоре: *Reich*, in: Trahanovsky, Oxidation in Organic Chemistry, pt. C, pp. 102—111, Academic Press, New York, 1978.
 520. *Baldwin, Urban*, Chem. Commun., 1970, 165.
 521. *Huynh, Julia, Lorne, Michelot*, Bull. Soc. Chim. France, 1972, 4057.
 522. *Bickart, Carson, Jacobus, Miller, Mislou*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4869 (1968); *Tang, Mislou*, J. Am. Chem. Soc., 92, 2100 (1970); *Grieco*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 702; *Evans, Andrews*, Acc. Chem. Res., 7, 147—155 (1974); *Isobe, Ito, Kitamura, Goto*, Chem. Lett., 1978, 541; *Hoffmann, Goldmann, Maak, Gerlach, Frickel, Steinbach*, Chem. Ber., 113, 819 (1980).
 523. *Braverman, Mechoulam*, Isr. J. Chem., 5, 71 (1967); *Braverman, Stabinsky*, Chem. Commun., 1967, 270; *Rautenstrauch*, Chem. Commun., 1970, 526; *Smith, Stirling*, J. Chem. Soc. (C), 1971, 1530.
 524. См. обзоры: in: *Patai*, The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Groups, pt. 2, Wiley, New York, 1975; обзоры: *Cox, Bunce*, pp. 775—807; *Koga, Koga, Anselme*, pp. 914—921; *Williams*, in: Bamford, Tipper, [365], vol. 13, pp. 437—448 (1972); *Shine, Mech. Mol. Migr.*, 2, 191—247 (1969); Aromatic Rearrangements, [478], pp. 126—179; *Banthorpe*, Top. Carbocyclic Chem., 1, 1—62 (1969); *Лукашешу*.—Усп. хим., 1967, 36, с. 2053.
 525. *Shine, Stanley*, J. Org. Chem., 32, 905 (1967). Исследование механизма реакции диспропорционирования описано в работе: *Shine, Habdas, Kwart, Brechbiel, Horgan, San Filippo*, J. Am. Chem. Soc., 105, 2823 (1983).
 526. *Banthorpe, Hughes, Ingold*, J. Chem. Soc., 1962, 2386, 2402, 2407, 2413, 2418, 2429; *Shine, Chamness*, J. Org. Chem., 28, 1232 (1963); *Banthorpe, O'Sullivan*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 627.
 527. *Hammond, Shine*, J. Am. Chem. Soc., 72, 220 (1950); *Banthorpe, Cooper*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 618; *Banthorpe, Cooper, O'Sullivan*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 2054.
 528. *Carlin, Odioso*, J. Am. Chem. Soc., 76, 100 (1954); *Banthorpe, Ingold, Roy*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 64; *Banthorpe, Ingold, O'Sullivan*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 624.
 529. См., например, «механизм с полярным переходным состоянием»: *Banthorpe, Hughes, Ingold*, J. Chem. Soc., 1964, 2864 и «механизм с образованием π -комплекса»: *Dewar*, in: Mayo-MR, [1], vol. 1, pp. 323—344.
 530. *Shine, Zmuda, Park, Kwart, Horgan, Collins, Maxwell*, J. Am. Chem. Soc., 103, 955 (1981); *Shine, Zmuda, Park, Kwart, Horgan, Brechbiel*, J. Am. Chem. Soc., 104, 2501 (1982).
 531. Эта стадия является также частью «механизма с полярным переходным состоянием», см. [529].
 532. *Olah, Dunne, Kelly, Mo*, J. Am. Chem. Soc., 94, 7438 (1972).
 533. *Bunton, Rubin*, J. Am. Chem. Soc., 98, 4236 (1976).
 534. *Heising, Schinke*, Chem. Ber., 110, 3319 (1977); *Shine, Zmuda, Kwart, Horgan, Brechbiel*, J. Am. Chem. Soc., 104, 5181 (1982).
 535. См., например: *Nojima, Ando, Tokura*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 1504.
 536. См. монографию: *Ivin, Olefin Metathesis*, Academic Press, New York, 1983. См. обзоры: *Basset, Leconte*, CHEMTECH, 1980, 762—767; *Banks*, CHEMTECH, 1979, 494—500, Fortschr. Chem. Forsch., 25, 39—69 (1972); *Calderon, Lawrence, Ofstead*, Adv. Organomet. Chem., 17, 449—492 (1979);

- Grubbs*, *Prog. Inorg. Chem.*, **24**, 1—50 (1978); *Calderon*, in: *Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement A*, pt. 2, pp. 913—964, Wiley, New York, 1977, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 127—132 (1972); *Katz*, *Adv. Organomet. Chem.*, **16**, 283—317 (1977); *Haines, Leigh*, *Chem. Soc. Rev.*, **4**, 155—188 (1975); *Hocks*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1975**, 1893—1903; *Mol, Moulijn*, *Adv. Catal.*, **24**, 131—171 (1975); *Hughes*, *Chem. Technol.*, **1975**, 486—495, *Organomet. Chem. Synth.*, **1**, 341—374 (1972); *Хидекель, Шебалдова, Калечиц*.—*Усп. хим.*, **1971**, **40**, с. 1416; *Bailey*, *Catal. Rev.*, **3**, 37—60 (1969).
537. *Calderon, Chen, Scott*, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 3327; *Wang, Menapace*, *J. Org. Chem.*, **33**, 3794 (1968); *Hughes*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 532 (1970).
538. *Calderon, Ofstead, Ward, Judy, Scott*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4133 (1968).
539. *Кноче*, пат. ФРГ 2024835 (1970) [*Chem. Abstr.*, **74**, 44118b (1971)]. См. также: *Chevalier, Sinou, Descotes*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1976**, 2254; *Беспалова, Бабиц, Вдовин, Наметкин*.—*ДАН СССР*, **1975**, **225**, с. 1071; *Ichikawa, Fukuzumi*, *J. Org. Chem.*, **41**, 2633 (1976); *Baker, Crimmin*, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 441.
540. *Daly, McKervoy*, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 2997.
541. См., например: *Hughes*, *Chem. Commun.*, **1969**, 431; *Leconte, Basset*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7296 (1979).
542. Впервые описано в работе: *Calderon, Chen, Scott*, [537].
543. Впервые описано в работе: *Banks, Bailey*, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **3**, 170 (1964).
544. Более подробный перечень см. в статье: *Hughes*, *Organomet. Chem. Synth.*, [536], pp. 362—368.
545. *Zuech, Hughes, Kubicek, Kittleman*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 528 (1970); *Hughes*, [537].
546. *Wang, Menapace*, [537].
547. *Chatt, Haines, Leigh*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1202; *Matlin, Sammes*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 624.
548. Перечень гетерогенных катализаторов приведен в работе: *Banks, Fortschr. Chem. Forsch.*, [536], pp. 41—46.
549. *Tamagaki, Card, Neckers*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6635 (1978) и цитированные в этой статье работы; *Warwel, Buschmeyer*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 131 (1978) [*Angew. Chem.*, **90**, 131].
550. Объяснение этой последовательности дано в работах: *McGinnis, Katz, Hurwitz*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 605 (1976); *Casey, Tuinstra, Saeman*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 608 (1976).
551. *Kroll, Doyle*, *Chem. Commun.*, **1971**, 839; *Zuech et al.*, [545].
552. *Calderon, Ofstead, Judy*, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 2209 (1967); *Wasserman, Ben-Efraim, Wolovsky*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3286 (1968); *Wolovsky, Nir*, *Synthesis*, **1972**, 134.
553. *Wasserman, Ben-Efraim, Wolovsky*, [552]; *Ray, Crain*, франц. пат. 1511381 (1968) [*Chem. Abstr.*, **70**, 114580q (1969)]; *Mango*, пат. США, 3424811 (1969) [*Chem. Abstr.*, **70**, 106042a (1969)]; *Rossi, Diversi, Lucharini, Porri*, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 879; *Lal, Smith*, *J. Org. Chem.*, **40**, 775 (1975).
554. См. обзор: *Mol, CHEMTECH*, **1983**, 250—255. См. также: *Bosma, van der Aardweg, Mol*, *J. Organomet. Chem.*, **255**, 159 (1983).
555. Впервые показано в работе: *Dam, Mittelmeijer, Boelhouwer*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1221.
556. *Pennella, Banks, Bailey*, *Chem. Commun.*, **1968**, 1548; *Mortreux, Petit, Blanchard*, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 4967; *Devarajan, Walton, Leigh*, *J. Organomet. Chem.*, **181**, 99 (1979); *Fritch, Vollhardt*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 409 (1979). [*Angew. Chem.*, **91**, 439]; *Wengrovius, Sancho, Schrock*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3932 (1981); *Villemin, Cadiot*, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 5139.

557. McCullough, Listemann, Schrock, Churchill, Ziller, J. Am. Chem. Soc. 105, 6729 (1983).
558. Этот механизм рассматривается в обзорах: Grubbs, [536]; Katz, [536]; Calderon, Ofstead, Judy, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 15, 401—409 (1976) [Angew. Chem., 88, 443—452]. См. также: McLain, Wood, Schrock, J. Am. Chem. Soc., 99, 3519 (1977); Casey, Polichnowski, J. Am. Chem. Soc., 99, 6097 (1977); Mango, J. Am. Chem. Soc., 99, 6117 (1977); Casey, Tuinstra, J. Am. Chem. Soc., 100, 2270 (1978); Stevens, Beauchamp, J. Am. Chem. Soc., 101, 6449 (1979); Grubbs, Hoppin, J. Am. Chem. Soc., 101, 1499 (1979); Howard, Lee, Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 102, 6876 (1980); Lee, Ott, Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 104, 7491 (1982); Bencze, Ivin, Rooney, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 834; Levisalles, Rudler, Villemain, J. Organomet. Chem., 193, 235 (1980); Rappé, Goddard, J. Am. Chem. Soc., 104, 448 (1982); Iwasawa, Hamamura, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 130.
559. См. обзоры: Halpern, in: Wender, Pino, Organic Synthesis via Metal Carbonyls, vol. 2, pp. 705—721, Wiley, New York, 1977 (есть русский перевод: Органические синтезы через карбонилы металлов. Пер. с англ./Под ред. И. Уэндера, П. Пино.— М.: Мир, 1970); Bishop, Chem. Rev., 76, 461—486 (1976); Cardin, Cetinkaya, Doyle, Lappert, Chem. Soc. Rev., 2, 99—144 (1973); pp. 132—139; Paquette, Synthesis, 1975, 347—357, Acc. Chem. Res., 4, 280—287 (1971).
560. Cassar, Eaton, Halpern, J. Am. Chem. Soc., 92, 3515 (1970); Eaton, Chakraborty, J. Am. Chem. Soc., 100, 3634 (1978).
561. Cassar, Eaton, Halpern, J. Am. Chem. Soc., 92, 6336 (1970).
562. Paquette, Allen, Henzel, J. Am. Chem. Soc., 92, 7002 (1970); Gassman, Atkins, J. Am. Chem. Soc., 93, 4579 (1971), 94, 7748 (1972); Sakai, Westberg, Yamaguchi, Masamune, J. Am. Chem. Soc., 93, 4611 (1972); Paquette, Wilson, Henzel, J. Am. Chem. Soc., 94, 7771 (1972).
563. См., например: Furstoss, Lehn, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2497; Paquette, Stowell, J. Am. Chem. Soc., 92, 2584 (1970), 93, 2459 (1971); Dauben, Buzzolini, Schallhorn, Whalen, Tetrahedron Lett., 1970, 787; Dauben, Kielbasa, J. Am. Chem. Soc., 93, 7345 (1971); Paquette, Beckley, Farnham, J. Am. Chem. Soc., 97, 1089 (1975).
564. Paquette, Beckley, McCreadie, Tetrahedron Lett., 1971, 775; Dauben, Schallhorn, Whalen, J. Am. Chem. Soc., 93, 1446 (1971).
565. Gassman, Atkins, [562]; Sakai et al., [562].
566. Подобным образом может расщепляться и соединение 148, давая 3-метиленициклогексен. См., например: Gassman, Atkins, J. Am. Chem. Soc., 93, 1042 (1971); Dauben, Kielbasa, J. Am. Chem. Soc., 94, 3669 (1972); Gassman, Reitz, J. Am. Chem. Soc., 95, 3057 (1973); Paquette, Zon, J. Am. Chem. Soc., 96, 203, 224 (1974).
567. Paquette, Henzel, Wilson, J. Am. Chem. Soc., 93, 2335 (1971).
568. Gassman, Williams, Tetrahedron Lett., 1971, 1409.
569. Gassman, Meyer, Williams, Chem. Commun., 1971, 842.
570. Gassman, Williams, J. Am. Chem. Soc., 92, 7631 (1970).
571. Zimmerman, Pincock, J. Am. Chem. Soc., 95, 2957 (1973).
572. См. обзоры: Zimmerman, in: Mayo-RGES, [1], vol. 3, pp. 131—166; Hixson, Mariano, Zimmerman, Chem. Rev., 73, 531—551 (1973).
573. Zimmerman, Hackett, Juers, McCall, Schröder, J. Am. Chem. Soc., 93, 3653 (1971).
574. Однако некоторые субстраты подвергаются ди-л-метановой перегруппировке только из триплетного состояния. Как правило, это жесткие бициклические молекулы, например баррелен (см. описание реакции 18-36, соединение 121), который превращается в семибульвален.
575. Zimmerman, Pratt, J. Am. Chem. Soc., 92, 6259, 6267 (1970); Zimmerman, Baum, J. Am. Chem. Soc., 93, 3646 (1971). См. также: Zimmerman,

- Wetter, J. Am. Chem. Soc., 100, 4131 (1978); Alexander, Pratt, Rowley, Tipping, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 101; Paquette, Bay, Ku, Rondan, Houk, J. Org. Chem., 47, 422 (1982).
576. Zimmerman, Werthemann, Kamm, J. Am. Chem. Soc., 96, 439 (1974); Zimmerman, Little, J. Am. Chem. Soc., 96, 5143 (1974); Zimmerman, Boettcher, Buehler, Keck, J. Am. Chem. Soc., 97, 5635 (1975); Adam Carballeira, De Lucchi, J. Am. Chem. Soc., 102, 2107 (1980).
577. Zimmerman, Robbins, McKelvey, Samuel, Sousa, J. Am. Chem. Soc., 96, 4630 (1974).
578. См., например: Griffin, Covell, Petterson, Dodson, Klose, J. Am. Chem. Soc., 87, 1410 (1965); Hixson, J. Am. Chem. Soc., 94, 2507 (1972); Cookson, Ferreira, Salisbury, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 665; Zimmerman, Gannett, Keck, J. Am. Chem. Soc., 100, 323 (1978), J. Org. Chem., 44, 1982 (1979); Fasel, Hansen, Chimia, 36, 193 (1982).
579. Фотохимические перегруппировки ненасыщенных кетонов рассматриваются в обзорах: Schuster, in: Mayo-RGES, [1], vol. 3, pp. 167—279; Houk, Chem. Rev., 76, 1—74 (1976); Schaffner, Tetrahedron, 32, 641—653 (1976); Dauben, Lodder, Ipaktschi, Top. Curr. Chem., 54, 73—114 (1975).
580. Исключение из этого правила см.: Eckersley, Parker, Rogers, Tetrahedron Lett., 1976, 4393.
581. Griffin, Chihal, Perreten, Bhacca, J. Org. Chem., 41, 3931 (1976).
582. Фотохимии 2,5-циклогексадиенов и родственных соединений посвящены обзоры: Schaffner, Demuth, in: Mayo-RGES, [1], vol. 3, pp. 281—348; Zimmerman, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 1—11 (1969) [Angew. Chem., 81, 45—55], Adv. Photochem., 1, 183—208 (1963); Kropp, Org. Photochem., 1, 1—90 (1967); Schaffner, Adv. Photochem., 4, 81—112, (1966); Chapman, Adv. Photochem., 1, 323—420 (1963), pp. 330—344.
583. Zimmerman, Schuster, J. Am. Chem. Soc., 83, 4486 (1961); Schuster, Patel, J. Am. Chem. Soc., 90, 5145 (1968); Schuster, Acc. Chem. Res., 11, 65—73 (1978); Zimmerman, Pasteris, J. Org. Chem., 45, 4864, 4876 (1980); Schuster, Liu, Tetrahedron, 37, 3329 (1981).
584. Zimmerman, Crumrine, Döpp, Huyffer, J. Am. Chem. Soc., 91, 434 (1969).
585. См. обзоры: Schaffner, Demuth, [582], Quinkert, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 11, 1072—1087 (1972) [Angew. Chem., 84, 1157—1173]; Kropp, [582]; Chapman, [582], pp. 344—351.
586. См. обзор по этим реакциям в работе: Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 2nd ed., pp. 231—257, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
587. См. обзоры: Stella, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 22, 337—350 (1983) [Angew. Chem., 95, 368—380]; Sosnovsky, Rawlinson, Adv. Free-Radical Chem., 4, 203—284 (1982), pp. 249—259; Deno, Methods Free-Radical Chem., 3, 135—154 (1972), pp. 136—143; Wolff, Chem. Rev., 63, 55—64 (1963).
588. Schmitz, Murawski, Chem. Ber., 99, 1493 (1966).
589. Wawzonek, Thelan, J. Am. Chem. Soc., 72, 2118 (1950).
590. Barton, Beckwith, Goosen, J. Chem. Soc., 1965, 181; Petterson, Wambsgans, J. Am. Chem. Soc., 86, 1648 (1964); Neale, Marcus, Schepers, J. Am. Chem. Soc., 88, 3051 (1966). Перегруппировки N-галогенамидов рассматриваются в обзоре: Neale, Synthesis, 1971, 1—15.
591. См. обзоры: Hesse, Adv. Free-Radical Chem., 3, 83—137 (1969); Barton, Pure Appl. Chem., 16, 1—15 (1968); Akhtar, Adv. Photochem., 2, 263—304 (1964).
592. Barton, Beaton, J. Am. Chem. Soc., 83, 4083 (1961). См. также: Barton, Beaton, Geller, Pechet, J. Am. Chem. Soc., 82, 2640 (1960).
593. Kabasakallan, Townley, J. Am. Chem. Soc., 84, 2711 (1962); Akhtar, Barton, Sammes, J. Am. Chem. Soc., 87, 4601 (1965). См. также: Nickon,

- Ferguson, Bosch, Iwadare*, J. Am. Chem. Soc., 99, 4518 (1977); *Barton, Hesse, Pechet, Smith*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, 1159.
594. См., например: *Reimann, Sarre*, Can. J. Chem., 49, 344 (1971).
595. См. обсуждение в работе: *Nickon et al.*, [593].
596. *Greene, Savitz, Lau, Osterholtz, Smith*, J. Am. Chem. Soc., 83, 2196 (1961); *Walling, Padwa*, J. Am. Chem. Soc., 83, 2207 (1961). См. также: *Akhtar, Barton*, J. Am. Chem. Soc., 83, 2213 (1961). Превращение гипобромитов рассматривается в обзоре: *Brun, Waegell*, Tetrahedron, 32, 517—527 (1976).
597. См. обзоры: *Schulenberg, Archer*, Org. React., 14, 1—51 (1965); *McCarty*, in: *Patai*, [241], pp. 439—447; *McCarty, Garner*, in: *Patai*, The Chemistry of Amidines and Imidates, pp. 189—240, Wiley, New York, 1975. Процессы 1,3-миграции группы R рассматриваются в обзоре: *Landis*, Mech. Mol. Migr., 2, 43—63 (1969).
598. *Wheeler, Roman, Santiago, Quiles*, Can. J. Chem., 47, 503 (1969).
599. Доказательства внутримолекулярного характера реакции приводятся в работах: *Wiberg, Rowland*, J. Am. Chem. Soc., 77, 2205 (1955); *Wheeler, Roman, Rosado*, J. Org. Chem., 34, 966 (1969).
600. Образование и реакции нитрохлоридов рассматриваются в обзоре: *Bonnett*, in: *Patai*, [241], pp. 597—662.
601. *Landis*, [597].
602. *Challis, Frenkel*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1978, 192.
603. См., например: *Dolenko, Buncel*, Can. J. Chem., 52, 623 (1974); *Yamamoto, Nishigaki, Umez, Matsuura*, Tetrahedron, 36, 3177 (1980).
604. См. обзоры: *Buncel*, Mech. Mol. Migr., 1, 61—119 (1968); *Shine*, Aromatic Rearrangements, [478], pp. 272—284, 357—359; *Cox, Buncel*, [524], pp. 808—837.
605. См., например: *Shimao, Oae*, Bull. Chem. Soc. Japan, 56, 643 (1983).
606. См. обзор: *Buncel*, Acc. Chem. Res., 8, 132—139 (1975).
607. См., например: *Doe, Fukumoto, Yamagami*, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 601 (1963).
608. *Shemyakin, Maimind, Vaichunaite*, Chem. Ind. (London), 1958, 755; *Шемьякин, Майминд, Вайчунайте*.—Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, с. 866. См. также: *Behr, Hendley*, J. Org. Chem., 31, 2715 (1966).
609. *Buncel, Lawton*, Chem. Ind. (London), 1963, 1835; *Hahn, Lee, Jaffé*, J. Am. Chem. Soc., 89, 4975 (1967); *Cox*, J. Am. Chem. Soc., 96, 1059 (1974).
610. *Buncel, Lawton*, Can. J. Chem., 43, 862 (1965); *Buncel, Strachan*, Can. J. Chem., 48, 377 (1970); *Cox*, [609]; *Buncel, Keum*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 578.
611. Предлагались также другие механизмы, см.: *Shemyakin, Maimind, Agadzhanjan*, Chem. Ind. (London), 1961, 1223; *Шемьякин, Агаджанян, Майминд, Кудрявцев*.—Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, с. 1339; *Hahn, Lee, Jaffé*, [609]; *Duffey, Hendley*, J. Org. Chem., 33, 1918 (1968); *Hendley, Duffey*, J. Org. Chem., 35, 3579 (1970).
612. *Cox, Dolenko, Buncel*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1975, 471; *Cox, Buncel*, J. Am. Chem. Soc., 97, 1871 (1975).
613. *Oae, Maeda, Kozuka, Nakai*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2495 (1971). Другие примеры см. в работах: *Stevens*, J. Org. Chem., 33, 2667 (1968); *Oae, Maeda*, Tetrahedron, 28, 2127 (1972); *Shimao, Fujumori, Oae*, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 1538 (1982).
614. Термическая перегруппировка (в отсутствие катализатора) описана в работе: *Shimao, Hashidzume*, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 754 (1976).
615. Механизм фотохимической реакции обсуждается в работах: *Goop, Murray, Schoch, Buncel*, Can. J. Chem., 51, 3827 (1973); *Squire, Jaffé*, J. Am. Chem. Soc., 95, 8188 (1973).

Реакции окисления и восстановления

Прежде всего следует определить, что подразумевается, когда речь идет об окислении и восстановлении. В неорганической химии известны два определения окисления: потеря электронов или увеличение степени окисления. Применение этих определений в органической химии, хотя они и сохраняют корректность, сталкивается со значительными трудностями. В отдельных органических реакциях окисления и восстановления происходит прямой перенос электронов, тогда как механизм большинства органических окислительно-восстановительных реакций не включает стадии непосредственного переноса электрона. Что касается степени окисления, то иногда это понятие легко применить: например, степень окисления углерода в метане -4 , но в большинстве случаев попытки применения этой концепции приводят к дробным значениям или к абсурду. Так, степень окисления углерода в пропане $-2,67$, а в бутане $-2,5$, хотя химики-органики вряд ли сочтут, что эти соединения различаются по степени окисления. Несколько более удачные результаты дает подход, в котором различным атомам углерода в молекуле приписываются различные степени окисления в зависимости от того, какие группы связаны с этими атомами углерода (например, очевидно, что два атома углерода уксусной кислоты находятся в различных степенях окисления). Однако при этом требуется целый набор произвольных предположений, поскольку степень окисления атома в молекуле рассчитывается на основании степеней окисления соединений с ним других атомов. Поэтому такой подход тоже не имеет каких-либо преимуществ. В органической химии скорее в результате развития традиций, а не по формальному соглашению функциональные группы располагают (на качественной основе) в порядке возрастания их степени окисления, и тогда окисление определяют как процесс, при котором в результате превращения функциональной группы соединение переходит из одной категории в более высокую. Восстановление представляет собой процесс, обратный

окислению. Для простых функциональных групп такой ряд изменения степени окисления приведен в табл. 19.1 [1]. Следует отметить, что эта классификация применима только к отдельному атому углерода или к двум соседним атомам углерода. Так, степень окисления 1,3-дихлорпропана та же, что и степень окисления хлорометана, а 1,2-дихлорпропан имеет более высокую степень окисления. Конечно, такие различия в определенной мере произвольны, и если попытаться углубленно рассмотреть этот вопрос, то можно зайти в тупик. Тем не менее основная идея этого подхода может быть весьма полезной. Отметим, что превращения соединений внутри одной категории не могут рассматриваться как окисление или восстановление. Большинство реакций окисления в органической химии включает введение в молекулу атома кислорода и (или) потерю атомов водорода. Для реакций восстановления верно обратное.

Естественно, что любое окисление сопровождается восстановлением. Однако при классификации реакций учитывается, окисляется или восстанавливается при этом *органическое сое-*

Таблица 19.1. Распределение простых функциональных групп по категориям в порядке возрастания степени окисления

Окисление представляет собой переход функциональной группы молекулы в более высокую категорию, а восстановление — переход в более низкую категорию. Превращения функциональных групп внутри одной категории не являются ни окислением, ни восстановлением. Цифры, приведенные в последней строке таблицы, представляют собой лишь приблизительные значения.

RH	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ ROH \\ RCl \\ RNH_2 \\ \text{и т. д.} \end{array}$	$\begin{array}{c} -C=C- \\ \quad \\ R-C-R \\ \\ O \\ \\ -C-Cl \\ \\ Cl \\ \\ -C-C- \\ \quad \\ Cl \quad Cl \\ \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ OH \quad OH \\ \text{и т. д.} \end{array}$	$\begin{array}{c} R-C-OH \\ \\ O \\ R-C-NH_2 \\ \\ O \\ \\ Cl \\ \\ -C-Cl \\ \\ Cl \\ \text{и т. д.} \end{array}$	$\begin{array}{c} CO_2 \\ CCl_4 \end{array}$
Приблизительная степень окисления				
-4	-2	0	+2	+4

динение. В некоторых реакциях и окислитель, и восстановитель представляют собой органические вещества; такие реакции будут обсуждаться в двух соответствующих разделах.

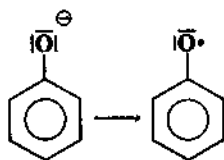
МЕХАНИЗМЫ

Необходимо отметить, что приведенное определение окисления не имеет никакого отношения к механизму. Так, превращения бромометана в метанол под действием КОН (т. 2, реакция 10-1) и в метан под действием алюмогидрида лития (т. 2, реакция 10-77) идут по одному и тому же механизму S_N2 , но одна из этих реакций — восстановление, а другая — нет. Нецелесообразно рассматривать в этой главе механизмы окисления и восстановления в широких категориях, как это делалось для реакций, обсуждавшихся в гл. 10—18 [2]. Основная причина заключается в следующем: механизмы этих реакций весьма разнообразны, что в свою очередь обусловлено значительными различиями в изменении характера связей. Например, в т. 3, гл. 15, изменение связей для всех реакций имеет вид $C=C \rightarrow W-C-C-Y$, и все такие реакции протекают по относительно небольшому числу механизмов. Но при окислительном и восстановительном изменении связей они значительно более разнообразны. Другая причина заключается в том, что механизм конкретной реакции окисления или восстановления может сильно изменяться в зависимости от природы окислителя или восстановителя. Часто механизм реакций оказывается тщательно изученным только для одного или нескольких из используемых для данного превращения реагентов.

И хотя в настоящей главе механизмы реакций окисления и восстановления не удастся рассмотреть так же, как были рассмотрены механизмы других реакций, все же возможно разделить общие механизмы на несколько категорий, каждая из которых охватывает широкий круг реакций. При этом мы будем следовать схеме Виберга [3].

1. *Прямой перенос электрона* [4]. В предыдущих главах уже встречались реакции, в которых восстановление представляет собой непосредственное принятие электронов, а окисление — непосредственную их потерю. Примером может служить восстановление по Бёрчу (т. 3, реакция 15-11), в котором происходит прямой перенос электронов от натрия к ароматическому кольцу. В качестве примера из числа реакций, описанных в этой главе, можно привести бимолекулярное восстановление кетон-ов (реакция 19-63), где источником электронов вновь служит металл. Такой механизм присущ в основном реакциям трех типов [5]: а) окислению или восстановлению свободных радикалов (окисление до положительного иона или восстановление

до отрицательного иона); б) окислению отрицательно заряженного иона до относительно устойчивого свободного радикала; в) реакциям электролитического окисления или восстановления [например, реакции Кольбе (т. 3, реакция 14-38)]. Важный пример реакции типа «б» — окисление аминов и фенолят-ионов:

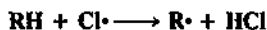


Такие реакции проходят легко, что обусловлено относительной устойчивостью получающихся радикалов [6].

2. *Гидридный перенос* [7]. В некоторых реакциях гидрид-ион переносится от субстрата или к нему. Примером может служить восстановление эпоксидов под действием алюмогидрида лития (т. 2, реакция 10-81). Другой пример — реакция Канниццаро (реакция 19-70). К этой же категории относятся реакции, в которых гидрид-ион отщепляется под действием карбокатиона [8]:

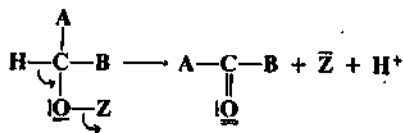


3. *Перенос атома водорода*. Многие реакции окисления и восстановления представляют собой свободнорадикальное замещение и включают перенос атома водорода. Например, одна из двух основных стадий роста цепи реакции 14-1 (т. 3) представляет собой отщепление атома водорода:



Это же справедливо для многих реакций, описанных в т. 3, гл. 14.

4. *Образование сложноэфирных интермедиатов*. Ряд реакций окисления протекает через образование сложноэфирных интермедиатов (обычно это эфиры неорганических кислот) с последующим расщеплением этого интермедиата:

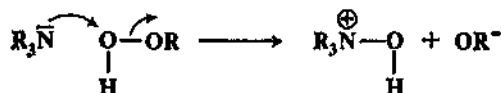


Обычно Z — это CrO_3H , MnO_3 или аналогичный остаток неорганической кислоты. Один пример такого механизма встречался при рассмотрении в т. 3, реакции 14-6, где A = алкил или арил, $B = \text{OH}$, а $Z = \text{CrO}_3\text{H}$. Другой пример — окисление вторичных спиртов в кетоны (реакция 19-3), где A и B = алкил или арил, а $Z = \text{CrO}_3\text{H}$. При окислении гликолей тетраацетатом свинца (реакция 19-7) механизм также следует этой схеме, но положительно заряженной уходящей группой является не протон, а углерод. Следует отметить, что показанное расщепление является примером $E2$ -элиминирования.

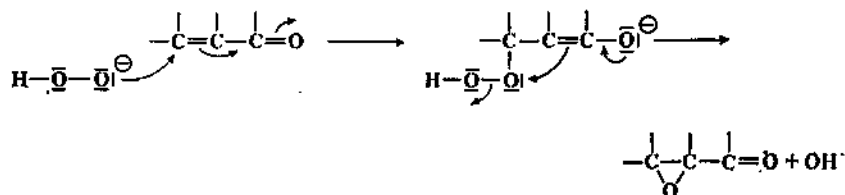
5. *Механизм замещения.* В таких реакциях под действием электронов органического субстрата происходит замещение в электрофильном окислителе. Один из примеров — присоединение брома к олефину (т. 3, реакция 15-27):



В данной главе примером может служить реакция 19-29:



6. *Механизм присоединения — отщепления.* При взаимодействии α, β -ненасыщенных кетонов с пероксидами щелочных металлов (т. 3, реакция 15-37) окислитель присоединяется к субстрату, а затем часть его отщепляется:



В данном случае атом кислорода в окислителе находился в степени окисления -1 , а уходящем OH^{-} степень его окисления -2 , т. е. он восстановился, а субстрат окислился. Известен ряд реакций, которые протекают по схеме, согласно которой вначале происходит присоединение окислителя, а затем часть его

теряется, как правило, в иной степени окисления. Другой пример — окисление кетонов под действием SeO_2 (реакция 19-46). Эта реакция протекает по механизму категории 4, поскольку она включает образование и E2-расщепление сложного эфира. Из вышеизложенного очевидно, что приведенные шесть категорий механизмов не являются взаимоисключающими.

РЕАКЦИИ

В данной главе, как и в предыдущих главах, реакции классифицируются на основании типов изменения связей в органическом субстрате [9]. Это означает, что не будет обсуждаться применение конкретного окислителя или восстановителя, например бихромата в кислой среде или алюмогидрида лития (за исключением обсуждения селективности действия восстановителей, разд. 19.2). Некоторые окислители и восстановители действуют довольно специфично, атакуя субстраты только одного или нескольких типов. Другие, например бихромат в кислой среде, перманганат, алюмогидрид лития и катализаторы гидрирования, находят значительно более разнообразное применение [10].

Если реакция окисления или восстановления попадает в одну из групп реакций, рассмотренных в предыдущих главах, то она была описана в этих главах. Например, каталитическое гидрирование олефинов представляет собой восстановление, но это также и присоединение к двойной связи, поэтому оно было рассмотрено в т. 3, гл. 15. Только те реакции, которые не попали в девять групп реакций, описанных в гл. 10—18, обсуждаются в данной главе. Исключение сделано лишь для реакций, включающих элиминирование водорода (реакции 19-1—19-6), которые не рассматривались в гл. 17, поскольку их механизмы обычно отличаются от механизмов других реакций, описанных в гл. 17.

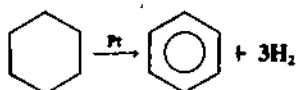
19.1. Окисление [11]

Реакции окисления делятся на несколько групп по типу изменения связей: А — элиминирование водорода, Б — реакции, включающие разрыв углерод-углеродных связей; В — реакции, включающие замещение водорода на кислород; Г — реакции, в которых кислород присоединяется к субстрату; Д — окислительное сочетание.

А. Элиминирование водорода

19-1. Ароматизация шестичленных циклов.

Гексагидро-триэлиминирование



Известен ряд методов ароматизации шестичленных алициклических колец [12]. Легче всего ароматизируются соединения, уже содержащие одну или две двойные связи в кольце или конденсированные с ароматическим кольцом. Реакция применима также к пяти- и шестичленным гетероциклическим соединениям. Наличие функциональных групп в кольце обычно не препятствует протеканию реакции. Даже *гем*-диалкилзамещение не всегда предотвращает реакцию: при этом одна алкильная группа часто мигрирует или происходит ее элиминирование. Однако для осуществления такого процесса требуются обычно более жесткие условия. В некоторых случаях субстрат теряет группы OH и COOH. Циклические кетоны превращаются в фенолы. Семичленные циклы и циклы большего размера часто изомеризуются в шестичленные ароматические кольца, хотя частично гидрированные азуленовые системы (часто встречающиеся в природных соединениях) превращаются в азулены.

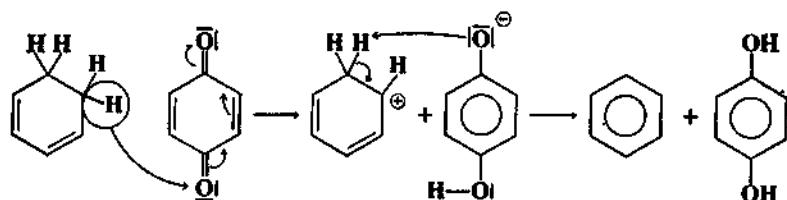
Для проведения реакции ароматизации наиболее часто применяют три типа реагентов.

1. *Катализаторы гидрирования* [13], такие, как платина, палладий, никель и т. д. В данном случае реакция обратна гидрированию двойной связи (т. 3, реакции 15-10 и 15-12), и механизм ее, по-видимому, также «обратен», хотя данных об этом немного [14]. Субстрат нагревают с катализатором до температуры примерно 300—350°C. Реакции часто удается провести в более мягких условиях, если для связывания выделяющегося водорода использовать такие акцепторы водорода, как малеиновая кислота, циклогексен или бензол. Акцептор восстанавливается до насыщенного соединения. Сообщается, что дегидрирование 1-метилциклогексена-1-¹³C в присутствии Al₂O₃ приводит к толуолу, в котором метка частично распределена по кольцу [15].

2. *Элементарные сера и селен*, которые соединяются с выделяющимся водородом, давая соответственно H₂S и H₂Se. О механизме этих реакций известно немного [16].

3. *Хиноны* [17], которые восстанавливаются до соответствующих гидрохинонов. Для ароматизации часто применяют хлоранил (2,3,5,6-тетрахлоро-1,4-бензохинон) и 2,3-дихлоро-5,6-

дициано-1,4-бензохинон (ДДХ) [18]. Последнее соединение более реакционноспособно, и его можно использовать в тех случаях, когда субстрат дегидрируется с трудом. По-видимому, механизм включает перенос гидрид-иона на кислород хинона с последующим переносом протона на фенолят-ион [19]:



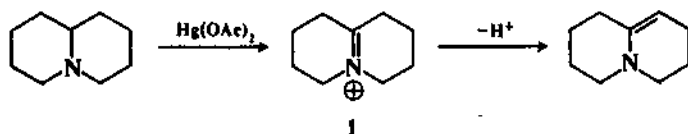
Среди других реагентов, используемых для этой цели, отметим кислород воздуха, MnO_2 [20], SeO_2 , различные сильные основания [21], Ph_3COH в CF_3COOH [22] и активированный уголь [23]. С помощью активированного угля можно дегидрировать циклопентаны до циклопентадиенов. В некоторых случаях водород не выделяется в виде H_2 и не связывается с добавленным окислителем, а вместо этого восстанавливает другую молекулу субстрата. Это реакция диспропорционирования; в качестве примера приведем превращение циклогексена в циклогексан и бензол.

Реакции ароматизации особую роль сыграли при доказательстве структуры циклических природных соединений, в частности стероидов и терпенов. Ароматизации часто подвергаются и аддукты Дильса — Альдера (которые содержат как минимум одну двойную связь) [24].

OS, II, 214, 423; III, 310, 358, 729, 807; IV, 536; 54, 11. См. также: OS, III, 329.

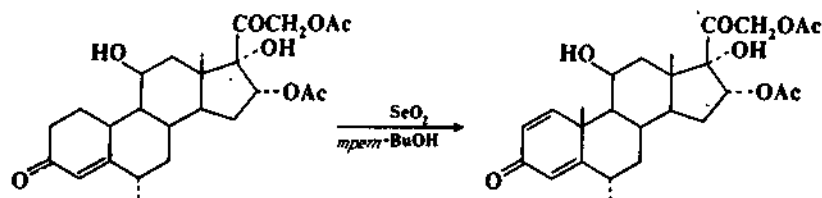
19-2. Реакция дегидрирования, приводящая к двойным углерод-углеродным связям.

Дигидро-элиминирование



Дегидрирование алифатических соединений с образованием двойной связи в заданном положении обычно провести не удастся, хотя в промышленности из смесей алканов этим путем получают смеси олефинов (обычно при нагревании с катализа-

торами на основе Cr_2O_3 и Al_2O_3). Однако известны достойные упоминания исключения, и неудивительно, что это обычно случается, когда новая двойная связь оказывается сопряженной с уже имеющейся в молекуле двойной связью или с неподеленной парой электронов. Одним из примеров может служить синтез, разработанный Леонардом и сотр. [25], в котором из третичных аминов получают енамины при обработке ацетатами ртути(II) [26] (см., например, приведенную выше схему). В этом случае первоначально образуется ион иминия 1, который теряет протон, давая енамин. Другой пример состоит в том, что окислитель SeO_2 в некоторых случаях оказывается способным превращать карбонильные соединения в α,β -ненасыщенные производные путем удаления H_2 [27] (хотя обычно этот реагент дает реакцию 19-16). Эта реакция чаще всего наблюдалась для соединений ряда стероидов, например [28]:

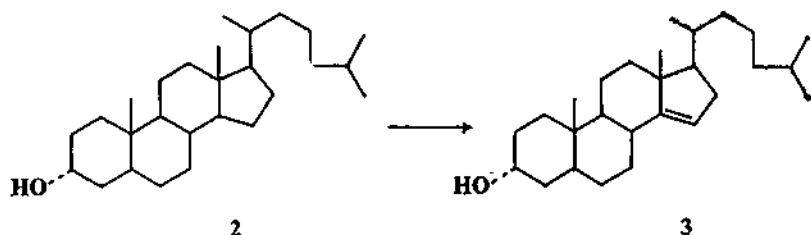


Аналогично SeO_2 использовали для дегидрирования 1,4-дикетонов [29] ($\text{RCOCH}_2\text{CH}_2\text{COR} \rightarrow \text{RCOCH}=\text{CHCOR}$) и 1,2-диарилалканов ($\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar} \rightarrow \text{ArCH}=\text{CHAr}$). Эти превращения можно осуществить также под действием некоторых хинонов, среди которых наиболее примечательно применение 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинона (см. реакцию 19-1) [18]. Простые альдегиды и кетоны дегидрируются (например, циклопентанон $\rightarrow$ циклопентенон) под действием PdCl_2 [30], FeCl_3 [31], фенилселенистого ангидрида [32] (последний аналогичным образом дегидрирует лактоны) и кислорода в присутствии таких металлов группы VIII, как Pd(II) , и сокатализатора — Cu(II) или хинона [33].

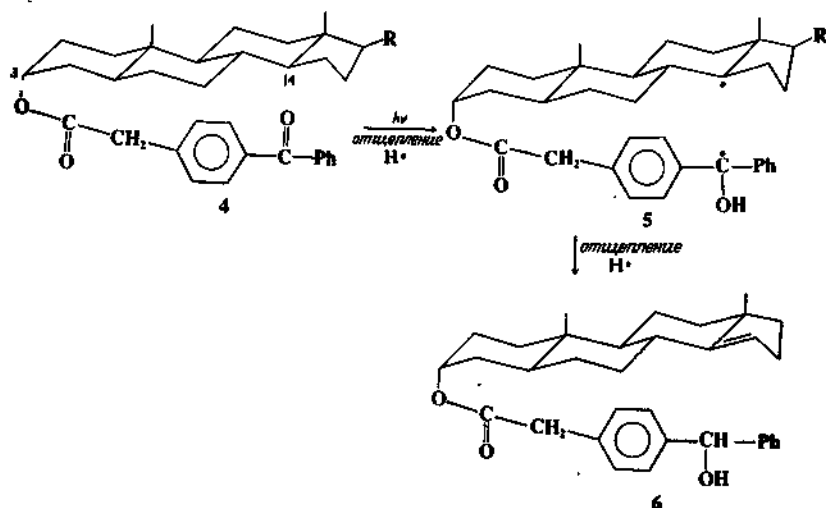
Косвенный метод осуществления этого превращения заключается в обработке силилового эфира енола простого кетона 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохиноном [34] или трифенилметил-катионом [35] (другой косвенный метод см. реакцию 17-13). Диалкилсульфоксиды дегидрируются и одновременно восстанавливаются до сульфидов ($\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}' \rightarrow \text{RSC}=\text{CHR}'$) при действии Me_3SnI и стерически затрудненного аминного основания [36].

Совершенно иной подход к проблеме специфического дегидрирования использовали Бреслоу [37] и Болдвин [38]. Им уда-

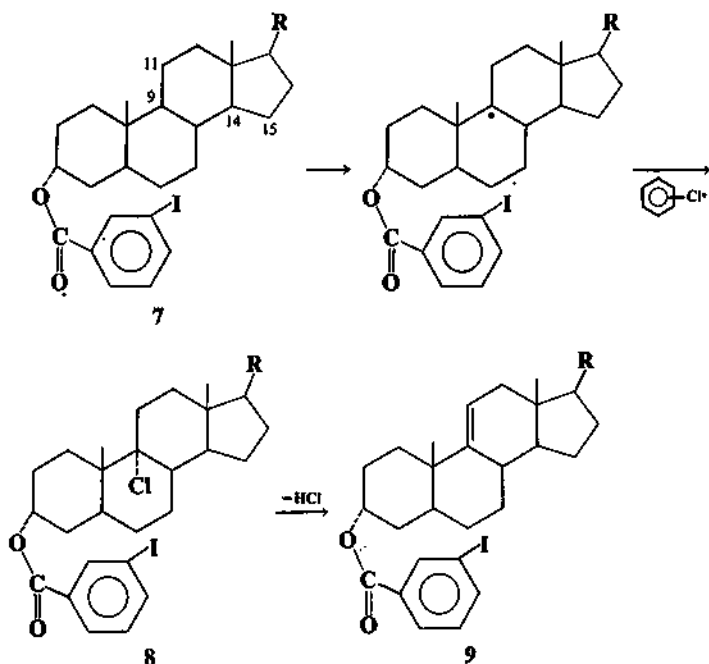
лось превратить, например, 3 α -холестанол (2) в 5 α -холест-14-ен-3 α -ол (3) и таким образом ввести двойную связь в задан-



ное положение, удаленное от каких-либо функциональных групп [39]. При этом они превращали 2 в сложный эфир 4, затем облучали эфир 4. В результате с выходом 66 % образовался продукт 6, который затем гидролизовали в 3. Облучение приводило

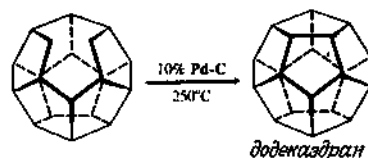


к возбуждению бензофенонового фрагмента сложного эфира 4 (т. 1, разд. 7.7), который затем отрывал водород от положения 14, давая бирадикал 5, претерпевший еще один акт внутримолекулярного отрыва водорода, что привело к продукту 6. В других случаях бирадикалы типа 5 могут циклизоваться в макроциклические лактоны (реакция 19-16). Альтернативный подход [40] включает образование 9(11)-двойной связи в стероидном ядре при взаимодействии *м*-иодозамещенного сложного эфира 7 с PhICl_2 при УФ-облучении. В этих условиях



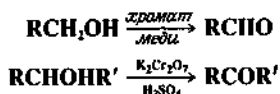
происходит региоселективное отщепление водорода из положения 9, что приводит к хлорированию этого положения. Дегидрогалогенирование полученного соединения 8 и дает 9(11)-ненасыщенный стероид 9. Однако при использовании *n*-изомера хлорируется положение 14, а последующая потеря HCl приводит к 14-ненасыщенному стероиду. Эти реакции принадлежат к весьма немногочисленной группе методов введения функциональной группы в определенное положение, удаленное от каких-либо других функциональных групп (см. также реакцию 19-16).

Другой тип дегидрирования был использован на последней стадии синтеза додекаэдра по Паке [41]:



19-3. Окисление или дегидрирование спиртов в альдегиды и кетоны.

С, О-Дегидро-элиминирование



Известно четыре основных пути превращения первичных спиртов в альдегиды, а вторичных — в кетоны [42].

1. *Действие сильных окислителей* [43]. Вторичные спирты легко окисляются в кетоны бихроматом в кислой среде [44] при комнатной температуре или небольшом нагревании. Это наиболее распространенный реагент, хотя применяют также другие окислители (например, KMnO_4 , Br_2 , MnO_2 , тетроксид рутения [45] и т. п.). Раствор хромовой и серной кислот в воде известен под названием *реактива Джонса* [46]. Титрование реактивом Джонса ацетонового раствора вторичных спиртов [47] приводит к быстрому их окислению до кетонов с высоким выходом, причем при этом не затрагиваются двойные и тройные связи, которые могут присутствовать в молекуле субстрата (см. реакцию 19-10), и не происходит эимеризации соседнего хирального центра [48]. Реактив Джонса окисляет также первичные аллильные спирты до соответствующих альдегидов [49]. Широко применяются также три других реактива на основе Cr(VI) [50]: дипиридинхром(VI)оксид (реактив Коллинса) [51], хлорохромат пиридиния (реактив Кори) [52] и дихромат пиридиния [53]. MnO_2 также отличается довольно специфическим действием на OH -группы и часто используется для окисления аллильных спиртов в α, β -ненасыщенные альдегиды и кетоны. Для соединений, чувствительных к действию кислот, применяют CrO_3 в ГМФТА [54] или комплекс CrO_3 — пиридин [55]. Гипохлорит натрия в уксусной кислоте полезен для окисления значительных количеств вторичных спиртов [56]. Используют и окислители, нанесенные на полимеры [57]. Для этой цели применялись как хромовая кислота [58], так и перманганат [59] (см. т. 2, реакцию 10-56). Окисление перманганатом [60] и хромовой кислотой [61] проводят также в условиях межфазного катализа. Межфазный катализ особенно эффективен в этих реакциях, поскольку окислители нерастворимы в большинстве органических растворителей, а субстраты обычно нерастворимы в воде (см. т. 2, разд. 10.15). При проведении окисления действием KMnO_4 использовался ультразвук [62].

Большинство из перечисленных окислителей применяется и для превращения первичных спиртов в альдегиды, но в таких случаях необходимо предпринимать меры предосторожности,

чтобы альдегид не окислился далее в кислоту (реакция 19-22) [63]. Один из способов предотвращения более глубокого окисления заключается в отгонке альдегида по мере его образования. Ниже приведены реагенты, которые использовались для превращения по крайней мере некоторых спиртов в альдегиды [64]: диметилсульфоксид (см. реакцию 19-20), реактив Коллинса, реактив Кори, дихромат пиридиния, нитрат аммония-церия (IV) (НАЦ) [65], $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в воде [66], Ag_2CO_3 на целите [67], горячая HNO_3 в водном глине [68], N-метилморфолин-N-оксид и комплекс рутения [69], O_2 — пиридин — CuCl [70], $\text{Rb}(\text{OAc})_4$ — пиридин [71] и бензоилпероксид — NiBr_2 [72]. Большинство из этих реагентов окисляют и вторичные спирты в кетоны. Среди реагентов, способных специфично окислять вторичную OH -группу при наличии в соединении первичной OH -группы [73], упомянем следующие: Cl_2 — пиридин [74], $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}-\text{Br}_2$ [75], NaBrO_3 — НАЦ [76] и NaOCl в AcOH [77], тогда как $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ — бензол [78] и Br_2 — $\text{Ni}(\text{OBz})_2$ [79] окисляют первичные OH -группы в присутствии вторичных.

2. *Каталитическое дегидрирование* [80]. При окислении первичных спиртов в альдегиды каталитическое дегидрирование обладает преимуществом перед действием сильных окислителей, а именно: предотвращается более глубокое окисление до кислоты. Чаще всего применяют хромит меди, но используют и другие катализаторы, например серебро и медь. По этой реакции синтезированы и многие кетоны. Каталитическое дегидрирование чаще используется в промышленности, чем в лаборатории. Однако сообщается и об удобной лабораторной методике с применением оксида меди [81].

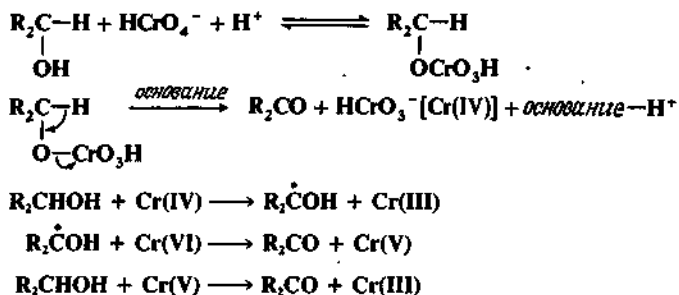
3. *Окисление по Oppenauerу*. Если в качестве окислителя используется кетон в присутствии основания (кетон при этом восстанавливается до вторичного спирта), реакцию называют *окислением по Oppenauerу* [82]. Обратный процесс носит название реакции Меервейна — Понндорфа — Верлея (т. 3, реакция 16-26), и механизм ее тоже «обратен». Наиболее широко в качестве кетона применяются ацетон, бутанон и циклогексанон, а в качестве основания — *трет*-бутилат алюминия [83]. Главное достоинство этого метода состоит в его высокой селективности. И хотя чаще всего этот метод используется для синтеза кетонов, его применяют также для получения альдегидов.

4. *Действие N-бромосукцинимидов и других родственных соединений*. Такие соединения являются хемоселективными окислителями, и часто окисляют OH -группы, не затрагивая других способных к окислению групп [84]. Первичные алифатические спирты можно окислить N-хлоросукцинимидом, но не N-бромосукцинимидом. При действии таких реагентов часто удается окислить одну из нескольких OH -групп, присутствующих в мо-

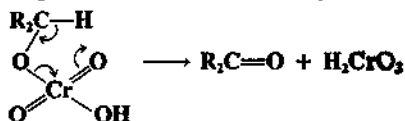
лекуле. N-Иодосукцинимид в комбинации с $\text{Br}_4\text{N}^+\text{I}^-$ окисляет первичные (до альдегидов) и вторичные спирты с высокими выходами [85].

Окисление первичных и вторичных спиртов можно также осуществить косвенным путем через их сложные эфиры (реакция 19-20). В некоторых случаях нет необходимости выделять сложный эфир и спирт можно окислять в альдегид или кетон в одну стадию. Алкоголят-ионы также дают альдегиды и кетоны с высоким выходом при фотоокислении под действием O_2 [86] (окислителем здесь служит синглетный кислород, см. т. 3, реакции 14-8 и 15-38).

Подробно исследован механизм окисления бихроматом в кислой среде [87]. В настоящее время общепризнанным является механизм, предложенный Вестхаймером [88]. Первые две стадии служат примером реакций категории 4 (см. классификацию, приведенную в разд. «Механизмы»).



Основанием на второй стадии может служить вода, хотя также

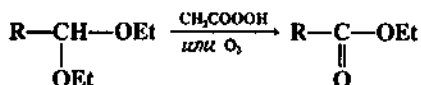


возможно, что в некоторых случаях вообще не требуется добавок основания и что протон переносится непосредственно на один из атомов кислорода группы CrO_3H , и тогда продуктом, содержащим Cr(IV) , будет H_2CrO_3 . Частично доказательством реализации этого механизма является изотопный эффект, равный 6, который был обнаружен при использовании MeCDONMe . Это означает, что на лимитирующей стадии происходит перенос α -атома водорода [90]. Отметим, что как и в реакции 14-6 (т. 3), субстрат окисляется хромом в трех различных степенях окисления [91].

В случае других окислителей механизмы менее ясны [92]. По-видимому, можно считать установленным, что некоторые окислители действуют по механизму гидридного переноса [93],

который реализуется, например, в реакции дегидрирования с помощью трифенилметил-катиона [94] и в реакции Оппен-ауэра, а некоторые — по свободнорадикальному механизму, например $S_2O_8^{2-}$ [95] и VO_2^+ [96]. Обзор многих предложенных механизмов приведен Литтлом в работе [97].

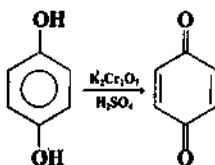
Вторичные алкиловые простые эфиры окисляются в кетоны бромом (например, $Me_2CHOSMe_2 + Br_2 \rightarrow Me_2CO$) [98]. Первичные простые эфиры с бромом дают карбоновые кислоты (реакция 19-22), а под действием 1-хлоробензотриазола могут быть расщеплены до альдегидов [99]. Ацетали окисляются до сложных эфиров перуксусной кислотой [100] или озоном [101].



OS, I, 87, 211, 241, 340; II, 139, 541; III, 37, 207; IV, 189, 192, 195, 467, 813, 838; V, 242, 310, 324, 692, 852, 866; 52, 5; 55, 84; 56, 99; 58, 122, 152; 60, 18, 20. См. также: OS, IV, 283.

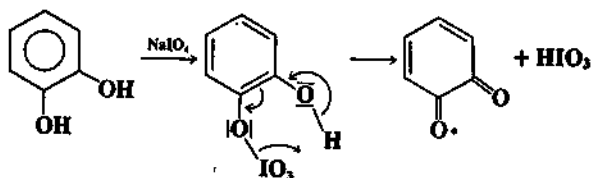
19-4. Окисление фенолов и ароматических аминов до хинонов.

1/0,6/0-Дигидро-элиминирование



o- и *p*-Диолы легко окисляются в *o*- и *p*-хиноны соответственно [102]. Хиноны получают, если субстрат вместо одной или обеих OH-групп содержит группы NH_2 , хотя в синтезе *o*-хинонов удовлетворительные результаты получены только при пользовании гидроксильных производных. Реакция успешно проведена также с субстратами, содержащими в *пара*-положении к OH- или NH_2 -группе и другие заместители: галогены, OR, Me, трет-Бу и даже H, хотя в последнем случае выходы низки. В реакцию вводились многие окислители: бихромат в кислой среде, оксид серебра, тетраацетат свинца, HIO_4 , кислород воздуха и многие другие. Особенно эффективным реагентом для субстратов только с одной группой OH или NH_2 является $(KSO_3)_2N-O\cdot$ (нитрозодисульфат калия, соль Фреми), представляющий собой устойчивый свободный радикал [103]. Фенолы, даже имеющие незанятые *пара*-положения, можно окислить в *o*-хиноны действием фенилселенистого ангидрида [104].

О механизме этой реакции известно меньше, чем о механизме реакции 19-3, но и здесь, по-видимому, он изменяется в зависимости от природы окислителя. При окислении пирокатехина NaIO_4 обнаружено, что при проведении реакции в меченой воде H_2^{18}O получался немеченый хинон [105], поэтому был предложен следующий механизм, который может быть отнесен к категории 4 (см. разд. «Механизмы»):

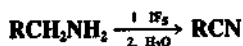


Однако известно, что реакции автоокисления (т. е. под действием кислорода воздуха) идут по свободнорадикальным механизмам [106].

OS, I, 383, 482, 511; II, 175, 254, 430, 553; III, 633, 753; IV, 148; 52, 83, 88; 57, 78.

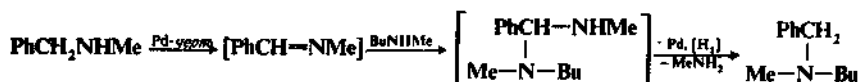
19-5. Дегидрирование аминов.

1/1/N,2/2/C-Тетрагидро-диэлиминирование



Дегидрирование первичной аминогруппы, соединенной с первичным атомом углерода, приводит к образованию нитрилов. Реакция осуществлена под действием ряда реагентов: IF_5 [107], тетраацетата свинца [108], пероксида никеля [109], пиколината серебра (II) [110], $\text{CuCl}-\text{O}_2$ — пиридина [111], N-бромосукцинимид и триэтиламина [112], а также $\text{Cl}_2-\text{NaHCO}_3$ с последующей обработкой CsF [113]. Вторичные амины иногда дегидрируются до иминов [114].

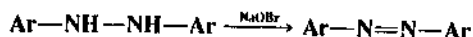
Взаимодействие первичных или вторичных аминов с палладиевой чернью включает дегидрирование до имина, который вступает в дальнейшие реакции [115]. Первоначально образующийся в результате дегидрирования имин взаимодействует с молекулой исходного или иного амина, давая аминаль, который теряет аммиак или RNH_2 , и в результате получается вторичный или третичный амин. В качестве примера можно привести реакцию между N-метилбензиламином и N-метилбутиламином, приводящую с выходом 95 % к N-метил-N-бутилбензиламину:



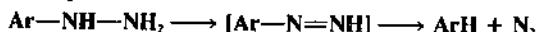
Другой метод превращения первичных аминов во вторичные ($2\text{RNH}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{NH}$) включает обработку каталитическим количеством гидроксида натрия [116]. В этой реакции также образуется имин в качестве интермедиата.

19-6. Окисление гидразинов, гидразонов и гидроксиламинов.

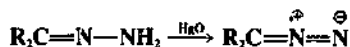
1/N,2/N-Дигидро-элиминирование



N,N'-Диарилгидразины (гидразосоединения) окисляются в азосоединения при действии ряда окислителей, включая NaOBr, HgO [117], $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в условиях межфазного катализа [118], фенилселенистый ангидрид [119], MnO_2 (этот реагент приводит к *цис*-азобензолам) [120], CuCl_2 , а также кислород воздуха и NaOH [121]. Реакция применима также и к N,N'-диалкил- и N,N'-диацилгидразинам. Гидразины (как алкильные, так и арильные), замещенные только с одной стороны, также дают азосоединения [122], однако последние неустойчивы и разлагаются на азот и углеводород:



При окислении гидразонов действием HgO, Ag_2O и некоторыми другими окислителями получают diazosоединения (см. также реакцию 17-28):



Гидразоны типа $\text{ArCH}=\text{NNH}_2$ взаимодействуют с HgO в таких растворителях, как диглим или этанол, давая нитрилы ArCN [123]. Ароматические гидроксиламины легко окисляются в нитрозосоединения чаще всего под действием бихромата в кислой среде [124]:



OS, II, 496; III, 351, 356, 375, 668; IV, 66, 411; V, 96, 160, 897; 50, 6, 27; 51, 121; 52, 11, 77; 58, 101; 61, 17. См. также: OS, V, 258.

*Б. Реакции окисления,
включающие разрыв углерод-углеродных связей [125]*

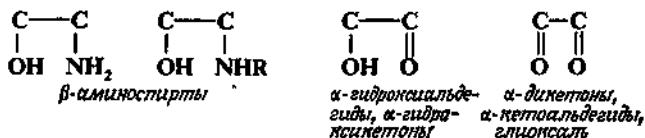
19-7. Окислительное расщепление гликолей и других родственных соединений.



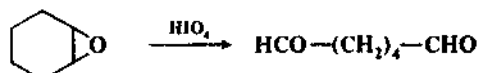
1,2-Гликоли легко расщепляются в мягких условиях и с хорошими выходами при действии иодной кислоты или тетраацетата свинца [126]. Продуктами реакции могут быть 2 моля альдегидов, или 2 моля кетонов, или по одному молю каждого из этих соединений в зависимости от того, какие группы соединены с двумя рассматриваемыми атомами углерода. Выходы настолько высоки, что олефины часто превращают в гликоли (т. 3, реакция 15-36) и затем расщепляют действием HIO_4 или Pb(OAc)_4 вместо того, чтобы проводить прямое расщепление озоном (реакция 19-9), или бихроматом, или перманганатом (реакция 19-10). Ряд других окислителей приводит к тем же продуктам. Среди них активированный диоксид марганца [127], соли таллия (III) [128], хлорохромат пиридиния [129], а также O_2 при катализе солями Co(III) [130]. Перманганат, бихромат, N-иодосукцинимид [131], N-бромосукцинимид — трифенилвисмут [132], триацетат иода [133] и некоторые другие окислители также расщепляют гликоли, давая карбоновые кислоты, а не альдегиды, однако эти реагенты редко используются в синтетических целях.

Иодная кислота и тетраацетат свинца комплементарны, поскольку первую лучше применять в водных растворах, а второй — в органических растворителях. Если три или более OH -групп связаны с соседними атомами углерода, тогда средний или средние атомы превращаются в муравьиную кислоту.

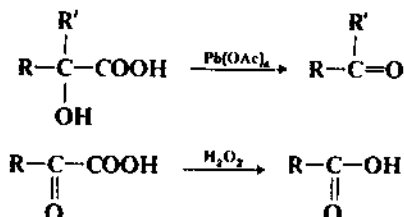
Аналогичное расщепление наблюдается и для других соединений, содержащих атомы кислорода или азота у соседних атомов углерода:



α-Дикетоны и α-гидроксикетоны расщепляются также под действием H_2O_2 в щелочной среде [134]. HIO_4 применялась и для расщепления эпоксидов в альдегиды [135], например:

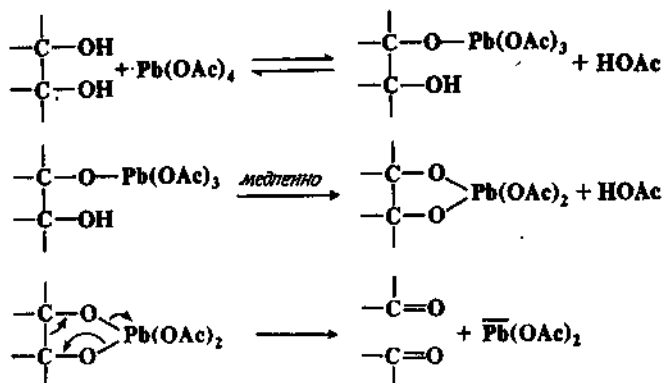


α -Гидрокси- и α -кетокислоты не расщепляются под действием HIO_4 , но эта реакция идет с тетраацетатом свинца, H_2O_2 в щелочной среде и другими реагентами. Такие реакции представляют собой окислительное декарбоксилирование. Из α -гидроксикислот получаются альдегиды или кетоны, а из α -кетокислот — карбоновые кислоты:

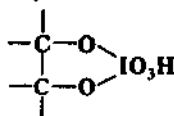


См. также т. 2, реакцию 10-13, а также реакции 19-13 и 19-14.

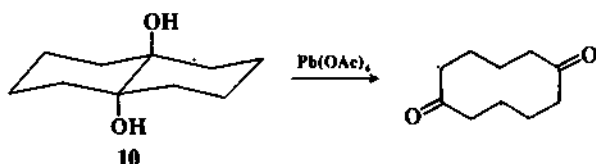
Механизм окисления гликолей тетраацетатом свинца предложен Криге [136]:



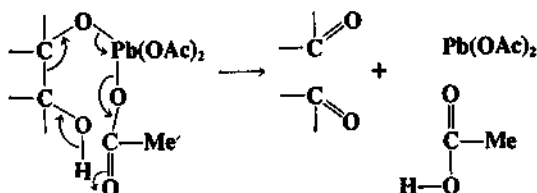
В пользу такого механизма свидетельствуют следующие факты: 1) реакция имеет кинетику второго порядка (первого — по каждому из реагентов); 2) добавки уксусной кислоты приводят к замедлению реакции (смещают равновесие влево) и 3) *цис*-гликоли реагируют значительно быстрее, чем *транс*-изомеры [137]. Для йодной кислоты механизм аналогичен, а промежуточно образуется следующее соединение [138]:



Однако механизм с циклическим интермедиатом не объясняет всех реакций окисления гликолей, поскольку известны гликоли, которые не могут образовывать такой сложный эфир (например, соединение 10) и тем не менее расщепляются под

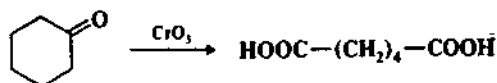


действием тетраацетата свинца (хотя другие гликоли, не способные к образованию циклических сложных эфиров, не расщепляются ни одним из этих реагентов [139]). Для объяснения окисления соединений типа 10 предложено образование циклического переходного состояния [137]:



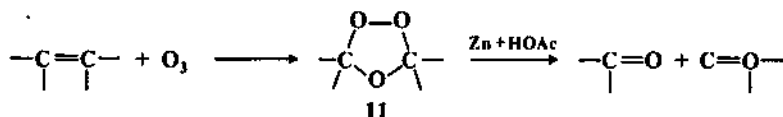
OS, IV, 124.

19-8. *Окислительное расщепление кетонов, альдегидов и спиртов.*



Окислительное расщепление кетонов и спиртов с открытой цепью [140] редко находит практическое применение, но не потому, что эти соединения (за исключением диарилкетонов) не окисляются, а потому, что в результате обычно получается сложная смесь продуктов, не поддающаяся разделению. Однако реакция оказывается весьма полезной в случае циклических кетонов и соответствующих вторичных спиртов, из которых с хорошими выходами синтезируют дикарбоновые кислоты. Так, получение адипиновой кислоты из циклогексанона (приведено на схеме выше) представляет собой важный промышленный процесс. Для этой реакции наиболее широко применяются бихромат в кислой среде и перманганат, хотя из-

19-9. Озонолиз.

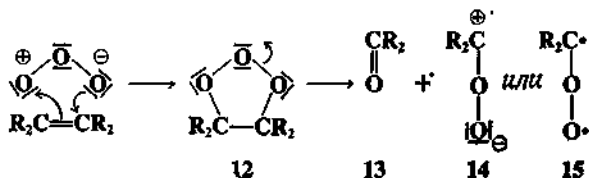


При обработке соединений, содержащих двойные связи, озоном (обычно при низких температурах) получают вещества, называемые озонидами (II), которые можно выделить. Многие из них взрывоопасны, поэтому их чаще разлагают действием цинка в уксусной кислоте или путем каталитического гидрирования, что приводит к 2 молям альдегида или 2 молям кетона или к 1 молю кетона и 1 молю альдегида в зависимости от природы заместителей у двойной связи в олефине [148]. Разложение озонидов II можно осуществить также с помощью многих других восстановителей, среди которых триметилфосфит [149], тиомочевина [150] и диметилсульфид [151]. Однако озониды можно также либо окислять действием кислорода, перекислот или H_2O_2 , в результате чего получаются кетоны и (или) карбоновые кислоты, либо восстанавливать действием алюмогидрида лития, боргидрида натрия, BH_3 или путем каталитического гидрирования избытком H_2 , что дает 2 моля спирта [152]. Озониды можно также обрабатывать либо аммиаком и водородом в присутствии катализатора, что приводит к соответствующим аминам [153], либо спиртом и безводным HCl , в результате чего получают сложные эфиры карбоновых кислот [154]. Следовательно, озонолиз — синтетически важная реакция. В прошлом эта реакция была основой ценного метода установления положения двойной связи в неизвестных соединениях, хотя с распространением инструментальных методов установления структуры этот метод применяется все реже.

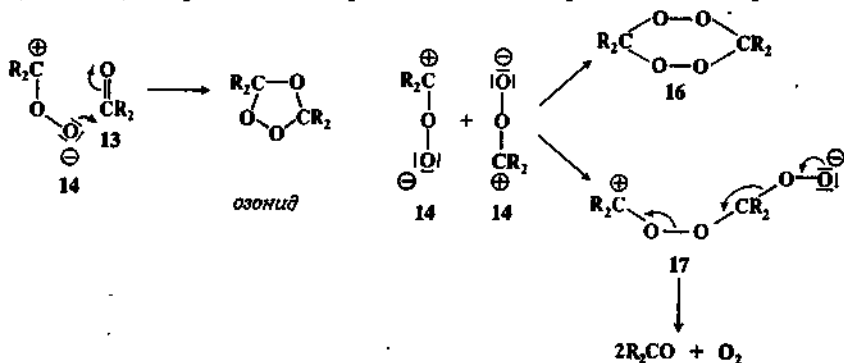
В реакцию озонолиза вступают самые разнообразные олефины, включая циклические, расщепление которых приводит к продукту, содержащему две функциональные группы. Олефины с электронодонорными заместителями у двойной связи реагируют во много раз быстрее, чем субстраты с электроноакцепторными группами [155]. При использовании соединений, содержащих более одной двойной связи, как правило, расщепляются все двойные связи. В некоторых случаях, особенно если молекула содержит объемистые заместители, важной побочной реакцией становится превращение субстрата в эпоксид (т. 3, реакция 15-37), причем эта реакция может стать основной [156]. Озонолиз тройных связей [157] менее распространен, и реакция протекает не так легко, поскольку озон представляет собой электрофильный агент [158] и, следовательно, предпочтительно атакует двойные связи (т. 3, разд. 15.6). При

окислении озоном соединений, содержащих тройные связи, обычно образуются карбоновые кислоты, хотя иногда получаются α -дикетоны. Ароматические соединения также атакуются труднее, чем олефины, но и они часто расщепляются. Ароматические соединения ведут себя так, как будто в них действительно имеются двойные связи, как в формуле Кекуле. Так, из бензола получаются 3 моля глиоксаля HCOCHO , а из оксилола — глиоксаль, MeCOCCHO и MeCOCOMe в молярном отношении 3:2:1, т. е. в данном случае расщепление происходит статистическим образом. В случае полициклических ароматических соединений направление атаки зависит от структуры субстрата и природы растворителя [159].

Хотя исследованию механизма озонирования (реакции образования 11) посвящено большое число работ, однако не все подробности механизма еще известны. Основная схема механизма была сформулирована Криге [160]. Первая стадия механизма Криге представляет собой дипольное 1,3-присоединение (т. 3, реакция 15-46) озона к субстрату, в результате чего по-



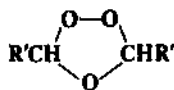
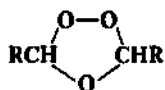
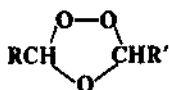
лучается «первичный» озонид 12 [161]. Эта частица очень неустойчива и расщепляется на альдегид или кетон (13) и интермедиат, который, как показал Криге, является цвиттер-ионом (14), но который может быть и бирадикалом 15. Этот интермедиат (который далее будет изображаться как 14) может вступать в различные реакции, три из которых приводят к нормальным продуктам. Одна из таких реакций — это рекомбинация с 13, вторая — димеризация в биспероксид 16 и третья —



димеризация в 17 [162]. Если реакция следует по первому пути (обычно это оказывается возможным лишь в том случае, если 13 — альдегид; большинство кетонов обладает недостаточной реакционной способностью [163]), то гидролиз озонида дает нормальные продукты. Если образуется димер 16, то его гидролиз дает один нормальный продукт, а вторым продуктом естественно, является 13, который не вступает в дальнейшие реакции. Димер 17, если он образуется, может разлагаться непосредственно, как показано на схеме, давая нормальные продукты и кислород. В протонных растворителях интермедиат 14 превращается в гидропероксид. Такие гидропероксиды были выделены; например, $\text{Me}_2\text{C}=\text{OMe}$ был изолирован в реакции

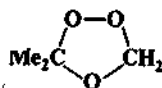


$\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$ в метаноле. Еще одним доказательством в пользу этого механизма является то, что в некоторых случаях удастся выделить и димер 16, например в реакции $\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$. Но, по-видимому, наиболее убедительным доказательством служит обнаружение продуктов перекрестной рекомбинации. Согласно механизму Криге, исходный олефин распадается на две части, которые затем рекомбинируют, образуя озонид. В случае несимметричного олефина $\text{RCH}=\text{CHR}'$ должны получаться три различных озонида:



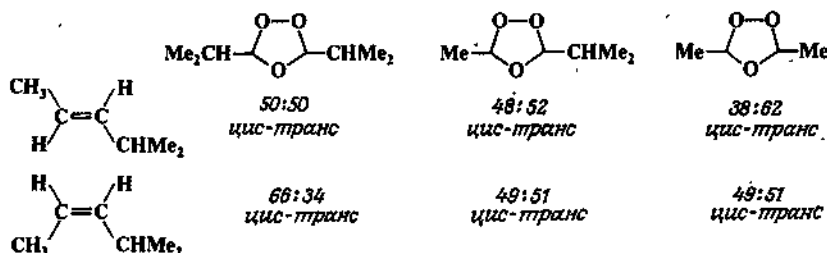
поскольку образуются два различных альдегида типа 13 и два различных интермедиата типа 14, которые могут рекомбинировать тремя показанными способами. На самом деле в случае метилолеата были выделены и охарактеризованы *шесть* озонидов, соответствующих *цис*- и *транс*-формам изображенных соединений [164]. Аналогичные результаты получены и для низших олефинов, например для 2-пентена, 2-гексена, 4-нонена и даже для 2-метил-2-пентена [165]. Последний случай особенно интересен, поскольку весьма вероятно, что такой несимметричный олефин будет расщепляться только по одному пути, так что получится только один озонид (в *цис*- и *транс*-формах); однако это не так — и в этом случае было обнаружено три озонида. Перекрестное образование озонидов в случае терминальных олефинов играет незначительную роль или не происходит совсем [166]. Как правило, продукт 13 образуется из менее алкилированного фрагмента олефина, а второй фрагмент дает интермедиат 14. Известен ряд дополнительных доказательств в пользу механизма Криге: 1) при озонировании

$\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$ в присутствии HCHO был выделен озонид 18 [167]; 2) независимо полученный интермедиат 14 (при фото-



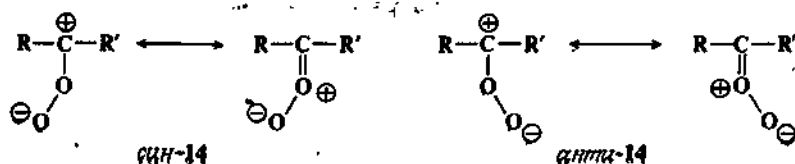
18

окислении диазосоединений) взаимодействовал с альдегидами, давая озониды [168], 3) *цис*- и *транс*-олефины обычно дают одинаковые озониды, чего и следует ожидать, если предварительно происходит расщепление [169]. Однако это не так для $\text{Me}_3\text{CSH}=\text{CHCMe}_3$, когда *цис*-олефин дает в основном *цис*-озонид, а из *транс*-изомера получается *транс*-озонид [170]. Последний результат противоречит механизму Криге. С этим механизмом не согласуется также тот факт, что соотношение *цис*- и *транс*-изомеров симметричных (кросс) озонидов, полученных из *цис*- и *транс*-4-метил-2-пентена, неодинаково [171]. Если ме-



ханизм Криге действует, как показано выше, то соотношение *цис*- и *транс*-изомеров каждого из двух кросс-озонидов должно быть одинаковым для *цис*- и *транс*-олефинов, так как по этому механизму происходит их полное расщепление.

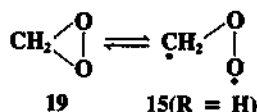
Приведенные выше стереохимические результаты объяснены [172] на базе механизма Криге со следующими уточнениями: 1. Образование 12 происходит стереоспецифично, чего и следует ожидать для 1,3-диполярного циклоприсоединения. 2. После образования 14 и 13 остаются вблизи друг от друга в значительной степени аналогично ионной паре. 3. Интермедиат 14 существует в *син*- и *анти*-формах, которые получают в раз-



личных количествах и могут сохранять свои конфигурации по крайней мере какое-то время. Это представляется вполне правдоподобным, особенно если учесть, что в структуру 14 вносят свой вклад и канонические формы, содержащие фрагмент $C=O$. 4. Рекомбинация 14 и 13 также представляет собой 1,3-диполярное циклоприсоединение, поэтому и на этой стадии конфигурация сохраняется [173].

Доказательство того, что основной механизм Криге действует даже и в этих случаях, получено в экспериментах с меченым кислородом ^{18}O . Эти эксперименты основаны на том, что, как указывалось выше, при введении добавок альдегидов могут быть выделены смешанные озониды (например, 18). Как обычный, так и уточненный механизм Криге предсказывают, что если к реакционной смеси прибавить меченный ^{18}O альдегид, то метка окажется на кислороде простого эфира (см. реакцию между 13 и 14), что и наблюдалось [174]. Имеются указания на то, что *анти*-форма 14 вступает в реакцию сочетания намного легче, чем *син*-форма [175].

Показано, что озонлиз этилена в жидкой фазе (без растворителя) протекает по механизму Криге [176]. Эта реакция была использована для установления того, имеет ли интермедиат структуру 14 или 15. В реакционной смеси при низких температурах был обнаружен диоксиран (19) [177], который, по-види-



мому, находится в равновесии с бирадикалом 15 ($R=H$). Ранее на основании расчетов по методу валентных схем предполагалось, что основное состояние интермедиата — это 15 и что 19 более стабилен [178].

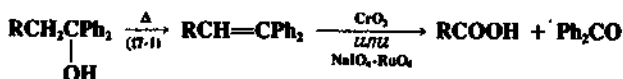
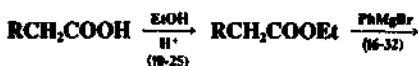
Озолиз в газовой фазе в лабораторных условиях обычно не проводят. Однако эта реакция играет важную роль, так как она происходит в верхних слоях атмосферы и вносит свой вклад в загрязнение воздуха. Имеется множество свидетельств в пользу того, что и в газовой фазе действует механизм Криге, однако получается более сложная смесь продуктов, что обусловлено сопутствующими реакциями [179].

OS, V, 489, 493; 52, 135. См. также: OS, IV, 554. Синтез озона см.: OS, III, 673.

19-10. Окислительное расщепление двойных связей и ароматических колец.



Двойные связи расщепляются под действием многих окислителей [180], среди которых наиболее распространенными являются перманганат в нейтральной или кислой среде и бихромат в кислой среде. В качестве продуктов обычно образуются 2 моля кетонов, 2 моля карбоновых кислот или по 1 молю этих соединений в зависимости от того, с какими группами связан олефин. Растворы перманганата и бихромата дают обычно низкие выходы, и реакция редко может служить полезным синтетическим методом. Высоких выходов можно достичь при окислении раствором KMnO_4 в бензоле в присутствии дициклогексано-18-краун-6 (см. т. 1, разд. 3.2) [181]. Краун-эфир координируется с K^+ , что способствует растворению перманганата калия в бензоле. Другой реагент, часто применяемый в синтетических целях, — это *реактив Лемье — Рудлоффа*: HIO_4 , содержащая следы MnO_4^- [182]. При этом окислителем служит MnO_4^- , который восстанавливается до манганата, а функция иодной кислоты состоит в реокислении манганата до перманганата. Еще один реагент, действующий аналогичным образом, NaIO_4 — тетроксид рутения [183]. *Методика Барбье — Виланда* для уменьшения длины углеродной цепи на один атом углерода включает окислительное расщепление под действием бихромата в кислой среде (применялась также система NaIO_4 — тетроксид рутения), но в данном случае это расщепление 1,1-дифенилзамещенного олефина — реакция, которая обычно дает высокие выходы продуктов:

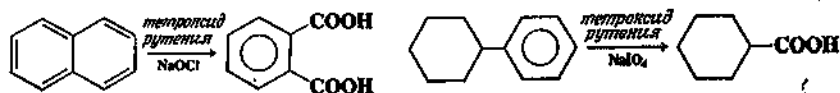


При использовании некоторых реагентов окисление двойной связи удается остановить на стадии образования альдегидов, и в этом случае продукты те же, что и при озоноллизе. Среди таких реагентов — хромилтрихлороацетат [184] и $\text{NaIO}_4\text{—OsO}_4$ [185].

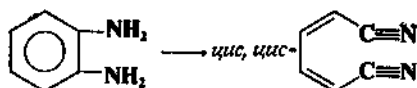
Вероятно, в большинстве случаев механизм окисления включает первоначальное образование гликоля (т. 3, реакция 15-36) или циклического сложного эфира [186] с последующим окислением по реакции 19-7 [187]. Тройные связи более устойчивы к окислению, чем двойные, что согласуется с электрофильной атакой на олефин.

Ароматические кольца раскрываются под действием достаточно сильных окислителей. Важным лабораторным реагентом для этой цели служит тетроксид рутения в присутствии такого соокислителя, как NaIO_4 или NaOCl (можно использовать и бы-

товой отбеливатель) [188]. В качестве примеров [189] можно привести окисление нафталина до фталевой кислоты [190] и, что



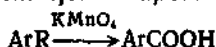
более интересно, окисление циклогексилбензола до циклогексанкарбоновой кислоты [191] (отметьте разницу с реакцией 19-11). Последнее превращение осуществлено под действием озона [192]. Другой реагент, окисляющий ароматические кольца, — кислород воздуха в присутствии V_2O_5 . Окисление нафталина до фталевого ангидрида и бензола до малеинового ангидрида (т. 3, реакция 15-16) в этой системе являются важными промышленными процессами [193]. *о*-Диамины под действием пероксида никеля, тетраацетата свинца [194] и кислорода при катализе CuCl [195] окисляются следующим образом:



Последний из названных реагентов расщепляет также *о*-дигидроксибензолы (пирокатехины), давая в присутствии MeOH монометилированные дикарбоновые кислоты $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOMe}$ [196]. Терминальные ацетилены расщепляются до карбоновых кислот под действием нитрата таллия (III) ($\text{RC}\equiv\text{CH}\rightarrow\text{RCOOH}$) [197].

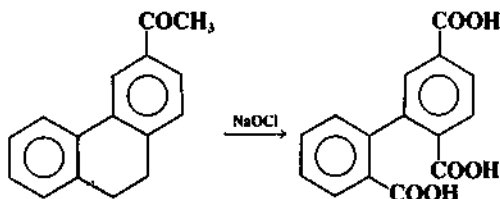
OS, II, 53, 523; III, 39, 234, 449; IV, 136, 484, 824; V, 393; 55, 67; 57, 33; 60, 11. См. также: OS, II, 551.

19-11. Окисление боковых цепей ароматических соединений.



Алкильные цепи, соединенные с ароматическими кольцами, окисляются до COOH -групп под действием многих окислителей, включая перманганат, азотную кислоту и бихромат в кислой среде [198]. Этот метод чаще всего применяется для окисления метильной группы, хотя в эту реакцию можно вводить и соединения с более длинными цепями. Однако третичные алкильные группы оказываются устойчивыми к окислению, но если и окисляются, то одновременно, как правило, происходит раскрытие кольца [199]. Обычно бывает затруднительно окислить группу R, соединенную с конденсированной ароматической системой без раскрытия кольца или окисления его до хинона (реакция 19-19). Однако такие реакции известны (напри-

мер, 2-метилнафталин окислен в 2-нафтойную кислоту) под действием водного $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [200]. В любом положении боковой цепи могут присутствовать функциональные группы, и, если они находятся в α -положении, это существенно облегчает окисление. Но α -фенильная группа представляет собой исключение. В таких случаях реакция останавливается на стадии образования диарилкетона. Молекулы, в которых арильные группы соединены с различными атомами углерода, окисляются так, что у каждого ароматического кольца остается один атом углерода от алкильной цепи, например:

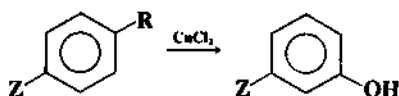


Можно окислить только одну алкильную группу в субстрате, содержащем в кольце более одного алкильного заместителя. Порядок реакционной способности групп в отношении большинства реагентов следующий: $\text{CH}_2\text{Ar} > \text{CHR}_2 > \text{CH}_2\text{R} > \text{CH}_3$ [202]. Если с кольцом соединены чувствительные к окислению группы (OH , NH_2 , NHR и т. п.), их следует защитить. В качестве окислителя можно использовать и кислород, и тогда это — автоокисление, которое идет по механизму, аналогичному механизму реакции 14-8 (т. 3), включающему образование в качестве интермедиата гидропероксида. Эта методика позволяет выделять кетоны при окислении соединений типа ArCH_2R [203].

Был изучен механизм родственной реакции $\text{Ar}_2\text{CH}_2 + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Ar}_2\text{C}=\text{O}$ [204]. Обнаружен дейтериевый изотопный эффект, равный 6,4. Это указывает на то, что лимитирующей стадией является либо $\text{Ar}_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{Ar}_2\text{CH}^\cdot$, либо $\text{Ar}_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{Ar}_2\text{CH}^+$. В любом случае это объясняет, почему третичные группы не превращаются в COOH и почему, как указывалось выше, порядок реакционной способности имеет следующий вид: $\text{CHR}_2 > \text{CH}_2\text{R} > \text{CH}_3$. Этому ряду соответствует порядок стабильности как свободных радикалов, так и карбокатионов (т. 1, гл. 5). Эти две возможные лимитирующие стадии являются примерами механизмов категорий 2 и 3 (см. разд. «Механизмы»). Каким путем радикал или катион превращается в продукт, неизвестно. Интермедиатом может быть $\text{Ar}-\overset{\text{I}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH}$, и тогда последующая реакция будет аналогична реакции 19-3.

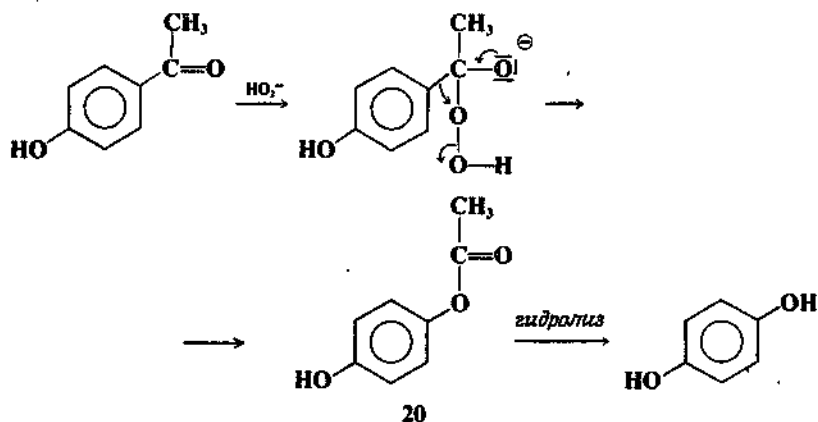
OS, I, 159, 385, 392, 543; II, 135, 428; III, 334, 420, 740, 791, 820, 822; V, 617, 810.

19-12. Окислительное отщепление алкильных групп от ароматических колец.



Алкильный заместитель в ароматическом кольце можно заменить на группу OH. Если алкильная группа способна окисляться до COOH (реакция 19-11), то в качестве окислителей используют соли меди(II) и OH-группа оказывается в *орто*-положении относительно атома, который был соединен с алкильной группой [205]. Вначале происходит окисление до COOH, а затем реализуется реакция 13-20 (т. 3) [206]. Эта реакция используется в промышленности для превращения толуола в фенол.

В реакции другого типа ароматический альдегид AgCHO или кетон AgCOR' превращается в фенол AgOH при обработке щелочным раствором H₂O₂ [207], но субстрат должен содержать OH- или NH₂-группу в *орто*- или *пара*-положении. Этот процесс называется *реакцией Дакена* [208]. Возможно, ее механизм аналогичен механизму реакции Байера — Виллигера (реакция 18-22) [209].

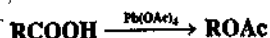


Интермедиат 20 был выделен [210].

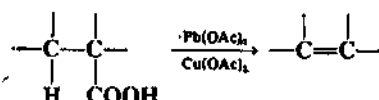
OS, I, 149; III, 759.

19-13. Окислительное декарбоксилирование.

Ацетокси-де-карбокси-замещение



Гидрокарбокси-элиминирование



Карбоновые кислоты декарбоксилируются [211] под действием тетраацетата свинца, давая разнообразные продукты, включая сложные эфиры типа ROAc (образующиеся при замещении COOH на ацетокси-группу), алканы RH (см. т. 2, реакцию 12-39) и, если субстрат содержит β-атом водорода, алкены, получающиеся в результате элиминирования H и COOH, а также ряд других продуктов, являющихся результатом перегруппировок, внутримолекулярных циклизаций [212] и взаимодействия с молекулами растворителя. Если R — третичная группа, основным продуктом обычно является алкен, который часто образуется с хорошим выходом. Высокие выходы алкенов достигаются также в случае первичных или вторичных групп R, но для этой цели вместо тетраацетата свинца используют систему Cu(OAc)₂ — Pb(OAc)₄ [213]. В отсутствие ацетата меди неразветвленные кислоты дают в основном алканы (хотя выходы, как правило, низки), а кислоты, имеющие разветвление в α-положении, могут давать сложные эфиры или алкены. Сложные эфиры с хорошими выходами получены из некоторых разветвленных кислот, из β,γ-ненасыщенных кислот, а также из кислот, где R = бензильная группа. γ-Кетокислоты с хорошими выходами приводят к α,β-ненасыщенным кетонам [214]. В окислительном декарбоксилировании использовались и другие окислители, включая соединения Co(III), Ag(II), Mn(III) и Ce(IV) [215].

Обычно считают, что реакция с тетраацетатом свинца идет по свободнорадикальному механизму [216]. Вначале происходит обмен сложноэфирными группами:



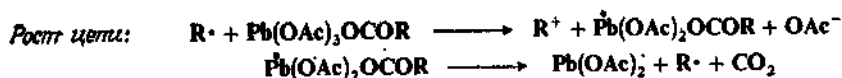
21

22

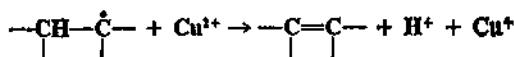
Далее реализуется свободнорадикальный цепной механизм (показан для соединения 21, хотя 22 и другие свинецсодержащие соединения ведут себя аналогично):



21

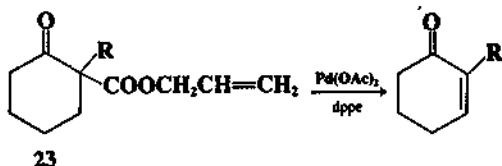


Продукты образуются затем либо из $R\cdot$, либо из R^+ . Первичные радикалы $R\cdot$ отщепляют водород от молекул растворителя, давая RH . Катионы R^+ могут терять H^+ , превращаясь в алкены, взаимодействовать с $HOAc$, давая сложные эфиры, реагировать с молекулами растворителя или другими функциональными группами той же молекулы или перегруппировываться, чем и объясняется большое число возможных продуктов. Радикал $R\cdot$ может также димеризоваться, приводя к $R-R$. Действие ионов Cu^{2+} [217] заключается в окислении радикалов

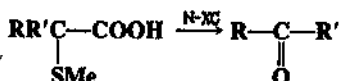


в алкены, в результате чего первичные и вторичные субстраты дают хорошие выходы алкенов. Третичные радикалы эффективно окисляются в алкены под действием тетраацетата свинца, поэтому присутствия ионов Cu^{2+} в этом случае не требуется.

Некоторые алильные β -кетосиры (например, 23) декарбоксилируются с отщеплением H и $COOR$, давая α,β -ненасыщенные кетоны, при действии ацетата палладия(II) и 1,2-бис(дифенилфосфино)этана (dppe) [218]:



Другой тип окислительного декарбоксилирования включает превращение α -метилтиокарбоновых кислот в соответствующие кетоны под действием N -хлоросукцинимиды при использовании в качестве растворителя спирта, содержащего $NaHCO_3$ [219]:



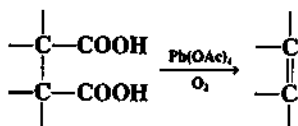
Примером еще одного типа реакций декарбоксилирования служит превращение арилуксусных кислот при окислении периодатом тетрабутиламмония в альдегиды, содержащие на один атом углерода меньше ($ArCH_2COOH \rightarrow ArCHO$) [220]. Из простых алифатических карбоновых кислот получают нитрилы, содержащие на один атом углерода меньше ($RCH_2COOH \rightarrow$

$\rightarrow \text{RC}\equiv\text{N}$), при обработке трифтороуксусным ангидридом и нитритом натрия в CF_3COOH [221].

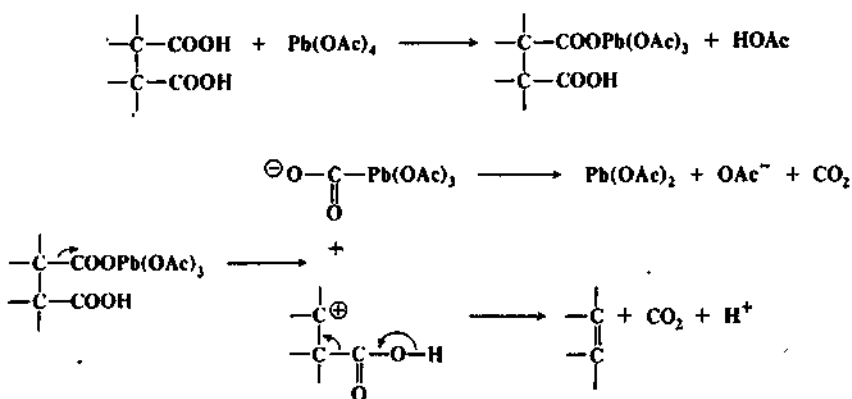
См. также т. 3, реакцию 14-39.

19-14. Бисдекарбоксилирование.

Дикарбокси-элиминирование

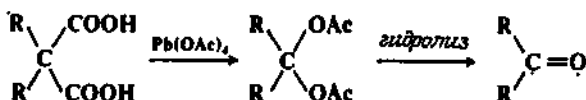


Соединения, содержащие карбоксильные группы у соседних атомов углерода (производные янтарной кислоты), подвергаются бисдекарбоксилированию под действием тетраацетата свинца в присутствии O_2 [211]. Реакция находит широкое применение. Элиминирование происходит стереоселективно, но не стереоспецифично (как *мезо*-, так и *dl*-2,3-дифенилянтарные кислоты дают *транс*-стильбен) [222]; поэтому осуществление согласованного механизма маловероятно (см. т. 3, гл. 15). С наблюдаемыми результатами согласуется следующий механизм:



хотя в некоторых случаях, по-видимому, реакция идет по свободнорадикальному механизму.

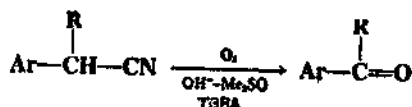
Соединения, содержащие геминальные карбоксильные группы (дизамещенные производные малоновой кислоты), также бисдекарбоксилируются под действием тетраацетата свинца, давая *гем*-диацетаты (ацилалли), легко гидролизующиеся до кетонов [223]:



Бисдекарбоксилирование производных янтарной кислоты с образованием алкенов осуществлено также при обработке соответствующих ангидридов комплексами никеля, железа или родия [224], путем разложения бисперэфиров [225], а также электрохимически [226].

19-15. Окислительное децианирование.

Оксо-де-гидро,циано-дизамещение



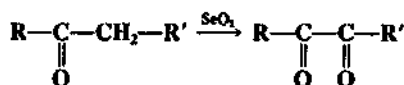
α -Замещенные арилнитрилы, α -атом водорода которых характеризуется достаточной кислотностью, можно превратить в кетоны при окислении кислородом воздуха в условиях межфазного катализа. Нитрил прибавляют к раствору NaOH в бензоле или Me_2SO , содержащему каталитическое количество триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБА) [227]. В эту реакцию не удастся ввести алифатические нитрилы, но косвенный метод осуществления этого превращения известен и приведен при рассмотрении реакции 19-58. α, α -Диалкиламинозамещенные нитрилы превращаются в кетоны [$\text{R}_2\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CN} \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{O}$] при гидролизе в присутствии CuSO_4 в водном метаноле [228].

В. Реакции,

включающие замещение водорода на кислород

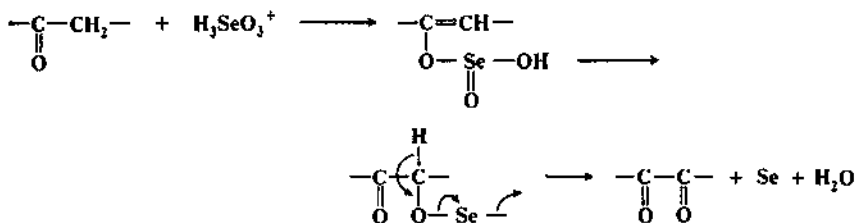
19-16. Окисление метиленовой группы в карбонильную.

Оксо-де-дигидро-дизамещение [229]



Метильные или метиленовые группы в α -положении по отношению к карбонильной группе окисляются диоксидом селена, давая соответственно α -кетональдегиды или α -дикетоны [230]. Эта реакция может затрагивать также α -положение по отно-

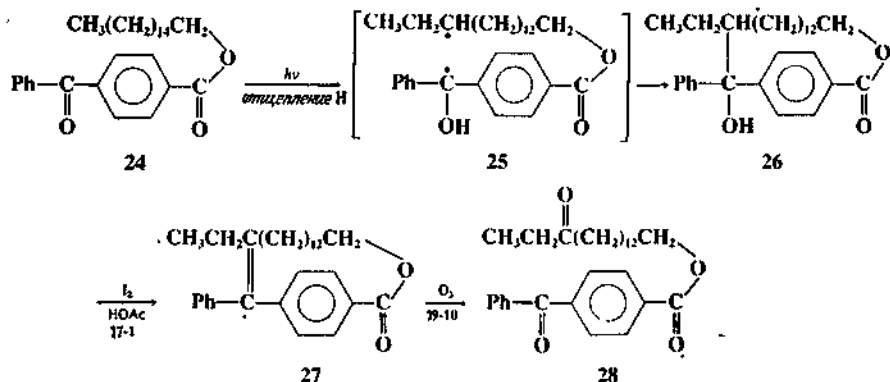
щению к ароматическому кольцу или двойной связи, хотя в последнем случае чаще результатом является гидроксирование (см. т. 3, реакцию 14-4). Обычно в качестве окислителя применяют SeO_2 , но реакция осуществлена также под действием N_2O_5 и других окислителей [231]. Легче всего окисляются субстраты, в которых группа CH_2 соединена с двумя арильными группами; такая реакция протекает под действием многих окислителей (см. реакцию 19-11). Моноарилалканы окисляются в алкиларилкетоны при взаимодействии с рядом реагентов, включая CrO_3 — уксусную кислоту [232], нитрат аммония-церия [233], фенолселенистый ангидрид $\text{PhSe}(\text{O})\text{OSe}(\text{O})\text{Ph}$ [234], пару серебро — персульфат [235] и 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон [236], а также и SeO_2 . В случае таких субстратов окисление иногда затрагивает β -положение (например, $\text{PhCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{CHO}$). Для окисления хромилхлоридом показано, что первоначально происходит α -окисление с последующей перегруппировкой [237]. Алкены типа $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ окисляются до α,β -ненасыщенных кетонов при действии бихромата натрия в системе $\text{HOAc}-\text{Ac}_2\text{O}$, *трет*-бутилхромата в $\text{CCl}_4-\text{HOAc}-\text{Ac}_2\text{O}$ [238], водного раствора Na_2O_2 (α,β -ненасыщенные алкены) [239], *трет*-бутилпероксида и $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [239a], комплекса CrO_3 — пиридин [240] и солей ртути(II) [241]. Комплекс CrO_3 — пиридин использовался также и для превращения алкинов типа $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ в α -кетоацетилены [242]. Для реакции с SeO_2 предложены два механизма. Один из них включает образование селенатного сложного эфира енола [243]:



Согласно другому предложенному механизму [244], основным

интермедиатом является β -кетоселенистая кислота — $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{SeOH}$, а селенатный сложный эфир не принимает участия в реакции.

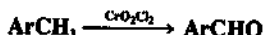
Оказалось возможным провести окисление группы CH_2 в $\text{C}=\text{O}$ даже в тех случаях, когда метиленовая группа не находится вблизи от каких-либо других функциональных групп. Это удалось сделать косвенным путем с помощью метода Бреслоу [37] (см. реакцию 19-2) [245]. В типичном примере кетоэфир 24 при облучении давал гидроксилактон 26, который



дегидрирован в 27. Озонолиз продукта 27 приводит к дикетозамещенному сложному эфиру 28, который представляет собой производное исходного соединения 24, в котором CH_2 -группа в положении 14 окислена в карбонильную группу [246]. Реакция не является полностью региоселективной: продукт 28 составляет примерно 60 % в реакционной смеси. Остальное приходится на долю других соединений, в которых кетогруппа находится в положениях 12, 15 и других. При использовании субстратов с более длинными цепями (C_{18} , C_{20}) реакция идет еще менее региоселективно — максимальный выход какого-либо одного продукта не превышает 20 %. Этот метод был также применен к соединениям ряда стероидов, причем при этом достигалась повышенная региоселективность [247]. Повышенной региоселективностью отличаются также реакции с субстратами, имеющими гибкие углеродные цепи, которые соединяются с ароматической частью в двух положениях [248]. В рассмотренных до сих пор случаях реакция происходит в результате того, что один фрагмент молекулы (бензофеноновый остаток) отщепляет водород от другого фрагмента той же молекулы, т. е. эти два фрагмента соединены между собой последовательно ковалентных связей. Однако реакцию удается провести и в том случае, когда эти два реакционных центра находятся в разных молекулах, но связанных водородной связью. Например, одна из CH_2 -групп полусукцината *n*-гексадеканола $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ была окислена в карбонильную группу при проведении рассматриваемой реакции со смесью этого эфира и бензофенон-4-карбоновой кислоты *n*- $\text{PhCOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ в CCl_4 [249].

OS, I, 266; II, 509; III, 1, 420, 438; IV, 189, 229, 579; 53, 8. См. также: OS, IV, 23.

19-17. Окисление арилметанов.

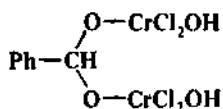


Метильные группы, соединенные с ароматическими кольцами, окисляются до альдегидных под действием ряда окислителей. Эта реакция представляет собой частный случай реакции 19-16. При использовании хромилхлорида CrO_2Cl_2 процедура называется *реакцией Этара* [250]; она приводит к высоким выходам продукта [251]. Другой применяемый для этой цели окислитель — смесь CrO_3 и As_2O_3 . В этом случае реакция останавливается на стадии образования альдегида, поскольку первоначально получается $\text{ArCH}(\text{OAc})_2$ (ацилаль), который устойчив к более глубокому окислению. Гидролиз ацилала приводит к альдегиду.

Среди других реагентов, которые использовались для окисления ArCH_3 в ArCHO , — нитрат аммония-церия [252], фенилселенистый ангидрид [234], трифторацетат церия(IV) [253] и оксид серебра(II) [254]. Окисление арилметанов до карбоновых кислот рассматривалось при обсуждении реакции 19-11.

Превращение ArCH_3 в ArCHO можно осуществить и косвенным путем — через бромирование до ArCHBr_2 , (т. 3, реакция 14-1) с последующим гидролизом (т. 2, реакция 10-2).

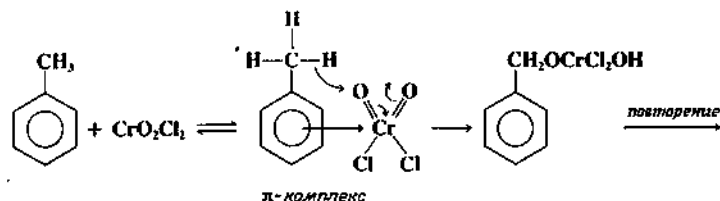
Механизм реакции Этара неясен [255]. При смешении реагентов получается нерастворимый комплекс, который гидролизуется до альдегида. Этот комплекс, по-видимому, представляет собой некий вид ацилала, но структура его до конца не установлена, хотя высказано много предположений и о структуре этого комплекса, и о путях его гидролиза. Известно, что ArCH_2Cl не является интермедиатом (см. реакцию 19-20), поскольку с хромилхлоридом он взаимодействует очень медленно. Измерения магнитной восприимчивости [256] указывают на то, что из толуола образуется комплекс 29, структура которого впервые была предложена Этаром. В соответствии с таким предположением реакция останавливается после того, как заместятся два атома водорода. Это происходит потому, что комплекс 29 нерастворим. Даже если согласиться с тем, что



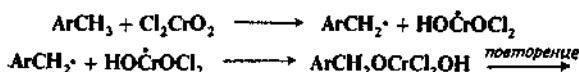
комплекс 29 имеет указанную структуру, остаются разногласия относительно пути его образования. Для этого процесса

предложены как ионный [257], так и свободнорадикальный механизмы [258].

Ионный механизм:



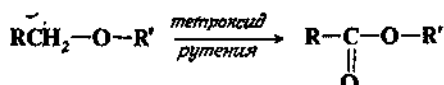
Свободнорадикальный механизм:



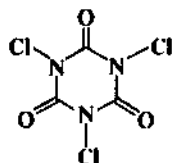
Иная структура этого комплекса предложена Неницеску и сотр. [259]. На основании исследований методом ЭПР они предположили, что комплекс имеет структуру $\text{PhCH}_2\text{OCrCl}_2\text{OCrO}\cdot\cdot\cdot\text{Cl}_2\text{OH}$, которая изомерна структуре 29. Однако эта точка зрения была оспорена Вибергом и Эйзенталем [258], которые интерпретировали результаты ЭПР-исследований в пользу структуры 29. Согласно еще одному предположению, этот комплекс состоит из бензальдегида, координационно связанного с восстановленной формой хромилхлорида [260].

OS, II, 441; III, 641; IV, 31, 713.

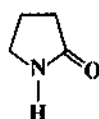
19-18. Окисление простых эфиров в сложные и другие родственные реакции.



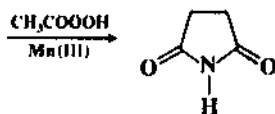
Простые эфиры, имеющие по крайней мере одну первичную алкильную группу, окисляются в соответствующие сложные эфиры с высокими выходами под действием тетроксид рутения [261]. Из циклических простых эфиров получают лактоны. Эта реакция, представляющая собой частный случай реакции 19-16, проходит и при действии CrO_3 в серной кислоте [262], перманганата бензилтриэтиламмония [263] и трихлоризоциану-



30

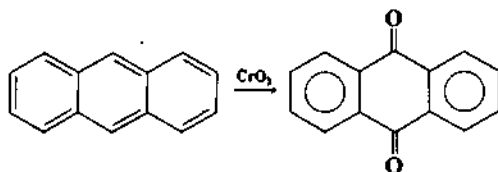


31



ровой кислоты (30) в присутствии избытка воды [264]. По аналогичной реакции лактамы (например, 31) превращаются в циклические имиды при окислении гидропероксидом и перкислотой в присутствии солей $Mn(II)$ или $Mn(III)$ [265]. Некоторые третичные амины, содержащие метильную группу, окисляются [266] до формамидов ($R_2NCH_3 \rightarrow R_2NCHO$) диоксидом марганца [267], системой CrO_3 — пиридин [268], кислородом в присутствии платины [269] и рядом других окислителей, но реакция не носит общего характера. Из первичных бензиламинов $AgCH_2NH_2$ косвенным методом получают $AgCONH_2$ [270].

19-19. Окисление ароматических углеводов до хинонов.

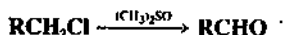


Конденсированные ароматические системы (включая нафталины) окисляются непосредственно в хиноны под действием ряда реагентов [271]. Выходы обычно невысоки, хотя в случае окисления сульфатом аммония-церия сообщается о высоком выходе продуктов [272]. Действием сильных окислителей бензол не удастся окислить таким образом, но бензохинон может быть получен из бензола электрохимически.

OS, IV, 698, 757. См. также: OS, II, 554.

19-20. Окисление первичных галогенидов и сложных эфиров, полученных из первичных спиртов, до альдегидов.

Оксо-де-гидро,галогено-дизамещение

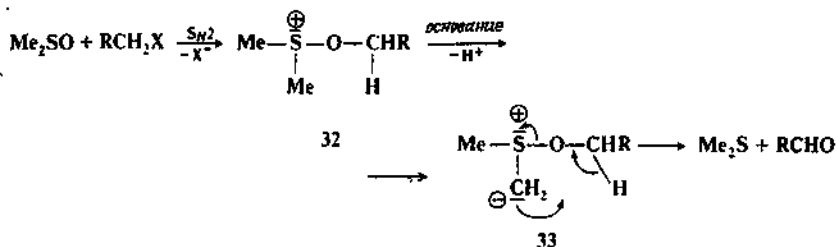


Первичные алкилгалогениды (хлориды, бромиды и иодиды) легко и с высоким выходом окисляются в альдегиды диметилсульфоксидом [273]. Аналогичным образом тозилаты первичных спиртов превращают в альдегиды [274], а эпоксиды [275] дают α -гидроксикетоны или α -гидроксиальдегиды [276]. Реакция с участием тозилатов представляет собой косвенный метод окисления первичных спиртов в альдегиды (реакция 19-3). Окисление такого типа можно проводить без выделения промежуточно образующегося сложного эфира. Спирт обрабатывают диметилсульфоксидом, дициклогексилкарбодинимидом (ДЦК) [277] и безводной фосфорной кислотой [278]. При этом

первичный спирт превращается в альдегид так, что карбоновая кислота не образуется [279].

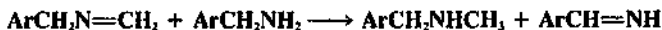
Аналогичное окисление спиртов диметилсульфоксидом проводилось и при использовании вместо ДЦК других реагентов [280]: уксусного ангидрида [281], системы SO_3 —пиридин—триэтиламин [282], фтороуксусного ангидрида [283], хлоросульфонилизотиоцианата [284], оксалилхлорида [285], пероксида молибдена [286], тозилхлорида [287], хлора [288], брома [289], тетрафторобората серебра и триэтиламина [290], $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ [291], KI и NaHCO_3 [292], метансульфонового ангидрида [287] и других.

Механизм окисления диметилсульфоксидом, по-видимому, следующий [293]:



хотя в некоторых случаях основание отщепляет протон непосредственно от окисляемого атома углерода, и тогда ирид **33** не является интермедиатом. Алкоксисульфониевые соли **32** были выделены [294]. Согласно этому механизму, вторичные соединения должны окисляться в кетоны, что и наблюдается. В родственной методике окисления спиртов интермедиат **32** [295] образуется без применения диметилсульфоксида при обработке субстрата комплексом, генерированным из хлора или *N*-хлоросукцинимидом и диметилсульфида [296].

Другой способ окисления первичных алкилгалогенидов до альдегидов — реакция с гексаметиленetetрамином и последующая обработка водой. Однако этот процесс, называемый *реакцией Соммле* [297], ограничен бензилгалогенидами. Реакция редко дает приемлемые результаты, если *R* в RCH_2Cl — алкильная группа. Первая часть реакции представляет собой превращение в амин ArCH_2NH_2 (т. 2, реакция 10-46), который можно выделить. Взаимодействие амина с избытком гексаметилентетрамина приводит к альдегиду. Именно последняя стадия и является реакцией Соммле, хотя весь процесс можно проводить без выделения интермедиатов. После образования амин превращается в имин $\text{ArCH}_2\text{N}=\text{CH}_2$ под действием формальдегида, освобождающегося из реагента. Затем следует ключевая стадия — перенос водорода от второй молекулы арил-амина на имин;



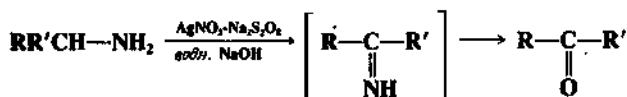
Получившийся имин затем гидролизуется водой до альдегида. Альтернативно бензиламин может отдавать водород непосредственно гексаметиленetetрамину. Первичные амины (включая алкиламины типа RCH_2NH_2) также окисляются до иминов (и, следовательно, их можно гидролизовать в альдегиды или кетоны) при действии бензофенона при УФ-облучении [298].

Среди других реагентов, способных превращать бензилгалогениды в альдегиды, следующие: система 2-нитропропан — NaOEt в этиловом спирте [299], нитрат ртути(I) с последующей обработкой этанольным раствором щелочи [300] и пиридин с последующим действием *n*-нитрозодиметиланилина и воды. Последняя процедура называется *реакцией Крёнке*. Первичные галогениды окисляются, как правило, до альдегидов под действием триметиламинооксида $\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus}$ [301], 4-диметиламинопиридин-*N*-оксида [302] и K_2CrO_4 в ГМФТА в присутствии краун-эфира [303]. Первая из этих методик применялась и к первичным тозилатам [301].

OS, II, 336; III, 811; IV, 690, 918, 932; V, 242, 668, 825, 852, 872. См. также: OS, V, 689; 56, 99.

19-21. Окисление аминов в альдегиды, кетоны или дигалогениды.

Оксо-де-гидро,амино-дизамещение (общее превращение)



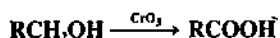
Первичные алифатические амины окисляются в альдегиды или кетоны при взаимодействии с Ag(II) , полученным *in situ* обработкой нитрата серебра персульфатом натрия [304]. Реакция представляет собой дегидрирование до имида (реакция 19-5) с последующим гидролизом. Применяются и другие реагенты: нитробензол [305] (для бензиламинов), 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинон [306], *n*-нитробензолсульфопероксид [307], фенилселенистый ангидрид [308], 4-формил-1-метилпиридиний-бензолсульфонат [309], PdCl_2 или AuCl_3 [310] и водный NaOCl в условиях межфазного катализа [311]. Соли бензильных аминов $\text{PhCHRNR}_2^+\text{H}^+\text{Cl}^-$ ($\text{R}, \text{R}'=\text{H}$ или алкил) дают бензальдегиды или арилкетоны при нагревании в Me_2SO [312]. Сообщается также о нескольких косвенных методах осуществления превращения $\text{RR}'\text{CH}-\text{NH}_2 \rightarrow \text{RR}'\text{C}=\text{O}$ ($\text{R}'=\text{алкил, арил или H}$) [313].

Первичные, вторичные и третичные алифатические амины расщепляются, давая альдегиды, кетоны или карбоновые кислоты, под действием бромной воды [314] и нейтральных растворов перманганата [315]. Кроме того, в этих реакциях образуется амин, содержащий на одну алкильную группу меньше. В аналогичную реакцию с ацетатом ртути (II) вводились α -аминокетоны, в результате чего были получены 1,2-дикарбонильные соединения [316].

По другой методике первичные амины у первичного атома углерода можно превратить в гем-дигалогениды $[RCH_2NH_2 \rightarrow RCHX_2 \text{ (X=Br или Cl)}]$ при обработке алкилнитритом и безводным галогенидом меди (I) [317].

19-22. Окисление первичных спиртов до карбоновых кислот.

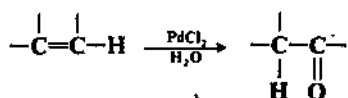
Оксо-де-дигидро-дизамещение



Первичные спирты окисляются до карбоновых кислот под действием многих сильных окислителей, включая хромовую кислоту, перманганат и азотную кислоту. Процесс можно рассматривать как комбинацию реакций 19-3 и 14-6 (т. 3). При проведении реакции в кислой среде часто получают значительные количества сложного эфира типа $RCOOR$, по-видимому, не в результате взаимодействия образовавшейся кислоты с непрореагировавшим спиртом, а в результате реакции промежуточно образующегося альдегида с непрореагировавшим спиртом, что дает ацеталь или полуацеталь, который и окисляется до сложного эфира [318]. Альдегиды $RCHO$ можно непосредственно превратить в сложные эфиры карбоновых кислот при действии O_3 в присутствии спирта [319]. Лактоны синтезируют окислением диолов, имеющих по крайней мере одну первичную OH -группу [320]. Первичные алкильные простые эфиры селективно расщепляются бромной водой до карбоновых кислот ($RCH_2OR' \rightarrow RCOOH$) [98].

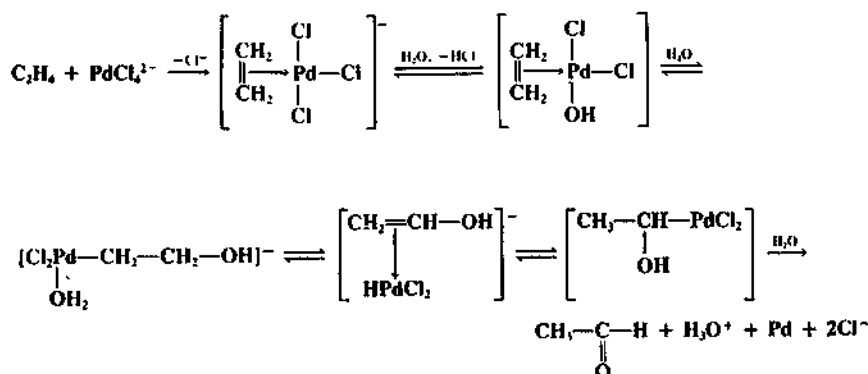
OS, I, 138, 168; IV, 499, 677; V, 580. См. также: OS, III, 745.

19-23. Окисление олефинов до альдегидов и кетонов.



Монозамещенные и 1,2-дизамещенные олефины окисляются в альдегиды и кетоны хлоридом палладия, а также галогенидами других благородных металлов [321]. В случае 1,1-дизамещенных олефинов обычно получают неудовлетворительные

результаты. Реакция используется в промышленности для синтеза ацетальдегида из этилена (*Вакер-процесс*), но она пригодна и для лабораторного применения. Хлорид палладия восстанавливается до палладия. Ввиду высокой стоимости реагента реакцию обычно проводят в присутствии соокислителя, чаще всего CuCl_2 , функция которого состоит в реокислении Pd в Pd(II) . CuCl_2 восстанавливается до Cu(I) . Соединения Cu(I) окисляются до Cu(II) кислородом воздуха, поэтому единственным расходуемым окислителем является воздух. В реакции вводились и другие соокислители, среди которых O_3 , Fe^{3+} и PbO_2 . Альдегид в качестве основного продукта получается только из этилена. Для других олефинов соблюдается правило Марковникова и образуются в основном кетоны. Общепринятая схема механизма включает π -комплексы палладия [322]:



Этот механизм объясняет факт, обнаруженный в экспериментах с дейтериевыми метками, согласно которому все четыре атома водорода, входящие в состав ацетальдегида, происходят из этилена, а не из растворителя.

Аналогичные реакции проводились и с другими окислителями. Окисление $\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$ системой трифтороперуксусная кислота — трифторид бора приводит к Me_3CCOMe (пинаколин) путем миграции не водорода, а алкильной группы [323]. Эта реакция представляет собой эпоксицирование (т. 3, реакция 15-37) с последующей пинаконовой перегруппировкой эпоксида (реакция 18-2). Применялись и другие окислители — хромилхлорид [324] (например, $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{CMe}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{Me}_3\text{CCH}_2-\text{CHMeCHO}$), $\text{Pb(OAc)}_4-\text{CF}_3\text{COOH}$ [325] (например, $\text{PhCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{CHO}$), нитрат таллия(III) — метанол [326] (например, циклогексен $\rightarrow$ циклопентанкарбоксальдегид), Cl_2 или Br_2 и AgNO_3 [327], диизоамилборан с последующей обработкой

хлорохроматом пиридиния [328], H_2O_2 в присутствии палладиевого катализатора [329], O_2 в присутствии катализатора [330], $\text{CrO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ — соли Hg(II) [331], сульфат ртути — вода [332] и ацетат ртути с последующей обработкой хлоридом палладия(II) [333].

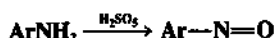
Алкены превращаются также в продукты более глубокого окисления. Примерами могут служить следующие реакции: 1) действие KMnO_4 в водном ацетоне, содержащем уксусную кислоту, приводит к α -гидроксикетонам [334]; 2) 1,2-дизамещенные и тризамещенные алкены дают α -хлорозамещенные кетоны при окислении хромилхлоридом в ацетоне: $\text{RCH}=\text{CR}'\text{R}'' \rightarrow \text{RCOCClR}'\text{R}''$ [335]; 3) перманганат калия в уксусном ангидриде окисляет макроциклические циклоалкены в 1,2-дикетоны [336].

Простые эфиры енолов окисляются до сложных эфиров ($\text{RCH}=\text{CHOR}' \rightarrow \text{RCH}_2\text{COOR}'$) под действием хлорохромата пиридиния [337]. Карбоновые кислоты можно синтезировать из терминальных алкинов ($\text{RC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{RCH}_2\text{COOH}$) через превращение алкина в тиофениловый эфир $\text{RC}\equiv\text{CSPh}$ с последующей обработкой его сульфатом ртути в смеси уксусной и серной кислот [338].

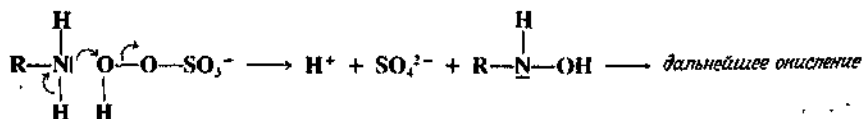
OS, 51, 4.

19-24. Окисление аминов до нитрозосоединений.

N-Оксо-де-дигидро-дизамещение



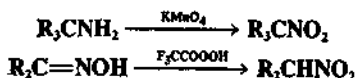
Первичные ароматические амины окисляются до нитрозосоединений [339]. Чаще всего это превращение осуществляют с помощью кислоты Каро (H_2SO_5) или H_2O_2 в AcOH [340]. Иногда удается выделить гидроксиламины, которые, по-видимому, являются интермедиатами в большинстве случаев, но в условиях проведения реакции они обычно окисляются до нитрозосоединений. Таким же путем можно окислить и первичные алифатические амины, но получающиеся нитрозосоединения устойчивы лишь в том случае, если они не содержат водорода в α -положении. В противном случае они таутомеризуются в оксимы [341]. Постулировано, что механизм окисления H_2SO_5 относится к категории 5 (см. разд. «Механизмы») [342].



Вторичные амины окисляются до гидроксиламинов (которые устойчивы к дальнейшему окислению) под действием бензоилпероксида и Na_2HPO_4 [343].

OS, III, 334.

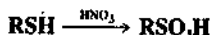
19-25. Окисление первичных аминов, оксимов и нитрозосоединений в нитропроизводные.



Первичные амины, в которых аминогруппа соединена с третичным атомом углерода, с прекрасным выходом окисляются в нитросоединения перманганатом калия [344]. Нитросоединения такого типа нелегко синтезировать другими способами. Первичные амины, содержащие первичные, вторичные или третичные алкильные радикалы, с хорошим выходом окисляются до нитросоединений сухим озоном [345]. Первичные и вторичные алкиламины и первичные ароматические амины [346] превращаются в нитросоединения под действием различных пероксидов, включая перуксусную, трифтороперуксусную и *m*-хлоропербензойную. Первичные ароматические амины окисляются в нитросоединения также *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии некоторых соединений молибдена и ванадия [347], а также перборатом натрия [348]. Оксимы окисляются в нитросоединения трифтороперуксусной кислотой и другими реагентами [344]. Многие окислители легко окисляют ароматические нитрозосоединения в нитропроизводные [349].

OS, III, 334; V, 367, 845; 52, 77.

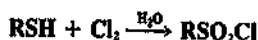
19-26. Окисление тиолов и других серосодержащих соединений до сульфоновых кислот.



Тиолы, сульфоксиды, сульфоны, дисульфиды [350] и многие другие серосодержащие соединения окисляются в сульфокислоты под действием многих окислителей, хотя синтетически реакция имеет наибольшее значение для тиолов [351]. Чаще всего в качестве окислителей используются кипящая азотная кислота и перманганат бария. Автоокисление (окисление кислородом воздуха) удается провести в щелочном растворе [352]. Алифатические тиолы можно окислить и до сульфоновых кислот с помощью *m*-хлоропербензойной кислоты в CH_2Cl_2 [353]. Тиолы окисляются также до дисульфидов (реакция 19-36).

OS, II, 471; III, 226. См. также: OS, V, 1070.

19-27. Окисление тиолов и других серосодержащих соединений до сульфогалогенидов.



Окисление тиолов хлором в воде непосредственно приводит к сульфохлоридам [354]. Эту реакцию дают и другие серосодержащие соединения — сульфиды, дисульфиды, тиоцианаты, тиоацетаты RSCOMe , соли Бунте (см. т. 2, реакцию 10-41) и соли изотиуруния (см. т. 2, реакцию 10-37). Этот метод использовался также и для синтеза сульфобромидов, сульфотригидов и сульфоидидов. Группа R может быть первичной или вторичной алкильной или арильной группой, но не третичной алкильной.

Г. Реакции,

в которых кислород присоединяется к субстрату

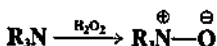
19-28. Окисление алкинов до α -дикетон.

Диоксо-диприсуединение



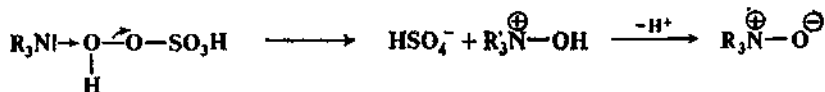
Внутренние алкины окисляются [354a] до α -дикетон под действием ряда окислителей, включая тетроксид рутения [355], перманганат калия в нейтральной среде [356], SeO_2 в присутствии небольшого количества серной кислоты [357], N-бромосукцинимид в безводном диметилсульфоксиде [358], нодозобензол при катализе комплексами рутения [359] и нитрат таллия (III) [197]. Озон обычно окисляет олефины до карбоновых кислот (реакция 19-9), но иногда удается получить и α -дикетон. Под действием SeO_2 в присутствии небольшого количества серной кислоты арилацетилены превращаются в α -кетокислоты ($\text{ArC}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{ArCOCOON}$) [357].

19-29. Окисление третичных аминов в аминоксиды.



Третичные амины при окислении превращаются в аминоксиды. В качестве окислителя для этой цели часто используют пероксид водорода, а также перкислоты. Пиридин и его производные окисляются только под действием перкислот [360].

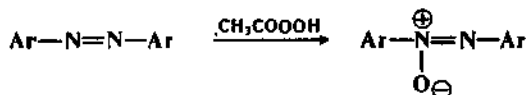
В реакции с пероксидом водорода вначале образуется пероксид триалкиламмония — связанный водородной связью комплекс, который можно представить как $R_3N \cdot H_2O_2$. Этот комплекс можно выделить [361]. Процесс разложения комплекса, вероятно, включает атаку фрагмента OH^+ пероксида водорода. Показано, что таким путем происходит окисление кислотой Каро [362]:



Механизм этой реакции такой же, как и приведенный для реакции 19-24; продукты различаются только потому, что третичные аминоксиды далее не окисляются. По-видимому, другие перкислоты действуют так же. Реакция проведена и с помощью гидропероксидов в присутствии комплексов ванадия или марганца [363].

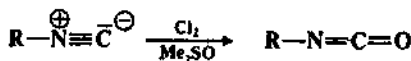
OS, IV, 612, 704, 828; 50, 56; 58, 43.

19-30. Окисление азобензолов в азоксибензолы.



Азосоединения окисляются в азоксипроизводные перкислотами [364] или гидропероксидами в присутствии комплексов молибдена [365]. Механизм здесь, по-видимому, тот же, что и в реакции 19-29 [366].

19-31. Окисление изонитрилов в изоцианаты.

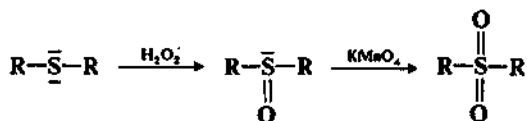


Изонитрилы окисляются в изоцианаты под действием HgO , O_3 , а также галогенов и диметилсульфоксида (или пиридин-N-оксида) [366a]. В последнем случае окислителем служит галоген, который превращает изонитрил в $R-N=CCl_2$, гидролизующийся до изоцианата [367]. Изонитрилы окисляются и нитрилоксидами, которые сами восстанавливаются до нитрилов [368]: $Ar-C \equiv \overset{\oplus}{N} - \bar{O}^\ominus + R-\overset{\oplus}{N} \equiv \bar{C}^\ominus \rightarrow Ar-C \equiv N + R-N=C=O$. Многие окислители превращают цианид-ион в цианат-ион. При окислении изонитрилов нитратом таллия(III) в присутствии

метанола получают карбаматы, которые являются продуктами реакции первоначально образующегося изоцианата с метанолом (т. 3, реакция 16-8) [369].

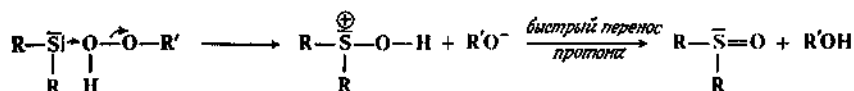
Изонитрилы превращаются в изотиоцианаты ($\text{RNC} \rightarrow \text{RNCS}$) при обработке таким дисульфидом, как PhCOSSCOPh , и ацетатом таллия (I) или свинца (II) [370].

19-32. Окисление сульфидов в сульфоксиды и сульфоны.

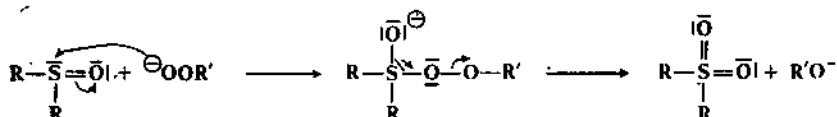


Сульфиды окисляются в сульфоксиды при действии 1 моля 30 %-ного H_2O_2 , а также многих других окислителей [371], включая NaIO_4 [372], *трет*- BuOCl [373], ацилнитриты [374], перборат натрия [348] и перкислоты [375]. Сульфоксиды окисляются далее в сульфоны вторым молем H_2O_2 , а также перманганатом калия, перборатом натрия, гидроперсульфатом калия KHSO_5 [376] и рядом других реагентов. Если окислитель присутствует в достаточном количестве, то сульфиды можно превращать сразу в сульфоны без выделения сульфоксидов. Эти реакции протекают с высоким выходом, и многие функциональные группы в молекуле субстрата не препятствуют их проведению [377]. Селениды R_2Se окисляются до селеноксидов и селенонов [378].

При использовании в качестве окислителя пероксида механизм [379] окисления до сульфоксида аналогичен механизму реакции 19-29 [380]:

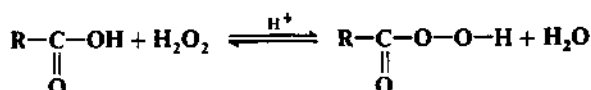


Вторая стадия окисления, которая обычно протекает медленнее, чем первая [381] (что и обуславливает легкость выделения сульфоксидов), идет по одному и тому же механизму в нейтральной или кислой средах, но для щелочного раствора показано, что сопряженное основание пероксисоединения ($\text{R}'\text{OO}^-$) также атакует SO -группу как нуклеофил [382]:



19-33. Окисление карбоновых кислот до перкислот.

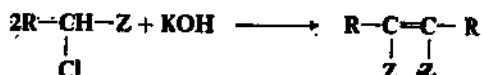
Перокси-де-гидрокси-замещение



Окисление карбоновых кислот пероксидом водорода в присутствии кислотного катализатора — наилучший общий метод синтеза перкислот [383]. Наиболее распространенным катализатором для субстратов с алифатическими группами R является концентрированная серная кислота. Реакция обратима, и равновесие можно сместить вправо, удаляя воду или применяя избыток реагента. Для субстратов с ароматическими группами R наилучшим катализатором является метансульфокислота, которая используется и как растворитель.

Д. Окислительное сочетание

19-34. Сочетание с участием карбанионов.



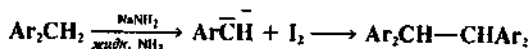
Алкилгалогениды, содержащие электроноакцепторные группы у атома углерода, соединенного с галогеном, димеризуются в олефины при действии оснований. Группа Z может быть нитро, арил и т. п. И хотя иногда для этой реакции предполагается участие карбеновых интермедиатов, по-видимому, в большинстве случаев механизм [384] представляет собой нуклеофильное замещение с последующим элиминированием [385] (проиллюстрировано на примере бензилхлорида):



Из α,α-дибромтолуолов ArCHBr₂ получают толаны ArC≡CAr в результате дебромирования промежуточно образующегося ArCBr=CHAr [386]. По родственной реакции дигалогениды диарилметанов Ar₂CX₂ димеризуются в тетраарилалкены Ar₂C=CAr₂ под действием селенида натрия [387], меди [388] и пентакарбонила железа [389]. Арилдиазометаны ArCHN₂ окисляются нитратом аммония-церия в ArCH=CHAr [390].

Несколько иной тип сочетания наблюдается при обработке солей β-кетозэфиров, арилацетонитрилов ArCH₂CN и других соединений типа ZCH₂Z' такими окислителями, как иод [391],

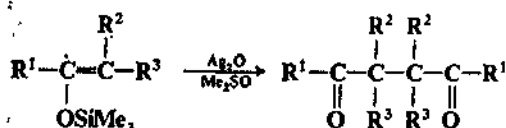
PbO₂ [392], Ag₂O [393], соли Cu(II) [394] или система Cu — амин — O₂ [395], например:



В этом случае в качестве продукта образуется замещенный алкан, а не алкен. Это превращение использовалось и для осуществления циклизации [396]. Применение реакции с иодом к енолятам моноэфиров приводит к эфирам янтарной кислоты [397].

OS, II, 273; IV, 372, 869, 914. См. также: OS, I, 46; IV, 877.

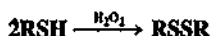
19-35. Димеризация силиловых эфиров енолов и енолятов лития.



Силиловые эфиры енолов димеризуются в 1,4-дикетоны при обработке Ag₂O в диметилсульфоксиде и некоторых других полярных апротонных растворителях [398]. Реакция проводилась с субстратами, в которых R² и R³=водород или алкил, хотя наилучшие выходы достигнуты для случая R²=R³=H. В некоторых случаях несимметричные 1,4-дикетоны удавалось получить при использовании смеси двух силиловых эфиров енолов. Если R¹=OR (т. е. субстрат представляет собой силил-ацеталь кетона), димеризация под действием TiCl₄ приводит к диалкилсукцинату (34, R¹=OR) [399].

По аналогичной реакции еноляты лития RC(OLi)=CH₂ димеризуются в 1,4-дикетоны RCOCH₂CH₂COR при действии CuCl₂, FeCl₃ или трифлата меди(II) в апротонном растворителе [400].

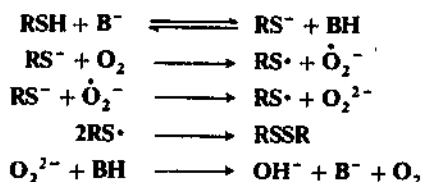
19-36. Окисление тиолов в дисульфиды.



Тиолы легко окисляются в дисульфиды [401]. Наиболее распространенный реагент — это пероксид водорода; однако и многие другие окислители дают эту реакцию, среди которых ацетат таллия(III) [402], Me₂SO—I₂ [403], бром в условиях межфазного катализа [404], NO [405] и NO₂ [405]. Однако при использовании сильных окислителей возможна реакция 19-26.

Даже кислород воздуха постепенно окисляет тиолы при стоянии, если присутствует небольшое количество основания. Реакция обратима (см. реакцию 19-62): важным примером из биохимии являются взаимные превращения цистеина и цистина.

Механизм был изучен для ряда окислителей, и было установлено, что он изменяется с изменением природы реагента [406]. При использовании кислорода механизм реакции следующий [407]:



По отношению к сере этот механизм аналогичен механизму реакции 14-15 (т. 3), т. е. включает потерю протона, окисление до свободного радикала и сочетание радикалов.

Несимметричные дисульфиды можно синтезировать [408] при обработке тиола RSH диэтилазодикарбоксилатом EtOOCN=NCOOEt, что приводит к аддукту, к которому затем прибавляют другой тиол R'SH, в результате чего образуется дисульфид RSSR' [409].

OS, III, 86, 116.

19-37. Окисление аминов до азо- и азоксисоединений.



Первичные амины окисляются до азосоединений самыми разнообразными окислителями, среди которых MnO₂, тетраацетат свинца, O₂ в присутствии основания, перманганат бария [410] и перборат натрия в уксусной кислоте. трет-Бутилгидропероксид окисляет некоторые первичные амины и азоксисоединения [411].

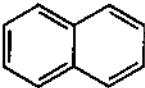
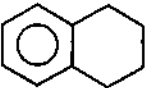
OS, V, 341.

19.2. Восстановление. Селективность реакции [411a]

При наличии в молекуле нескольких групп часто возникает необходимость восстановить одну из них, не затрагивая при этом других способных к восстановлению групп. Обычно удастся подобрать реагент для хемоселективного проведения реакции. Наиболее распространенными восстановителями широкого

Таблица 19.2. Легкость восстановления различных функциональных групп в реакции каталитического гидрирования [414]

Группы расположены в колонках так, что легкость их восстановления снижается сверху вниз

Реакция	Субстрат	Продукт	
10-84	RCOCI	RCHO	Наиболее легко
19-48	RNO_2	RNH_2	
15-10	$\text{RC}\equiv\text{CR}$	RCH=CHR	
16-26	RCHO	RCH_2OH	
15-10	RCH=CHR	$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}$	
16-26	RCOR	RCHOHR	
10-80	ArCH_2OR	$\text{ArCH}_2 + \text{ROH}$	
16-28	$\text{RC}\equiv\text{N}$	RCH_2NH_2	
15-11			
19-43	RCOOR'	$\text{RCH}_2\text{OH} + \text{R}'\text{OH}$	
19-40	RCONHR'	$\text{RCH}_2\text{NHR}'$	
15-11			
19-39	RCOO^-		Инертен

диапазона действия являются гидриды металлов [412] и водород (в присутствии катализатора) [413]. В процессе поиска условий, в которых данная группа восстанавливается, а другие группы в той же молекуле не затрагиваются, были исследованы многие системы на основе гидридов металлов и катализаторы гидрирования. В табл. 19.2, 19.3 и 19.4 приведена реакционная способность различных функциональных групп в отношении каталитического гидрирования, действия алюмогидрида лития и BH_3 соответственно [414, 415]. В табл. 19.5 показано, какие группы можно восстановить каталитическим гидрированием и различными гидридами металлов [416]. Естественно, что таблицы не могут точно отразить реакционную способность всех субстратов, поскольку ясно, что природа R и условия проведения реакции оказывают влияние на реакционную способность. Тем не менее эти таблицы дают достаточно хорошее представление о том, какие реагенты восстанавливают те или иные группы [417]. Алюмогидрид лития — очень мощный и неселективный реагент [418]. Поэтому, когда необходимо провести хемоселективную реакцию, используют гидриды других металлов. Как указывалось в т. 3 при описании реакции 16-26, путем замены одного или нескольких атомов водорода в LiAlH_4 на алкоксигруппы (при обработке алюмогидрида лития ROH)

Таблица 19.3. Легкость восстановления различных функциональных групп алюмогидридом лития в эфире [415]

Алюмогидрид лития является очень сильным восстановителем, и его реакции отличаются значительно меньшей хемоселективностью, чем реакции большинства других гидридов металлов

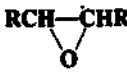
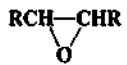
Реакция	Субстрат	Продукт	
16-26	RCHO	RCH ₂ OH	Наиболее легко
16-26	RCOR	RCHOHR	
19-46	RCOCl	RCH ₂ OH	
19-43	Лактон	Диол	
10-81		RCH ₂ CHOHR	
19-43	RCOOR'	RCH ₂ OH + R'OH	
19-39	RCOOH	RCH ₂ OH	
19-39	RCOO ⁻	RCH ₂ OH	
19-40	RCONR' ₂	RCH ₂ NR' ₂	
16-28	RC≡N	RCH ₂ NH ₂	
19-48	RNO ₂	RNH ₂	
19-68	ArNO ₂	ArN=NAr	Наиболее трудно Инертен
15-10	RCH=CHR		

Таблица 19.4. Легкость восстановления различных функциональных групп бораном [415]

Ясно, что этот реагент и алюмогидрид лития (табл. 19.3) взаимно дополняют друг друга

Реакция	Субстрат	Продукт	
19-39	RCOOH	RCH ₂ OH	Наиболее легко
15-13	RCH=CHR	(RCH ₂ CHR) ₂ B	
16-26	RCOR	RCHOHR	
16-28	RCN	RCH ₂ NH ₂	
10-81		RCH ₂ CHOHR	
19-43	RCOOR'	RCH ₂ OH + R'OH	Наиболее трудно Инертен
10-84, 9-46	RCOCl		

получен ряд менее активных (и более селективных) реагентов [419]. Большинство гидридов металлов представляет собой нуклеофильные агенты и атакуют атом углерода при действии на кратную или одинарную связь углерод — гетероатом. Однако BH₃ [424] и AlH₃ [425] представляют собой электрофилы (кислоты Льюиса) и поэтому атакуют гетероатом. Этим и объясняется различная селективность действия реагентов, приведенная в таблицах.

Таблица 19.5. Реакционная способность различных функциональных групп в реакциях с гидридами металлов и при каталитическом гидрировании [416] ($\pm$ обозначает промежуточный случай)

Реакция	NaBH_4 в EtOH	NaBH_4 + LiCl в диглиме	NaBH_4 + AlCl_3 в диглиме	BH_3 -ТГФ [424]	Вис-3-метил-2-бутил-боран (дизоксимилборан) в ТГФ [422]	9-BH [423]	$\text{LiAlH}(\text{O-}i\text{-проп-Бу})_2$ в ТГФ	$\text{LiAlH}(\text{OMe})_2$ в ТГФ	LiAlH_4 в эфире	AlH_3 в ТГФ [425]	LiEt_3AlH [421]	$(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ (ДИБАГ)	NaAlEt_4H	Каталитическое гидрирование
16-26 $\text{RCHO} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
16-26 $\text{RCOR} \rightarrow \text{RCHOHR}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10-84 $\text{RCOCl} \rightarrow \text{RCHO}$	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19-46 RCH_2OH	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19-43 Лактон $\rightarrow$ диол	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10-81 Эпоксид $\rightarrow$ спирт	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19-43 $\text{RCOOR}' \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{R}'\text{OH}$	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19-39 $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH}$	-	-	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19-39 $\text{RCHOO}^- \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH}$	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-
19-40 $\text{RCH}_2\text{NR}'_2$	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
10-86 $\text{RCONR}'_2 \rightarrow \text{RCHO}$	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
16-28 $\text{RC}\equiv\text{N} \rightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2$	-	-	-	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+
19-48 RNH_2	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+
19-68 $\text{RNO}_2 \rightarrow \text{RN}=\text{NR}$	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	+

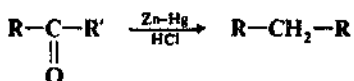
Реакции восстановления делятся на группы по типу изменения связей (так же, как это было сделано при рассмотрении реакций окисления): А — реакции, включающие замещение кислорода на водород; Б — реакции, в которых субстрат теряет кислород; В — восстановление с расщеплением; Г — восстановительное сочетание.

*А. Реакции,
включающие замещение кислорода на водород*

В реакциях 19-38—19-42 происходит восстановление группы $C=O$ до CH_2 .

19-38. Восстановление карбонильной группы альдегидов и кетонов до метиленовой группы.

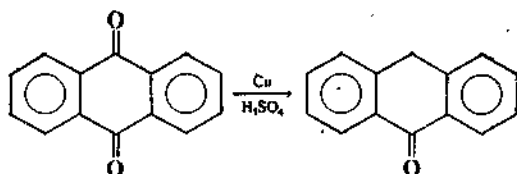
Дигидро-де-оксо-дизамещение [426]



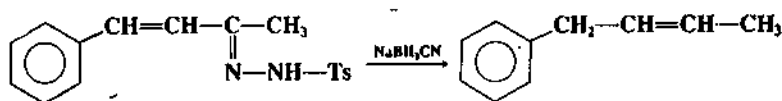
Известен ряд методов восстановления группы $C=O$ альдегидов и кетонов до группы CH_2 [427]. Два наиболее важных из них — это *восстановление по Клемменсену* и *реакция Кижнера — Вольфа*. Реакция Клемменсена заключается в нагревании альдегида или кетона с амальгамой цинка в водной HCl [428]. По этой реакции чаще восстанавливают кетоны, чем альдегиды. При восстановлении по Кижнеру — Вольфу [429] альдегид или кетон нагревают с гидразингидратом и основанием (обычно $NaOH$ или KOH). Оригинальная методика практически полностью вытеснена *модификацией Хуанг-Минлона* [430] реакции Кижнера — Вольфа, согласно которой взаимодействие проводят в кипящем диэтиленгликоле. Реакцию можно вести и в более мягких условиях (при комнатной температуре) в диметилсульфоксиде при использовании в качестве основания *трет*-бутилата калия [431]. Реакция Кижнера — Вольфа применима также к семикарбазонам альдегидов и кетонов. Восстановление по Клемменсену на практике легче, но оно оказывается непригодным для высокомолекулярных и чувствительных к действию кислот субстратов. В этих случаях весьма полезна методика Кижнера — Вольфа. Для высокомолекулярных субстратов успешно применяется модифицированная методика Клемменсена, в которой используются активированный цинк и газообразный HCl в таком органическом растворителе, как эфир или уксусный ангидрид [432]. Реакции Клемменсена и Кижнера — Вольфа комплементарны, поскольку в первой используется кислая среда, а во второй — щелочная.

Оба метода весьма специфичны в отношении альдегидов и кетонов, и такое восстановление можно проводить в присутствии многих других функциональных групп в молекуле субстратов. Однако альдегиды и кетоны определенных типов не дают нормальных продуктов восстановления. В условиях реакции Клемменсена [433] из α -гидроксикетонов получаются либо кетоны (гидрогенолиз группы OH, т. 2, реакция 10-79), либо олефины, а 1,3-дионы обычно дают перегруппировку, например $\text{MeCOCH}_2\text{COMe} \rightarrow \text{MeCOCHMe}_2$ [434]. Аналогичная перегруппировка наблюдается и при восстановлении по Клемменсену ненасыщенных циклических кетонов [435]. Ни один из этих двух методов непригоден для восстановления α,β -ненасыщенных кетонов. В условиях реакции Кижнера — Вольфа из них получаются пиразолины [436], а в условиях реакции Клемменсена восстанавливаются либо обе функциональные группы этих молекул, либо, если восстанавливается только одна группа, то это связь $\text{C}=\text{C}$ [437]. Стерически затрудненные кетоны устойчивы как в реакции восстановления по Клемменсену, так и в условиях модификации Хуанг-Минлона, но их удается восстановить обработкой безводным гидразином в жестких условиях [438]. В реакции Клемменсена побочно часто образуются пинаконы (реакция 19-63).

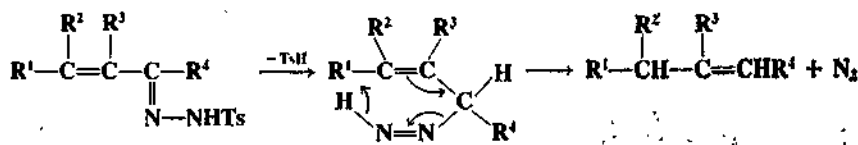
Для восстановления группы $\text{C}=\text{O}$ альдегидов и кетонов до CH_2 использовались также другие реагенты и методы. Среди них — каталитическое гидрирование при $180\text{--}250^\circ\text{C}$ [439]; для восстановления арилкетонов типа ArCOR и ArCOAr применялись $\text{LiAlH}_4\text{--AlCl}_3$ [440], $\text{LiAlH}_4\text{--P}_2\text{I}_4$ [441], Li--NH_3 [442], циклогексен или лимонен (как доноры H_2) и Pd--C--FeCl_3 [443], никель Ренея (содержащий адсорбированный водород) [444] и триалкилсиланы в CF_3COOH [445]. Большинство из этих реагентов восстанавливает ароматические альдегиды ArCHO в метилбензолы ArCH_3 [446]. Алифатические альдегиды RCHO восстанавливаются до RCH_3 под действием титаноцендихлорида $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ — соединения сэндвичевой структуры [447]. Одну карбонильную группу 1,2-дикетонов можно селективно восстановить с помощью H_2S в присутствии аминного катализатора [448] или с помощью HI в кипящей уксусной кислоте [449]. Одна карбонильная группа хинонов восстанавливается медью в серной кислоте или оловом в HCl [450]:



Косвенный метод осуществления этого превращения заключается в восстановлении тозилгидразонов ($R_2C=N-NHTs$) до R_2CH_2 под действием $NaBH_4$, BH_3 , катехинборана, бис(бензилокси)борана, $NaBH_3CN$ или тетрагидробората бис(трифенилфосфин)меди (I) [451]. Восстановление α,β -ненасыщенных тозилгидразонов $NaBH_3CN$, боргидридом в уксусной кислоте или катехинбораном происходит с миграцией двойной связи в положение, ранее занятое карбонильной группой. Такой процесс происходит, даже если при этом нарушается сопряжение двойной связи с ароматическим кольцом [452], например:



В реакции, по-видимому, образуется циклический интермедиат:



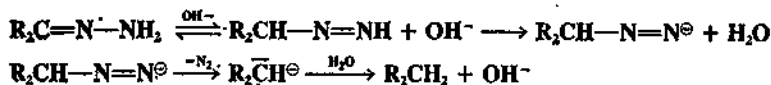
Из сопряженных ацетиленовых кетонов получают аллены [453]. Другой косвенный метод заключается в превращении кетона или альдегида в дитиоацеталь или кеталь с последующим десульфуриванием этого соединения (т. 3, реакция 14-37). Еще один косвенный метод состоит в том, что кетон превра-

щают в трифлат енола $-C=C-OTf$, который восстанавливают H_2 в присутствии катализатора — оксида платины [454].

Первая стадия механизма [455] реакции Кижнера — Вольфа заключается в образовании гидразона (т. 3, реакция 16-20):



Именно это соединение подвергается восстановлению в присутствии основания. Наиболее вероятный путь этого восстановления следующий:



О механизме восстановления по Клемменсену известно немного, хотя предложена сложная схема [456]. Достоверно установлено

лишь то, что соответствующий спирт не является интермедиа-том, поскольку независимо приготовленные спирты в эту реакцию не вступают. Отметим, что спирт не является интермедиа-том и в реакции Кижнера — Вольфа.

OS, I, 60; II, 62, 499; III, 410, 444, 513, 786; IV, 203, 510; V, 533, 747; 52, 122; 53, 77; 59, 42; 60, 108. См. также: OS, IV, 218.

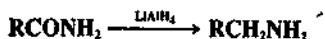
19-39. Восстановление карбоновых кислот до спиртов.



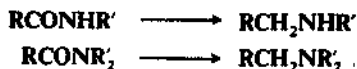
Карбоновые кислоты легко восстанавливаются до первичных спиртов под действием алюмогидрида лития [457]. Реакция не останавливается на стадии образования альдегида (см., однако, т. 2, реакцию 10-85). Условия этого восстановления очень мягкие — реакция хорошо идет при комнатной температуре. Используют и другие гидриды, но не боргидрид натрия (см. табл. 19.5) [458]. Каталитическое гидрирование в этом случае также обычно оказывается неэффективным. Для восстановления карбоксильных групп особенно удачно использование борана (табл. 19.4), который позволяет селективно проводить реакцию в присутствии многих других функциональных групп (хотя реакция с двойными связями идет примерно с той же скоростью) [459]. Гидрид алюминия восстанавливает группы COOH, не затрагивая связей углерод — галоген в той же молекуле.

OS, III, 60.

19-40. Восстановление амидов до аминов.



Амиды восстанавливаются [460] до аминов под действием алюмогидрида лития или в результате каталитического гидрирования, хотя для последнего процесса требуются высокая температура и давление. Восстановление амидных групп даже алюмогидридом лития протекает труднее, чем восстановление большинства других групп, которые можно восстанавливать, не затрагивая амидную функцию. Сам боргидрид натрия не восстанавливает амиды, но эту реакцию можно провести в присутствии некоторых других реагентов [461]. Аналогично восстанавливаются и замещенные амиды:

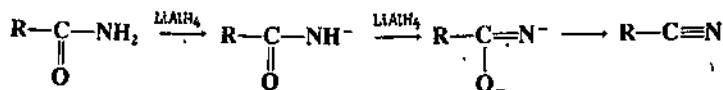


Для амидов всех трех типов хорошим восстановителем служит боран [462]. Другой метод восстановления моно- и дизамещенных амидов, дающий высокие выходы, заключается в обработке их тетрафтороборатом триэтилоксония $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, что приводит к фтороборату иминоэфира $\text{RC}(\text{OEt})=\text{NR}_2^+\text{BF}_4^-$ с последующим восстановлением этого соединения боргидридом натрия в этаноле [463]. Трихлоросилан — еще один реагент, который восстанавливает дизамещенные амиды в амины [464].

В случае некоторых $\text{RCO}\text{NR}_2'$ действие алюмогидрида лития приводит к расщеплению, и в результате получается альдегид (т. 2, реакция 10-86) или спирт. Триэтилборгидрид лития приводит к образованию спирта при взаимодействии с большинством N,N -дизамещенных амидов, но не с незамещенными или N -монозамещенными субстратами [465]. Тиамиды восстанавливаются водородом в присутствии никеля Ренея [466]. Лактамы восстанавливаются в циклические амины с высокими выходами под действием алюмогидрида лития, хотя и в этом случае иногда наблюдается расщепление. В имидах обычно восстанавливаются обе группы $\text{C}=\text{O}$, но иногда реакцию удается остановить после восстановления одной группы. Таким образом восстанавливали как циклические, так и ациклические имиды, хотя последние субстраты часто расщепляются [467], например:

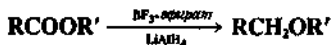


При обработке незамещенных амидов алюмогидридом лития в качестве интермедиатов были выделены нитрилы [468]. Для превращения амида в нитрил предложен следующий механизм [468]:



OS, IV, 339, 354, 564; 54, 88; 61, 24.

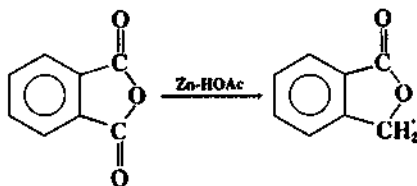
19-41. Восстановление сложных эфиров карбоновых кислот в простые эфиры.



Сложные эфиры карбоновых кислот и лактоны восстанавливаются до простых эфиров, хотя обычно в этой реакции получают 2 моля спирта (реакция 19-43). Восстановление до простых эфиров проводилось реагентом, приготовленным из

эфира трифторида бора и алюмогидрида лития, боргидрида лития или боргидрида натрия [469], трихлоросиланом при УФ-облучении [470] и с помощью каталитического гидрирования. Взаимодействие с реагентом на основе BF_3 успешно проходит для вторичных групп R' , а первичные группы дают реакцию 19-43. Из лактонов получают циклические простые эфиры [471]. Тионовые сложные эфиры RCSOR' восстанавливаются до простых эфиров $\text{RCH}_2\text{OR}'$ никелем Ренея (т. 3, реакция 14-37) [472]. Поскольку тионовые сложные эфиры можно приготовить из сложных эфиров карбоновых кислот (т. 3, реакция 16-11), то эта реакция может служить косвенным методом превращения сложных эфиров карбоновых кислот в простые эфиры. Тиоловые сложные эфиры RCOSR' восстанавливаются до сульфидов $\text{RCH}_2\text{SR}'$ [473]. См. также реакции 19-44 и 10-82 (т. 2).

19-42. Восстановление циклических ангидридов до лактонов.

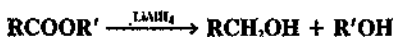


Циклические ангидриды могут давать лактоны при восстановлении цинком в уксусной кислоте, водородом в присутствии платины или $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_3$ [474] и даже алюмогидридом лития, хотя в последнем случае чаще всего образуются диолы (реакция 19-45). С помощью некоторых реагентов реакцию удастся провести региоселективно, т. е. восстановить только одну заданную группу $\text{C}=\text{O}$ несимметричного ангидрида [476]. Ациклические ангидриды либо не восстанавливаются вообще (например, под действием боргидрида натрия), либо дают 2 моля спирта.

Ссылка на OS нет, но в OS, II, 526 описана родственная реакция.

19-43. Восстановление сложных эфиров карбоновых кислот до спиртов.

Дигидро,гидрокси-де-оксо,алкокси-тризамещение



Алюмогидрид лития восстанавливает сложные эфиры кар-

боновых кислот, давая 2 моля спирта [477]. Реакция находит широкое применение и использовалась для восстановления многих сложных эфиров. В тех случаях, когда целью является получение $R'OH$, эта реакция может служить методом «гидрирования» сложных эфиров. Из лактонов получаются диолы. Реакция идет также под действием боргидрида лития [478], $iso-Bu_2AlH$, триэтилборгидрида лития, BH_3-SMe_2 в кипящем ТГФ. [479] и триэтоксисилана $HSi(OEt)_3$ [480]. Боргидрид натрия восстанавливает сложные эфиры фенолов, причем особенно хорошо реакция идет с субстратами, содержащими электроноакцепторные группы [481]. Однако взаимодействие этого реагента с другими сложными эфирами протекает столь медленно, что реакция редко оказывается практически полезной (хотя известны и исключения [482]), поэтому обычно удается восстановить альдегид или кетон, не затрагивая сложноэфирную функцию в той же молекуле. Однако в присутствии некоторых соединений боргидрид натрия восстанавливает и сложные эфиры (см. табл. 19.5) [483]. С помощью $NaBH(OMe)_3$ удается восстановить сложноэфирную функциональную группу вторичного типа $R_2CHCOOR'$ в присутствии сложного эфира третичного типа R_3CCOOR' [484]. Сложные эфиры восстанавливаются в спирты также при гидрировании над хромитом меди [485], хотя для этой реакции требуются повышенные давление и температура [486]. Сложноэфирная функциональная группа обычно устойчива в условиях каталитического гидрирования при низком давлении. До открытия алюмогидрида лития для проведения этой реакции обычно использовали натрий в этаноле — метод, известный под названием реакции Буво — Блана. Эта методика изредка используется в тех случаях, когда важна высокая селективность. См. также реакции 19-41, 19-44 и 10-82 (т. 2).

OS, II, 154, 325, 372, 468; III, 671; IV, 834; 53, 70.

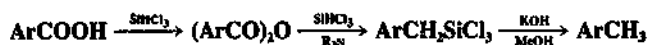
19-44. Восстановление карбоновых кислот и сложных эфиров до алканов.

Тригидро-де-оксо,алкокси-тризамещение и т. п.



Восстановление сложных эфиров титаноцендихлоридом отличается от реакций 10-82 (т. 2), 19-41 и 19-43. Продуктами являются алкан RCH_3 и спирт $R'OH$ [447]. Механизм, по-видимому, включает образование алкенового интермедиа. Ароматические кислоты восстанавливаются до метилбензолов при кипячении вначале с трихлоросиланом в ацетонитриле, затем с добавлением трипропиламина и, наконец, с KOH и $MeOH$

(после удаления MeCN) [487]. Предполагается следующая последовательность превращений [487]:



Сложные эфиры ароматических кислот по этой методике не восстанавливаются, поэтому ароматические кислоты можно восстанавливать в присутствии группы COOR' [488]. Ароматические сложноэфирные группы удается восстановить с помощью модификации методики с использованием трихлоросилана [489]. *o*- и *p*-Гидроксibenзойные кислоты и их сложные эфиры восстанавливаются в крезолы $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ под действием бис(2-метоксиэтокси)алюмогидрида натрия $\text{NaAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2$ [490].

Карбоновые кислоты можно также превратить в алканы и косвенным путем [491] через восстановление соответствующих тозилгидразинов RCONHNTs алюмогидридом лития или бораном [492].

OS, 56, 83.

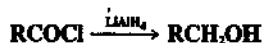
19-45. Восстановление ангидридов до спиртов.



Ациклические ангидриды обычно восстанавливаются алюмогидридом лития, и образуются 2 моля спирта. В случае циклических ангидридов восстановление алюмогидридом лития можно контролировать так, чтобы получать либо диолы, либо лактоны [493] (см. реакцию 19-42).

OS, 57, 53.

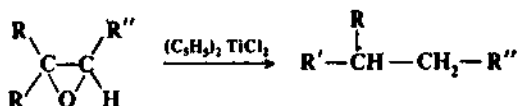
19-46. Восстановление ацилгалогенидов до спиртов.



Ацилгалогениды восстанавливаются [494] до спиртов действием алюмогидрида лития или боргидрида натрия, а также других гидридов металлов (табл. 19.5), но не борана. Взаимодействие может рассматриваться как комбинация реакций 19-38 и 10-77 (т. 2).

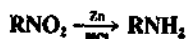
OS, IV, 271.

19-47. Полное восстановление эпоксидов.



Хотя обычным продуктом восстановления эпоксидов является спирт (т. 2, реакция 10-81), 1,2-эпоксиды восстанавливаются до алканов титаноцендихлоридом [447] и $\text{Et}_3\text{SiH}-\text{BH}_3$ [495].

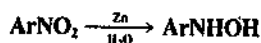
19-48. Восстановление нитросоединений до аминов.



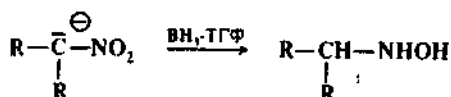
Как алифатические [496], так и ароматические соединения восстанавливаются до аминов, хотя реакция значительно чаще проводилась с ароматическими нитросоединениями, поскольку они более доступны. Для восстановления ароматических нитросоединений использовались многие реагенты, среди которых цинк, олово или железо (а иногда и другие металлы) в кислых растворах, каталитическое гидрирование [497], AlH_3 -- AlCl_3 , гидразин в присутствии катализатора [498], додекакарбонилтрижелезо $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ — метанол [499], TiCl_3 [500], горячий жидкий парафин [501], муравьиная кислота и $\text{Pd}-\text{C}$ [502] и такие сульфиды, как NaHS , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и полисульфиды. Восстановление сульфидами и полисульфидами называется *реакцией Зинина* [503]. Дигидро(тритио)борат натрия NaBH_2S_3 восстанавливает ароматические нитросоединения до аминов [504], а алифатические нитросоединения с этим реагентом дают другие продукты (см. реакцию 19-59). Однако алюмогидрид лития восстанавливает алифатические нитросоединения в амины, а с ароматическими субстратами этот реагент дает азосоединения (реакция 19-68). Большинство гидридов металлов, включая боргидрид натрия и BH_3 , вообще не восстанавливает нитрогруппы, хотя ароматические нитросоединения восстанавливаются боргидридом натрия в присутствии различных катализаторов, таких, как $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ или CoCl_2 [505]. Обработка ароматических нитросоединений боргидридом натрия в отсутствие катализатора приводит к восстановлению ароматического кольца до циклогексанового производного (нитрогруппа при этом не затрагивается) [506] или к отщеплению нитрогруппы от кольца [507]. С помощью сульфида аммония и других сульфидов или полисульфидов часто удается восстановить одну из двух или трех нитрогрупп, соединенных с одним ароматическим кольцом или содержащихся в разных кольцах одной молекулы [508].

Некоторые ароматические нитрозосоединения можно с хорошим выходом получить при облучении соответствующих нитросоединений в 0,1 М водном растворе KCN УФ-светом [510]. При обработке нитросоединений большинством других восстановителей нитрозосоединения либо не образуются, либо в условиях проведения реакции реагируют дальше и их нельзя выделить.

19-50. Восстановление нитросоединений до гидросиламинов.



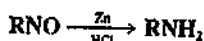
При восстановлении ароматических нитросоединений цинком в воде в нейтральных условиях [511] образуются гидросиламины. Боран в ТГФ восстанавливает алифатические нитросоединения (взятые в виде их солей) до гидросиламинов [512]:



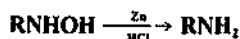
OS, I, 445; III, 668; IV, 148; 52, 77.

19-51. Восстановление нитрозосоединений и гидросиламинов до аминов.

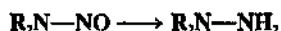
N-Дигидро-де-оксо-дизамещение



N-Гидро-де-гидроксилирование или N-дегидроксилирование

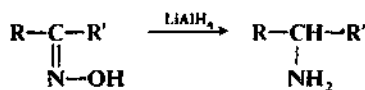


Нитрозосоединения и гидросиламины восстанавливаются до аминов теми же реагентами, которые восстанавливают нитросоединения (реакция 19-48). N-Нитрозосоединения аналогично восстанавливаются до гидразинов [513]:



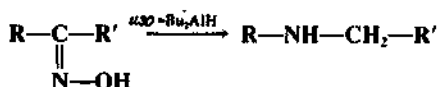
OS, I, 511; II, 33, 202, 211, 418; III, 91; IV, 247.

19-52. Восстановление оксимов до первичных аминов или азиридинов.

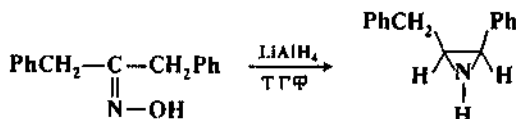


Альдоксимы и кетоксимы восстанавливаются до первичных аминов при действии алюмогидрида лития. Эта реакция идет медленнее, чем с кетонами, так что, например, из PhCOCH=NOH с выходом 34 % получается PhCHONCH=NOH [514]. Среди других восстановителей, дающих эту реакцию, отметим цинк в уксусной кислоте, этилат натрия, BH_3 при температуре 105—110 °C [515], гидрид бис(1-метоксиэтокси)алюминия [516], дигидро(третио)борат натрия [517] и натрий в спирте [518]. В этой реакции эффективно также каталитическое гидрирование [519].

При использовании в качестве восстановителя гидрида диизобутилалюминия получается вторичный амин, являющийся продуктом перегруппировки [520]:



Некоторые оксимы (например, типа $\text{ArCH}_2\text{CR=NOH}$) при обработке алюмогидридом лития дают азиридины [521], например:

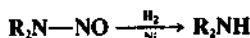
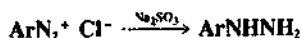
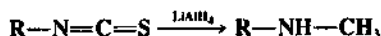


Гидразоны, арилгидразоны и семикарбазоны также восстанавливаются до аминов различными восстановителями, включая Zn-HCl , H_2 и никель Ренея.

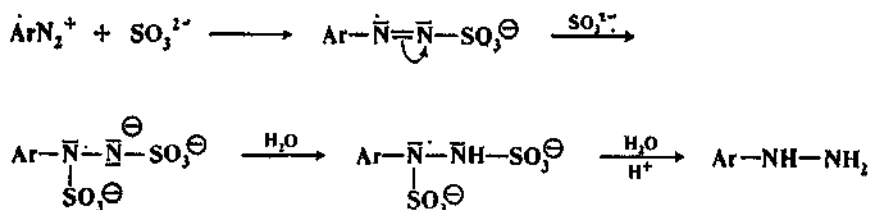
Оксимы восстанавливаются также и до гидросиламинов (т. 3, реакция 16-27).

OS, II, 318; III, 513; V, 32, 83, 373, 376.

19-53. Восстановление различных азотсодержащих соединений.

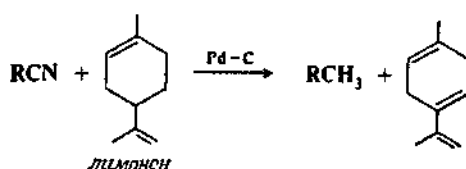


Изоцианаты и изотиоцианаты восстанавливаются до метиламинов, азиды — до первичных аминов [522] при обработке LiAlH_4 . Сульфонилазиды RSO_2N_3 восстанавливаются в сульфонамины RSO_2NH_2 при облучении в изопропиловом спирте [523], а также гидридом натрия [524]. Алюмогидрид лития обычно не восстанавливает азосоединения [525] (последние являются продуктами восстановления нитросоединений этим реагентом, реакция 19-68), но их можно превратить в гидразосоединения при каталитическом гидрировании или с помощью димидида [526] (см. т. 3, реакцию 15-10). Соли диазония восстанавливаются до гидразинов сульфитом натрия. Реакция, по видимому, идет по нуклеофильному механизму [527]:



Первоначально образующийся продукт — соль гидразинсульфокислоты — превращается в гидразин при обработке кислотой. Соли диазония можно восстанавливать и до аренов (т. 3, реакция 14-23). N-Нитрозоамины денитрозируются до вторичных аминов под действием ряда восстановителей, включая H_2 и катализатор [528], NaBH_4 — TiCl_4 [529], а также при гидролизе [530].

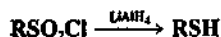
Цианогруппа превращается в метильную при обработке таким терпеном, как лимонен (который действует как восстановитель), в присутствии палладия на угле [521]. В этой реакции эффективен также и H_2 [532], хотя в этом случае необходима



высокая температура; группа R может быть алкильной или арильной.

OS, I, 442; III, 475; V, 586; 60, 104. См. также: OS, V, 43.

19-54. Восстановление сульфогалогенидов и сульфокислот до тиолов и сульфидов.

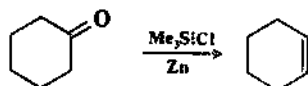


Тиолы можно синтезировать путем восстановления сульфогалогенидов [533] алюмогидридом лития. Обычно реакцию проводят с ароматическими сульфохлоридами. В качестве восстановителей используется цинк в уксусной кислоте и HI. Сульфокислоты восстанавливаются до тиолов смесью трифенилфосфина и I_2 [534]. Можно получить и дисульфиды RSSR [535]. Восстановление сульфохлоридов до сульфиновых кислот см. т. 2, реакцию 10-121.

OS, I, 504; IV, 695; V, 843.

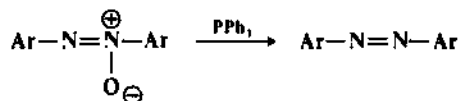
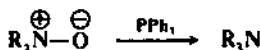
Б. Реакции, в которых субстрат теряет кислород

19-55. Восстановление циклических кетонов до циклоалкенов.



Циклические кетоны восстанавливаются непосредственно в циклоалкены при обработке хлорометилсиланом и цинком [536]. Галогены и сложноэфирные группы в молекуле не затрагиваются. Наилучшие выходы достигаются для шестичленных колец. Известно много косвенных методов осуществления этого превращения, среди которых получение и разложение тозилгидразона (реакция 17-11).

19-56. Восстановление аминоксидов и азоксисоединений.

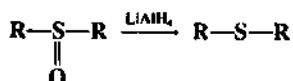


Аминоксиды [537] и азоксисоединения (как алкильные, так и арильные) [538] восстанавливаются практически количественно под действием трифенилфосфина [539]. Используются и другие восстановители, например алюмогидрид лития, H_2 — Ni, PCl_3 , CS_2 [539a] и сера. Нитрилоксиды [540] $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus}$ восстанавливаются до нитрилов триалкилфосфинами [541], а изо-

цианаты RNCO — в изонитрилы RNC при действии Cl_3SiH — Et_3N [542].

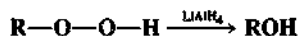
OS, IV, 166.

19-57. Восстановление сульфоксидов и сульфонов.



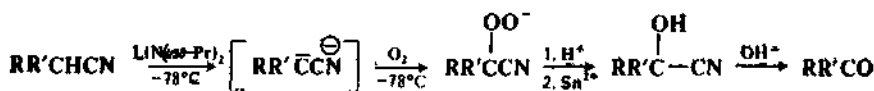
Сульфоксиды восстанавливаются в сульфиды алюмогидридом лития и другими реагентами [543], среди которых HI , Bu_3SnH [544], TiCl_2 [545], $\text{MeSiCl}_3 - \text{NaI}$ [546], PCl_3 [547], $\text{H}_2 - \text{Pd} - \text{C}$ [548], ацетилхлорид [549], трифенилфосфин [550], трет-бутилбромид [551] и трис(диметиламино)фосфин — I_2 [552]. Сульфоны, однако, обычно устойчивы к действию восстановителей, хотя их восстанавливают в сульфиды гидридом диизобутилалюминия (*изо*- Bu) $_2\text{AlH}$ [553]. Менее общим действием обладает LiAlH_4 , который восстанавливает в сульфиды лишь некоторые сульфоны [554]. Как сульфоксиды, так и сульфоны восстанавливаются при нагревании с серой (которая окисляется до SO_2), причем реакция с сульфоксидами протекает при более низкой температуре. Экспериментами с ^{35}S показано, что сульфоксиды отдают свой атом кислорода сере, тогда как реакция сульфонов более сложна, поскольку субстрат теряет 75 % исходной радиоактивности [555]. Это указывает на то, что в данном случае большая часть серы в получающемся сульфиде происходит из реагента. Прямого общего метода восстановления сульфонов в сульфоксиды не существует, но сообщается о косвенном пути [556]. Селеноксиды восстанавливаются в селениды под действием ряда реагентов [557].

19-58. Восстановление гидропероксидов.



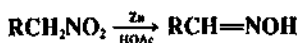
Гидропероксиды восстанавливаются до спиртов алюмогидридом лития, трифенилфосфином [558] или при каталитическом гидрировании. Эта функциональная группа очень чувствительна к каталитическому гидрированию, о чем свидетельствует тот факт, что реакцию удается провести, не затрагивая двойную связь в той же молекуле. [559].

Эта реакция является важной стадией метода окислительного децианирования нитрилов, содержащих α -водород [560]. Нитрил вначале превращают в α -гидропероксинитрил обработкой основанием при -78°C с последующим действием кисло-



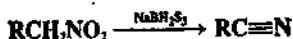
рода. Гидропероксинитрил затем восстанавливают до цианогидрина, который расщепляется до соответствующего кетона (процесс, обратный реакции 16-49, т. 3). Этот метод непригоден для синтеза альдегидов ($R'=H$).

19-59. Восстановление алифатических нитросоединений в оксимы или нитрилы.



Нитросоединения, содержащие атом водорода в α -положении, восстанавливаются до оксимов действием цинковой пыли в HOAc [561], а также другими реагентами, среди которых соли Co и Cu(II) в алкандиаминах [562], CrCl₂ [563] и (для α -нитросульфонов) нитрит натрия [564].

Первичные алифатические нитросоединения восстанавливаются до нитрилов дигидро(третио)боратом натрия [504]. Из вторичных соединений получают в основном кетоны (например, нитроциклогексан дает 45% циклогексанона, 30% оксима циклогексанона и 19% N-циклогексилгидроксиламина). Тре-

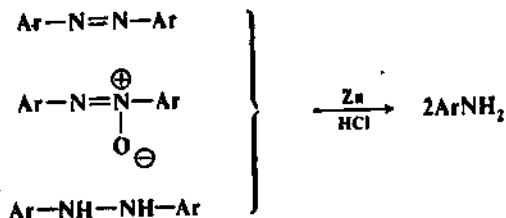


тичные алифатические нитросоединения не взаимодействуют с этим реагентом. См. также реакцию 19-48.

OS, IV, 932.

B. Восстановление с расщеплением

19-60. Восстановление азо-, азокси- и гидразосоединений до аминов.



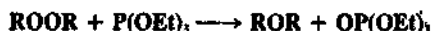
Азо-, азокси- и гидразосоединения восстанавливаются до аминов [565]. В качестве восстановителей часто используют металлы (в частности, цинк) в растворах кислот, а также $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Боран восстанавливает азосоединения до аминов, но не восстанавливает нитросоединения [566]. Алюмогидрид лития не восстанавливает ни гидразо-, ни азосоединения, хотя при взаимодействии с последними иногда образуются гидразосоединения. Реакция азоксисоединения с LiAlH_4 приводит только к азосоединениям (реакция 19-56).

OS, I, 49; II, 35, 39; III, 360. См. также: OS, II, 290.

19-61. Восстановление пероксидов.



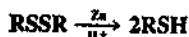
Пероксиды расщепляются с образованием 2 молей спирта при действии алюмогидрида лития или при каталитическом гидрировании. При взаимодействии с $\text{P}(\text{OEt})_3$ пероксиды восстанавливаются до простых эфиров [567]:



По аналогичной реакции дисульфиды RSSR' превращают в сульфиды обработкой три(диэтиламино)фосфином $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$ [568].

OS, 58, 138.

19-62. Восстановление дисульфидов до тиолов.

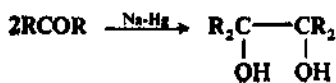


Дисульфиды восстанавливаются в тиолы мягкими восстановителями [569], такими, как цинк в разбавленной кислоте или трифенилфосфин и вода [570]. Реакцию можно провести просто нагреванием со щелочью [571]. Применяют также алюмогидрид лития.

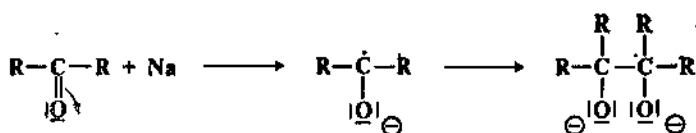
OS, II, 580. См. также: OS, IV, 295.

Г. Восстановительное сочетание

19-63. Бимолекулярное восстановление альдегидов и кетонов в пинаконы.

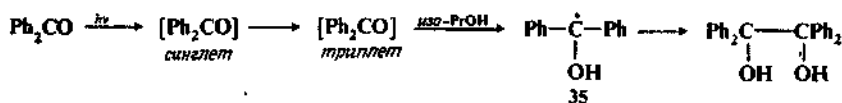


Пинаконы синтезируют восстановлением альдегидов и кетонов такими активными металлами, как натрий, магний или алюминий [572]. Выходы реакции ароматических кетонов выше, чем алифатических. Реакция с использованием смеси $Mg - MgI_2$ называется *синтезом пинаконов по Гомбергу — Бахману*. Как и ряд других реакций с металлическим натрием, этот процесс включает прямой перенос электрона, в результате чего кетон или альдегид превращается в кетил, который димеризуется:



Используются и другие реагенты, включая SmI_2 [573], $Ce - I_2$ [574] и реактив, получаемый из $TiCl_4$ и амальгамы магния [575]. Несимметричное сочетание двух различных кетонов типа R^1COR^2 или R^3COZ , где $Z = CN, COOH, COOEt$ или пиридил, осуществлено под действием $TiCl_3$ в водном растворе, [576]. Вместо R^1COR^2 в реакцию можно вводить α, β -ненасыщенный альдегид $R'CH=CH-CHO$ [577].

Димеризацию кетонов в пинаконы можно провести и фотохимически, и это одна из наиболее распространенных фотохимических реакций [578]. Субстрат, который обычно представляет собой диарил- или арилалкилкетон (хотя димеризации подвергали и некоторые ароматические альдегиды и диалкилкетоны), облучают УФ-светом в присутствии таких доноров водорода, как изопропиловый спирт, толуол или амин [579]. При облучении бензофенона в присутствии изопропилового спирта обычно происходит $n \rightarrow \pi^*$ -возбуждение молекулы кетона, и получающаяся таким путем синглетная частица с очень высокой эффективностью переходит в состояние T_1 . Частицы в состоянии T_1 отщепляют водород от спирта (т. 1, разд. 7.7),



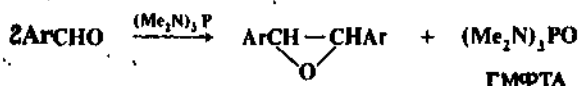
а затем димеризуются. Радикал $iso-PrO\cdot$, получающийся в этом процессе, отдает $H\cdot$ другой молекуле бензофенона, находящейся в основном состоянии, давая ацетон и еще одну молекулу 35. Согласно этому механизму [580], квантовый выход рас-



ходования бензофенона должен быть равен 2, поскольку каждый квант света приводит к превращению двух молекул бензофенона в 35. В благоприятных условиях эксперимента наблюдаемый квантовый выход действительно приближается к 2. Бензофенон отрывает водород с высокой эффективностью. Другие ароматические кетоны димеризуются с меньшим квантовым выходом, а некоторые (например, *n*-аминобензофенон, *o*-метилацетофенон) не димеризуются в пропиловом спирте (хотя *n*-аминобензофенон, например, претерпевает димеризацию в циклогексане) [581]. Реакция осуществлена также электрохимическим путем [582].

OS, I, 459; II, 71.

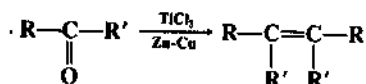
19-64. Бимолекулярное восстановление альдегидов и кетонов в эпоксиды.



Ароматические альдегиды димеризуются в эпоксиды при обработке гексаметилтриамидофосфитом [583]. Этот реагент [584] превращается в гексаметилфосфортриамид (ГМФТА). Реакцию можно использовать для синтеза смешанных эпоксидов, если исходить из смеси двух альдегидов, в которой доминирует менее реакционноспособный. Эпоксиды получают также обработкой ароматических альдегидов или кетонов анионами $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}^{\ominus}=\text{O}$ или $(\text{EtO})_2\text{P}^{\ominus}=\text{O}$ (получаемыми соответственно при обработке щелочным металлом ГМФТА и триэтилфосфита) [585].

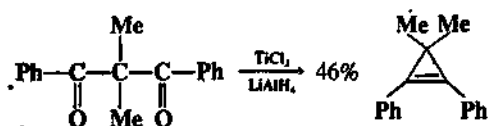
OS, V, 358.

19-65. Бимолекулярное восстановление альдегидов и кетонов до алкенов.

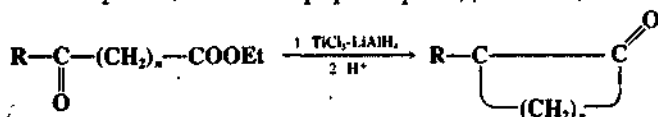


Альдегиды и кетоны, как ароматические, так и алифатические (включая циклические кетоны), с высокими выходами превращаются в димерные алкены [586] при действии TiCl_3 и пары цинк — медь [587]. Реакция проведена также и с помощью магния и комплекса TiCl_3 — ТГФ [588], TiCl_4 и Zn [589], TiCl_3 — LiAlH_4 [590], TiCl_3 и K или Li [591], некоторых соединений, приготовленных из WCl_6 и лития, иодида лития, LiAlH_4 или алкиллития [592] (см. реакцию 17-21). Реакция использовалась для

превращения диальдегидов и diketонов в циклоалкены [593]. Таким образом были получены циклы, содержащие от 3 до 16 и 22 атомов, например [594]:



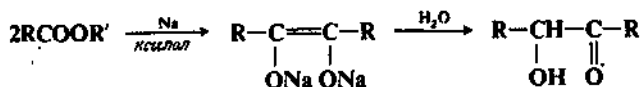
Аналогичная реакция кетозэфира приводит к циклоалканону [595]:



Несимметричные алкены можно приготовить из смеси двух кетонів, если один из них находится в избытке [596]. Механизм заключается в первоначальном сочетании двух радикальных частиц, приводящем к 1,2-диоксидпроизводному (пинаколяту титана), которое затем деоксигерируется [597].

OS, 60, 113.

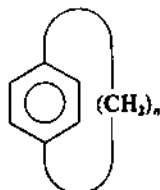
19-66. Ацилоиновая конденсация.



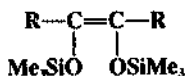
36

При нагревании сложных эфиров карбоновых кислот с натрием в кипящем эфире или бензоле происходит бимолекулярное восстановление, в результате которого получается α -гидроксикетон (называемый ацилоином) [598]. Реакция, носящая название *ацилоиновой конденсации*, протекает успешно, если R — алкильная группа. Этим путем были синтезированы ацилоины с длинными цепями, например $\text{R}=\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, но для высокомолекулярных сложных эфиров в качестве растворителя применяют толуол или ксилол. С большим успехом ацилоиновая конденсация использовалась для синтеза циклических ацилоинов из сложных диэфиров в кипящем ксилоле [599]. В случае шести- и семичленных циклов выходы составляли 50—60 %, для восьми- и девятичленных — 30—40 % [600], а для циклов, содержащих от 10 до 20 атомов, — 60—95 %. Этим способом получали циклы и большего размера. Это один из лучших методов получения десятичленных циклов и циклов большего размера. Реакция использовалась также для синтеза четырехчленных циклов [601], хотя, как правило, хороших результатов

при этом достичь не удается. Следы кислорода сильно снижают выход продукта, поэтому реакцию следует проводить в атмосфере чистого азота. Наличие в молекуле двойных или тройных связей не препятствует проведению реакции [602]. Субстрат может даже содержать бензольное кольцо, и таким методом были синтезированы многие производные циклофана **37** с $n=9$ или более [603]. Выходы в ацилоиновой конденсации возрастают



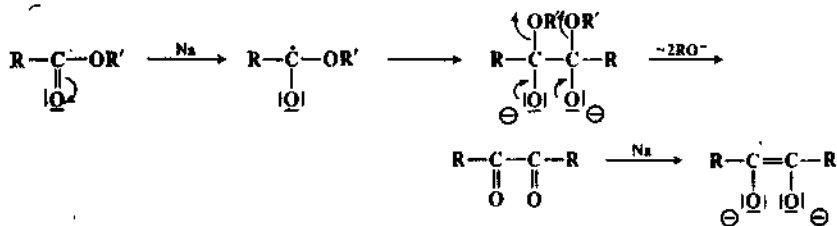
37



38

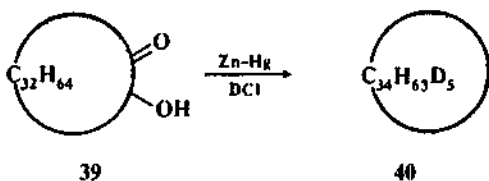
при проведении реакции в присутствии хлортриметилсилана Me_3SiCl ; при этом дианион **36** превращается в бис(силиловый)эфир енола **38**, который можно выделить и который гидролизуется до ацилоина под действием водной кислоты [604]. Теперь это стандартная методика проведения ацилоиновой конденсации. Помимо прочего, такой метод позволяет ингибировать конденсацию Дикмана [605] (т. 2, реакция 10-111), которая в противном случае конкурирует с ацилоиновой конденсацией при синтезе пяти-, шести- и семичленных циклов (отметим, что продукт, получающийся в конденсации Дикмана, всегда содержит в цикле на один атом углерода меньше, чем цикл продукта ацилоиновой конденсации того же субстрата). Метод с использованием Me_3SiCl дает особенно хорошие результаты в синтезе четырехчленных циклов [606].

Механизм реакции достоверно неизвестен, но обычно предполагается, что интермедиатом является дикетон RCOCOR [607], поскольку небольшие количества его, как правило, выделяют в виде побочных продуктов; если эти соединения оказываются устойчивыми к восстановлению (например, *трет*-Бу—CO—CO—Бу-*трет*), то они становятся основными продуктами. Возможная последовательность превращений такова (аналогично реакции 19-63):

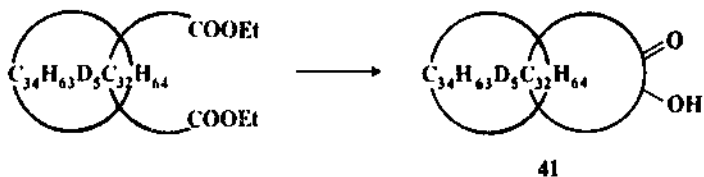


Для объяснения легкости образования больших циклов, которая предполагает сближение двух концов цепи, даже несмотря на конформационную неблагоприятность этого для длинных цепей, можно постулировать, что оба конца координируются с соседними реакционными центрами на поверхности натрия.

Ацилоиновая конденсация была оригинальным образом использована для первого синтеза катенана (т. 1, разд. 3.5). Катенан получен статистическим синтезом (т. 1, разд. 3.5) следующим образом. В результате ацилоиновой конденсации диэтилового эфира карбоновой кислоты, содержащей 34 атома углерода (тетратриаконтандиовая кислота), получен циклический ацилоин **39**. При восстановлении последнего по реакции Клемменсена при использовании DCl и D₂O вместо HCl и H₂O образуется циклоалкан C₃₄, содержащий дейтерий (**40**) [608]:

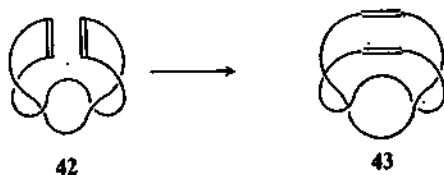


Продукт **40** содержал примерно пять атомов дейтерия на молекулу. Затем реакцию повторили, на этот раз при использовании в качестве растворителя смеси 1:1 ксилола и **40**. При этом предполагали, что перед циклизацией часть молекул сложного эфира протенется через циклоалкан **40**:



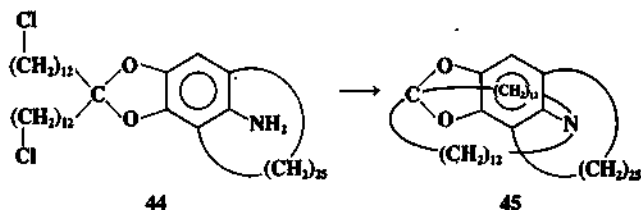
Затем из реакционной смеси хроматографически удалили **40**, который использовался как растворитель. Оставшееся вещество даже после полного удаления **40**, по данным ИК-спектроскопии, содержало дейтерий. Это служило доказательством в пользу того, что остаток содержал не только **39**, но и продукт **41**. Для получения дополнительных доказательств смесь окисляли для раскрытия ацилоинового кольца (реакция 19-7). В качестве продукта окисления были выделены дикарбоновая кислота C₃₄

(как ожидалось), не содержащая дейтерия, и циклоалкан 40, меченный дейтерием. Общий выход продуктов 41 и 39 составлял 5—20 %, но количество катенана 41 в этой смеси не превышало 1—2 %, [608]. Этот синтез катенана дает лишь низкий выход продукта, поскольку он базируется на случайном протекании молекулы диэфира через кольцо циклоалкана 40 перед циклизацией. В другом статистическом синтезе используется реакция метатезиса олефинов (реакция 18-41) [609]. При введении в эту реакцию макроциклических диенов некоторые из молекул скручиваются (42) перед реакцией. Продукт реакции такой молекулы — катенан 43. Получены масс-спектрометри-

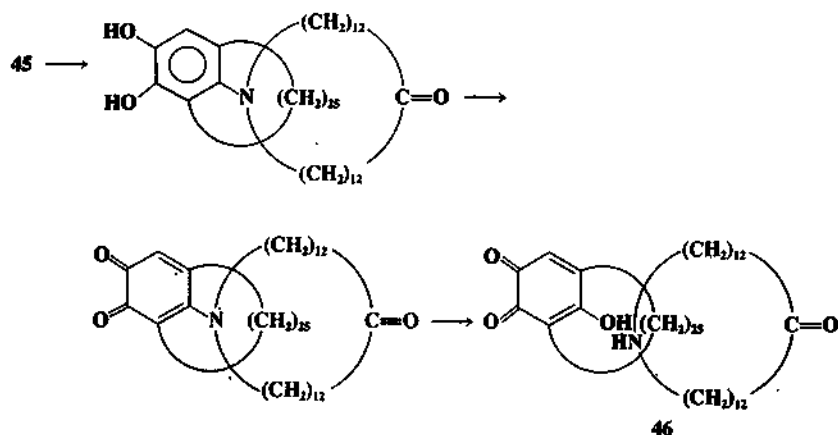


ческие доказательства образования некоторых таких катенанов.

Катенаны получены и направленным синтезом [610]. При этом ключевой стадией является образование третичного амина по реакции 10-45 (т. 2).



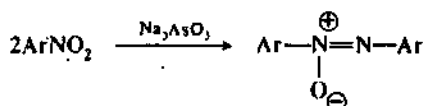
Конфигурация субстрата 44 такова, что одна из галогенсодержащих групп находится над плоскостью, а другая — под ней. Поэтому циклизация должна происходить через 28-членное кольцо. После образования 45 ацеталь расщепляют (т. 2, реакция 10-7). Затем необходимо было расщепить оставшуюся связь, державшую два кольца вместе, т. е. связь С—N. Это было осуществлено окислением до орто-хинона (реакция 19-4), в результате чего амин превратился в енамин, гидролизующийся кислотой (т. 3, реакция 16-2) до катенана 46;



Исходный макроцикл (субстрата 44) был получен по реакции Торпа — Циглера (т. 3, реакция 16-48), поскольку попытка проведения ацилоиновой конденсации оказалась неудачной.

OS, II, 114; IV, 840; 57, 1.

19-67. Восстановление нитросоединений до азоксипроизводных.



Азоксисоединения получают из нитропроизводных при действии некоторых восстановителей, а именно арсенита натрия, этилата натрия, NaTeH [611], свинца [612], $\text{NaBH}_4\text{—CoCl}_2$ [613] и глюкозы [614]. Для большинства реагентов наиболее вероятен механизм, согласно которому одна молекула нитросоединения восстанавливается до нитрозопродукта, а вторая — до гидроксиламина (реакция 19-50), а затем эти интермедиаты рекомбинируют (т. 2, реакция 12-53). Стадия рекомбинации идет быстро по сравнению с процессами восстановления [615]. Нитрозосоединения восстанавливаются до азоксисоединений триэтилфосфитом или трифенилфосфитом [616], а также щелочным водным раствором спирта [617].

OS, II, 57.

19-68. Восстановление нитросоединений в азосоединения.

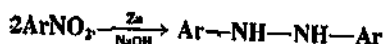


Нитропроизводные восстанавливаются в азосоединения под действием различных агентов, из которых наиболее распростра-

ненным являются алюмогидрид лития, а также цинк и щелочь [618]. В случае большинства реагентов небольшим изменением условий можно контролировать получение азо- или азоксисоединений (реакция 19-67). Аналогично реакции 19-67 это взаимодействие можно рассматривать как реакцию присоединения ArNH_2 к $\text{ArN}=\text{O}$ (т. 2, реакция 12-52). Однако при восстановлении такими реагентами, как $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$ [619] и боргидрид натрия [620], интермедиатами являются азоксисоединения. Нитрозосоединения восстанавливаются до азосоединений алюмогидридом лития.

OS, III, 103.

19-69. Восстановление нитросоединений до гидразосоединений.



Нитросоединения восстанавливаются в гидразосоединения при действии цинка и гидроксида натрия, электролитическим путем, а также алюмогидридом лития в смеси с хлоридом металла, например TiCl_4 или VCl_3 [621]. Восстановление проводилось также гидразингидратом и никелем Ренея [622].

19.3. Реакции, в которых органический субстрат и окисляется, и восстанавливается

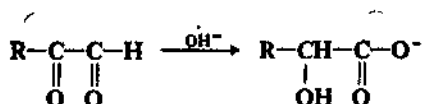
Некоторые такие реакции рассмотрены в предыдущих главах. К ним относятся конденсация Толленса (т. 3, реакция 16-46), бензиловая перегруппировка (реакция 18-7) и перегруппировка Валлаха (реакция 18-47).

19-70. Реакция Канниццаро.



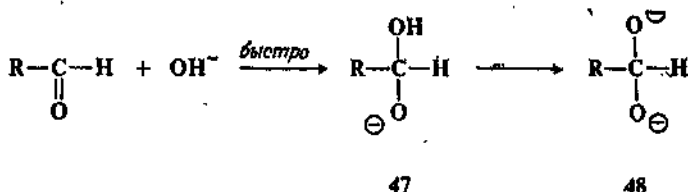
Ароматические альдегиды, а также алифатические альдегиды, не имеющие α -атома водорода, дают реакцию Канниццаро при обработке NaOH или другими сильными основаниями [623]. По этой реакции одна молекула альдегида окисляет другую до кислоты, а сама при этом восстанавливается до первичного спирта. Альдегиды, имеющие водород в α -положении, не вступают в эту реакцию, поскольку для таких соединений при действии основания альдольная конденсация (т. 3,

реакция 16-40) идет значительно быстрее [624]. Обычно наилучший выход составляет по 50 %, кислоты и спирта, но в некоторых случаях это соотношение выходов удается изменить. Если альдегид содержит гидроксильную группу в кольце, избыток основания окисляет образующийся спирт и кислоту можно получить с высоким выходом (OH^- восстанавливается до H_2). Высокий выход спирта можно получить практически из любого альдегида путем проведения реакции в присутствии формальдегида. В этом случае формальдегид восстанавливает альдегид до спирта, а сам окисляется в муравьиную кислоту. В тех случаях, когда альдегид-окислитель отличается от альдегида-восстановителя, процесс называется *перекрестной реакцией Канницаро*. Конденсация Толленса (т. 3, реакция 16-46) включает в качестве последней стадии перекрестную реакцию Канницаро. α -Кетоальдегиды дают внутримолекулярную реакцию Канницаро:

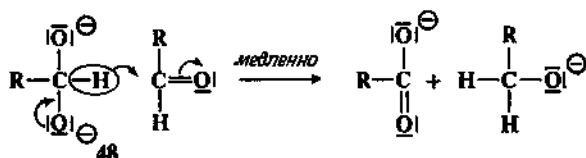
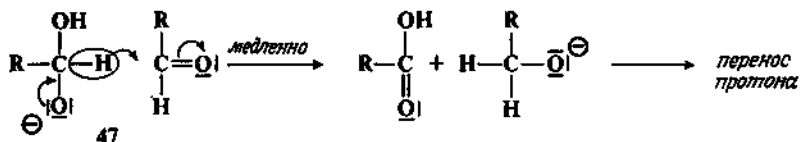


Этот продукт получается также при щелочном гидролизе соединений типа RCOCHX_2 . Аналогичные реакции проведены и с α -кетоацетальдами [625], и с γ -кетоальдегидами.

Механизм [626] реакции Канницаро [627] включает гидридный перенос (пример механизма категории 2, см. разд. «Механизмы»). Вначале OH^- присоединяется к группе $\text{C}=\text{O}$, давая анион 47, который в щелочном растворе может терять протон, приводя к дианиону 48.



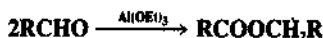
Сильный электронодонорный характер O^- в значительной мере способствует возрастанию способности атома водорода альдегида уходить со своей электронной парой. Естественно, в дианионе 48 этот эффект выражен еще сильнее. Когда гидрид-ион отщепляется, он атакует другую молекулу альдегида. Источником гидрида-иона могут служить анион 47 или дианион 48:



Если гидрид-ион отщепляется от аниона 47, то последняя стадия представляет собой быстрый перенос протона. Во втором случае непосредственно образуется соль кислоты, а алкоголят-ион отщепляет протон от растворителя. Доказательством в пользу этого механизма могут служить следующие факты: 1. Реакция может иметь первый порядок по основанию и второй — по субстрату (т. е. идет через образование 47), или при повышенной концентрации основания взаимодействие может иметь второй порядок и по основанию, и по реагенту (т. е. идет через образование 48). 2. При проведении реакции в D_2O регенерированный спирт не содержал дейтерия в α -положении [628]. Это указывает на то, что источником водорода служит второй моль альдегида, а не среда [629].

OS, I, 276; II, 590; III, 538; IV, 110.

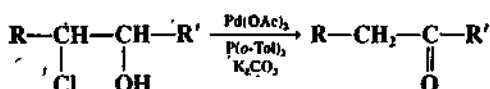
19-71. Реакция Тищенко.



При обработке альдегидов, как содержащих, так и не содержащих α -водорода, этилатом алюминия одна молекула окисляется, а вторая — восстанавливается, как и в реакции 19-70, но в этом случае продуктом является сложный эфир. Этот процесс называется *реакцией Тищенко*. Возможны также перекрестные реакции Тищенко. При действии более основных алкоголятов, например алкоголятов магния или натрия, альдегиды, имеющие атом водорода в α -положении, вступают в альдольную конденсацию. Механизм этой реакции, как и в реакции 19-70, включает перенос гидрид-иона [630]. Реакция Тищенко катализируется также комплексами рутения [631], LiWO_2 [632], борной кислотой [633], а для ароматических альдегидов — тетракарбонилферратом натрия $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ [634].

OS, I, 104.

19-72. Превращение галогеногидринов в кетоны.



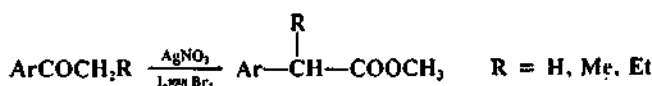
Галогеногидрины превращаются в кетоны под действием ацетата палладия и три-*о*-толилфосфина в присутствии K_2CO_3 [635]. Один атом углерода субстрата окисляется, а другой — восстанавливается.

19-73. Реакция Вильгеродта.



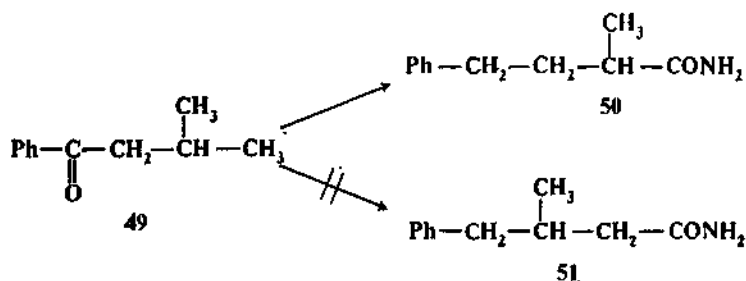
По реакции Вильгеродта арилалкилкетоны с прямой и разветвленной цепью превращаются в амид и (или) аммониевую соль кислоты при нагревании с полисульфидом аммония [636]. Карбонильная группа продукта всегда оказывается в конце цепи. Так, $\text{ArCOCH}_2\text{CH}_3$ дает амид и соль кислоты $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, а $\text{ArCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ приводит к производным $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Однако выходы резко уменьшаются по мере увеличения длины цепи. В реакцию вводились винильные и этинильные ароматические соединения, а также алифатические кетоны, но выходы продукта в этих случаях обычно ниже. Использование серы и сухого первичного амина или аммиака в качестве реагента известно как модификация Киндлера реакции Вильгеродта [637]. В этом случае продуктом является $\text{Ar}(\text{CH}_2)_n\text{CSNR}_2$, который можно гидролизовать до кислоты [638]. Особенно хорошие результаты достигаются при использовании в качестве амина морфолина. В случае летучих аминов можно применять их солянокислые соли в присутствии ацетата натрия в ДМФ при 100°C [639].

Алкиларилкетоны можно превратить в производные арилуксусной кислоты и другим путем. Реакция заключается в обработке субстрата либо нитратом серебра и иодом или бромом [640], либо нитратом таллия, MeOH и триметилортоформиатом, адсорбированным на кислой глине K-10 [641].



Механизм реакции Вильгеродта достоверно не известен, но некоторые возможные механизмы можно исключить из рас-

смотрения. Так, можно было бы предположить, что одна алкильная группа полностью отщепляется от кольца, а затем атакует его с другого конца. Однако такую возможность можно исключить на основании следующих экспериментов. При введении в реакцию Вильгеродта изобутилфенилкетона (49) продуктом является амид 50, а не 51, который должен был получиться, если бы концевой атом кетона присоединился к кольцу в продукте [642]:



Это также позволяет исключить механизм с циклическим интермедиатом, аналогичный механизму перегруппировки Кляйзена (реакция 18-37). Другой важный факт заключается в том, что реакция успешно проходит только для цепей с одним разветвлением, таких, как 49, но не для субстратов, имеющих более разветвленные цепи, например PhCOCHMe_3 [642]. Еще одно доказательство состоит в том, что соединения, содержащие в цепи кислород, дают одинаковые продукты. Так, из $\text{PhCOCH}_2\text{CH}_3$, PhCH_2COMe и $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ получается $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ [643]. Все эти факты указывают на осуществление механизма, состоящего из последовательных окислений и восстановлений вдоль цепи. Каковы эти стадии, не ясно, хотя выдвинут ряд теорий. Первоначальное восстановление до углеводорода можно исключить из рассмотрения, поскольку алкилбензолы не вступают в реакцию. В некоторых случаях в реакциях первичных и вторичных аминов были выделены соответственно имины [644] и енамины [645] и было показано, что они дают нормальные продукты. На основании этого можно предположить, что указанные соединения являются интермедиатами реакции.

Литература и примечания

1. Более обширные таблицы с более подробной классификацией см.: *Soloveichik, Krakauer, J. Chem. Educ.*, **43**, 532—535 (1966).
2. Монографии по механизмам окисления см.: *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press, New York, pt. A (Wiberg. ed.), 1965; pts. B, C

- and D (Trahanovsky, ed.), 1973, 1978, 1982; *Waters*, Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds, Wiley, New York, 1964; *Stewart*, Oxidation Mechanisms, W. A. Benjamin, New York, 1964. Обзор см.: *Wiberg*, *Surv. Prog. Chem.*, **1**, 211—248 (1963).
3. *Wiberg*, [2].
 4. Обзор механизмов прямого переноса электрона см.: *Ebersson*, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **18**, 79—185 (1982). Обзор многостадийных механизмов переноса электрона см.: *Deichert, Hünig*, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 875—886 (1978) [*Angew. Chem.*, **90**, 927—938].
 5. *Littler, Sayce*, *J. Chem. Soc.*, 1964, 2545.
 6. Обзор по окислению фенолов см.: *Mihailovič, Čekovič*, in: *Patai*, The Chemistry of the Hydroxyl Group, pt. 1, pp. 505—592, Interscience, New York, 1971.
 7. Обзоры см.: *Deno, Peterson, Saines*, *Chem. Rev.*, **60**, 7—14 (1960); *Кысанов, Парнес*. — Усп. хим., 1961, **30**, с. 1381—1390.
 8. Обзор, посвященный этим реакциям, см.: *Nenitzescu*, in: *Olah, Schleyer*, Carbonium Ions, vol. 2, pp. 463—520, Interscience, New York, 1970.
 9. Таблица реакций окисления и восстановления с перечислением окислителей и восстановителей для каждой из них приведена в работе: *Hudlicky*, *J. Chem. Educ.*, **54**, 100—106 (1977).
 10. Книги, посвященные некоторым окислителям, см.: *Arndt*, Manganese Compounds as Oxidizing Agents in Organic Chemistry, Open Court Publishing Company, La Salle, Ill., 1981; *Lee*, The Oxidation of Organic Compounds by Permanganate Ion and Hexavalent Chromium, Open Court Publishing Company, La Salle, Ill., 1980. Некоторые обзоры см.: *Rubottom*, in: *Trahanovsky*, [2], pt. D, pp. 1—145 (1982) (тетраацетат свинца); *Fatiadi*, in: *Pizey*, Synthetic Reagents, vol. 4, pp. 147—335, Wiley, New York, 1981; *Synthesis*, 1974, 229—272 (HIO_4); *Ogata*, in: *Trahanovsky*, [2], pt. C, pp. 295—342 (1978) (азотная кислота и оксиды азота); *McKillop*, *Pure Appl. Chem.*, **43**, 463—479 (1975) (нитрат таллия); *Pizey*, Synthetic Reagents, vol. 2, pp. 143—174, Wiley, New York, 1974 (MnO_2); *George, Balachandran*, *Chem. Rev.*, **75**, 491—519 (1975) (пероксид никеля); *Sklarz*, *Q. Rev.*, *Chem. Soc.*, **21**, 3—28 (1967) (HIO_4); *Courtney*, *Swanborough*, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **22**, 47—54 (1972) (тетроксид рутения); *Ho*, *Synthesis*, 1973, 347—354 [ион церия(IV)]; *Aylward*, *Q. Rev.*, *Chem. Soc.*, **25**, 407—429 (1971) (тетраацетат свинца); *Fatiadi*, *Synthesis*, 1976, 65—104, 133—167 (MnO_2); *Meth-Cohn, Suschitzky*, *Chem. Ind. (London)*, 1969, 433—450 (MnO_2); *Коршунов, Верещагин*. — Усп. хим., 1966, **35**, с. 2255—2284 (MnO_2); *Weinberg, Weinberg*, *Chem. Rev.*, **68**, 449—523 (1968) (электрохимическое окисление). Обзоры, посвященные поведению некоторых восстановителей, см.: *Caubère*, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **22**, 599—613 (1983) [*Angew. Chem.*, **95**, 597—611] (модифицированный гидрид натрия); *Nagai*, *Org. Prep. Proced. Int.*, **12**, 13—48 (1980) (гидросиланы); *Pizey*, Synthetic Reagents, vol. 1, pp. 101—294, Wiley, New York, 1974 (LiAlH_4); *Winterfeldt*, *Synthesis*, 1975, 617—630 (диизобутилалюминийгидрид и триизобутилалюминий); *Hückel*, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **6**, 197—250 (1966) (металлы в аммиаке или аминах); *Popp, Schultz*, *Chem. Rev.*, **62**, 19—40 (1962) (катодное восстановление); *Jackman*, *Adv. Org. Chem.*, **2**, 329—366 (1960) (реакции восстановления, в которых источником водорода служит органическая молекула). Монографии по восстановлению гидридами металлов см.: *Hafőš*, Complex Hydrides, Elsevier, New York, 1979; *Gaylord*, Reduction with Complex Metal Hydrides, Interscience, New York, 1956 (есть русский перевод: *Гейлорд Н.* Восстановление комплексными гидридами металлов. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1959). См. также: *House*, Modern Synthetic Reactions, 2nd ed., W. A. Benjamin, New York, 1969; [9]; [11].

11. Книги по реакциям окисления см.: *Chinn*, Selection of Oxidants in Synthesis, Marcel Dekker, New York, 1971; *Augustine, Trecker*, Oxidation, 2 vols., Marcel Dekker, New York, 1969, 1971; [2].
12. Обзоры см.: *Fu, Harvey*, Chem. Rev., 78, 317—361 (1978); *Valenta*, in: Bentley, Kirby, Elucidation of Chemical Structures by Physical and Chemical Methods (vol. 4 of Weissberger, Techniques of Chemistry), 2nd ed., pt. 2, pp. 1—76, Wiley, New York, 1973; *House*, [10], pp. 34—44.
13. Обзор см.: *Rylander*, Organic Syntheses with Noble Metal Catalysts, pp. 1—59, Academic Press, New York, 1973.
14. Обсуждение см.: *Tsai, Friend, Muetterties*, J. Am. Chem. Soc., 104, 2539 (1982).
15. *Marshall, Müller, Ihrig*, Tetrahedron Lett., 1973, 3491.
16. *House, Orchin*, J. Am. Chem. Soc., 82, 639 (1960); *Silverwood, Orchin*, J. Org. Chem., 27, 3401 (1962).
17. Обзоры см.: *Becker*, in: Patai, The Chemistry of Quinonoid Compounds, pt. 1, pp. 335—423, Wiley, New York, 1974; *Jackman*, Adv. Org. Chem., 2, 329—366 (1960).
18. Обзоры, посвященные 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинону, см.: *Turner*, in: Pizey, [10], vol. 3, pp. 193—225 (1977); *Walker, Hiebert*, Chem. Rev., 67, 153—195 (1967).
19. *Braude, Jackman, Linstead, Lowe*, J. Chem. Soc., 1960, 3123, 3133; *Trost*, J. Am. Chem. Soc., 89, 1847 (1967); [17]. См. также: *Stoos, Roček*, J. Am. Chem. Soc., 94, 2719 (1972); *Müller*, Helv. Chim. Acta., 56, 1243 (1973); *Hashish, Hoodless*, Can. J. Chem., 54, 2261 (1976); *Müller, Joly, Mermoud*, Helv. Chim. Acta, 67, 105 (1984).
20. См., например: *Leffingwell, Bluhm*, Chem. Commun., 1969, 1151.
21. Обзор см.: *Pines, Stalick*, Base-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds, pp. 483—503, Academic Press, New York, 1977. См. также: *Reetz, Elbach*, Liebigs Ann. Chem., 1978, 1598; *Trost, Rigby*, Tetrahedron Lett., 1978, 1667.
22. *Fu, Harvey*, Tetrahedron Lett., 1974, 3217.
23. *Shulkin, Naryschkina*, J. Prakt. Chem., [4], 13, 183 (1961).
24. Обзор по ароматизации аддуктов Дильса—Альдера см.: *Скварченко*.—Усп. хим., 1963, 32, 1297—1339.
25. См., например: *Leonard, Hay, Fulmer, Gash*; J. Am. Chem. Soc., 77, 439 (1955); *Leonard, Musker*, J. Am. Chem. Soc., 81, 5631 (1959); 82, 5148 (1960).
26. Обзоры см.: *Haynes*, in: Cook, Enamines, pp. 68—81, Marcel Dekker, New York, 1969; *Lee*, in: Augustine, [11], vol. 1, pp. 102—107; *Szmuszkowicz*, Adv. Org. Chem., 4, 1—113 (1963), pp. 12—16.
27. Обзоры см.: *Jerussi*, Sel. Org. Transform., 1, 301—326 (1970), pp. 315—321; *Trachtenberg*, in: Augustine, [11], pp. 166—174.
28. *Bernstein, Littell*, J. Am. Chem. Soc., 82, 1235 (1960).
29. См., например: *Barnes, Barton*, J. Chem. Soc., 1953, 1419.
30. *Bierling, Kirschke, Oberender, Schultz*, J. Prakt. Chem., 314, 170 (1972); *Kirschke, Müller, Timm*, J. Prakt. Chem., 317, 807 (1975); *Mincione, Ortaggi, Sirna*, Synthesis, 1977, 773; *Mukaiyama, Ohshima, Nakatsuka*, Chem. Lett., 1983, 1207.
31. *Cardinale, Laan, Russell, Ward*, Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc., 101, 199 (1982).
32. *Barton, Hui, Leu, Williams*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 1919; *Barton, Godfrey, Morzycki, Motherwall, Ley*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 1947.
33. *Theissen*, J. Org. Chem., 36, 752 (1971).
34. *Jung, Pan, Rathke, Sullivan, Woodbury*, J. Org. Chem., 42, 3961 (1977).

35. *Ryu, Murai, Hatayana, Sonoda*, Tetrahedron Lett., 1978, 3455. Другой метод, который применим и к енолацетатам, см.: *Tsuji, Minami, Shimizu*, Tetrahedron Lett., 1983, 5635, 5639.
36. *Miller, McKean*, Tetrahedron Lett., 1983, 2619.
37. *Breslow, Baldwin*, J. Am. Chem. Soc., 92, 732 (1970). Обзоры см.: *Breslow*, Acc. Chem. Res., 13, 170—177 (1980); *Isr. J. Chem.*, 18, 187—191 (1979); *Chem. Soc. Rev.*, 1, 553—580 (1972).
38. *Baldwin, Bhatnagar, Harper*, Chem. Commun., 1970, 659.
39. Другой метод получения двойной связи, удаленной от функциональной группы, см.: *Čeković, Cvethković*, Tetrahedron Lett., 1982, 3791. См. также: *Bégué*, J. Org. Chem., 47, 4268 (1982).
40. *Breslow, Corcoran, Snider, Doll, Khanna, Kaleya*, J. Am. Chem. Soc., 99, 905 (1977). См. также: *Wolner*, Tetrahedron Lett., 1979, 4613; *Breslow, Hoyer*, J. Am. Chem. Soc., 104, 2045 (1982).
41. *Paquette, Ternansky, Balogh, Kentgen*, J. Am. Chem. Soc., 105, 5446 (1983); *Paquette*, Top. Curr. Chem., 119, 1—158 (1984).
42. Обзоры см.: *Müller*, in: *Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement E*, pp. 469—538, Wiley, New York, 1980; *Cullis, Fish*, in: *Patai, The Chemistry of the Carbonyl Group*, vol. 1, pp. 129—157, Interscience, New York, 1966.
43. Подробное обсуждение см.: *Carruthers*, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 2nd ed., pp. 338—355, Cambridge University Press, Cambridge, 1978; *Lee*, [26], pp. 56—81; *House*, [10], pp. 257—273 (в последней работе обсуждаются реагенты на основе хрома и марганца).
44. В этой реакции используются различные формы H_2CrO_4 и CrO_3 . Обсуждение см.: *Fieser, Fieser*, Reagents for Organic Synthesis, vol. 1, pp. 142—147, 1059—1064, Wiley, New York, 1967, и последующие тома этой серии (есть русский перевод: *Фишер Л., Фишер М.* Реагенты для органического синтеза. В 7-и томах. Пер. с англ.— М.: Мир, 1970—1978).
45. Обзор см.: *Lee, van den Engh*, in: *Trahanovsky*, [2], pp. 197—222.
46. *Bowden, Heilbron, Jones, Weedon*, J. Chem. Soc., 1946, 39; *Bowers, Halsall, Jones, Lemin*, J. Chem. Soc., 1953, 2548.
47. При использовании в качестве растворителя эфира вместо ацетона насыщенные вторичные спирты также дают неэпимеризованные кетоны с хорошим выходом: *Brown, Garg, Liu*, J. Org. Chem., 36, 387 (1971).
48. См., например: *Djerassi, Hart, Warawa*, J. Am. Chem. Soc., 86, 78 (1964).
49. *Harding, May, Dick*, J. Org. Chem., 40, 1664 (1975).
50. Сравнительное исследование реагентов Джонса, Коллинса и Корри см.: *Warrener, Lee, Russell, Paddon-Row*, Aust. J. Chem., 31, 1113 (1978).
51. *Collins, Hess, Frank*, Tetrahedron Lett., 1968, 3363; *Ratcliffe, Rodehorst*, J. Org. Chem., 35, 4000 (1970); *Stensiö*, Acta Chem. Scand., 25, 1125 (1971); *Collins, Hess*, Org. Synth., 52, 5 (1972); *Sharpless, Akashi*, J. Am. Chem. Soc., 97, 5927 (1975).
52. *Corey, Suggs*, Tetrahedron Lett., 1975, 2647. Обзор, посвященный этому реагенту, см.: *Piancatelli, Scettri, D'Auria*, Synthesis, 1982, 245—258.
53. *Coates, Corrigan*, Chem. Ind. (London), 1969, 1594; *Corey, Schmidt*, Tetrahedron Lett., 1979, 399.
54. *Cardillo, Orena, Sandri*, Synthesis, 1976, 394.
55. *Poos, Arth, Beyler, Sarett*, J. Am. Chem. Soc., 75, 422 (1953).
56. *Stevens, Chapman, Weller*, J. Org. Chem., 45, 2030 (1980). См. также: *Schneider, Weber, Faller*, J. Org. Chem., 47, 364 (1982).
57. Обзор окисления и других реакций с помощью реагентов на подложке см.: *McKillop, Young*, Synthesis, 1979, 401—422.
58. *Cainelli, Cardillo, Orena, Sandri*, J. Am. Chem. Soc., 98, 6737 (1976); *Santaniello, Ponti, Manzocchi*, Synthesis, 1978, 534. См. также: *San Filippo, Chern*, J. Org. Chem., 42, 2182 (1977).

59. *Regen, Koteel*, J. Am. Chem. Soc., 99, 3837 (1977); *Noureldin, Lee*, Tetrahedron Lett., 1981, 4889. См. также: *Menger, Lee*, J. Org. Chem., 44, 3446 (1979).
60. Обзор окисления перманганатом в условиях межфазного катализа см.: *Lee*, in: Trahanovsky, [2], pt. D. pp. 147—206.
61. См., например: *Hutchins, Natale, Cook*, Tetrahedron Lett., 1977, 4167; *Landini, Montanari, Rolla*, Synthesis, 1979, 134; *Pletcher, Tait*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1979, 788.
62. *Yamawaki, Sumi, Ando, Hanafusa*, Chem. Lett., 1983, 379.
63. И хотя кетоны значительно устойчивее к дальнейшему окислению, чем альдегиды, такое окисление возможно (реакция 19-8), и для того, чтобы его избежать, необходимо предпринимать меры предосторожности, обычно путем контроля температуры и (или) количества окислителя.
64. Некоторые другие упомянутые здесь реагенты см.: *Fleet, Little*, Tetrahedron Lett., 1977, 3749; *Barton, Brewster, Hui, Lester, Ley, Back*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 952; *Flatt, Flatt, Taylor*, Synthesis, 1979, 815; *Barton, Kitchin, Lester, Motherwell, Papoula*, Tetrahedron, 37 Suppl. 73 (1981); *Guziec, Luzzio*, J. Org. Chem., 47, 1787 (1982).
65. *Trahanovsky, Young*, J. Chem. Soc., 1965, 5777; *Trahanovsky, Young, Brown*, J. Org. Chem., 32, 3865 (1967).
66. *Lee, Spitzer*, J. Org. Chem., 35, 3589 (1970). См. также: *Rao, Filler*, J. Org. Chem., 39, 3304 (1974).
67. *Fetizon, Golfier*, C. R. Acad. Sci., Sec. C, 267, 900 (1969); *Kakis, Fetizon, Douchkine, Golfier, Mourgues, Prange*, J. Org. Chem., 39, 523 (1974).
68. *McKillop, Ford*, Synth. Commun., 2, 307 (1972).
69. *Sharpless, Akashi, Oshima*, Tetrahedron Lett., 1976, 2503.
70. *Jallabert, Riviere*, Tetrahedron Lett., 1977, 1215.
71. *Partch*, Tetrahedron Lett., 1964, 3071; *Partch, Monthony*, Tetrahedron Lett., 1967, 4427. См. также: *Brocksom, Ferreira*, J. Chem. Res., Synop., 1980, 412.
72. *Doyle, Patrie, Williams*, J. Org. Chem., 44, 2955 (1979).
73. Другие методы см.: *Jung, Speltz*, J. Am. Chem. Soc., 98, 7882 (1976); *Jung, Brown*, Tetrahedron Lett., 1978, 2771; *Kaneda, Kawanishi, Jitsukawa, Teranishi*, Tetrahedron Lett., 1983, 5009.
74. *Wicha, Zarecki*, Tetrahedron Lett., 1974, 3059.
75. *Ueno, Okawara*, Tetrahedron Lett., 1976, 4597. См. также: *Narasaka, Morikawa, Saigo, Mukaiyama*, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 2773 (1977).
76. *Tomioaka, Oshima, Nozaki*, Tetrahedron Lett., 1982, 539.
77. *Stevens, Chapman, Stubbs, Tam, Albizati*, Tetrahedron Lett., 1982, 4647.
78. *Tomioaka, Takai, Oshima, Nozaki*, Tetrahedron Lett., 1981, 1605.
79. *Doyle, Bagheri*, J. Org. Chem., 46, 4806 (1981); *Doyle, Dow, Bagheri, Patrie*, J. Org. Chem., 48, 476 (1983).
80. Обзор см.: *Heyns, Paulsen*, Angew. Chem., 69, 600—608 (1957); *Newer Methods Prep. Org. Chem.*, 2, 303—335 (1963).
81. *Sheikh, Eadon*, Tetrahedron Lett., 1972, 257.
82. Обзор см.: *Djerassi*, Org. React., 6, 207—272 (1951).
83. Использование флуоренона и NaH описано в работе: *Koenig, de Rostolan, Bourbier, Jarreau*, Tetrahedron Lett., 1978, 2779.
84. Обзор см.: *Filler*, Chem. Rev., 63, 21—43 (1963), pp. 22—28.
85. *Hanessian, Wong, Therien*, Synthesis, 1981, 394.
86. *Wasserman, Van Verth*, J. Am. Chem. Soc., 96, 585 (1974).
87. *Müller*, Chimia, 31, 209—218 (1977); *Wiberg*, in: *Wiberg* [2], pp. 142—170; *Venkatasubramanian*, J. Sci. Ind. Res., 22, 397—400 (1963); *Waters*, [2], pp. 49—71; *Stewart*, [2], pp. 37—48; *Durand, Geneste, Lamaty, Moreau, Pomarès, Roque*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 97, 42 (1978).
88. *Westheimer*, Chem. Rev., 45, 419—451 (1949), p. 434; *Holloway, Cohen, Westheimer*, J. Am. Chem. Soc., 73, 65 (1951).

89. Kwart, Francis, J. Am. Chem. Soc., 81, 2116 (1959); Stewart, Lee, Can. J. Chem., 42, 439 (1964); Awasthy, Roček, Moriarty, J. Am. Chem. Soc., 89, 5400 (1967); Kwart, Nickle, J. Am. Chem. Soc., 95, 3394 (1973); 96, 7572 (1974); 98, 2881 (1976). См. также: Müller, Periburger, Helv. Chim. Acta, 57, 1943 (1974).
90. Westheimer, Nicolaides, J. Am. Chem. Soc., 71, 25 (1949). Другие доказательства см.: Brownell, Leo, Chang, Westheimer, J. Am. Chem. Soc., 82, 406 (1960); Roček, Westheimer, Eschenmoser, Moldovanyi, Schreiber, Helv. Chim. Acta, 45, 2554 (1962); Lee, Stewart, J. Org. Chem., 32, 2868 (1967); Wiberg, Schäfer, J. Am. Chem. Soc., 89, 455 (1967); 91, 927, 933 (1969); Müller, Helv. Chim. Acta, 53, 1869 (1970); 54, 2000 (1971); Lee, Raptis, Tetrahedron, 29, 1481 (1973).
91. Rahman, Roček, J. Am. Chem. Soc., 93, 5455, 5462 (1971); Doyle, Swedo, Roček, J. Am. Chem. Soc., 95, 8352 (1973); Wiberg, Mukherjee, J. Am. Chem. Soc., 96, 1884, 6647 (1974).
92. Обзор см.: Cockerill, Harrison, in: Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement A, pt. 1, pp. 264—277, Wiley, New York, 1977.
93. Barter, Littler, J. Chem. Soc. (B), 1967, 205.
94. Bonthron, Reid, J. Chem. Soc., 1959, 2773.
95. Ball, Crutchfield, Edwards, J. Org. Chem., 25, 1599 (1960); McIsaac, Edwards, J. Org. Chem., 34, 2565 (1969); Bida, Curci, Edwards, Int. J. Chem. Kinet., 5, 859 (1973); Snook, Hamilton, J. Am. Chem. Soc., 96, 860 (1974); Walling, Camaioni, J. Org. Chem., 43, 3266 (1978); Clerici, Minisci, Ogawa, Surzur, Tetrahedron Lett., 1978, 1149.
96. Littler, Waters, J. Chem. Soc., 1959, 4046.
97. Littler, J. Chem. Soc., 1962, 2190.
98. Deno, Potter, J. Am. Chem. Soc., 89, 3550, 3555 (1967). См. также: Miller, Wolf, Mayeda, J. Am. Chem. Soc., 93, 3306 (1971); Saigo, Morikawa, Mukaiyama, Chem. Lett., 1975, 145; Olah, Gupta, Fung, Synthesis, 1980, 897.
99. Pojer, Aust. J. Chem., 32, 2787 (1980).
100. Heywood, Phillips, J. Org. Chem., 25, 1699 (1960). См. также: Grieco, Oguri, Yokoyama, Tetrahedron Lett., 1978, 419.
101. Deslongchamps, Moreau, J. Org. Chem., 49, 2465 (1971); Taillefer, Thomas, Nadeau, Flitzár, Henry, Can. J. Chem., 58, 1138 (1980).
102. Обзор см.: Thomson, in: Patai, [17], pp. 112—132.
103. Обзор реакций окисления этой солью см.: Zimmer, Lankin, Horgan, Chem. Rev., 71, 229—246 (1971).
104. Barton, Brewster, Ley, Rosenfeld, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 985; Barton, Ley, in: Further Perspectives in Organic Chemistry, pp. 53—66, North Holland Elsevier, Amsterdam, 1979.
105. Adler, Fakheg, Smith, Acta Chem. Scand., 16, 529 (1962).
106. Shelton, Kochi, Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, pp. 368—381, Academic Press, New York, 1981; Walling, Free Radicals in Solution, pp. 457—461, Wiley, New York, 1957 (есть русский перевод: Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1960).
107. Stevens, J. Org. Chem., 26, 2531 (1961).
108. Stojilković, Andrejević, Mihailović, Tetrahedron, 23, 721 (1967).
109. Nakagawa, Tsuji, Chem. Pharm. Bull., 11, 296 (1963).
110. Lee, Parkin, Shaw, Hampson, MacDonald, Tetrahedron, 29, 751 (1973).
111. Kametani, Takahashi, Ohsawa, Ihara, Synthesis, 1977, 245.
112. Gottardi, Monatsh. Chem., 104, 1690 (1973).
113. Sharts, J. Org. Chem., 33, 1008 (1968).
114. Обзор см.: Dayagi, Degani, in: Patai, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, pp. 117—124, Interscience, New York, 1970.

115. Murahashi, Yoshimura, Tsumiyama, Kojima, J. Am. Chem. Soc., 105, 5002 (1983).
116. Richey, Erickson, Tetrahedron Lett., 1972, 2807; Erickson, Richey, Tetrahedron Lett., 1972, 2811.
117. Обзор, посвященный HgO, см.: Pizey, [10], vol. 1, pp. 295—319 (1974).
118. Dimroth, Tüncher, Synthesis, 1977, 339.
119. Barton, Lester, Ley, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 276; Back, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 278.
120. Hyatt, Tetrahedron Lett., 1977, 141.
121. Обзор см.: Newbold, in: Patai, The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups, pt. 1, pp. 543—557, 564—573, Wiley, New York, 1975.
122. Mannen, Itano, Tetrahedron, 29, 3497 (1973).
123. Mobbs, Suschitzky, Tetrahedron Lett., 1971, 361.
124. Обзор см.: Sandler, Karo, Organic Functional Group Preparations, vol. 2, pp. 410—416, Academic Press, New York, 1971.
125. Обзор см.: Bentley, in: Bentley, Kirby, [12], pp. 137—254.
126. Обзоры, посвященные общим реагентам, см.: House, [10], pp. 353—363; Perkin, in: Augustine, Oxidation, vol. 1, pp. 189—212, Marcel Dekker, New York, 1969; Bunton, in: Wiberg, [2], pp. 367—407. Обзоры по тетраацетату свинца см.: Rubottom, [10]; Aylward, [10]. Обзоры по HIO₄ см.: Fattadt, [10]; Sklarz, [10].
127. Adler, Becker, Acta Chem. Scand., 15, 849 (1961); Ohloff, Giersch, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 401 (1973). [Angew. Chem., 85, 401].
128. McKillop, Raphael, Taylor, J. Org. Chem., 37, 4204 (1972).
129. Cisneros, Fernández, Hernández, Synth. Commun., 12, 833 (1982).[†]
130. de Vries, Schors, Tetrahedron Lett., 1968, 5689.
131. Beebe, Hil, Reinking, J. Org. Chem., 46, 1927 (1981).
132. Cambie, Chambers, Rutledge, Woodgate, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1978, 1483.
133. Barton, Motherwell, Stobie, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 1232.
134. См., например: Ogata, Sawaki, Shiroyama, J. Org. Chem., 42, 4061 (1977).
135. Nagarkatti, Ashley, Tetrahedron Lett., 1973, 4599.
136. Criegee, Kraft, Rank, Liebigs Ann. Chem., 507, 159 (1933). Обзоры см.: Waters, [2], pp. 72—81; Stewart, [2], pp. 97—106.
137. См., например: Criegee, Höger, Huber, Kruck, Marktscheffel, Schellenberger, Liebigs Ann. Chem., 599, 81 (1956).
138. Bulst, Bunton, Miles, J. Chem. Soc., 1959, 743; Bulst, Bunton, Hipperston, J. Chem. Soc. (B), 1971, 2128.
139. Angyal, Young, J. Am. Chem. Soc., 81, 5251 (1959).
140. Обзор реакций окислительного расщепления спиртов, катализируемых ионами металлов, см.: Trahanovsky, Methods Free-Radical Chem., 4, 133—169 (1973). Обзор реакций окисления альдегидов и кетонов см.: Vertier, in: Zabicky, The Chemistry of the Carbonyl Group, vol. 2, pp. 71—156, Interscience, New York, 1970.
141. Wallace, Pobiner, Schriesheim, J. Org. Chem., 30, 3768 (1965).
142. Lissel, Dehmloew, Tetrahedron Lett., 1978, 3689.
143. Best, Littler, Waters, J. Chem. Soc., 1962, 822; Littler, J. Chem. Soc., 1962, 827, 832; Rožek, Riehl, J. Org. Chem., 32, 3569 (1967); J. Am. Chem. Soc., 89, 6691 (1967); Littler, Quick, Wozniak, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1980, 657.
144. van Asselt, van Krevelen, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 82, 51 (1963).
145. Littler, J. Chem. Soc., 1962, 832.
146. Rogif, Vitrone, Swerdloff, J. Am. Chem. Soc., 99, 1156 (1977).
147. Wolfrom, Bobblitt, J. Am. Chem. Soc., 78, 2489 (1956).
148. Монографию см.: Bailey, Ozonation in Organic Chemistry, 2 vol., Academic Press, New York, 1978, 1982. Обзоры см.: Одинокоев, Тоастиков. Усп. хим., 1981, 50, с. 1207—1251; Belew, in: Augustine, Trecker, [11].

- vol. 1, pp. 259—335; *Меняйло, Поспелов.* — Усп. хим., 1967, 36, с. 662—685.
149. *Knowles, Thompson, J. Org. Chem., 25, 1031 (1960).*
 150. *Gupta, Soman, Dev, Tetrahedron, 38, 3013 (1982).*
 151. *Pappas, Keaveney, Gancher, Berger, Tetrahedron Lett., 1966, 4273.*
 152. *Sousa, Bluhm, J. Org. Chem., 25, 108 (1960); Diaper, Mitchell, Can. J. Chem., 38, 1976 (1960); Diaper, Strachan, Can. J. Chem., 45, 33 (1967); White, King, O'Brien, Tetrahedron Lett., 1971, 3587.*
 153. *Diaper, Mitchell, Can. J. Chem., 40, 1189 (1962); Benton, Kiess, J. Org. Chem., 25, 470 (1960); Pollart, Miller, J. Org. Chem., 27, 2392 (1962); White, King, O'Brien, Tetrahedron Lett., 1971, 3591.*
 154. *Neumeister, Keul, Saxena, Griesbaum, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17, 939 (1978) [Angew. Chem., 90, 999]. См. также: Schreiber, Claus, Reagan, Tetrahedron Lett., 1982, 3867.*
 155. *Pryor, Giamalva, Church, J. Am. Chem. Soc., 105, 6858 (1983).*
 156. См., например: *Bailey, Lane, J. Am. Chem. Soc., 89, 4473 (1967); Gillies, J. Am. Chem. Soc., 97, 1276 (1975).*
 157. Обсуждение механизма озонолиза тройных связей см.: *Pryor, Govindan, Church, J. Am. Chem., 104, 7563 (1982).*
 158. См., например: *Wibaut, Sixma, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 71, 761 (1952); Williamson, Cvetanović, J. Am. Chem. Soc., 90, 4248 (1968); Whitworth, Ayoub, Rousseau, Fliszár, J. Am. Chem. Soc., 91, 7128 (1969); Разумовский, Заиков. — ЖОрХ, 1972, 8, с. 464, 468; Klutsch, Fliszár, Can. J. Chem., 50, 2841 (1972).*
 159. *Dobinson, Bailey, Tetrahedron Lett., 1960, 14.*
 160. Обзоры см.: *Kuczkowski, Acc. Chem. Res., 16, 42—47 (1983); Разумовский, Заиков. — Усп. хим., 1980, 49, с. 2344—2376; Criegee, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 14, 745—752 (1975) [Angew. Chem., 87, 765—771]; Murray, Acc. Chem. Res., 1, 313—320 (1968).*
 161. Криве не уточнял структуру этих частиц но они были выделены, наблюдались в растворе и, по-видимому, имеют структуру типа 12; *Criegee, Schröder, Chem. Ber., 93, 689 (1960); Bailey, Thompson, Shoulders, J. Am. Chem. Soc., 88, 4098 (1966); Durham, Greenwood, J. Org. Chem., 33, 1629 (1968); Bailey, Carter, Fischer, Thompson, Can. J. Chem., 51, 1278 (1973); Hisatsune, Shinoda, Hecklen, J. Am. Chem. Soc., 101, 2524 (1979); Miles, Morris, Alcock, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1979, 1644; Kohlmiller, Andrews, J. Am. Chem. Soc., 103, 2578 (1981).*
 162. *Fliszár, Gravel, Cavalleri, Can. J. Chem., 44, 67, 1013 (1966); Fliszár, Chylińska, Can. J. Chem., 45, 29 (1967); 46, 783 (1968).*
 163. Отсюда следует, что тетразамещенные алкены не должны давать озонидов. Однако из них получаются обычные продукты расщепления (кетоны), но другими путями.
 164. *Riegebos, Grimmelikhuyzen, van Dorp, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 82, 1234 (1963); Privett, Nickell, J. Am. Oil Chem. Soc., 41, 72 (1964).*
 165. *Loan, Murray, Story, J. Am. Chem. Soc., 87, 737 (1965); Lorenz, Parks, J. Org. Chem., 30, 1976 (1965).*
 166. *Murray, Williams, J. Org. Chem., 34, 1891 (1969).*
 167. Даже кетоны, взятые в большом избытке, могут реагировать с 14, давая озониды: *Criegee, Korber, Chem. Ber., 104, 1812 (1971).*
 168. *Murray, Suzul, J. Am. Chem. Soc., 95, 3343 (1973); Higley, Murray, J. Am. Chem. Soc., 96, 3330 (1974).*
 169. См., например: *Murray, Williams, J. Org. Chem., 34, 1896 (1969).*
 170. *Schröder, Chem. Ber., 95, 733 (1962); Kolsaker, Acta Chem. Scand., Ser. B, 32, 557 (1978).*
 171. *Murray, Youssefeyeh, Story, J. Am. Chem. Soc., 88, 3143, 3655 (1966); Story, Murray, Youssefeyeh, J. Am. Chem. Soc., 88, 3144 (1966). См. также:*

- Greenwood, J. Am. Chem. Soc., 88, 3146 (1966); Choe, Srinivasan, Kuczkowski, J. Am. Chem. Soc., 105, 4703 (1983).
172. Bauld, Thompson, Hudson, Bailey, J. Am. Chem. Soc., 90, 1822 (1968); Lattimer, Kuczkowski, Gillies, J. Am. Chem. Soc., 96, 348 (1974); Bailey, Ferrell, J. Am. Chem. Soc., 100, 899 (1978).
173. Доказательства согласованности этой стадии в некоторых случаях, основанные на изотопных эффектах, см.: Choe, Kuczkowski, J. Am. Chem. Soc., 105, 4839 (1983). Однако имеются доказательства, что эта стадия не всегда согласованна, см., например: Murray, Su, J. Org. Chem., 48, 817 (1983).
174. Bishop, Denson, Story, Tetrahedron Lett., 1968, 5739; Fliszár, Carles, Renard, J. Am. Chem. Soc., 90, 1364 (1968); Fliszár, Carles, J. Am. Chem. Soc., 91, 2637 (1969); Gillies, Kuczkowski, J. Am. Chem. Soc., 94, 7609 (1972); Gillies, Lattimer, Kuczkowski, J. Am. Chem. Soc., 96, 1536 (1974); Higley, Murray, J. Am. Chem. Soc., 98, 4526 (1976); Mazur, Kuczkowski, J. Org. Chem., 44, 3185 (1979).
175. Mile, Morris, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 263.
176. Fong, Kuczkowski, J. Am. Chem. Soc., 102, 4763 (1980).
177. Suenram, Lovas, J. Am. Chem. Soc., 100, 5117 (1978).
178. Harding, Goddard, J. Am. Chem. Soc., 100, 7180 (1978).
179. Herron, Martinez, Huie, Int. J. Chem. Kinet., 14, 201 (1982); Kühne, Forster, Hulliger, Ruprecht, Bauder, Günthard, Helv. Chim. Acta, 63, 1971 (1980) и цитируемая в этих работах литература.
180. Обзор по окислению связей $C = C$ и $C = N$ см.: Henry, Lange, in: Patai, [92], pp. 965—1098.
181. Sam, Simmons, J. Am. Chem. Soc., 94, 4024 (1972). См. также: Lee, Chang, J. Org. Chem., 43, 1532 (1978).
182. Lemieux, Rudloff, Can. J. Chem., 33, 1701, 1710 (1955); Rudloff, Can. J. Chem., 33, 1714 (1955); 34, 1413 (1956); 48, 1784 (1965).
183. Обзор см.: Lee, van den Engh, in: Trahanovsky, [2], pt. B, pp. 186—192.
184. Schildknecht, Föttinger, Liebigs Ann. Chem., 659, 20 (1962).
185. Pappo, Allen, Lemieux, Johnson, J. Org. Chem., 21, 478 (1956).
186. См., например: Lee, Spitzer, J. Org. Chem., 41, 3644 (1976); Lee, Chang, Hellitwell, J. Org. Chem., 41, 3644, 3646 (1976).
187. Имеются указания на то, что окисление под действием $Cr(VI)$ в водной уксусной кислоте включает эпоксидный интермедиат: Awasthy, Roček, J. Am. Chem. Soc., 91, 991 (1969); Roček, Drozd, J. Am. Chem. Soc., 92, 6668 (1970). См. также: Erickson, Clark, Tetrahedron Lett., 1969, 3997.
188. Тетроксид рутения — дорогой реагент, но затраты можно значительно снизить путем использования недорогого соокислителя, такого, как $NaOCl$, функция которого состоит в реокислении RuO_2 до тетроксид рутения.
189. Другие примеры см.: Piatak, Herbst, Wicha, Caspi, J. Org. Chem., 34, 1116 (1969); Wolfe, Hasan, Campbell, Chem. Commun., 1970, 1420; Ayres, Hossain, Chem. Commun., 1972, 428.
190. Spitzer, Lee, J. Org. Chem., 39, 2468 (1974).
191. Caputo, Fuchs, Tetrahedron Lett., 1967, 4729.
192. Klein, Steinmetz, Tetrahedron Lett., 1975, 4249. Другие реагенты, которые превращают ароматическое кольцо в группы $COOH$, не затрагивая при этом алкильных групп, приведены в работах: Deno, Gretzger, Messer, Meyer, Stroud, Tetrahedron Lett., 1977, 1703; Liotta, Hoff, J. Org. Chem., 45, 2887 (1980).
193. Обзор см.: Пятницкий. — Усп. хим., 1976, 45, с. 1505—1532.
194. Nakagawa, Onoue, Tetrahedron Lett., 1965, 1433; Chem. Commun., 1966, 396.
195. Kajimoto, Takahashi, Tsuji, J. Org. Chem., 41, 1389 (1976).

196. *Tsuji, Takayanagi*, *Tetrahedron*, **34**, 641 (1978). См. также: *Pandell*, *J. Org. Chem.*, **41**, 3992 (1976); *Rogliè, Demmin, Hammond*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7441 (1976).
197. *McKillop, Oldenzien, Swann, Taylor, Robey*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1296 (1973).
198. Много примеров приведено в работе: *Lee*, [10], pp. 43—64.
199. *Brandenberger, Mass, Dooretzky*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2146 (1961).
200. *Friedman, Fishel, Shechter*, *J. Org. Chem.*, **30**, 1453 (1965).
201. Окисление под действием Co(III) является исключением. Метильная группа окисляется предпочтительно даже в присутствии других алкильных групп: *Onopchenko, Schultz, Seekircher*, *J. Org. Chem.*, **37**, 1414 (1972).
202. См., например: *Foster, Hickinbottom*, *J. Chem. Soc.*, 1960, 680; *Ferguson, Wims*, *J. Org. Chem.*, **25**, 668 (1960).
203. Обзор см.: *Pines, Stalick*, [21], pp. 508—543.
204. *Wiberg, Evans*, *Tetrahedron*, **8**, 313 (1960).
205. *Kaeding*, *J. Org. Chem.*, **26**, 3144 (1961).
206. Обсуждение см.: *Lee, van den Engh*, in: *Trahanovsky*, [2], pt. B, pp. 91—94.
207. Удобная методика приведена в работе: *Hocking*, *Can. J. Chem.*, **51**, 2384 (1973).
208. *Schubert, Kintner*, in: *Patal*, *The Chemistry of the Carbonyl Group*, [42], pp. 749—752.
209. Обсуждение см.: *Hocking, Bhandari, Shell, Smyth*, *J. Org. Chem.*, **47**, 4208 (1982).
210. *Hocking, Ko, Smyth*, *Can. J. Chem.*, **56**, 2646 (1978).
211. Обзоры см.: *Сергучев, Белецкая*. — *Усп. хим.*, 1980, **49**, с. 2257—2285; *Sheldon, Kochi*, *Org. React.*, **19**, 279—421 (1972).
212. Примеры см.: *Moriarty, Walsh, Gopal*, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 4363; *Davies, Waring*, *J. Chem. Soc. (C)*, 1968, 1865, 2337.
213. *Bacha, Kochi*, *Tetrahedron*, **24**, 2215 (1968); *Ogibin, Katzin, Nikishin*, *Synthesis*, 1974, 889.
214. *Sane, Divakar, Rao*, *Synthesis*, 1973, 541; *McMurry, Blaszcak*, *J. Org. Chem.*, **39**, 2217 (1974). См. также: *Hertzler, Berdahl, Eisenbraun*, *J. Org. Chem.*, **33**, 2008 (1968).
215. Ссылки на оригинальную литературу см.: *Trahanovsky, Cramer, Brixius*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1077 (1974); *Kochi*, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, pp. 99—106, Academic Press, New York, 1978. См. также: *Dessau, Heiba*, *J. Org. Chem.*, **40**, 3647 (1975); *Fristad, Fry*, *Klang*, *J. Org. Chem.*, **48**, 3575 (1983); *Barton, Crich, Motherwell*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 242.
216. *Kochi*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1811, 3609 (1965); *Starnes*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5603 (1964); *Davies, Waring*, *Chem. Commun.*, 1965, 263; *Kochi, Bacha, Bethea*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6538 (1967); *Cantello, Mellor, Scholes*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1974, 348; *Beckwith, Cross, Gream*, *Aust. J. Chem.*, **27**, 1673, 1693 (1974).
217. *Bacha, Kochi*, *J. Org. Chem.*, **33**, 83 (1968); *Kochi, Bacha*, *J. Org. Chem.*, **33**, 2746 (1968); *Torsell*, *Ark. Kemi*, **31**, 401 (1970).
218. *Shimizu, Tsuji*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5844 (1982).
219. *Trost, Tamaru*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3101 (1977).
220. *Santaniello, Ponti, Manzocchi*, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 2655. Другие методы осуществления этого и аналогичных превращений см.: *Cohen, Song, Fager, Deets*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4968 (1967); *Wasserman, Lipshutz*, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 4611; *Kabera, Vickery*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 459; *Doleschall, Tóth*, *Tetrahedron*, **36**, 1649 (1980).
221. *Смушкевич, Усоров, Суворов*. — *ЖОрХ*, 1975, **11**, с. 656.
222. *Corey, Casanova*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 165 (1963).

223. *Tufariello, Kissel, Tetrahedron Lett., 1966, 6145.*
224. *Trost, Chen, Tetrahedron Lett., 1971, 2603.*
225. *Cain, Vukov, Masamune, Chem. Commun., 1969, 98.*
226. *Plieninger, Lehnert, Chem. Ber., 100, 2427 (1967); Radlick, Klem, Spurlock, Sims, van Tamelen, Whitesides, Tetrahedron Lett., 1968, 5117; Westberg, Dauben, Tetrahedron Lett., 1968, 5123.*
227. *Masuyama, Ueno, Okawara, Chem. Lett., 1977, 1439; Donetti, Boniardi, Ezhaya, Synthesis, 1980, 1009; Kulp, McGee, J. Org. Chem., 48, 4097 (1983).*
228. *Büchi, Liang, Wüest, Tetrahedron Lett., 1978, 2763.*
229. Это название относится также и к реакциям 19-17, 19-18 и 19-22.
230. Обзоры реакций окисления под действием SeO_2 см.: *Krongauz, Усп. хим., 1977, 46, с. 112—150; Rabjohn, Org. React., 24, 261—415 (1976); Trachtenberg, in: Augustine, Trecker, [11], pp. 119—187.*
231. Другие методы см.: *Wasserman, Ives, J. Am. Chem. Soc., 98, 7868 (1976); J. Org. Chem., 43, 3238 (1978); Rao, Stuber, Ulrich, J. Org. Chem., 44, 456 (1979).*
232. См., например: *Harms, Eisenbraun, Org. Prep. Proced. Int., 4, 67 (1972).*
233. *Syber, Tetrahedron Lett., 1966, 4493.*
234. *Barton, Hul, Ley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 2179.*
235. *Daniher, Org. Prep. Proced., 2, 207 (1970); Bhatt, Perumal, Tetrahedron Lett., 1981, 2605.*
236. *Lee, Harvey, J. Org. Chem., 48, 749 (1983).*
237. *Wiberg, Marshall, Foster, Tetrahedron Lett., 1962, 345.*
238. *Marshall, Ray, Laos, Riegel, J. Am. Chem. Soc., 79, 6308 (1957); Suga, Sugimoto, Fujita, Matsuura, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2546 (1966).*
239. *Holland, Daum, Riemland, Tetrahedron Lett., 1981, 5127.*
239a. *Pearson, Chen, Hsu, Ray, Tetrahedron Lett., 1984, 1235.*
240. *Dauben, Lorber, Fullerton, J. Org. Chem., 34, 3587 (1969); Fullerton, Chem. Synth. Commun., 6, 217 (1976).*
241. *Arzoumanian, Metzger, Synthesis, 1971, 527—536; Charavel, Metzger, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 4102.*
242. *Shaw, Sherry, Tetrahedron Lett., 1971, 4379; Sheats, Olli, Stout, Lundeen, Justus, Nigh, J. Org. Chem., 44, 4075 (1979).*
243. *Corey, Schaefer, J. Am. Chem. Soc., 82, 918 (1960).*
244. *Sharpless, Gordon, J. Am. Chem. Soc., 98, 300 (1976).*
245. Другой метод см.: *Beckwith, Duong, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 413.*
246. *Breslow, Winnik, J. Am. Chem. Soc., 91, 3083 (1969); Breslow, Rothbard, Herman, Rodriguez, J. Am. Chem. Soc., 100, 1213 (1978). См. также: Eigendorf, Ma, Moncy, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, 896.*
247. *Breslow, Baldwin, J. Am. Chem. Soc., 92, 732 (1970).*
248. *Breslow, Rajagopalan, Schwarz, J. Am. Chem. Soc., 103, 2905 (1981).*
249. *Breslow, Scholl, J. Am. Chem. Soc., 93, 2331 (1971). См. также: Breslow, Heyer, Tetrahedron Lett., 1983, 5039.*
250. Реакцией Этара часто называют любое окисление хлоридом хрома, например окисление гликолей (реакция 19-7), олефинов (реакция 19-10) и т. п.
251. Обзор см.: *Hartford, Darrin, Chem. Rev., 58, 1—61 (1958), pp. 25—53.*
252. *Trahanovsky, Young, J. Org. Chem., 31, 2033 (1966); Radhakrishna, Murti, Pati, Chem. Ind. (London), 1967, 702; [233].*
253. *Marrocco, Brilmyer, J. Org. Chem., 48, 1487 (1983).*
254. *Syber, Tetrahedron Lett., 1967, 4193.*
255. Обзор см.: *Nenitzescu, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 1349—1357.*
256. *Wheeler, Can. J. Chem., 38, 2137 (1960). См. также: Makhija, Stairs, Can. J. Chem., 46, 1255 (1968).*
257. *Stairs, Can. J. Chem., 42, 550 (1964).*

258. *Wiberg, Eisenthal*, *Tetrahedron*, **20**, 1151 (1964). См. также: *Граеверов, Пономарчук*. — *ЖОрХ*, 1969, **5**, с. 1145.
259. *Necsoiu, Balaban, Pascaru, Sliam, Elian, Nenitzescu*, *Tetrahedron*, **19**, 1133 (1963); *Necsoiu, Przemetchi, Ghenciulescu, Rentea, Nenitzescu*, *Tetrahedron*, **22**, 3037 (1966).
260. *Duffin, Tucker*, *Chem. Ind. (London)*, 1966, 1262; *Tetrahedron*, **24**, 6999 (1968).
261. *Berkowitz, Rylander*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6682 (1958); *Lee, van den Engh*, in: *Trahanovsky*, [2], pt. B, pp. 222—225; *Smith, Scarborough*, *Synth. Commun.*, **10**, 205 (1980); *Carlsen, Katsuki, Martin, Sharpless*, *J. Org. Chem.*, **46**, 3936 (1981).
262. *Henbest, Nicholls*, *J. Chem. Soc.*, 1959, 221, 227; *Harrison, Harrison*, *Chem. Commun.*, 1966, 752.
263. *Schmidt, Schäfer*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 69 (1979) [*Angew. Chem.*, **91**, 78].
264. *Juenge, Beal*, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 5819; *Juenge, Corey, Beal*, *Tetrahedron*, **27**, 2671 (1971).
265. *Doumaux, McKeon, Trecker*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3992 (1969); *Doumaux, Trecker*, *J. Org. Chem.*, **35**, 2121 (1970).
266. См. также: *Bettini, Carbonara, Franchini, Tortorella*, *Tetrahedron*, **37**, 4159 (1981); *Schmidt, Schäfer*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 109 (1981) [*Angew. Chem.*, **93**, 124].
267. См., например: *Henbest, Thomas*, *J. Chem. Soc.*, 1957, 3032; *Henbest, Stratford*, *J. Chem. Soc. (C)*, 1966, 995.
268. *Cavé, Kan-Fan, Potier, Le Men, Janot*, *Tetrahedron*, **23**, 4691 (1967).
269. *Davis, Rosenblatt*, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 4085.
270. *Nishinaga, Shimizu, Matsuura*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 970.
271. Обзор см.: *Thomson*, in: *Patai*, [17], pp. 132—134.
272. *Periasamy, Bhatt*, *Synthesis*, 1977, 330.
273. *Nace, Monagle*, *J. Org. Chem.*, **24**, 1792 (1959); *Kornblum, Jones, Anderson*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4113 (1959). Обзоры см.: *Durst*, *Adv. Org. Chem.*, **6**, 285—388 (1969), pp. 343—356; *Epstein, Sweat*, *Chem. Rev.*, **67**, 247—260 (1967).
274. *Kornblum, Jones, Anderson*, [273].
275. Эпоксиды можно превращать в α -галогенкетонны обработкой бромодиметилсульфонийбромидом: *Olah, Vankar, Arvanaghi*, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 3653.
276. *Cohen, Tsuji*, *J. Org. Chem.*, **26**, 1681 (1961); *Tsuji*, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 2413; *Santosusso, Swern*, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 4261; *J. Org. Chem.*, **40**, 2764 (1975).
277. ДЦК превращается в дициклогексилмочевину, которую в некоторых случаях бывает трудно отделить от продукта. Один из путей решения этой проблемы заключается в использовании карбодинида, связанного с нерастворимым полимером: *Weinshenker, Shen*, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3285.
278. *Pfizzner, Moffatt*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5661, 5670 (1965); *Fenselau, Moffatt*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1762 (1966); *Albright, Goldman*, *J. Org. Chem.*, **30**, 1107 (1965).
279. Обзор см.: *Moffatt*, in: *Augustine, Trecker*, [11], vol. 2, pp. 1—64.
280. Обзор реагентов на основе активированного Me_2SO и их использования в этой реакции см.: *Mancuso, Swern*, *Synthesis*, 1981, 165—185.
281. *Albright, Goldman*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2416 (1967).
282. *Parikh, Doering*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5507 (1967).
283. *Huang, Omura, Swern*, *Synthesis*, 1978, 297.
284. *Olah, Vankar, Arvanaghi*, *Synthesis*, 1980, 141.
285. *Omura, Swern*, *Tetrahedron*, **34**, 1651 (1978). См. также: *Marx, Tidwell*, *J. Org. Chem.*, **49**, 788 (1984).

286. Masuyama, Tshako, Kurusu, Tetrahedron Lett., 1981, 3973.
287. Albright, J. Org. Chem., 39, 1977 (1974).
288. Corey, Kim, Tetrahedron Lett., 1973, 919.
289. Munavu, J. Org. Chem., 45, 3341 (1980).
290. Ganem, Boeckman, Tetrahedron Lett., 1974, 917.
291. Hendrickson, Schwartzman, Tetrahedron Lett., 1975, 273.
292. Bauer, Macomber, J. Org. Chem., 40, 1990 (1975).
293. Pfitzner, Moffatt, J. Am. Chem. Soc., 87, 5661 (1965); Johnson, Phillips, J. Org. Chem., 32, 1926 (1967); Torssell, Acta Chem. Scand., 21, 1 (1967).
294. Torssell, Tetrahedron Lett., 1966, 4445; Johnson, Phillips [293]; Khudus, Swern, J. Am. Chem. Soc., 95, 8393 (1973).
295. Предполагается, что в реакции ДЦК соль 32 не образуется, а ирид 33 получается непосредственно из предшественника, содержащего ДЦК и диметилсульфоксид: Torssell, [294]; Moffatt, J. Org. Chem., 36, 1909 (1971).
296. Vilsmaier, Sprügel, Liebigs Ann. Chem., 747, 151 (1971); Corey, Kim, J. Am. Chem. Soc., 94, 7586 (1972); J. Org. Chem., 38, 1233 (1973); McCormick, Tetrahedron Lett., 1974, 1701; Grosby, Weinshenker, Uh, J. Am. Chem. Soc., 97, 2232 (1975).
297. Обзор см.: Angyal, Org. React., 8, 197 (1954).
298. Cohen, Baumgarten, J. Am. Chem. Soc., 89, 3471 (1967); Cohen, Chao, J. Am. Chem. Soc., 90, 165 (1968).
299. Hass, Bender, J. Am. Chem. Soc., 71, 1767 (1949).
300. McKillop, Ford, Synth. Commun., 4, 45 (1974).
301. Franzen, Otto, Chem. Ber., 94, 1360 (1961).
302. Mukaiyama, Inanaga, Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 54, 2221 (1981).
303. Cardillo, Orena, Sandri, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 190; Tetrahedron Lett., 1976, 3985. Аналогичную методику см.: Landini, Rolla, Chem. Ind. (London), 1979, 213.
304. Bacon, Stewart, J. Chem. Soc. (C), 1966, 1384. См. также: Lee, Clarke, Tetrahedron Lett., 1967, 415.
305. Suzuki, Weisburger, Tetrahedron Lett., 1966, 5409; J. Chem. Soc. (C), 1968, 199.
306. Corey, Achiwa, J. Am. Chem. Soc., 91, 1429 (1969).
307. Hoffman, Cadena, J. Am. Chem. Soc., 99, 8226 (1977).
308. Czarny, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 81. См. также: Czarny, Synth. Commun., 6, 285 (1976).
309. Buckley, Rapoport, J. Am. Chem. Soc., 104, 4446 (1982).
310. Kuehne, Hall, J. Org. Chem., 41, 2742 (1976).
311. Lee, Freedman, Tetrahedron Lett., 1976, 1641.
312. Traynelis, Ode, J. Org. Chem., 35, 2207 (1970). Другой метод см.: Takabe, Yamada, Chem. Ind. (London), 1982, 959.
313. См., например: Dinizo, Watt, J. Am. Chem. Soc., 97, 6900 (1975); Black, Blackman, Aust. J. Chem., 28, 2547 (1975); Curtis, Raheja, Rejowski, Majewski, Baumgarten, Tetrahedron Lett., 1975, 3107; Scully, Davis, J. Org. Chem., 43, 1467 (1978); Doleschall, Tetrahedron Lett., 1978, 2131; Katritzky, Cook, Ikizler, Millet, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, 2500; Babler, Invergo, J. Org. Chem., 46, 1937 (1981).
314. Deno, Friut, J. Am. Chem. Soc., 90, 3502 (1968).
315. Rawalay, Schechter, J. Org. Chem., 32, 3129 (1967).
316. Möhrle, Schittenhelm, Chem. Ber., 104, 2475 (1971).
317. Doyle, Siegfried, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 433.
318. Craig, Horning, J. Org. Chem., 25, 2098 (1960). См. также: Berthon, Forestiere, Leleu, Sillion, Tetrahedron Lett., 1981, 4073; Nwaukwa, Keehn, Tetrahedron Lett., 1982, 35.
319. Sundararaman, Walker, Djerassi, Tetrahedron Lett., 1978, 1627. Другие методы см.: Grigg, Mitchell, Sutthivaiyakit, Tetrahedron, 37, 4313 (1981);

- Massoul, Beaupère, Nadjo, Uzan, J. Organomet. Chem.*, 259, 345 (1983).
320. Примеры синтеза лактонов окислением диолов см.: *Fétizon, Gollfier, Louis, Chem. Commun.*, 1969, 1118; *Tetrahedron*, 31, 171 (1975); *Doyle, Bagheri, J. Org. Chem.*, 46, 4806 (1981); *Murahashi, Ito, Naota, Maeda, Tetrahedron Lett.*, 1981, 5327; *Kageyama, Kawahara, Kitamura, Ueno, Okawara, Chem. Lett.*, 1983, 1097.
321. Монографию см.: *Henry, Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons*, Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, 1980. Обзоры см.: *Sheldon, Kochi*, [106], pp. 189—193, 299—303; *Tsuiji*; *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, pp. 6—12, Springer-Verlag, New York, 1980; *Adv. Org. Chem.*, 6, 109—255 (1969), pp. 119—131; *Henry, Adv. Organomet. Chem.*, 13, 363—452 (1975), pp. 378—388; *Jira, Freiesleben, Organomet. React.*, 3, 1—190 (1972), pp. 1—44; *Khan, Martell, Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, vol. 2, pp. 77—91, Academic Press, New York, 1974; *Hüttel, Synthesis*, 1970, 225—255, pp. 225—236; *Aguiló, Adv. Organomet. Chem.*, 5, 321—352 (1967); *Bird, Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis*, pp. 88—111, Academic Press, New York, 1967; *Smidt, Hafner, Jira, Sieber, Sedlmeier, Sabel, Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 1, 80—88 (1962) [*Angew. Chem.*, 74, 93—102]; *Smidt, Chem. Ind. (London)*, 1962, 54—61.
322. *Henry, J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1595 (1966); 94, 4437 (1972); *Jira, Sedlmeier, Smidt, Liebigs Ann. Chem.*, 693, 99 (1966); *Hosokawa, Matlis, J. Am. Chem. Soc.*, 95, 4924 (1973); *Moiseev, Levanda, Vargaftik, J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1003 (1974); *Bäckvall, Åkermark, Ljunggren, J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 264; *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2411 (1979); *Grigor, Henry, J. Am. Chem. Soc.*, 103, 681 (1981). См. также: *Hamilton, Mitchell, Rooney, J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 456.
323. *Hart, Lerner, J. Org. Chem.*, 32, 2669 (1967).
324. *Freeman, Cameron, DuBois, J. Org. Chem.*, 33, 3970 (1968); *Freeman, Arledge, J. Org. Chem.*, 37, 2656 (1972). См. также: *Sharpless, Teranishi, Bäckvall, J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3120 (1977).
325. *Lethbridge, Norman, Thomas, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1973, 35.
326. *McKillop, Hunt, Kienzle, Bigham, Taylor, J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3685 (1973). См. также: *Grant, Liau, Low, Aust. J. Chem.*, 28, 903 (1975).
327. *Kakis, Brase, Oshima, J. Org. Chem.*, 36, 4117 (1971).
328. *Brown, Kulkarni, Rao, Synthesis*, 1980, 151.
329. *Roussel, Mimoun, J. Org. Chem.*, 45, 5387 (1980).
330. *Zombeck, Hamilton, Drago, J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6782 (1982); *Januszkiewicz, Alper, Tetrahedron Lett.*, 24, 5159, 5163 (1983).
331. *Rogers, McDermott, Whitesides, J. Org. Chem.*, 40, 3577 (1975).
332. *Arzoumanian, Aune, Guitard, Metzger, J. Org. Chem.*, 39, 3445 (1974).
333. *Rodeheaver, Hunt, Chem. Commun.*, 1971, 818. См. также: *Hunt, Rodeheaver, Tetrahedron Lett.*, 1972, 3595.
334. *Srinivasan, Lee, Synthesis*, 1979, 520. См. также: Толстиков, Джемилев, Юрьев. — ЖОрХ, 1972, 8, с. 1190.
335. *Sharpless, Teranishi, J. Org. Chem.*, 38, 185 (1973). См. также: *Cardillo, Shimizu, J. Org. Chem.*, 42, 4268 (1978); *D'Ascoli, D'Auria, Nucciarelli, Piancatelli, Scettri, Tetrahedron Lett.*, 1980, 4521; *Kageyama, Tobito, Katoh, Ueno, Okawara, Chem. Lett.*, 1983, 1481.
336. *Sharpless, Lauer, Repiš, Teranishi, Williams, J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3303 (1971); *Jensen, Sharpless, J. Org. Chem.*, 39, 2314 (1974). См. также: *Haynes, Redmore, Timmons, J. Chem. Soc.*, 1963, 2420.
337. *Piancatelli, Scettri, D'Auria, Tetrahedron Lett.*, 1977, 3483.
338. *Abrams, Can. J. Chem.*, 61, 2423 (1983).
339. Обзоры по окислению аминов см.: *Rosenblatt, Burrows*, in: *Patal, The Chemistry of Functional Groups, Supplement F*, pt. 2, pp. 1085—1149,

- Wiley, New York, 1982; *Challis, Butler*, in: *Patai, The Chemistry of the Amino Group*, pp. 320—338, Interscience, New York, 1968. Обзоры, посвященные первичным ароматическим аминам, см.: *Hedayatullah*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, 2957; *Survillie, Jozefowicz, Buvet*, *Ann. Chem. (Paris)*, [14] 2, 149—157 (1967).
340. *Holmes, Bayer*, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3454 (1960). См. также: *Gorrod*, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 6155.
341. См., например: *Kahr, Berther*, *Chem. Ber.*, 93, 132 (1960).
342. *Граверов, Левит*. — *ЖОХ*, 1960, 30, с. 3726.
343. *Biloski, Ganem*, *Synthesis*, 1983, 537.
344. *Larson*, in: *Feuer, The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups*, vol. 1 pp. 306—310. Interscience, New York, 1969. (есть русский перевод: *Химия нитро- и нитрозогрупп*. В 2-х томах. Пер. с англ./Под ред. Г. Фойера. — М.: Мир, 1972—1973); *Kornblum*, *Org. React.*, 12, 101—156 (1962), pp. 115—120. См. также: *Barnes, Patterson*, *J. Org. Chem.*, 41, 733 (1976). Обзор по окислению азотсодержащих соединений см.: *Boyer*, *Chem. Rev.*, 80, 495—561 (1980).
345. *Keinan, Mazur*, *J. Org. Chem.*, 42, 844 (1977); *Bachman, Strawn*, *J. Org. Chem.*, 33, 313 (1968).
346. *Emmons*, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5528 (1957); *Gilbert, Borden*, *J. Org. Chem.*, 44, 659 (1979).
347. *Howe, Hiatt*, *J. Org. Chem.*, 35, 4007 (1970). См. также: *Nielsen, Atkins, Norris, Coon, Sitzmann*, *J. Org. Chem.*, 45, 2341 (1980).
348. *McKillop, Tarbin*, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 1505.
349. *Boyer*, in: *Feuer*, [344], pp. 264—265.
350. Обзор по окислению дисульфидов см.: *Savigne, Maclaren*, in: *Kharasch, Meyers, Organic Sulphur Compounds*, vol. 2, pp. 367—402, Pergamon, New York, 1966.
351. Общий обзор по окислению тиолов см.: *Capozzi, Modena*, in: *Patai, The Chemistry of the Thiol Group*, pt. 2, pp. 785—839, Wiley, New York, 1974. Обзор по окислению до сульфокислот см.: *Gilbert*, *Sulfonation and Related Reactions*, pp. 217—239, Interscience, New York, 1965 (есть русский перевод: *Джилберт Э.* Сульфирование органических соединений. Пер. с англ. — М.: Химия, 1969).
352. *Wallace, Schriesheim*, *Tetrahedron*, 21, 2271 (1965).
353. *Filby, Günther, Penzhorn*, *J. Org. Chem.*, 38, 4070 (1973). См. также: *Oae, Takata, Kim*, *Tetrahedron*, 37, 37 (1981).
354. Обзор см.: *Gilbert*, [351], pp. 202—214.
- 354a. Обзор реакций окисления тройных связей см.: *Simandi*, in: *Patai, Rapoport, The Chemistry of Functional Groups, Supplement C*, pt. 1, pp. 513—570, 1982.
355. *Gopal, Gordon*, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 2941.
356. *Khan, Newman*, *J. Org. Chem.*, 17, 1063 (1952); *Srinivasan, Lee*, *J. Org. Chem.*, 44, 1574 (1979); *Lee, Chang*, *Synthesis*, 1978, 462; *J. Org. Chem.*, 44, 2726 (1979).
357. *Sonoda, Yamamoto, Murai, Tsutsumi*, *Chem. Lett.*, 1972, 229.
358. *Wolfe, Pilgrim, Garrard, Chamberlain*, *Can. J. Chem.*, 49, 1099 (1971).
359. *Müller, Godoy*, *Helv. Chim. Acta*, 64, 2531 (1981); *Tetrahedron Lett.*, 1982, 3661. См. также: *Меркушев, Каприцкая, Новосельцева*, — *ДАН СССР*, 1979, 245, с. 607.
360. Обзор см.: *Katritzky, Lagowski*, *Chemistry of the Heterocyclic N-Oxides*, pp. 21—72, 539—542, Academic Press, New York, 1971.
361. *Oswald, Guertlin*, *J. Org. Chem.*, 28, 651 (1963).
362. *Ogata, Tabushi*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 969 (1958).
363. *Kühnen*, *Chem. Ber.*, 99, 3384 (1966); *Sheng, Zajacek*, *J. Org. Chem.*, 33, 588 (1968).

364. Обзоры см.: Яндовский, Гидаспов, Целинский. — Усп. хим., 1981, 50 с. 296—324; Newbold, [121], pp. 557—563, 573—593.
365. Johnson, Gould, J. Org. Chem., 39, 407 (1974).
366. Mitsuhashi, Simamura, Tezuka, Chem. Commun., 1970, 1300.
- 366a. Обзор см.: [354a], pp. 559—562.
367. Johnson, Daughhetee, J. Org. Chem., 29, 246 (1964); Johnson, Kruttsch, J. Org. Chem., 32, 1939 (1967).
368. Vita-Finzi, Arbasino, Tetrahedron Lett., 1965, 4645; Alpoim, Barrett, Barton, Hiberty, Nouveau J. Chim., 4, 127 (1980).
369. Kienzie, Tetrahedron Lett., 1972, 1771. См. также: Sawai, Takizawa, Tetrahedron Lett., 1972, 4263.
370. Tanaka, Uemura, Okano, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 2785 (1977).
371. Обзор см.: Block, in: Patai, Supplement E, [42], pt. 1, pp. 539—608. Обзоры методов синтеза сульфоксидов см.: Drabowicz, Mikołajczyk, Org. Prep. Proced. Int., 14, 45—89 (1982); Oae, in: Oae, The Chemistry of Sulfur, pp. 385—390, Plenum, New York, 1977.
372. Leonard, Johnson, J. Org. Chem., 27, 282 (1962); Hiskey, Harpold, J. Org. Chem., 32, 3191 (1967).
373. Walling, Mintz, J. Org. Chem., 32, 1286 (1967); Skattebøl, Boulette, Solomon, J. Org. Chem., 32, 3111 (1967).
374. Louw, Vermeeren, van Asten, Ultee, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 496.
375. Некоторые из многих применяемых в этой реакции окислителей см.: [371]; Block, Reactions of Orosulfur Compounds, p. 16, Academic Press, New York, 1978.
376. Trost, Curran, Tetrahedron Lett., 1981, 1287.
377. Обзор по окислению α -галогеносульфидов см.: Venier, Barager, Org. Prep. Proced. Int., 6, 77—102 (1974), pp. 85—86.
378. Reich, in: Trahanovsky, [2], pt. C, pp. 7—13; Davis, Stringer, Billmers, Tetrahedron Lett., 1983, 1213.
379. Обсуждение механизма реакции с различными другими реагентами см.: Srinivasan, Chellamani, Kuthalingam, J. Org. Chem., 47, 428 (1982).
380. Modena, Todesco, J. Chem. Soc., 1962, 4920 и цитируемая в этой работе литература. Обзор см.: Barnard, Bateman, Cunneen, in: Kharasch, Organic Sulfur Compounds, vol. 1, pp. 229—247, Pergamon, New York, 1961.
381. Известны реагенты, которые предпочтительно окисляют сульфоны в присутствии сульфоксидов, например, NaMnO_4 : Henbest, Khan, Chem. Commun., 1968, 1036.
382. Curci, Modena, Tetrahedron Lett., 1963, 1749; Tetrahedron, 22, 1227 (1966); Curci, DiFuria, Modena, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1978, 603. См. также: Ogata, Suyama, Chem. Ind. (London), 1971, 707; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973, 755; Oae, Takata, Tetrahedron Lett., 1980, 3213; Akasaka, Ando, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 1203.
383. Обзор по синтезу перкислот см.: Swern, in: Swern, Organic Peroxides, vol. 1, pp. 313—516, Interscience, New York, 1970.
384. Обсуждение см.: Saunders, Cockerill, Mechanisms of Elimination Reactions, pp. 548—554, Wiley, New York, 1973.
385. Например, см.: Hauser, Brasen, Skell, Kantor, Brodhag, J. Am. Chem. Soc., 78, 1653 (1956); Hoeg, Lusk, J. Organomet. Chem., 5, 1 (1966); Retsdorf, Normant, Organomet. Chem. Synth., 1, 375 (1972); Hanna, Wideman, Chem. Ind. (London), 1968, 486. В некоторых случаях может реализовываться анион-радикальный цепной механизм: Bethell, Bird, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1977, 1856.
386. Вернигор, Шалаев, Лукьянец. — ЖОрХ, 1981, 17, с. 374.
387. Okamoto, Yano, J. Org. Chem., 34, 1492 (1969).
388. Buckles, Matlack, Org. Synth., IV, 914.

389. Coffey, J. Am. Chem. Soc., 83, 1623 (1961).
390. Trahanovsky, Robbins, Smick, J. Am. Chem. Soc., 93, 2086 (1971).
391. См., например: Kaiser, J. Am. Chem. Soc., 89, 3659 (1967).
392. Brettle, Seddon, J. Chem. Soc. (C), 1970, 1320.
393. Ito, Fujii, Konoike, Saegusa, Synth. Commun., 6, 429 (1976).
394. Rathke, Lindert, J. Am. Chem. Soc., 93, 4605 (1971).
395. de Jongh, de Jonge, Mijs, J. Org. Chem., 36, 3160 (1971).
396. Chung, Dunn, J. Org. Chem., 48, 1125 (1983).
397. Brocksom, Petragiani, Rodrigues, Teixeira, Synthesis, 1975, 396.
398. Ito, Konoike, Saegusa, J. Am. Chem. Soc., 97, 649 (1975).
399. Inaba, Ojima, Tetrahedron Lett., 1977, 2009.
400. Ito, Konoike, Harada, Saegusa, J. Am. Chem. Soc., 99, 1487 (1977); Kobayashi, Taguchi, Tokuno, Tetrahedron Lett., 1977, 3741; Frazier, Harlow, J. Org. Chem., 45, 5408 (1980).
401. Обзор см.: Capozzi, Modena, [351], pp. 785—839. В работе Block, [375], приведен перечень реагентов со ссылками на оригинальную литературу.
402. Uemura, Tanaka, Okano, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 220 (1977).
403. Aida, Akasaka, Furukawa, Oae, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 1441 (1976).
404. Drabowicz, Mikolajczyk, Synthesis, 1980, 32.
405. Pryor, Church, Govindan, Crank, J. Org. Chem., 47, 156 (1982).
406. Tarbell, in: Kharasch, [380], pp. 97—102.
407. Wallace, Schriesheim, Bartok, J. Org. Chem., 28, 1311 (1963).
408. Mukaiyama, Takahashi, Tetrahedron Lett., 1968, 5907.
409. Другие методы см.: Boustany, Sullivan, Tetrahedron Lett., 1970, 3547; Harpp, Ash, Back, Gleason, Orwig, VanHorn, Snyder, Tetrahedron Lett., 1970, 3551; Oae, Fukushima, Kim, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 407.
410. Firouzabadi, Mostafaviipoor, Bull. Chem. Soc. Japan, 56, 914 (1983).
411. Kosswig, Liebigs Ann. Chem., 749, 206 (1971).
411a. Монографии по восстановлению вообще см.: Hudlicky, Reductions in Organic Chemistry, Wiley, New York, 1984; Augustine, Reduction, Marcel Dekker, New York, 1968. Обзор см.: Candlin, Rennie, in: Bentley, Kirby [12], pp. 77—135.
412. Обсуждение селективности действия восстановителей на основе гидридов металлов см.: Brown, Krishnamurthy, Tetrahedron, 35, 567—607 (1979); Walker, Chem. Soc. Rev., 5, 23—50 (1976); Brown, Boranes in Organic Chemistry, pp. 209—251, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1972; Rerick, in: Augustine, [411a]. Монографии см.: Hajos, [10]; Gaylord, [10].
413. Обсуждение селективности катализаторов реакции гидрирования см.: Rylander, Aldrichimica Acta, 12, 53—57 (1979).
414. Табл. 19.2 заимствована из работы: House, [10], p. 9.
415. Табл. 19.3 и 19.4 заимствованы из работы: Brown, [412], p. 213, 232.
416. Первые десять столбцов табл. 19.5 взяты из работы: Brown, Krishnamurthy, [412], p. 604. Столбцы, содержащие информацию об $(\text{iso-Bu})_2\text{AlH}$ и NaAlEt_2H , взяты из работы: Stinson, Chem. Eng. News, 58, No. 44, 19 (Nov. 3, 1980). Столбец с LiBEt_2H взят из работы: Brown, Kim, Krishnamurthy, J. Org. Chem., 45, 1 (1980). Аналогичную таблицу, в которой приведены и другие восстановители, см.: Hajos, [10], pp. 16—17. Таблицы, показывающие, с помощью каких реагентов можно восстановить самые разнообразные функциональные группы, см.: Hudlicky, [411a], pp. 177—200.
417. См. также таблицу в работе [9].
418. Обзоры, посвященные LiAlH_4 , см.: Pizey, [10], vol. 1, pp. 101—194.
419. Обзор см.: Málek, Černý, Synthesis, 1972, 217—234.
420. Реагирует с растворителем; восстанавливается в апротонных растворителях.

421. *Brown, Kim, Krishnamurthy*, [416]. Обзор методов синтеза алкилзамещенных боргидридов, см.: *Brown, Singaram, Singaram*, *J. Organomet. Chem.*, **239**, 43—64 (1982).
422. *Brown, Bigley, Arora, Yoon*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7161 (1970). Реакции восстановления тексилбораном см.: *Brown, Heim, Yoon*, *J. Org. Chem.*, **37**, 2942 (1972).
423. *Brown, Krishnamurthy, Yoon*, *J. Org. Chem.*, **41**, 1778 (1976).
424. *Brown, Heim, Yoon*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1637 (1970); *Gragg*, *Organoboranes in Organic Synthesis*, pp. 319—371, Marcel Dekker, New York, 1973. Обзоры реакций восстановления под действием BH_3 см.: *Lane*, *Chem. Rev.*, **76**, 773—799 (1976); *Aldrichimica Acta*, **10**, 41—51 (1977); *Brown, Krishnamurthy*, *Aldrichimica Acta*, **12**, 3—11 (1979). Обзор реакций восстановления производными боранов см.: *Pelter*, *Chem. Ind. (London)*, 1976, 888—896.
425. *Brown, Yoon*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1464 (1966); *Yoon, Brown*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2927 (1968).
426. Это название относится также и к реакциям 19-39 — 19-42.
427. Обзор см.: *Reusch*, in: *Augustine*, [411a], pp. 171—211.
428. Обзоры см.: *Vedejs*, *Org. React.*, **22**, 401—422 (1975); *Staschewski*, *Angew. Chem.*, **71**, 726—736 (1959); *Martin*, *Org. React.*, **1**, 155—209 (1942). Обсуждение экспериментальных условий см.: *Fieser, Fieser*, [44], pp. 1287—1289.
429. Обзор см.: *Todd*, *Org. React.*, **4**, 378—422 (1948).
430. *Huang-Minton*, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2487 (1946); **71**, 3301 (1949).
431. *Cram, Sahyun, Knox*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1734 (1962). См. также: *Grundon, Henbest, Scott*, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1855; *Szmant, Birke, Lau*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1863 (1977).
432. *Yamamura, Ueda, Hirata*, *Chem. Commun.*, 1967, 1049; *Toda, Hayashi, Hirata, Yamamura*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 264 (1972).
433. Обзор восстановления diketонов и ненасыщенных кетонов по Клемменсену см.: *Buchanan, Woodgate*, *Q. Rev., Chem., Soc.*, **23**, 522—536 (1969).
434. *Cusack, Davis*, *J. Org. Chem.*, **30**, 2062 (1965); *Wenkert, Kariv*, *Chem. Commun.*, 1965, 570; *Galton, Kalafar, Beringer*, *J. Org. Chem.*, **35**, 1 (1970).
435. *Davis, Woodgate*, *J. Chem. Soc.*, 1965, 5943; *Chem. Commun.*, 1966, 65.
436. Пиразолины можно превратить в циклопропаны (см. реакцию 17-49).
437. В этом превращении интермедиатами выступают циклопропанола. См.: *Jefford, Boschung*, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 962 (1976).
438. *Barton, Ives, Thomas*, *J. Chem. Soc.*, 1955, 2056.
439. См., например: *Maier, Bergmann, Bleicher, Schleyer*, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 4227.
440. *Nystrom, Berger*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2896 (1958). См. также: *Володькин, Ершов, Портных*: — Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 409.
441. *Suzuki, Masuda, Kubota, Osuka*, *Chem. Lett.*, 1983, 909.
442. *Hall, Lipsky, McEnroe, Bartels*, *J. Org. Chem.*, **36**, 2588 (1971).
443. *Brieger, Fu*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 757.
444. *Mitchell, Lai*, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 2637.
445. *Курсанов, Парнес, Лоум*. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, с. 1289; *West, Donnelly, Kooistra, Doyle*, *J. Org. Chem.*, **38**, 2675 (1973). См. также: *Fry, Orfanopoulos, Adlington, Dittman, Silverman*, *J. Org. Chem.*, **43**, 374 (1978).
446. См., например: *Hall, Bartels, Engman*, *J. Org. Chem.*, **37**, 760 (1972); *Курсанов, Парнес, Лоум, Бакалова*. — ДАН СССР, 1968, 179, с. 1106.
447. *van Tamelen, Gladysz*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5290 (1974).
448. *Mayer, Hiller, Nitzschke, Jentzsch*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 370—373 (1963) [*Angew. Chem.*, **75**, 1011—1014].
449. *Reusch, LeMahieu*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3068 (1964).
450. *Meyer*, *Org. Synth.*, **1**, 60; *Macleod, Allen*, *Org. Synth.*, **11**, 62.

451. *Caglioti, Magi*, *Tetrahedron*, **19**, 1127 (1963); *Caglioti, Grasselli*, *Chem. Ind. (London)*, 1964, 153; *Caglioti*, *Tetrahedron*, **22**, 487 (1966); *Fischer, Pelah, Williams, Djerassi*, *Chem. Ber.*, **98**, 3236 (1965); *Elphimoff-Felkin, Verrier*, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 1515; *Hutchins, Milewski, Maryanoff*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3662 (1973); *Cacchi, Caglioti, Paolucci*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 2323 (1974); *Lane*, *Synthesis*, **1975**, 135—146, pp. 145—146; *Kabalka, Yang*; *Chandler, Baker*, *Synthesis*, **1977**, 124; *Kabalka, Summers*, *J. Org. Chem.*, **46**, 1217 (1981); *Fleet, Harding, Whitcombe*, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 4031.
452. *Hatchins, Kacher, Rua*, *J. Org. Chem.* **40**, 923 (1975); *Kabalka, Yang, Baker*, *J. Org. Chem.*, **41**, 574 (1976); *Taylor, Djerassi*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2275 (1976); *Hutchins, Natale*, *J. Org. Chem.*, **43**, 2299 (1978); *Greene*, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 63.
453. *Kabalka, Newton, Chandler, Yang*, *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, 1978, 726.
454. *Jigajinni, Wightman*, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 117.
455. Обзор, посвященный механизму, см.: *Szmant*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 120—128 (1968) [*Angew. Chem.*, **80**, 141—149].
456. *Horner, Schmitt*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1978, 1617. Более ранние предположения см.: *Poulsma, Wolthuis*, *J. Org. Chem.*, **24**, 875 (1959); *Nakabayashi*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3900, 3906 (1960).
457. Обзор см.: *Gaylord*, [10], pp. 322—373.
458. NBH_4 в присутствии $\text{Me}_2\text{N}=\text{CHCl} + \text{Cl}^-$ хемоселективно восстанавливает карбоновые кислоты до первичных спиртов, причем молекула может содержать галоген, сложноэфирную и нитрильную функциональные группы: *Fujisawa, Mori, Sato*, *Chem. Lett.*, 1983, 835.
459. *Brown, Korytnyk*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3866 (1960); *Бампаков, Бергелъсон*. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, с. 369; *Petter, Hutchings, Levitt, Smith*, *Chem. Commun.*, 1970, 347; *Brown, Stocky*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8218 (1977).
460. Обзор см.: *Challis, Challis* in: *Zabicky, The Chemistry of Amides*, pp. 795—801, Interscience, New York, 1970. Обзор восстановления амидов, лактамов и имидов гидридами металлов см.: *Gaylord*, [10], pp. 544—636.
461. *Satoh, Suzuki, Suzuki, Miyaji, Imai*, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 4555; *Rahman, Basha, Waheed, Ahmed*, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 219; *Maki, Kikuchi, Sugiyama, Seto*, *Chem. Ind. (London)* 1976, 322; *Umino, Iwakuma, Itoh*, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 763; *Kuehne, Shannon*, *J. Org. Chem.*, **42**, 2082 (1977); *Wann, Thorsen, Kreevoy*, *J. Org. Chem.*, **46**, 2579 (1981).
462. *Brown, Helm*, *J. Org. Chem.*, **38**, 912 (1973); *Brown, Narasimhan, Choi*, *Synthesis*, 1981, 441, 996; *Krishnamurthy*, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 3315.
463. *Borch*, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 61.
464. *Nagata, Dohmaru, Tsurugi*, *Chem. Lett.*, 1972, 989. См. также: *Benkeser, Li, Mozdzen*, *J. Organomet. Chem.*, **178**, 21 (1979).
465. *Brown, Kim*, *Synthesis*, 1977, 635.
466. *Pettit, van Tamelen*, *Org. React.*, **12**, 356—529 (1962), pp. 385—389. Другой метод восстановления тиамидов см.: *Raucher, Klein*, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 4061.
467. *Witkop, Patrick*, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3861 (1952).
468. *Newman, Fukunaga*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 693 (1960).
469. *Pettit, Ghatak, Green, Kasturi, Piatak*, *J. Org. Chem.*, **26**, 1685 (1961); *Pettit, Green, Kasturi, Ghatak*, *Tetrahedron*, **18**, 953 (1962); *Ager, Sutherland*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 248. См. также: *Dias, Pettit*, *J. Org. Chem.*, **36**, 3485 (1971).
470. *Tsurugi, Nakao, Fukumoto*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4587 (1969); *Nagata, Dohmaru, Tsurugi*, *J. Org. Chem.* **38**, 795 (1973); *Baldwin, Dolt, Haut*, *J. Org. Chem.*, **39**, 2470 (1974); *Baldwin, Haut*, *J. Org. Chem.*, **0**, 3885

- (1975). См. также: *Kraus, Frazier, Roth, Taschner, Neuenschwander*, *J. Org. Chem.*, **46**, 2417 (1981).
471. См., например: *Pettit, Kasturi, Green, Knight*, *J. Org. Chem.*, **26**, 4773 (1961); *Edward, Ferland*, *Chem. Ind. (London)*, 1964, 975.
472. *Baxter, Bradshaw*, *J. Org. Chem.*, **46**, 831 (1981).
473. *Eliel, Daignault*, *J. Org. Chem.*, **29**, 1630 (1964); *Bublitz*, *J. Org. Chem.*, **32**, 1630 (1967).
474. *Lyons*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 412; *Morand, Kayser*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 314. См. также: *Osakada, Obana, Ikariya, Saburi, Yoshikawa*, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 4297.
475. *Bailey, Johnson*, *J. Org. Chem.*, **35**, 3574 (1970).
476. См., например: *Kayser, Salvador, Morand*, *Can. J. Chem.*, **61**, 439 (1983); *Kayser, Wipff*, *Can. J. Chem.*, **60**, 1192 (1982).
477. Обзор см.: *Gaylord*, [10], pp. 391—531.
478. *Brown, Narasimhan*, *J. Org. Chem.*, **47**, 1604 (1982).
479. *Brown, Choi*, *Synthesis*, 1981, 439; *Brown, Choi, Narasimhan*, *J. Org. Chem.*, **47**, 3153 (1982).
480. *Boyer, Corriu, Perz, Poirier, Reye*, *Synthesis*, 1981, 558.
481. *Takahashi, Cohen*, *J. Org. Chem.*, **35**, 1505 (1970).
482. См., например: *Brown, Rapoport*, *J. Org. Chem.*, **28**, 3261 (1963).
483. См. также: *Kikugawa*, *Chem. Lett.*, 1975, 1029; *Santantello, Ferraboschi, Sozzani*, *J. Org. Chem.*, **46**, 4584 (1981); *Soai, Oyamada, Ookawa*, *Synth. Commun.*, **12**, 463 (1982); *Brown, Narasimhan, Choi*, *J. Org. Chem.*, **47**, 4702 (1982).
484. *Bell, Gravestock*, *Can. J. Chem.*, **47**, 2099 (1969).
485. Обзор см.: *Adkins*, *Org. React.*, **8**, 1—27 (1954).
486. См. также: *Grey, Pez, Wallo, Corsi*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 783.
487. *Benkeser, Foley, Gaul, Li*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3232 (1970).
488. *Benkeser, Ehler*, *J. Org. Chem.*, **38**, 3660 (1973).
489. *Benkeser, Mozden, Muth*, *J. Org. Chem.*, **44**, 2185 (1979).
490. *Černý, Málek*, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 1739, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **35**, 2030 (1970).
491. Косвенный метод, который также может быть применен и к производным кислот, см.: *Degani, Fochi*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1978, 1133.
492. *Attanasi, Caglioti, Gasparini, Misiti*, *Tetrahedron*, **31**, 341 (1975) и цитируемая в этой работе литература.
493. *Bloomfield, Lee*, *J. Org. Chem.*, **32**, 3919 (1967).
494. Обзор по восстановлению галогеноангидридов см.: *Wheeler*, in: *Patai, The Chemistry of Acyl Halides*, pp. 231—251, Interscience, New York, 1972.
495. *Fry, Mraz*, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 849.
496. Обзор селективных реакций восстановления алифатических нитросоединений, не затрагивающих других функциональных групп, см.: *Июффе, Тартаковский, Новиков*. — Усп. хим., 1966, **35**, с. 70—92.
497. Обзор см.: *Rylander*, *Catalytic Hydrogenation Over Platinum Metals*, pp. 168—202, Academic Press, New York, 1967.
498. Сообщается, что *о*-хлоронитросоединения взрываются: *Rondestedt, Johnson*, *Synthesis*, 1977, 851. Обзор по использованию гидразина см.: *Furst, Berlo, Hooton*, *Chem. Rev.*, **65**, 51—68 (1965), pp. 52—60. См. также: *Yuste, Saldana, Walls*, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 147.
499. *Landesberg, Katz, Olsen*, *J. Org. Chem.*, **37**, 930 (1972).
500. *Ho, Wong*, *Synthesis*, 1974, 45. См. также: *George, Chandrasekaran*, *Synth. Commun.*, **13**, 495 (1983).
501. *Din, Lindley, Meth-Cohn*, *Synthesis*, 1978, 23.

502. *Entwistle, Jackson, Johnstone, Telford*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1977, 443, См. также: *Terpko, Heck*, J. Org. Chem., 45, 4992 (1980); *Babler, Sarussi*, Synth. Commun., 11, 925 (1981).
503. Обзор реакций восстановления по Зинину см.: *Porter*, Org. React., 20, 455—481 (1973).
504. *Lalancette, Brindle*, Can. J. Chem., 49, 2990 (1971). См. также: *Maki, Sugiyama, Kikuchi, Seto*, Chem. Lett., 1976, 1093.
505. [461]; *Jardine, McQuillin*, Chem. Commun., 1970, 626; *Hanaya, Muramatsu, Kudo, Chow*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, 2409; *Ono, Sasaki, Yaginuma*, Chem. Ind. (London), 1983, 480.
506. *Severin, Schmitz*, Chem. Ber., 95, 1417 (1962); *Severin, Adam*, Chem. Ber., 96, 448 (1963).
507. *Kaplan*, J. Am. Chem. Soc., 86, 740 (1964). См. также: *Swanwick, Waters*, Chem. Commun., 1970, 63.
508. Такой же результат был достигнут в реакции гидрирования в присутствии некоторых катализаторов: [*Lyle, LaMattina*, Synthesis, 1974, 726; *Knifton*, J. Org. Chem., 41, 1200 (1976); *Ono, Terasaki, Tsuruoka*, Chem. Ind. (London), 1983, 477] и с помощью гидразингидрата и никеля Ренея [*Ayyangar, Kalkote, Lugade, Nikrad, Sharma*, Bull. Chem. Soc. Japan, 56, 3159 (1983)].
509. *House*, [10], p. 211.
510. *Petersen, Letsinger*, Tetrahedron Lett., 1971, 2197; *Vink, Cornelisse, Havinga*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 90, 1333 (1971).
511. Некоторые другие методы осуществления этого превращения см.: *Rondestedt, Johnson*, Synthesis, 1977, 850; *Entwistle, Gilkerson, Johnstone, Telford*, Tetrahedron, 34, 213 (1978).
512. *Feuer, Bartlett, Vincent, Anderson*, J. Org. Chem., 31, 2880 (1965).
513. Обсуждение см.: *Sandler, Karo* [124], vol. 1, pp. 374—376 (1968). См. также: *Entwistle, Johnstone, Wilby*, Tetrahedron, 38, 419 (1982).
514. *Felkin*, C. R. Acad. Sci., 230, 304 (1950).
515. *Feuer, Braunstein*, J. Org. Chem., 34, 1817 (1969). См. также: *Hassner, Catsoulacos*, Chem. Commun., 1967, 590.
516. *Černý, Málek, Čapka, Chvalowský*, Coll. Czech. Chem. Commun., 34, 1033 (1969).
517. *Lalancette, Brindle*, Can. J. Chem., 48, 735 (1970).
518. См., например: *Sugden, Patel*, Chem. Ind. (London), 1972, 683.
519. Обзор см.: [497], pp. 139—159.
520. *Sasatani, Miyazaki, Maruoka, Yamamoto*, Tetrahedron Lett., 1983, 4711. См. также: *Rerick, Trotter, Daignault, DeFoe*, Tetrahedron Lett., 1963, 629; *Petrarca, Emery*, Tetrahedron Lett., 1963, 635; *Graham, Williams*, Tetrahedron, 21, 3263 (1965).
521. Обзор см.: *Kotera, Kitahonoki*, Org. Prep. Proced., 1, 305—324 (1969). Примеры см.: *Shandala, Solomon, Waigh*, J. Chem. Soc., 1965, 892; *Kitahonoki, Kotera, Matsukawa, Miyazaki, Okada, Takahashi, Takano*, Tetrahedron Lett., 1965, 1059; *Kitahonoki, Takano, Matsuura, Kotera*, Tetrahedron, 25, 335 (1969); *Landor, Sonola, Tatchell*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1974, 1294; *Ferrero, Rouillard, Decouzon, Azzaro*, Tetrahedron Lett., 1974, 131; *Diab, Laurent, Mison*, Tetrahedron Lett., 1974, 1605.
522. Некоторые другие реагенты, которые восстанавливают азиды до аминов, см.: *Bayley, Standring, Knowles*, Tetrahedron Lett., 1978, 3633; *Rolla*, J. Org. Chem., 47, 4327 (1982) и цитируемую в этих работах литературу.
523. *Reagen, Nickon*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4096 (1968).
524. *Lee, Closson*, Tetrahedron Lett., 1974, 381.
525. Обзор см.: *Newbold*, in: *Patai*, [121], pt. 2, pp. 601, 604—614.
526. См., например: *Иоффе, Сергеева, Думис*.—ЖОрХ, 1969, 5, с. 1735.

527. *Huisgen, Lux*, Chem. Ber., 93, 540 (1960).
528. *Enders, Hassel, Pieter, Renger, Seebach*, Synthesis, 1976, 548.
529. *Kano, Tanaka, Sugino, Shibuva, Hibino*, Synthesis, 1980, 741.
530. *Фридман, Мухаметшин, Новиков*. — Усп. хим., 1971, 40, с. 64—94.
531. *Kindler, Lührs*, Chem. Ber., 99, 227 (1966); *Liebigs Ann. Chem.*, 707, 26 (1967).
532. См. также: *Andrade, Maier, Zapf, Schleyer*, Synthesis, 1980, 802; *Brown, Foubister*, Synthesis, 1982, 1036.
533. Обзор см.: *Wardell*, in: *Patai*, [351], pp. 216—220.
534. *Oae, Togo*, Bull. Chem. Soc. Japan, 56, 3802 (1983). См. также: *Numata, Awano, Oae*, Tetrahedron Lett., 1980, 1235.
535. См., например: *Alper*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 677 (1969) [Angew. Chem., 81, 706]; *Chan, Montillier, Van Horn, Harpp*, J. Am. Chem. Soc., 92, 7224 (1970). См. также: *Olah, Narang, Field, Karpeles*, J. Org. Chem., 46, 2408 (1981); *Oae, Togo*, Synthesis, 1982, 152; Bull. Chem. Soc. Japan, 56, 3813 (1983).
536. *Motherwell*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 935.
537. Обзор по восстановлению гетероциклических аминоксидов см.: *Katritzky, Lagowski*, [360], pp. 166—231.
538. Обзор см.: *Newbold*, in: *Patai*, [121], pt. 2, pp. 602—603, 614—624.
539. Обзор см.: *Rowley*, in: *Cadogan, Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*, pp. 295—350, Academic Press, New York, 1979.
- 539a. *Yoshimura, Asada, Oae*, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 3000 (1982).
540. Обзор химии нитрилоксидов см.: *Grundmann*, Fortsch. Chem. Forsch., 7, 62—127 (1966).
541. *Grundmann, Frommelt*, J. Org. Chem., 30, 2077 (1965).
542. *Baldwin, Derome, Riordan*, Tetrahedron, 39, 2989 (1983).
543. Обзор см.: *Drabowicz, Numata, Oae*, Org. Prep. Proced. Int., 9, 63—83 (1977). Список реагентов со ссылками на оригинальную литературу приведен в работе: *Block*, [375].
544. *Kozuka, Furumai, Akasaka, Oae*, Chem. Ind. (London), 1974, 496.
545. *Drabowicz, Mikołajczyk*, Synthesis, 1978, 138. Использование $TiCl_3$ описано в работе: *Ho, Wong*, Synth. Commun., 3, 37 (1973).
546. *Olah, Husain, Singh, Mehrotra*, J. Org. Chem., 48, 3667 (1983). См. также: *Schmidt, Russ*, Chem. Ber., 114, 822 (1981).
547. *Granoth, Kalir, Pelah*, J. Chem. Soc. (C), 1969, 2424.
548. *Ogura, Yamashita, Tsuchihashi*, Synthesis, 1975, 385.
549. *Numata, Oae*, Chem. Ind. (London), 1973, 277.
550. Обзор см.: [539], pp. 301—304.
551. *Tenca, Dossena, Marchelli, Casnati*, Synthesis, 1981, 141.
552. *Olah, Gupta, Narang*, J. Org. Chem., 43, 4503 (1978). См. также: *Olah, Vankar, Arvanaghi*, Synthesis, 1979, 984.
553. *Gardner, Kaiser, Krubiner, Lucas*, Can. J. Chem., 51, 1419 (1973).
554. *Bordwell, McKellin*, J. Am. Chem. Soc., 73, 2251 (1951); *Whitney, Cram*, J. Org. Chem., 35, 3964 (1970); *Weber, Stromquist, Ito*, Tetrahedron Lett., 1974, 2595.
555. *Oae, Kawamura*, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 163 (1963); *Kiso, Oae*, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1722 (1967). См. также: *Oae, Nakai, Tsuchida, Furukawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 445 (1971); *Asperger, Hegedif, Pavlovič, Stefanović*, J. Org. Chem., 36, 3845 (1971).
556. *Still, Ablenas*, J. Org. Chem., 48, 1617 (1983).
557. См., например: *Sakaki, Oae*, Chem. Lett., 1977, 1003; *Still, Hasan, Turnbull*, Can. J. Chem., 56, 1423 (1978); *Denis, Krief*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, 544.
558. Обзор см.: [539], pp. 318—320.
559. *Rebeller, Clément*, Bull. Soc. Chim. France, 1964, 1302.

560. *Freerksen, Selikson, Wroble, Kyler, Watt, J. Org. Chem.*, **48**, 4087 (1983). В этой работе описано также и несколько других методов осуществления этого превращения.
561. *Johnson, Degering, J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3194 (1939).
562. *Knifton, J. Org. Chem.*, **38**, 3296 (1973).
563. *Hanson, Organ. J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 1182; *Hanson, Synthesis*, **1974**, 1—8, pp. 7—8.
564. *Zellstra, Engberts, Synthesis*, **1974**, 49.
565. Обзор см.: *Newbold*, in: *Patai*, [121], pt. 2, pp. 629—637.
566. *Brown, Subba Rao, J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 681 (1960).
567. *Horner, Jurgeleit, Liebigs Ann. Chem.*, **591**, 138 (1955). См. также: [539], pp. 320—322.
568. *Harpp, Gleason, Snyder, J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4181 (1968); *Harpp, Gleason J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2437 (1971).
569. Обзор см.: *Wardell*, in: *Patai*, [351], pp. 220—229.
570. *Overman, Smoot, Overman, Synthesis*, **1974**, 59.
571. Обсуждение см.: *Danehy, Hunter, J. Org. Chem.*, **32**, 2047 (1967); *Danehy*, in: *Kharasch, Meyers*, [350], pp. 337—349.
572. Удобная методика приведена в работе: *Schreibmann, Tetrahedron Lett.*, **1970**, 4271.
573. *Namy, Soupe, Kagan, Tetrahedron Lett.*, **24**, 765 (1983).
574. *Imamoto, Kusumoto, Hatanaka, Yokoyama, Tetrahedron Lett.*, **1982**, 1353.
575. *Corey, Danheiser, Chandrasekaran, J. Org. Chem.*, **41**, 260 (1976); *Pons, Zahra, Santelli, Tetrahedron Lett.*, **1981**, 3965. Обзор таких реакций сочетания под действием галогенидов титана и ванадия см.: *Lai, Org. Prep. Proc. Int.*, **12**, 363—391 (1980).
576. *Clerici, Porta, J. Org. Chem.*, **47**, 2852 (1982); *Tetrahedron*, **39**, 1239 (1983).
577. *Clerici, Porta, J. Org. Chem.*, **48**, 1690 (1983).
578. Обзоры см.: *Schönberg, Preparative Organic Photochemistry*, pp. 203—217, Springer-Verlag, New York, 1968; *Neckers, Mechanistic Organic Photochemistry*, pp. 163—177, Reinhold, New York, 1967; *Calvert, Pitts, Photochemistry*, pp. 532—536, Wiley, New York, 1966 (есть русский перевод: *Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия*. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968); *Turro, Modern Molecular Photochemistry*, pp. 363—385, Benjamin/Cummings, Menlo Park, Calif., 1978; *Kan, Organic Photochemistry*, pp. 222—229, McGraw-Hill, New York, 1966.
579. Обзор по аминам как донорам водорода в этой реакции см.: *Cohen, Parola, Parsons, Chem. Rev.*, **73**, 141—161 (1973).
580. Некоторые доказательства в пользу этого механизма см.: *Pitts, Letsinger, Taylor, Patterson, Recktenwald, Martin, J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1068 (1959); *Hammond, Moore, J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6334 (1959); *Moore, Hammond, Foss, J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2789 (1961); *Huysen, Neckers, J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3641 (1963). См. также: *Weiner, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 425 (1971); *Schuster, Weil, J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4091 (1973). См. также: *Pfau, Gobert, Gramain, Lhomme, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 509.
581. *Porter, Suppan, Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 191.
582. Обзор см.: *Baizer, Petrovich, Prog. Phys. Org. Chem.*, **7**, 189—227 (1970).
583. *Mark, J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1884 (1963); *Newman, Blum, J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5598 (1964).
584. Синтез этого реагента приведен в работе: *Mark, Org. Synth.*, **V**, 602.
585. *Normant, Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 3601.
586. Обзоры см.: *McMurry, Acc. Chem. Res.*, **16**, 405—411 (1983); *Lai*, [575].
587. *McMurry, Fleming, Kees, Krepski, J. Org. Chem.*, **43**, 3255 (1978); *Castedo, Saá, Suau, Tojo, J. Org. Chem.*, **46**, 4292 (1981).
588. *Tyrlík, Wolochowicz, Bull. Soc. Chim. France*, **1973**, 2147.
589. *Mukaiyama, Sato, Hanna, Chem. Lett.*, **1973**, 1041; *Lenoir, Synthesis*, **1977**, 553; *Lenoir, Burghard, J. Chem. Res., Synop.*, **1980**, 396.

590. *McMurry, Fleming*, J. Am. Chem. Soc., 96, 4708 (1974); *Dams, Malinowski, Geise*, Bull. Soc. Chim. Belg., 91, 149, 311 (1982); *Bottino, Finocchiaro, Libertini, Reale, Recca*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1982, 77. Сообщается, что этот реагент дает невоспроизводимые результаты: *McMurry, Fleming*, [591].
591. *McMurry, Fleming*, J. Org. Chem., 41, 896 (1976); *Richardson*, Synth. Commun., 11, 895 (1981).
592. *Sharpless, Umbreit, Nieh, Flood*, J. Am. Chem. Soc., 94, 6538 (1972); *Fujiwara, Ishikawa, Akiyama, Teranishi*, J. Org. Chem., 43, 2477 (1978); *Dams, Malinowski, Geise*, [590]. См. также: *Petit, Mortreux, Petit*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 341.
593. *Baumstark, Bechara, Semigran*, Tetrahedron Lett., 1976, 3265; *McMurry et al.*, [587].
594. *Baumstark, McCloskey, Witt*, J. Org. Chem., 43, 3609 (1978).
595. *McMurry, Miller*, J. Am. Chem. Soc., 105, 1660 (1983).
596. *McMurry et al.*, [587]; *Nishida, Kataoka*, J. Org. Chem., 43, 1612 (1978).
597. *McMurry et al.*, [587]; *Dams, Malinowski, Westdorp, Geise*, J. Org. Chem., 47, 248 (1982).
598. Обзор см.: *Bloomfield, Owsley, Nelke*, Org. React., 23, 259—403 (1976).
599. Обзор реакций циклизации путем ацилоиноной конденсации см.: *Finley*, Chem. Rev., 64, 573—589 (1964).
600. Выходы девятичленных циклических продуктов можно увеличить добавлением гомологического диэфира, например диметилтридекандиоата: *Finley, Sasaki*, J. Am. Chem. Soc., 88, 4267 (1966).
601. *Cope, Herrick*, J. Am. Chem. Soc., 72, 983 (1950); *Bloomfield, Irelan*, J. Org. Chem., 31, 2017 (1966).
602. *Cram, Gaston*, J. Am. Chem. Soc., 82, 6386 (1960).
603. Обзор см.: *Cram*, Rec. Chem. Prog., 20, 71 (1959).
604. *Schräpler, Rühlmann*, Chem. Ber., 97, 1383 (1964). Обзор, посвященный методу с использованием Me_3SiCl , см.: *Rühlmann*, Synthesis, 1971, 236—253.
605. *Bloomfield*, Tetrahedron Lett., 1968, 591.
606. *Bloomfield*, Tetrahedron Lett., 1968, 587; *Gream, Worthley*, Tetrahedron Lett., 1968, 3319; *Wynberg, Reiffers, Strating*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 89, 982 (1970); *Bloomfield, Martin, Nelke*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 96. См. также: *Delbaere, Whitham*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1974, 879.
607. Предложен и другой механизм, включающий присоединение кетили к другой молекуле сложного эфира (а не димеризация двух кетильных радикалов); в этом механизме дикетон не является интермедиатом: *Bloomfield, Owsley, Ainsworth, Robertson*, J. Org. Chem., 40, 393 (1975).
608. Эта работа выполнена Вассерманом: *Wasserman*, J. Am. Chem. Soc., 82, 4433 (1960). Другие статистические синтезы см.: *Agam, Zilkha*, J. Am. Chem. Soc., 98, 5214 (1976); *Schill, Schweickert, Fritz, Vetter*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 22, 889 (1983) [Angew. Chem., 95, 909].
609. *Wolovsky*, J. Am. Chem. Soc., 92, 2132 (1970); *Ben-Efraim, Batich, Wasserman*, J. Am. Chem. Soc., 92, 2133 (1970).
610. *Schill, Lüttringhaus*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 546 (1964) [Angew. Chem., 76, 567]; *Schill*, Chem. Ber., 98, 2906 (1965); 99, 2689 (1966); 100, 2021 (1967); *Logemann, Rissler, Schill, Fritz*, Chem. Ber., 114, 2245 (1981). Синтез [3]катенов с использованием аналогичного подхода см.: *Schill, Zürcher*, Chem. Ber., 110, 2046 (1977); *Schill, Rissler, Fritz, Vetter*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 20, 187 (1981) [Angew. Chem., 93, 197]. См. также: *Dietrich-Buchecker, Sauvage, Kintzinger*, Tetrahedron Lett., 1983, 5095; *Dietrich-Buchecker, Sauvage, Kern*, J. Am. Chem. Soc., 106, 3043 (1984).
611. *Osuka, Shimizu, Suzuki*, Chem. Lett., 1983, 1373.
612. *Azoo, Grimshaw*, J. Chem. Soc. (C), 1968, 2403.

613. *Sato, Suzuki, Kikuchi, Okada*, Chem. Ind (London), 1970, 1626.
614. Обсуждение см.: *Sandler, Karo*, [124], vol. 2, pp. 367—374 (1971).
615. *Ogata, Mibae*, J. Org. Chem., 27, 2048 (1962).
616. *Bunyan, Cadogan*, J. Chem. Soc., 1963, 42.
617. См., например: *Hutton, Waters*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 191. См. также: *Porta, Pizzotti, Cenini*, J. Organomet. Chem., 222, 279 (1981).
618. Обсуждение см.: *Sandler, Karo*, [124], vol. 2, pp. 313—317 (1971).
619. *Tadros, Ishak, Bassili*, J. Chem. Soc., 1959, 627.
620. *Hutchins, Lamson, Rufa, Milewski, Maryanoff*, J. Org. Chem., 36, 803 (1971).
621. *Olah*, J. Am. Chem. Soc., 81, 3165 (1959).
622. *Furst, Moore*, J. Am. Chem. Soc., 79, 5492 (1957).
623. Обзор см.: *Geissman*, Org. React., 2, 94—113 (1944).
624. Циклопропанкарбоксальдегид является исключением, см.: *van der Maeden, Steinberg, de Boer*, Recl. Trav. Chim. Pay-Bas, 91, 221 (1972).
625. *Thompson*, J. Org. Chem., 32, 3947 (1967).
626. Доказательство того, что некоторый вклад может вносить и механизм SET, см.: *Ashby, Coleman, Gamasa*, Tetrahedron Lett., 1983, 851.
627. См., например: *Swain, Powell, Sheppard, Morgan*, J. Am. Chem. Soc., 101, 3576 (1979).
628. *Fredenhagen, Bonhoeffer*, Z. Phys. Chem., Abt. A, 181, 379 (1938); *Hausser, Hamrick, Stewart*, J. Org. Chem., 21, 260 (1956).
629. При проведении реакции при 100 °C в смеси MeOH—H₂O наблюдался изотопный обмен (продукт реакции PhCDO терял часть дейтерия): *Swain, Powell, Lynch, Alpha, Dunlap*, J. Am. Chem. Soc., 101, 3584 (1979). Постулировано, что потеря дейтерия происходит в результате побочных реакций. См., однако: *Chung*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 480.
630. См., например: *Захаркин, Сорокина*. — ЖОХ, 1967, 37, с. 561; *Saegusa, Ueshima, Kitagawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 248 (1969); *Ogata, Kawasaki, Kishi*, Tetrahedron, 23, 825 (1967); *Ogata, Kishi*, Tetrahedron, 25, 929 (1969).
631. *Ito, Horino, Koshiro, Yamamoto*, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 504 (1982).
632. *Villacorta, San Filippo*, J. Org. Chem. 48, 1151 (1983).
633. *Stapp*, J. Org. Chem., 38, 1433 (1973).
634. *Yamashita, Watanabe, Mitsudo, Takegami*, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 3597 (1976).
635. *Tsuji, Nagashima, Sato*, Tetrahedron Lett., 1982, 3085. Другой реагент см.: *Momose, Yamada*, Tetrahedron Lett., 1983, 2669.
636. Обзоры см.: *Brown*, Synthesis, 1975, 358—375; *Wegler, Kühle, Schäfer*, Newer Methods Prep. Org. Chem., 3, 1—51 (1964).
637. Обзоры см.: *Mayer*, in: *Oae*, [371], pp. 58—63; *Asinger, Schäfer, Halcour, Saus, Triem*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 19—28 (1964) [Angew. Chem., 75, 1050—1059 (1963)].
638. Реакция между кетонами, серой и аммиаком может приводить и к гетероциклическим соединениям. Обзор см.: *Asinger, Offermanns*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6, 907—919 (1967) [Angew. Chem., 79, 953—965].
639. *Amurpitan*, Synthesis, 1983, 730.
640. *Higgins, Thomas*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 235. См. также: *Higgins, Thomas*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983, 1483.
641. *Taylor, Chiang, McKillop, White*, J. Am. Chem. Soc., 98, 6750 (1976).
642. *King, McMillan*, J. Am. Chem. Soc., 68, 632 (1946).
643. Пример такого поведения см.: *Asinger, Saus, Mayer*, Monatsh. Chem., 98, 825 (1967).
644. *Asinger, Halcour*, Monatsh. Chem., 95, 24 (1964). См. также: *Накова, Толкачев, Есстигнеева*. — ЖОрХ, 1975, 11, с. 2585.
645. *Mayer* in: *Janssen*, Organosulfur Chemistry, pp. 229—232, Interscience, New York, 1967.

Приложение А

Литература по органической химии

Все открытия, сделанные в лаборатории, должны быть отражены в публикациях, чтобы информация о них стала общедоступной. Польза для химической науки от неопубликованного нового экспериментального результата такая же, как от результата неполученного. Основной массив химических знаний (называемый *литературой*) находится на полках химических библиотек мира. Любой человек, желающий узнать, известен ли ответ на тот или иной химический вопрос и, если этот ответ известен, то каков он, должен обратиться к литературе. Выражения «известно», «сделано» на самом деле означают «опубликовано». Для непосвященных объем информации, содержащейся в литературе, может показаться непомерно большим, но, к счастью, процесс извлечения информации из литературы по органической химии обычно несложен. В этом приложении мы рассмотрим литературу по органической химии, обращая основное внимание на сообщения о результатах лабораторных исследований, а не на работы по промышленной органической химии [1]. Вся литературу можно разделить на две широкие категории: первичные и вторичные источники. В первичных источниках публикуются оригинальные результаты лабораторных исследований. Книги, указатели и другие публикации, которые освещают материалы, ранее уже опубликованные в первичных источниках, относятся ко вторичным источникам. Именно заслугой вторичных источников по органической химии (особенно Chemical Abstracts и справочника Бейльштейна) является относительно несложная методика поиска литературы. Два главных типа первичных источников — это журналы и патенты. Известно несколько типов вторичных источников.

ПЕРВИЧНЫЕ ИСТОЧНИКИ

А.1. Журналы

Более ста лет почти все результаты новых работ в органической химии (кроме тех, которые запатентованы) публиковались в журналах. Химические статьи публикуются в тысячах журналов во многих странах мира на многих языках. Некоторые журналы помещают статьи, относящиеся ко всем областям знания, другие ограничиваются химическими науками или даже органической химией; ряд журналов имеет еще более узкую специализацию. К счастью для химиков-органиков, подавляющее большинство работ по «чистой» органической химии (в отличие от «прикладной») публикуется в относительно небольшом числе журналов — возможно, в 50 или даже менее. Конечно, и это еще очень большое число, особенно если учесть, что некоторые из них выходят еженедельно или два раза в месяц. И все же это значительно меньше, чем общее число (которое может достигать 10 000) журналов, публикующих статьи по химии.

Помимо обычных статей имеются два других вида публикаций, в которых находят отражение оригинальные работы: *краткие сообщения и письма в редакцию*. Краткое сообщение представляет собой небольшую статью, обычно без резюме (большинство статей печатается с резюме или рефератом, подготовленными авторами). В других отношениях краткое сообщение аналогично статье. В последние годы число кратких сообщений уменьшается, и некоторые журналы вообще перестали их публиковать. Письма в редакцию также коротки и обычно не сопровождаются резюме (хотя некоторые журналы теперь публикуют резюме вместе с письмом, что можно приветствовать). Письма в редакцию отличаются от кратких сообщений по трем аспектам.

1. Они коротки не потому, что работа носит узкий характер, а потому, что информация в них сконцентрирована. Обычно письмо либо включает важнейшие экспериментальные детали, либо экспериментальные подробности опускают вовсе.

2. Для них важно скорейшее опубликование. Журналы, публикующие письма в редакцию, делают все возможное для того, чтобы они вышли в свет как можно скорее. Некоторые статьи и краткие сообщения имеют большее, другие — меньшее значение, но считается, что письма в редакцию должны быть чрезвычайно важными.

3. Письма в редакцию являются предварительными сообщениями, и изложенный в них материал может быть позднее опубликован в виде статьи в отличие от материалов статей и кратких сообщений, которые не подлежат повторной публикации.

И хотя статьи (этот термин использован в широком смысле и охватывает письма и краткие сообщения) публикуются на многих языках, англоговорящий исследователь оказывается в довольно привилегированном положении. В настоящее время на английском языке печатается значительно больше половины важнейших работ по органической химии. В основном на английском языке издаются не только журналы США, Великобритании и стран британского содружества, но также и многие другие журналы во всем мире. Журналы, печатающиеся в основном на английском языке, выпускаются в Японии, Италии, ЧССР, Швеции, Нидерландах, Израиле и других странах. Большинство статей, публикуемых на других языках, снабжается резюме на английском языке. Второй по важности язык (т. е. по числу статей, публикуемых по органической химии) — это русский, причем большинство работ, публикуемых на русском языке, доступно в английском переводе, хотя и с опозданием от полугода до года. Значительное число важных работ публикуется на немецком и французском языках; они обычно не переводятся, поэтому химик-органик должен по крайней мере уметь читать на этих языках. Журнал *Angewandte Chemie*, издаваемый на немецком языке, представляет собой исключение — с 1962 г. он стал доступен в английском варианте под названием *Angewandte Chemie International Edition in English*. Умение читать на французском и немецком языках (особенно на немецком) более важно для ознакомления со старой литературой. Примерно до 1920 г. более половины важнейших химических статей публиковалось на этих языках. Следует понимать, что оригинальная литература никогда не устаревает. Вторичные источники вытесняются новыми и устаревают, но журналы XIX в. до сих пор хранятся в большинстве библиотек и находят своего читателя. В табл. А.1 и А.2 представлен список наиболее важных современных журналов, публикующих оригинальные статьи [2] и сообщения по органической химии [3]. В некоторых из них публикуются также обзорные статьи, рецензии на книги и другие материалы. Нередко журналы изменяют свои названия; в примечаниях указаны такие изменения для наиболее важных из них, однако и некоторые другие из перечисленных журналов выходили ранее под иными названиями.

В последние годы объем первичной литературы возрос настолько, что стали предприниматься попытки сократить его. Одной из таких попыток является издание журнала *Journal of Chemical Research*, начатое в 1977 г. Основной раздел этого журнала, называемый *Synopses*, публикует краткие обзоры, представляющие собой по существу развернутые рефераты со списком литературы. Полные тексты большинства статей выхо-

Таблица А.1. Список наиболее важных издаваемых в настоящее время журналов, публикующих статьи по органической химии. Журналы перечислены в алфавитном порядке. Сокращения, принятые в Chemical Abstracts, выделены жирным шрифтом.

Указаны также основные языки изданий (А — английский, Н — немецкий, Ф — французский, Р — русский), число выпусков в год на 1984 г. (исключая выпуски, содержащие только указатели) и тип основных публикаций (С — статьи, иногда включая и краткие сообщения, П — письма в редакцию)

№ №	Название	Основ- ные языки	Статьи или письма	Число выпусков
1	Acta Chemica Scandinavica, Series B (1947)	А	С	10
2	Angewandte Chemie (1888) [4]	Н	П [5]	12
3	Australian Journal of Chemistry (1948)	А	С	12
4	Bioorganic Chemistry (1971)	А	С [5]	4
5	Bulletin of the Chemical Society of Japan (1926)	А	С	12
6	Bulletin des Sociétés Chimique Belges (1887)	А, Ф	С	12
7	Bulletin de la Société Chimique de France, Partie II (1858)	Ф	С [5]	6
8	Canadian Journal of Chemistry (1929)	А, Ф	С, П	12
9	Carbohydrate Research (1965)	А, Н, Ф	С, П	24
10	Chemische Berichte (1868) [6]	Н	С	12
11	Chemistry and Industry (London) (1923)	А	П	24
12	Chemistry Letters (1972)	А	П	12
13	Chemica Scripta (1971)	А	С	10
14	Chimia (1947)	Н, А, Ф	П [5]	12
15	Collection of Czechoslovak Chemical Communications (1929)	А, Н	С	12
16	Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Série 2 (1835) [7]	Ф	П	52
17	Доклады Академии наук СССР 1922 [4]	Р	П	36
18	Experientia (1945)	А	П	12
19	Gazzetta Chimica Italiana (1871)	А	С	6
20	Helvetica Chimica Acta (1918)	Н, А, Ф	С	8
21	Heterocycles (1973)	А	П [5]	12
22	International Journal of Chemical Kinetics (1969)	А	С, П	12
23	Israel Journal of Chemistry (1963)	А	С [8]	4
24	Известия Академии наук СССР, серия химическая (1936) [4]	Р	С, П	12
25	Journal of the American Chemical Society (1879)	А	С, П	26
26	Journal of Chemical Research, Synopses (1977)	А	С	12
27	Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1965) [9]	А	П	24

Продолжение табл. А.1

№№	Название	Основ- ные языки	Статьи или письма	Число выпусков
28	Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bioorganic Chemistry (1841) [10]	A	C	12
29	Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1841) [10]	A	C	12
30	Journal of Fluorine Chemistry (1971)	A	C	12
31	Journal of Heterocyclic Chemistry (1964)	A	C, П	8
32	Journal of the Indian Chemical Society (1924)	A	C	12
33	Journal of Medicinal Chemistry (1958)	A	C, П	12
34	Journal of Molecular Structure (1967)	A	C, П	12
35	Journal of Organometallic Chemistry (1963)	A, H, Ф	C, П	48
36	Journal of Organic Chemistry (1936)	A	C, П	26
37	Journal of Photochemistry (1972)	A	C, П	12
38	Journal für Praktische Chemie (1834)	H, A	C	6
39	Liebigs Annalen der Chemie (1832)	H	C	12
40	Monatshette für Chemie (1870)	H, A	C	12
41	Naturwissenschaften (1913)	H, A	П [5]	12
42	Nouveau Journal de Chimie (1977)	Ф, A	C	11
43	Organometallics (1982)	A	C, П	12
44	Organic Magnetic Resonance (1969)	A	C, П	12
45	Organic Mass Spectrometry (1968)	A	C, П	12
46	Organic Preparations and Procedures International (1969)	A	C [5]	6
47	Photochemistry and Photobiology (1962)	A	C [5]	12
48	Polish Journal of Chemistry (1921) [11]	A	C, П	12
49	Pure and Applied Chemistry (1960)	A, H, Ф	[12]	12
50	Recueil: Journal of the Royal Netherlands Chemical Society (1882) [13]	A	C, П	12
51	Synthetic Communications (1971)	A	C	14
52	Synthesis (1969)	A, H	C [5]	12
53	Tetrahedron (1958)	A, H, Ф	C [5]	24
54	Tetrahedron Letters (1959)	A, H, Ф	П	52
55	Журнал общей химии (1869) [4]	P	C, П	12
56	Журнал органической химии (1965) [4]	P	C, П	12
57	Zeitschrift für Naturforschung, Teil B (1946)	H, A	C	12

Таблица А.2. Журналы, приведенные в табл. А.1. и доступные в английском переводе. Номера журналов соответствуют порядковому номеру их в табл. 1. В скобках указан год, когда начата публикация перевода

№№	Название журнала
2	Angewandte Chemie — Angewandte Chemie, International Edition in English (1962)
17	Доклады Академии наук СССР — Doklady Chemistry (English Translation) (1956)
24	Известия Академии наук СССР, серия химическая Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science (1952)
55	Журнал общей химии Journal of General Chemistry of the USSR (1949)
56	Журнал органической химии Journal of Organic Chemistry USSR (1965)

дят только в виде микрофишей или минипринтов. Уже несколько лет статьи, публикуемые в журналах Американского химического общества, включая J. Am. Chem. Soc. и J. Org. Chem., снабжаются дополнительным материалом, который можно получить через отдел распространения Американского химического общества в Вашингтоне в виде микрофишей или фотокопий. Однако такая практика еще не позволила существенно сократить общий объем литературы первичных источников в мире.

А.2. Патенты

Во многих странах, включая США, можно запатентовать новое соединение или новый метод получения известного соединения (как лабораторный, так и промышленный) при условии полезности соединения, о котором идет речь. Многих, наверное, удивит то, что значительную долю выдаваемых патентов (порядка 20—30 %) составляют патенты по химии. Химические патенты являются частью химической литературы, и Chemical Abstracts регулярно реферировать как американские, так и зарубежные патенты. Помимо этого источника информации о содержании патентов химик может обратиться к Official Gazette, которая выпускается еженедельно Бюро патентов США и которая имеется в большинстве библиотек. В этом издании приведены названия всех патентов, выданных на текущей неделе. Кроме того, Chemical Abstracts в первом выпуске каждого тома помещает инструкции, как получить копии патентов еще из 28 стран.

И хотя патенты часто весьма полезны для химика-исследователя и ни один литературный поиск не может быть полным, если в нем пренебрегают соответствующими патентами, как правило, информация в них не столь надежна, как в статьях, по двум причинам.

1. Изобретатель заинтересован заявить свои права на возможно большее. Например, если исследователь на деле провел реакцию с этанолом и 1-пропанолом, он будет заявлять о возможности введения в реакцию всех первичных спиртов и, может быть, даже вторичных и третичных спиртов, гликолей и фенолов. Исследователь, повторяющий реакцию со спиртом, который не был использован заявителем, может обнаружить, что реакция вообще не идет. В общем случае лучше всего повторять *приведенные примеры*, которые в большинстве химических патентов содержатся по одному или более.

2. Хотя по закону патент обеспечивает заявителю монополию, любое посягательство на права необходимо оспаривать на суде, что недешево стоит. Поэтому некоторые патенты составляются так, что важнейшие детали в них закамуфлированы или совсем опущены. Такая практика вряд ли может быть названа честной, поскольку предполагается, что текст патента является полным изложением изобретения, но составители патентов обычно имеют большой опыт, и поэтому информация, содержащаяся в приводимых методиках, не всегда достаточна для воспроизведения результата.

К счастью, сказанное выше относится не ко всем химическим патентам — большинство исследователей составляют полные описания и заявляют только то, что реально сделано. Следует также отметить, что и результаты, о которых сообщается в журнальных статьях, тоже не всегда удается воспроизвести. Однако обычно химик-исследователь должен относиться к патентам с большей осторожностью, чем к статьям.

ВТОРИЧНЫЕ ИСТОЧНИКИ

В журнальных статьях и патентах содержится информация практически о всей оригинальной работе, выполняемой в органической химии. Однако если бы литература ограничивалась такими публикациями, т. е. не было бы указателей, рефератов, обзорных статей и других вторичных источников, то информацией невозможно было бы воспользоваться, поскольку ее объем столь велик, что не было бы никакой надежды найти что-либо конкретное. К счастью, существуют великолепные вторичные источники. Их известно несколько типов, и тенденция такова, что различные категории вторичных источников постепенно сливаются. Приводимая здесь классификация в определенной мере произвольна.

А.3. Списки заглавий

Число оригинальных работ столь велико, что весьма полезным оказываются публикации перечня названий работ, появляющихся в текущей литературе. Такие списки служат основным методом, чтобы своевременно привлечь внимание исследователей к работам, публикуемым в журналах, которые они, как правило, не читают. Существуют два таких издания, которые охватывают всю область химии. Одно из них — *Current Contents Physical and Chemical Sciences* [14] — издается с 1967 г., выходит еженедельно и содержит страницы содержания всех выпусков примерно 750 журналов по химии, физике, математике и родственным наукам. Каждый выпуск снабжен также авторским указателем, в котором, однако, приведены только первые авторы каждой статьи. Дается также адрес автора, чтобы можно было обратиться за копиями. Другое «титупное» издание — *Chemical Titles* — публикуется службой *Chemical Abstracts* и составлено ЭВМ. В этом выходящем дважды в месяц издании приведены все заглавия из более чем 700 журналов всех областей химии. Особенно важно в этом издании то, что заглавия приводятся в алфавитном порядке *по каждому значимому слову названия*, за исключением артиклей, предлогов и таких слов, как «исследование», «синтез» и т. п. (в каждом выпуске приведен список слов, не подлежащих индексированию). Это означает, что название, содержащее семь значимых слов, повторяется семь раз. Более того, при каждом перечислении приводятся слова, предшествующие и идущие вслед за словом, включенным в алфавитный порядок (так называемым *ключевым словом*). Для примера на рис. А.1 приведены две краткие выдержки из выпуска от 9 января 1984 г. Заметим, что статья под названием «Реакции циклогексенгалогенидов с трибутилстаннаном. Стереозлектронные эффекты у атома галогена в реакциях SnH_2 » приводится под ключевыми словами *циклогексенил* и *стереозлектронный*. Она встречается также под ключевыми словами гексенил, галогениды, бутилстаннан, станнан и галоген, т. е. всего статья упоминается семь раз. Некоторые слова (например, циклогексенил, трибутилстаннан) разбиваются на две или более частей так, что возникает дополнительное упоминание. Знак «=» означает конец заглавия. Ценность этого указателя увеличивает «кольцевой» характер представления названия. Если ключевое слово стоит в конце (или в начале) названия, то, чтобы не оставалось пустого места в строке, приводится столько слов из начала (или конца) заглавия, сколько смогут в ней уместиться. Например, на том же рисунке при ключевом слове стероидный приведено название «Получение и реакции расщепления

(tri deuterio methyl) cy...	cy...	ALAO-0108-12
romate/cerium(4+)/1,3-	cyclo hexa...	JOCEAH-0048-4541
oxy piperidino)-4-phenyl	cyclo hexanol, a di...	RKCLAU-0022-0451
cyclo hexanone or a methyl	cyclo hexanone + cyclo hexane or + met	OPPIAK-0015-0371
ne+ Excess enthalpies of (	cyclo hexanone or a methyl cyclo hexano	JCTDAF-0015-0555
Electroreduction of	cyclo hexanone oxime.=	JAE LBJ-0013-0731
of 2,2-di methyl-3-hydroxy	cyclo hexanone.= +ual conformation	JOCEAH-0048-4549
yl imine of 2-(8-cyano ethyl)	cyclo hexanone.= +-acylation of benz	ZORKAE-0019-2329
ethyl-substituted α -chloro	cyclo hexanones with sodio malonates.=	JOCEAH-0048-4618
(and 6-)carboxy-4-hexyl-2-	cyclo hexene-1-yl octanoic acid and its	JCISA5-0097-0026
no-, di-, and trisubstituted	cyclo hexenones by cyclo addition of vin	JOCEAH-0048-4986
name. Stereo+ Reactions of	cyclo hexenyl halides with tri butyl stan	AJCHAS-0036-2123
clo[3.3.1]nonane and with di	cyclo hexyl borane. +es with 9-borabicy	JOCEAH-0048-4538
of some (1-halo-1-alkenyl)di	cyclo hexyl boranes = +composition	JOCEAH-0048-4538
ejection and affects an+ Di	cyclo hexyl carbo di imide blocks proton	JBC HA3-0258-4271
tochrome b-c ₁ complex by di	cyclo hexyl carbo di imide.= +drial cy	BBACAQ-0725-0349
hilic bacterium, PS3, with di	cyclo hexyl carbo di imide.= +thermop	JBC HA3-0258-4407
lexes undeca carbonyl-3-tri	cyclo hexyl phosphine- and deca carbon	JCDTBI-1983-2375
l structure and attempts to	cyclo metalate trans-(D-camphor e- -	JCDTBI-1983-2509
and characterization of	cyclo metalated complexes of	1983-2441
1,13,16-hexa oso-2,11-	cyclo octadecadiene =	691
ylidi benzo[a,e]	cyclo octene =	JOCEAH-00
Time	hydrolysi	JCPKBH-1983
s of a con...	at oxygen a ver	JCPKBH-1983-16
y large effect on	ffects at oxygen. The h	JCPKBH-1983-1619
hydrolysis of 2-aryl oxy	Stereoelectronic effects on acetal cleavag	JCPKBH-1983-1633
e. The separation of the r+	Stereoelectronic effects on S _N 2 reactions	AJCHAS-0036-2123
es with tri butyl stannane.	stereoisomeric aklavinones = +Synth	LACHDL-1983-2151
eas and configuration of the	stereomers.= +of the configuration of	ARPMAS-0316-1024
octa hydro benzo[f]quinoline	Stereoetained and stereoselective lacton	ABBIA4-0228-0179
ization of four diastereois+	stereoselective hydro sulfonylation of co	JOCEAH-0048-4669
njugated diene+ Regio- and	Stereoselective introduction of chiral cen	TELEAY-0024-5421
ters in acyclic precursors: +		
tereoi+ Stereoretained and	stereoselective lactonization of four dias	ABBIA4-0228-0179
Catalytic hydrolyses of α -	Stereoselective micellar catalysis Part 4	JCPKBH-1983-1741
oxy prop enals.= Simple	stereoselective preparation of E-3-alk	TELEAY-0024-5209
tones: E+ Trans alkenes by	stereoselective reduction of α -Ph ₂ PO ke	TELEAY-0024-5293
a with zinc boru hydride.= +	Stereoselective reduction of 3-oxo amide	TELEAY-0024-5385
e, (-)-v+ New route to the	stereoselective synthesis of (+)-vincamin	TETRAB-0039-3737
ristosaminid+ A regio- and	stereoselective synthesis of methyl α -L-	TETRAB-0039-3801
ctions of 1-phenyl ethyl α -	Stereoselectivity in the condensation rea	JCPKBH-1983-1645
lky phosphoro thio+ The	stereospecific conversion of P-chiral di	TELEAY-0024-5677
to deuterium substitution:	stereospecific deuterium incorporation in	TELEAY-0024-5261
arb eth oxy vinyl)cuprates. 2.	Stereospecific olefin synthesis = +c	JOCEAH-0048-4621
ctivity of the respiratory +	Stereospecificity and requirements for a	BICHA W-0022-5754
reactions of esters. Part 12	Steric versus polar effects in pyrolytic b	JCPKBH-1983-1875
l damage to polymer articles	sterilized by an electron beam.= +mica	KHFZAN-0017-1354
ation of the potential of the	stern plane with interaction of dissimila	JCISA5-0097-0247
nance spectroscopy in the	stereochemical assignment of poly-Z-isom	JCPRB4-1983-3005
dim+ Alterations in ovarian	steroid and gonadotropin secretion prece	JOENAK-0100-0043
cyclic sheep by a 3 β -hydroxy	steroid de hydrogenase inhibitor.= +n	JOENAK-0100-0061
cosides from Asteroidea V.	Steroid oligo glycosides from the starfish	LACHDL-1983-2079
cosides from Asteroidea VI	Steroid oligo glycosides from the starfish	LACHDL-1983-2092
n urine, obtained by capilla+	Steroid profiles of body fluids other the	JOCRAM-0279-0573
ions. The role of DNA =	Steroid receptor-nuclear matrix interact	JBC HA3-0258-4366
to the intracellular cortico	steroid-binding protein in Candida albic	BBRCA9-0117-0043
thyl+ Selective oxidation of	steroidal allylic alcohols using 3,5-di me	JOCEAH-0048-4766
igh-res+ Separation of non-	steroidal anti-inflammatory agents by h	JOCRAM-0279-0587
al ductus arteriosus by non-	steroidal antiinflammatory drugs = +et	PRGLBA-0028-0631
cleavage reactions of some	steroidal ep oxides.= Preparation and	JCPRB4-1983-2933
oxy acetates of two A-homo-	steroidal lactams = +hyllaminolphen	AFINAE-0040-0441
lead(IV) acetate with	steroidal nitro olefins.= Reaction of	ACHUDE-0114-0121
hrom+ Analysis of anabolic	steroids in body fluids by capillary gas c	JOCRAM-0279-
itary prolact+ T _h	heterogeneity of pitu	LIFS AK-
is and α -	none chromo	LAC

некоторых стероидных эпоксидов». Перед ключевым словом места хватает только для «*реакции расщепления некоторых*». Поэтому оставшаяся часть названия «*Получение и*» помещается в конец строки. В тех случаях, когда и при использовании «кольцевого принципа» полное название не уместится, ставится знак «+». Такой тип составления списка называется *указателем ключевого слова в контексте* (Keyword-in-Context) и является весьма полезным. Например, если нас интересуют оксазиридин или его производные, то для обнаружения всех работ (в данном выпуске), в которых это слово появляется в названии, достаточно найти это слово в Chemical Titles (в выпуске от 9 января 1984 г. содержатся три таких названия). Кодовый номер, приведенный в конце каждой строки, относится к источнику информации. Например, для названия упоминавшейся выше статьи по стереоэлектронным эффектам этот код имеет вид AJCHAS-0036-2123, где AJCHAS обозначает Aust. J. Chem., 0036 — номер тома (36), и 2123 — номер страницы. Во втором разделе каждого выпуска (называемом библиографией) приведены полные названия и указаны авторы. Между прочим, этот раздел в случае тех журналов, которые относятся к обоим изданиям, дублирует Current Contents Physical and Chemical Sciences, поскольку полное содержание журналов приводится в порядке возрастания номера страницы. В каждом выпуске Chemical Titles имеется авторский указатель, в который включены все — а не только первый — авторы. Адреса не приводятся.

А.4. Рефераты

Списки заглавий ценны сами по себе, но они не дают никакой информации о том, что содержится в статье. Еще на заре развития органической химии рефераты статей были широко распространены, и часто они печатались как разделы в журналах, посвященных другим областям знаний [15]. В настоящее время имеются лишь два издания, которые полностью посвящены публикации рефератов, охватывающих все области химии. Одно из них — Реферативный Журнал, Химия — издается с 1953 г. на русском языке и представляет интерес в основном для исследователей, владеющих русским языком. Другое издание — Chemical Abstracts (CA); в еженедельно издаваемом на английском языке сборнике печатаются рефераты практически всех статей по теоретической и прикладной химии, публикуемых в любом месте земного шара. Реферируются примерно 12000 журналов, выходящих на многих языках. Кроме того, в CA публикуются рефераты каждого химического патента 18 стран, включая США, Великобританию, Японию, Францию и

СССР, а также многие патенты еще восьми стран. В СА перечислены и включены в указатели, но не реферированы обзорные статьи и книги. В настоящее время рефераты публикуются в 80 разделах, из которых органической химии посвящены разделы 21—34. Названия этих разделов такие, например, как «Алициклические соединения», «Алкалоиды», «Физическая органическая химия», «Гетероциклические соединения» (один гетероатом) и т. п. Реферат статьи начинается с заголовка, который содержит: 1) номер реферата [16], 2) название статьи, 3) полные имена авторов в том виде, как они приведены в статье, 4) адрес авторов; 5) сокращенное название журнала (см. табл. А.1) [17]; 6) год, номер выпуска, а также страницы; 7) язык статьи. Ранее язык статьи в СА указывался только в тех случаях, когда он отличался от языка названия журнала. Рефераты патентов начинаются с названия, затем указываются автор и компания, номер патента, класс патента, дата выдачи, страна приоритета, номер патентной заявки, дата подачи заявки и число страниц описания патента. Реферат представляет собой сжатое изложение информации, представленной в статье. Для статей, опубликованных во многих распространенных журналах, например в *J. Am. Chem. Soc.*, *J. Org. Chem.*, *J. Chem. Soc.*, в СА используется резюме, подготовленное авторами (если таковое имеется), в том виде, в каком оно опубликовано в оригинальной статье — возможно, с некоторыми редакционными поправками и дополнениями. Каждый выпуск СА содержит авторский (Author Index) и патентный указатель (Patent Index), а также указатель ключевых слов (Keyword Index), в некотором смысле аналогичный указателю ключевых слов в контексте Chemical Titles (см. выше). Однако для указателя ключевых слов СА слова берут не только из названий, но и из текстов рефератов. Ключевые слова приводятся не в точном контексте, как это делается в Chemical Titles, но в каждом случае им сопутствуют несколько дополнительных слов. В патентном указателе перечислены все патенты в порядке возрастания их номера. Одно и то же соединение или метод часто патентуются в нескольких странах. В СА реферировается только первый патент, однако в патентном указателе приводятся номера дублирующих патентов, а также номера всех предыдущих патентов, соответствующих данному. До 1981 г. отдельно выпускались указатель номеров патентов (Patent Number Index) и указатель соответствия патентов (Patent Concordances) (последнее издание начато в 1963 г.).

В конце каждого раздела СА приведен список перекрестных ссылок на соответствующую литературу в других разделах.

Chemical Abstracts, конечно, чрезвычайно полезен для того, чтобы «быть в курсе текущих событий»; этот реферативный сборник позволяет в одном месте прочитать рефераты практически всех новых работ в химии, хотя его большой объем несколько ограничивает его полезность [18]. Большую пользу СА приносит как хранилище химической информации, в котором можно найти все, что было сделано в прошлом. Это обусловлено наличием великолепных указателей, которые в большинстве случаев быстро помогают химику найти интересующую его информацию. С момента основания в 1907 г. и по 1961 г. в СА публиковались ежегодные указатели (Annual Index). С 1962 г. ежегодно выходят два тома, каждый из которых снабжается отдельными указателями. Для каждого тома выпускаются предметный, авторский, формульный и патентный указатели. С 1972 г. предметный указатель выходит в двух частях — указатель химических веществ и общий предметный указатель, в который входят все ключевые слова, не являющиеся названиями отдельных химических веществ. Однако по мере выпуска объединенных указателей (Collective Index) указатели к отдельным томам, по существу, устаревают. Первые объединенные указатели охватывали информацию за 10 лет (декадные указатели), но по мере роста объема информации с 1956 г. появилась необходимость в пятилетних указателях. Выпущенные к настоящему времени объединенные указатели приведены в табл. А.3. Поэтому при поиске литературы сегодня необходимо просмотреть объединенные указатели до 1981 г. включительно, а затем обратиться к полугодовым указателям.

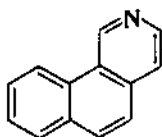
Начиная со времени выпуска восьмого объединенного указателя СА публикует Index Guide. В этом издании приведены

Таблица А.3. Объединенные указатели СА

Номер объединен- ного указателя	Указатели				
	предметный	химических веществ	авторский	формульный	патентный
1	1907—1916		1907—1916		
2	1917—1926		1917—1926		
3	1927—1936		1927—1936		1907—1936
4	1937—1946		1937—1946	1920—1946	1937—1946
5	1947—1956		1947—1956	1947—1956	1947—1956
6	1957—1961		1957—1961	1957—1961	1957—1961
7	1962—1966		1962—1966	1962—1966	1962—1966
8	1967—1971		1967—1971	1967—1971	1967—1971
9	1972—1976	1972—1976	1972—1976	1972—1976	1972—1976
10	1977—1981	1977—1981	1977—1981	1977—1981	1977—1981

структурные формулы и (или) альтернативные названия для многих тысяч соединений, а также множество перекрестных ссылок. Оно предназначено для того, чтобы помочь читателю быстро и эффективно найти ссылки на интересующие его темы в общем предметном, формульном указателях и указателе химических веществ СА. Каждый объединенный указатель содержит свой Index Guide. Новое издание Index Guide выходит каждые 18 месяцев.

Вместе с каждым указателем (ежегодным, полугодовым или объединенным) выходит указатель кольцевых систем. Этот ценный указатель позволяет читателю немедленно установить, содержится ли данное циклическое соединение в соответствующем предметном указателе или указателе химических веществ и если содержится, то под каким названием. Например, нам необходимо узнать, содержится ли в объединенном указателе за 1977—1981 гг. информация о соединении следующего строения (при этом необязательно даже знать его название):



бенз [h] изохинолин

Для этого в разделе «Системы с тремя кольцами» находим подраздел 6,6,6 (поскольку соединение содержит три шестичленных цикла), в котором следует найти рубрику $C_5N-C_6-C_6$ (поскольку в одном кольце находятся пять атомов углерода и один атом азота, а в остальных — по шесть атомов углерода). В этой рубрике приведено название бенз[h]изохинолин, а также названия 34 других систем типа $C_5N-C_6-C_6$. Находим по предметному указателю все эти названия и таким образом получаем информацию обо всех ссылках на эти циклические системы, которые появлялись в СА с 1977 по 1981 г.

До 1967 г. в СА текст на страницах располагался в две колонки, и каждая имела свой номер. В центре страницы размещался ряд букв от *a* до *h*. Эти буквы предназначались для того, чтобы облегчить поиск. Так, ссылка 7337*b* относится к разделу *b* колонки 7337. В более ранние годы аналогичным образом использовались надстрочные индексы, например 4327^b. В еще более ранних выпусках эти цифры не печатались на странице, хотя они приводились в декадных указателях. Для того чтобы воспользоваться ими, читатель должен был мысленно разделить страницу на девять частей. С 1967 г. каждому реферату присваивается отдельный номер, а номера

колонок упразднены и заменены номерами страниц. Следовательно, начиная с 1967 г. в указателях приводятся не номера колонок, а номера рефератов. В конце номера реферата приводится буква, которая служит проверочным знаком, позволяющим избежать неверного копирования при компьютерной обработке. Использование предметных и формульных указателей и указателей химических веществ СА требует практики, поэтому студентам следует ознакомиться с типичными томами этих указателей и с вводными разделами к ним, а также с Index Guide.

В формульных указателях СА формулы располагаются в следующем порядке: 1) по числу атомов углерода; 2) по числу атомов водорода; 3) по другим элементам в алфавитном порядке. Так, все соединения C_3 приводятся перед любым из соединений C_4 , все соединения, содержащие C_5H_7 , — перед любым соединением, содержащим C_5H_8 , соединения типа $C_7H_{11}Br$ — перед $C_7H_{11}N$, $C_9H_6N_4S$ — перед C_9H_6O и т. д. Соединения, содержащие дейтерий (D) и тритий (T), также приводятся в соответствии с алфавитом: например, C_2H_5DO идет после C_2H_5Cl , но перед C_2H_5F или C_2H_6 .

С 1965 г. в СА каждому индивидуальному веществу присвоен регистрационный номер. Этот номер (имеющий, например, вид [766-51-8]) остается неизменным независимо от того, какое название применяется в литературе для этого соединения. К настоящему времени такие номера присвоены 6 млн. веществ, и этот список увеличивается на несколько тысяч каждую неделю. Наибольшее значение регистрационные номера имеют для обработки информации с помощью ЭВМ. В Registry Handbook приведены все регистрационные номера с названиями, предпочтительными для использования в СА.

Для извлечения информации из СА можно пользоваться компьютерным терминалом. Это справедливо по крайней мере для рефератов последних лет. Все рефераты, опубликованные с середины 1975 г., а также некоторые, вышедшие в период между 1967 и серединой 1975 гг., доступны с помощью ЭВМ в библиотеках, которые оказывают этот вид услуг. Для вызова и вывода на дисплей доступны все библиографические цитирования, термины указателя ключевых слов для еженедельных выпусков СА, а также термины и названия, содержащиеся в общих предметных указателях и указателях химических веществ с 1967 г. По-видимому, эта служба будет расширяться.

Хотя СА и Реферативный Журнал, Химия в настоящее время являются единственными публикациями, охватывающими всю область химии, ранее выпускались и другие реферативные издания, которые ныне прекратили свое существование.

Важнейшими из них были *Chemisches Zentralblatt* и *British Abstracts*. Эти публикации все еще представляют определенную ценность, поскольку их издание началось до СА, и поэтому они содержат рефераты статей, вышедших до 1907 г. Кроме того, даже статьи, опубликованные после 1907 г., в этих реферативных изданиях отражены более подробно. Под различными названиями *Zentralblatt* издавался с 1830 по 1969 г. [19]. Как отдельное издание *British Abstracts* существовал с 1926 по 1953 г.; ранее рефераты из этого источника публиковались в *Journal of the Chemical Society* с 1871 по 1925 г.

Здесь следует упомянуть и еще одно издание. *Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus* публикуется еженедельно с 1960 г. и в основном содержит структурные формулы всех новых соединений, информация о которых появляется в примерно 110 журналах. Издание снабжено ежемесячными формульным, предметным, авторским и журнальным указателями, которые объединяются в кумулятивные полугодовые и ежегодные тома [20]. Как и в случае СА, информацию, содержащуюся в этом издании, можно извлечь с помощью компьютера.

А.5. Справочник Бейльштейна

Этот справочник настолько важен для органической химии, что заслуживает отдельного раздела. В справочнике Бейльштейна «*Handbuch der Organischen Chemie*», обычно называемом *Beilstein*, приведены все органические соединения, упоминающиеся в литературе за период, который он охватывает. Для каждого соединения приводятся все его названия, молекулярная формула, структурная формула, все методы синтеза (в кратком виде, например: «кипятиением 1-бутанола с NaBr и серной кислотой»), физические константы, такие, как температура плавления, показатель преломления и т. п., другие физические свойства, химические свойства, включая реакции, распространение в природе (источник выделения), биологические свойства, если таковые известны, производные с их температурами плавления, аналитические данные, а также любая другая информация о соединении, которая появлялась в литературе [21]. Не менее важно и то, что вся информация приведена со ссылками на оригинальную литературу. Более того, перед публикацией в этом справочнике данные подвергаются критической переработке. Вся информация тщательно исследуется и документируется, что позволяет устранить дублирование и ошибочные результаты. Обсуждение некоторых соединений занимает две-три строки, для других же отводятся целые страницы. Важность такой работы очевидна.

В прошлом для пользования справочником Бейльштейна требовалась определенная подготовка, но с выходом формульного указателя этот процесс стал значительно легче. Первые три издания в настоящее время устарели. Четвертое издание (vierte Auflage) охватывает литературу от начала издания справочника до 1909 г. Оно называется das Hauptwerk и состоит из 27 томов. Соединения расположены в нем по системе, которая слишком сложна, чтобы ее полностью обсуждать здесь [22]. Соединения классифицируются по трем разделам, которые в свою очередь подразделяются на «системы» (табл. А.4).

Das Hauptwerk по-прежнему остается основой справочника Бейльштейна и не устарел. Более поздняя литература включается в дополнения, которые имеют такую же структуру, что и das Hauptwerk, поэтому соединения обсуждаются в том же порядке. Первое дополнение (erstes Ergänzungswerk) охватывает литературу за период с 1910 по 1919 г., второе дополнение (zweites Ergänzungswerk) — литературу 1920—1929 гг., третье дополнение (drittes Ergänzungswerk) — литературу 1930—1949 гг. и четвертое дополнение (viertes Ergänzungswerk) — литературу 1950—1959 гг. Как и основной том, каждое дополнение состоит из 27 томов [23]. Дополнения 3 и 4, начиная с тома 17, объединены, поэтому в томах 17—27 объединенное третье и четвертое дополнение охватывают литературу за период с 1930 по 1959 г. Каждое дополнение разделяется на тома так же, как и das Hauptwerk, и, например, соединения, встречающиеся в томе 3 das Hauptwerk в системе 199, в каждом из дополнений также будут в томе 3 и в системе 199 [24]. Чтобы еще больше облегчить перекрестный поиск, страницы каждого дополнения соответствуют страницам более ранних книг, на которых речь идет о тех же соединениях. Так, на с. 545 тома 6 третьего дополнения при упоминании фенетола приведены символы H 140; E I 80; E II 142, указывающие, что ранее информация по фенетолу приводилась на с. 140 тома 6 das Hauptwerk, на с. 80 первого и на с. 142 второго дополнения. Более того, сверху в центре каждой страницы дополнений ука-

Таблица А.4. Классификация соединений в справочнике Бейльштейна

Разделы	Томы	Номера систем
I. Ациклические соединения	1—4	1—449
II. Карбоциклические соединения	5—16	450—2359
III. Гетероциклические соединения	17—27	2360—4720

заны соответствующие номера страниц *das Hauptwerk*. Поскольку все пять серий публикаций имеют одинаковую систематику, то, зная в каком месте любой серии речь идет о данном соединении, без труда можно найти информацию о нем и в остальных четырех. Если соединение описано, например, в томе 5 *das Hauptwerk*, необходимо лишь запомнить номер страницы и найти этот номер наверху в центре страниц томов 5 каждого из дополнений (один и тот же номер может встречаться на нескольких страницах). Конечно, некоторые соединения можно найти только в одной или нескольких сериях, поскольку возможно, что в период, охватываемый данным дополнением, публикаций по этим соединениям не было. И хотя каждый данный том справочника Бейльштейна содержит полную информацию до конца соответствующего периода, тома второго, третьего и четвертого дополнений часто содержат материал, далеко выходящий за рамки указанного периода. Например, на с. 3962 тома 1 четвертого дополнения (1950—1959) содержатся ссылки на работы, опубликованные в 1968 и 1971 гг.

Начиная с *das Hauptwerk* и до четвертого дополнения справочник Бейльштейна выходил на немецком языке, хотя чтение его не представляет особой сложности, поскольку большинство слов представляют собой названия соединений (издательство бесплатно снабжает пользующихся справочником специальным немецко-английским словарем, и такой словарь есть во многих библиотеках). Пятое дополнение, охватывающее период с 1960 по 1979 г., будет опубликовано на английском языке. Его издание началось в 1984 г. с первой части тома 17.

Томы 28 и 29 справочника Бейльштейна представляют собой соответственно предметный и формульный указатели. Последнее полное издание этих томов является частью второго дополнения и охватывает не только *das Hauptwerk*, но также и первые два дополнения. Для тома 1 выпущены сводный предметный и сводный формульный указатели, которые относятся к *das Hauptwerk* и ко всем четырем дополнениям [25]. Аналогичные тома-указатели, относящиеся ко всем четырем дополнениям, изданы для томов 2—3, 4, 5, 6, 17—18, 19, 20—22 и 23—25. Сводные указатели к остальным томам будут выпущены по мере завершения публикации томов. Для химиков, говорящих на английском языке (а также, по-видимому, и для многих говорящих на немецком языке), формульные указатели более удобны. Конечно, и в этом случае необходимо некоторое знание немецкого языка, поскольку многие формулы сопровождаются списком значительного числа изомеров. Если соединение описано лишь в *das Hauptwerk*, в указателе приводятся только том и страница, например: 1, 501. Римские цифры используются для ука-

зания дополнений, например: 26, 15, I 5, II 7. Таким образом, предметный и формульный указатели сразу дают информацию о das Hauptwerk и первых двух дополнениях (а для томов 1—6 и 17—25 — и о третьем и четвертом дополнениях). Поиск соединения в третьем и четвертом дополнениях при этом несложен (если эти тома уже вышли из печати), что делают на основании номера страницы, как указывалось выше. Однако в последнее издание томов 28 и 29 могли попасть лишь соединения, описанные в литературе до 1930 г. Для того чтобы выяснить, попало ли данное соединение, не упоминающееся в томах 28 и 29, в третье и (или) четвертое дополнение, можно воспользоваться двумя методами. Для соединений, информация о которых должна содержаться в томах 1—6 и 17—25 (а также в других, для которых позже вышли сводные указатели), можно обратиться к сводным указателям. Для соединений, не попадающих в эти категории, отдельно переплетенные части каждого тома третьего и четвертого дополнений содержат собственные предметный и формульный указатели. Если известно (на основании приблизительного понимания системы), в каком томе наиболее вероятно появление информации о данном соединении, достаточно просмотреть указатели этих томов, в противном случае следует просмотреть указатели всех томов (что потребует лишь незначительно больших затрат труда). Другой метод заключается в том, что необходимо освоить систему справочника; это делали большинство химиков-органиков до появления оригинальных формульных указателей [22]. Часто большую помощь оказывает даже приблизительное понимание системы. Формульные указатели справочника Бейльштейна построены так же, как и указатели СА (см. разд. А.4). По завершении публикации четвертого дополнения предполагается выпустить полные сводные предметный и формульный указатели для das Hauptwerk и всех четырех дополнений.

В справочнике Бейльштейна имеется и четвертый раздел (системы 4721—4877), к которому относятся природные соединения неопределенной структуры — каучуки, сахара и т. п. Они рассматриваются в томах 30 и 31, которые охватывают литературу, опубликованную не позже 1935 г., и информация о них включена в объединенные указатели. Для этих томов не будут выпускаться новые дополнения. Все эти соединения теперь включены в регулярные тома справочника.

А.6. Компендиумы и таблицы

Помимо справочника Бейльштейна существует множество других справочных руководств по органической химии, которые по существу представляют собой компиляцию данных. Такие книги очень полезны и часто помогают исследователю эконо-

мать много времени. В данном разделе мы рассмотрим некоторые из наиболее важных таких изданий.

1. Несколько лет назад было объявлено, что выпускается английский эквивалент справочника Бейльштейна: Elsevier's Encyclopedia of Organic Chemistry. Были выпущены три тома (тт. 12—14), состоящие из более чем 15 частей: том 12 — бициклические соединения, том 13 — трициклические соединения и том 14 — тетра- и полициклические соединения. В эти тома вошла информация о многих природных соединениях, особенно о терпенах и стероидах. И хотя первые тома этой серии не были выпущены, имеющиеся тома остаются ценными.

2. Пятое издание Heilbron's Dictionary of Organic Compounds, J. Buckingham (Ed.), 7 vols., Chapman and Hall, London, 1982, содержит краткую информацию о более чем 150 000 органических соединений: приведены названия, структурные формулы, физические свойства, производные и ссылки на оригинальную литературу [26]. Для многих веществ приводятся дополнительные данные, касающиеся распространения в природе, биологической активности и токсичности. Соединения расположены в алфавитном порядке. Словарь содержит указатели названий, формул, гетероатомов и регистрационных номеров СА. Первое ежегодное дополнение было выпущено в 1983 г. Аналогичная работа, посвященная металлоорганическим соединениям, — это Dictionary of Organometallic Compounds, 3 vols., Chapman and Hall, 1984.

3. Landolt — Börnstein's, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, und Technik, 6th ed., Springer — Verlag Berlin, 1950, — представляет собой много томный компендиум физических данных. В этом компендиуме, публикация которого продолжается и в настоящее время, приведено огромное количество данных; некоторые из них могут представлять интерес для химиков-органиков, например показатели преломления, теплоты сгорания, оптическое вращение и спектральные данные. Для всех данных имеются ссылки на оригинальные работы.

4. The Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, Florida (называемый справочником Кливлендской резиновой компании) исправляется и дополняется ежегодно (64-е издание вышло в 1983—1984 гг.) и представляет собой ценное хранилище легкоизвлекаемых данных. Важнейшей таблицей для химиков-органиков является таблица физических констант органических соединений, в которой приведены названия, формулы, цвет, растворимость и физические свойства тысяч веществ. Однако этот справочник содержит и множество других полезных таблиц. Аналогичным изданием является Lange's Handbook of Chemistry, 12th ed. McGraw-Hill, New York, 1979.

5. Список большинства известных природных соединений, например терпенов, алкалоидов, углеводов, для которых установлена структура, со структурными формулами, температурами плавления, оптическим вращением и ссылками на оригинальную литературу приведены в издании: *Devon, Scott, Handbook of Naturally Occurring Compounds*, 3 vols., Academic Press, New York, 1972—.

6. *Dreisbach*, Physical Properties of Chemical Compounds, Advances in Chemistry Series №№ 15, 22, 29, American Chemical Society, Washington, D. C., 1955—1961, содержит сведения о многих физических свойствах более чем 1000 органических соединений.

7. Физические свойства тысяч металлоорганических соединений со ссылками на оригинальную литературу собраны в четырех больших компендиумах: *Dictionary of Organometallic Compounds* (упоминался в п. 2 выше), *Dub*, Organometallic Compounds, 2nd ed., 3 vols. с дополнениями и указателем, Springer-Verlag, New York, 1966—1975; *Hagihara, Kumada, Okawara*, Handbook of Organometallic Compounds, W. A. Benjamin, New York, 1968; *Kaufman*, Handbook of Organometallic Compounds, Van Nostrand, Princeton, N. J., 1961.

8. Хорошим источником информации о фармакологически важных веществах является *The Merck Index of Chemicals and Drugs*, 10th ed., Merck and Company, Rahway, N. J., 1983. В этом справочнике для многих лекарственных веществ приведены три типа названий: *химическое название* (т. е. название, которое даст этому соединению химик-органик; конечно, таких названий может быть несколько), *название класса*, которое должно фигурировать на всех упаковках с лекарством, и *торговое название*, которое может быть различным для одного и того же лекарственного препарата, выпускаемого различными компаниями. Например, для 1-(4-хлоробензгидрил)-4-метилпиперазина названием класса является хлорциклазин. Среди торговых наименований этого антигистаминного препарата следующие: тригистан, перазил и алергицид. *The Merck Index* особенно ценен тем, что в нем приведены все известные названия этих трех типов для каждого соединения, и эти названия имеют перекрестную индексацию. Имеется также и формульный указатель. Для каждого соединения приводятся структурная формула, предпочтительное название для СА и регистрационный номер СА, физические свойства, медицинское и иное применение, токсичность и ссылки на методы синтеза. В этот же справочник включен большой список именных органических реакций со ссылками на литературу и разнообразные таблицы.

9. Два издания приводят свойства азеотропных смесей. Наиболее полное из них, снабжаемое дополнениями начиная

с 1965 г., это *Timmermans*, The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, 4 vols., Interscience, New York, 1959—1960. Другое — Azeotropic Data, 2 vols., Advances in Chemistry Series, № 6 and № 35, American Chemical Society, Washington D. C., 1952, 1962.

10. Рассчитанные температуры кипения при различных давлениях для многих соединений приведены в руководстве: *Dreisbach*, Pressure-Volume-Temperature Relationships of Organic Compounds, McGraw-Hill, New York, 1952.

11. Тысячи значений дипольных моментов со ссылками на литературу собраны в работе: *McClellan*, Tables of Experimental Dipole Moments, vol. 1, W. H. Freeman, San Francisco, Calif., 1963; vol. 2, Rahara Enterprises, El Cerrita, Calif., 1974.

12. Длины связей и углы между ними для сотен соединений со ссылками на литературу включены в таблицы: Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, London Chemical Society Special Publication № 11, 1958, и в дополнение к этому изданию Special Publication № 18, 1965.

13. В Ring Systems Handbook, опубликованном службой СА в 1984 г., приведены названия и формулы циклических и каркасных систем, которые появлялись в СА. Сведения о циклических системах изложены так же, как и в указателе циклических систем СА (см. разд. А.4). Для каждой формулы приведены название, используемое в указателе СА, и регистрационный номер этой системы. Во многих случаях имеются также ссылки на СА. Отдельно выпущены формульный указатель (Formula Index) (для родоначальных циклических систем) и указатель названий циклов (Ring Name Index). Дважды в год публикуются дополнения. Ring Systems Handbook включает в себя информацию более ранних изданий: The Parent Compound Handbook и The Ring Index.

14. Sadtler Research Laboratories публикует большие сборники ИК-, УФ-, ЯМР- и других спектров в виде отдельных листов, снабженных указателями.

15. ИК-, УФ-, ЯМР-, КР-спектры и масс-спектральные данные, а также температуры плавления и кипения, растворимость и плотность для 21000 органических соединений собраны в справочнике: Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds, Grasselli, Ritchey (eds.), 2nd ed., 6 vols., CRC Press, Cleveland, Ohio, 1973. В отличие от сборников фирмы Sadtler данные приведены в виде таблиц (списки пиков), а не как репродукции реальных спектров. Преимущество этой книги заключается в том, что все спектральные и физические данные для соединения приведены в одной строке. Имеются ссылки на коллекцию фирмы Sadtler и другие спектральные сборники. Тома 5 и 6 содержат указатели пиков в ИК-,

УФ-, ЯМР-, ^{13}C -ЯМР-, масс- и КР-спектрах, а также формульный указатель и указатель физических констант.

16. Aldrich Library of Infrared Spectra, 3rd ed., Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wis., 1981, by Pouchert, содержит более 12 000 ИК-спектров, расположенных таким образом, что легко видеть, как изменяется спектр вещества при небольших изменениях в структуре молекулы.

17. Обширный список пиков в видимых и УФ-спектрах приведен в Organic Electronic Spectral Data, Interscience, New York. К настоящему времени выпущено двадцать томов, охватывающих литературу до 1978 г. включительно.

18. Спектры ^{13}C -ЯМР 500 соединений собраны в Johnson, Jankowski, Carbon-13 NMR Spectra, Wiley, New York, 1972.

А.7. Обзоры

Обзорная статья представляет собой подробное рассмотрение относительно узкой области. Для примера можно привести названия некоторых недавно опубликованных обзоров: «Синтез, реакции и физические свойства висмуторганических соединений» [27], « α -Алкилирование карбонильных соединений в присутствии кислот Льюиса» [28] и «Химия изоиндолов» [29]. Хорошая обзорная статья имеет большой объем, поскольку представляет собой тщательный анализ всех работ, выполненных в рассматриваемой области. Обзорные статьи печатаются в обзорных журналах и некоторых книгах. Важнейшие обзорные

Таблица А.5. Обзорные журналы

Название (в скобках указан год основания)	Основные языки	Число выпусков в год
Accounts of Chemical Research (1968)	A	12
Aldrichimica Acta (1968)	A	4
Angewandte Chemie (1888)	H	12
и английский перевод: Angewandte Chemie, International Edition in English (1962)	A	12
Chemical Reviews (1924)	A	6
Chemical Society Reviews (1947) [30]	A	4
Heterocycles (1973)	A	12
Natural Product Reports (1984)	A	6
Reviews of Chemical Intermediates (1973)	A	4
Synthesis (1969)	A, H	12
Tetrahedron (1958)	A, H, Ф	24
Topics in Current Chemistry (1949) [31]	A, H	Непериодично
Успехи химии (1932)	P	12
и английский перевод: Russian Chemical Reviews (1960)	A	12

журналы для химиков-органиков (хотя большинство из них не посвящено исключительно органической химии) приведены в табл. А.5. Обзоры печатаются также и в некоторых журналах, приведенных в табл. А.1, в частности в Bull. Soc. Chim. Fr. и J. Organomet. Chem.

Имеется также ряд продолжающихся серийных публикаций, которые аналогичны по содержанию обзорным журналам, но печатаются нерегулярно (не чаще чем один раз в год) и выходят в переплете. В некоторых из них публикуются обзоры из всех областей химии, другие охватывают только органическую химию, третьи имеют еще более узкую специализацию. На тематику этих публикаций указывают их названия. Ряд важнейших таких публикаций приведен в табл. А.6 с указанием их

Таблица А.6. Нерегулярно выходящие серийные публикации

Advances in Alicyclic Chemistry
Advances in Carbohydrate Chemistry
Advances in Catalysis
Advances in Fluorine Chemistry
Advances in Free-Radical Chemistry
Advances in Heterocyclic Chemistry
Advances in Organometallic Chemistry
Advances in Organic Chemistry
Advances in Photochemistry
Advances in Physical Organic Chemistry
Advances in Protein Chemistry
Essays in Chemistry
Fluorine Chemistry Reviews
Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe
Isotopes in Organic Chemistry
Mechanisms of Molecular Migrations
Methods in Free-Radical Chemistry
Organic Photochemistry
Organometallic Reactions
Organic Reactions
Perspectives in Structural Chemistry
Progress in Bioorganic Chemistry
Progress in Macrocyclic Chemistry
Progress in Organic Chemistry
Progress in Physical Organic Chemistry
Progress in Stereochemistry
Reactive Intermediates (Plenum)
Reactive Intermediates (Wiley)
Selective Organic Transformations
Soviet Scientific Reviews, Section B, Chemistry Reviews
Stereochemistry: Fundamentals and Methods
Survey of Progress in Chemistry
Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry
Topics in Phosphorus Chemistry
Topics in Stereochemistry
Topics in Sulfur Chemistry

сокращений в СА. Некоторые издания публикуют списки обзорных статей по органической химии. Важнейшим из них является *J. Org. Chem.*, в котором такая практика начата с 1978 г. (первый такой список см.: *J. Org. Chem.*, **43**, 3085). В этих списках статей, появляющихся дважды в год, приводятся названия и указывается источник практически для всех обзорных статей в области органической химии, которые опубликованы за прошедшие шесть месяцев: в них включены также статьи в упомянутых выше обзорных журналах и серийных публикациях, а также в монографиях и трактатах типа тех, о которых речь идет в разд. А.10. Приводится также список монографий по отдельным темам. Каждый такой список снабжен предметным указателем.

Другая публикация — *Index of Reviews in Organic Chemistry*, compiled by Lewis, Chemical Society, London — представляет собой классификацию обзоров. Первый том, выпущенный в 1971 г., включает обзоры примерно от 1960 до 1970 г. (в некоторых случаях приводятся значительно более ранние статьи), которые перечислены в алфавитном порядке по их названиям. Под рубрикой «Конденсация Кнёвенателя» перечислено четыре обзора, под рубрикой «Соединения включения» — пять обзоров и под рубрикой «Винилкетоны» — один. Указателя нет. Второй том (1977 г.) охватывает литературу до 1976 г. С 1980 г. один или два раза в год выходят дополнения. Еще один список обзоров (без классификации, но с авторским и предметным указателями) см.: *Kharasch, Wolf, Harrison, Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in Organic Chemistry*, Pergamon, New York. Выпущено три тома, охватывающих 1940—1960 гг. (опубликован в 1962 г.), 1961—1962 гг. (опубликован в 1964 г.) и 1963—1964 гг. (опубликован в 1966 г.) Систематизированный список обзоров по металлоорганической химии приводится в статьях Смита и Уолтона [32] и Брюса [33]. Аналогичный список обзоров по химии гетероциклических соединений приведен в статьях Катрицкого и сотр. [34].

А.8. Ежегодные обзоры

Каждая из обсуждавшихся в предыдущем разделе обзорных статей посвящена узкой области и охватывает все работы, выполненные в этой области за некоторый период времени. Ежегодный обзор — это публикация, относящаяся к широкой области, но ограничивающаяся рассмотрением работ небольшого периода времени, обычно 1 или 2 лет.

1. Старейшая из существующих ныне публикаций ежегодных обзоров — *Annual Reports on the Progress of Chemistry* —

выпускается Королевским химическим обществом (ранее Химическое общество) с 1905 г. и охватывает все области химии. С 1967 г. разбита на разделы. Обзоры по органической химии печатаются в разд. В.

2. В связи со значительным ростом числа статей по химии Королевское химическое общество стало выпускать ежегодные сборники обзорных статей по более узким областям. Такие сборники называются *Specialist Periodical Reports*. Из них интерес для химиков-органиков представляют следующие: *Aliphatic and Related Natural Product Chemistry* (vol. 3, охватывает литературу 1980—1981 гг.); *Photochemistry* (vol. 13, охватывает литературу 1980—1981 гг.); *The Alkaloids* (vol. 12, охватывает литературу 1980—1981 гг.); *General and Synthetic Methods* (vol. 6, охватывает литературу 1981 г.).

3. *Organic Reaction Mechanisms*, Wiley, New York, представляет собой ежегодный обзор последних достижений в области изучения механизмов реакций. В первом томе, вышедшем в 1966 г., дан обзор литературы 1965 г.

4. Два ежегодных обзора посвящены достижениям в области органического синтеза. Один из них — *Theilheimer, Synthetic Methods of Organic Chemistry*, S. Karger Verlag, Basel, публикация которого начата в 1946 г., — является компиляцией новых методов синтеза органических соединений, которые систематизированы на основе типов либо разрываемых, либо возникающих связей. Приводятся уравнения реакции, краткое описание методики, выход и ссылки на литературу. В 1983 г. вышел том 37. Тома 3 и 4 были изданы только на немецком языке, все остальные выходили на английском. В каждом томе имеется указатель. Сводные указатели публикуются в каждом пятом томе. Начиная с тома 8, в каждый том включается короткий обзор тенденций синтетической органической химии. Более поздняя серия — *Annual Reports in Organic Synthesis*, Academic Press, New York — охватывает литературу, выходящую в течение года начиная с 1970 г. По довольно простой системе приведены уравнения реакций с указанием выхода и оригинальной литературы. В 1984 г. начато ежемесячное издание *Methods in Organic Synthesis*, также посвященное новым методам синтеза. Аналогичные сообщения (заимствованные из других журналов) публикуются и в каждом номере журнала *Synthesis*.

5. Несколько раз в год *Journal of Organometallic Chemistry* публикует ежегодные обзоры, систематизированные по природе металла. Например, в томе 262, вышедшем в январе 1984 г., содержатся обзоры литературы за 1982 г., посвященной органическим соединениям, в состав которых входят В, Sb, Bi, Mn, Tc, Re, Co, Rh и Ir, а также обзор использования переходных

металлов в органическом синтезе. Такие ежегодные обзоры ранее появлялись в *Organometallic Chemistry Reviews, Section B*, который существовал как отдельный журнал с 1968 по 1974 г. Еще ранее (в 1964—1966 гг.) такие обзоры публиковались в виде отдельных книг.

А.9. Общие монографии

Выпущен ряд крупномасштабных многотомных монографий, охватывающих всю органическую химию или ее большие области.

1. *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Coffey (ed.), Elsevier, Amsterdam, представляет собой монографию, состоящую из пяти основных томов, каждый из которых содержит несколько частей. Публикация начата в 1964 г. и до сих пор не завершена. Компоновка материала мало отличается от большинства учебников, но охват его значительно шире и глубже. Уже вышли в свет дополнения к некоторым томам. Более раннее издание, носившее название *Chemistry of Carbon Compounds*, Rodd (ed.), было опубликовано в 10 частях в период с 1951 по 1962 г.

2. *Houben-Weyl's Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart является основным трактатом на немецком языке, посвященном лабораторным методам. Четвертое издание, начатое в 1952 г., содержит 16 томов, большинство из которых состоит из нескольких частей. Редактор этого издания — Э. Мюллер. Начат выпуск дополнительных томов. В первых четырех томах описаны общие лабораторные методы, аналитические и физические методы, а также общие химические методы. Последующие тома посвящены синтезу соединений определенных типов, например, углеводов, кислород- и азот-содержащих соединений и т. д.

3. *Comprehensive Organic Chemistry*, Pergamon, New York, 1979*, — шеститомная монография по синтезу и реакциям органических соединений. В первых трех томах рассматриваются различные функциональные группы, в томе 4 — гетероциклические соединения, в томе 5 — биологические соединения, такие, как белки, углеводы и липиды. По-видимому, наиболее полезным является том 6, который содержит формульный, предметный и авторский указатели, а также указатели реакций и реагентов. В последних двух указателях приводятся не только страницы самой монографии, но и ссылки на обзоры и оригинальную литературу. Например, на с. 1129 под рубри-

* Есть русский перевод: *Общая органическая химия*. — В 12 томах. Пер. с англ. — М.: Химия, 1981 — 86. — *Прим. перев.*

кой «Хромовая кислота — серная кислота (реактив Джонса), окисление, спирты» приведено 13 ссылок на оригинальные работы. Издательство Pergamon выпустило два других аналогичных трактата: девятитомный *Comprehensive Organometallic Chemistry* (1982) и восьмитомный *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (1984). Указатели к этим работам также включают ссылки на оригинальную литературу.

4. Основной монографией, посвященной экспериментальным методам химии, является *Techniques of Chemistry*, Weissberger (ed.) Wiley, New York. Это издание, начатое в 1970 г., к настоящему времени содержит 18 томов, большинство из которых состоит из нескольких частей. Отдельные тома посвящены таким областям, как электрохимические и спектральные методы, кинетические методы, фотохромизм и органические растворители. *Techniques of Chemistry* является преемником более ранней серии, носившей название *Techniques of Organic Chemistry*, которая была выпущена в 14 томах в 1945—1969 гг.; некоторые из них выдержали более одного издания.

5. *Comprehensive Chemical Kinetics*, Bamford, Tipper (eds.), Elsevier, Amsterdam 1969 — представляет собой многотомную монографию, посвященную кинетике реакций. В шести томах (не все из них вышли в свет к моменту написания книги) описаны кинетика и механизмы органических реакций, причем эти темы рассмотрены глубоко и всеобъемлюще.

6. Следующие многотомные монографии посвящены специальным областям: *Elderfield*, *Heterocyclic Compounds*, Wiley, New York, 1950—; *Manske, Holmes*, *The Alkaloids*, Academic Press, New York, 1950—; *Simonson, Owen, Barton, Ross*, *The Terpenes*, Cambridge University Press, London, 1947—1957.

А.10. Монографии и трактаты по специальным областям

В органической химии большое число книг посвящено тщательному рассмотрению специальных областей. Многие из них представляют собой по-существу развернутые обзорные статьи, которые отличаются от обычных обзоров лишь объемом и широтой охвата материала. Некоторые из книг написаны одним автором, другие содержат главы, написанные различными авторами, но эти книги спланированы так, чтобы отдельные главы полностью охватили данную область. На многие из этих книг приводятся ссылки в настоящем издании. Ряд компаний выпускает серии монографий, из которых мы упомянем три наиболее значительных.

1. Серия не связанных между собой монографий, охватывающих различные области органической химии, публикуется из-

дательством Academic Press в Нью-Йорке. К настоящему времени опубликовано более 40 таких монографий. Перечислим некоторые типичные названия: *Johnson*, Ylid Chemistry, 1966 *; *Ugi*, Isonitrile Chemistry, 1971; *Wasserman*, *Murray*, Singlet Oxygen, 1979; *Mayo*, Rearrangements in Ground and Excited States, 1980; *Trost*, *Melvin*, Sulphur Ylides, 1975; *Cram*, Fundamentals of Carbanion Chemistry, 1965 **; *Shamma*, The Isoquinoline Alkaloids, 1972; *Rochester*, Acidity Functions, 1970.

2. Издательство Wiley-Interscience выпускает серию под названием The Chemistry of Functional Groups под общей редакцией Патаи. В каждом томе описаны синтез, реакции, физические и химические свойства соединений, содержащих ту или иную функциональную группу. К настоящему времени вышли тома, охватывающие более 20 функциональных групп, включая книги по алкенам, цианопроизводным, аминам, карбоновым кислотам и их сложным эфирам, хинонам и т. д. Запланировано еще несколько книг.

3. Издательство Elsevier Publishing Company выпустило серию монографий по механизмам реакций. Среди опубликованных на сегодняшний день книг этой серии следующие: *Bunton*, Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom, 1963; *Norman*, *Taylor*, Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds, 1965; *Miller*, Nucleophilic Aromatic Substitution, 1968; *Shine*, Aromatic Rearrangements, 1967; *Buncel*, Carbanions, 1974.

А.11. Учебники

По органической химии издано много отличных учебников. Здесь мы ограничимся перечислением некоторых из них, изданных в основном после 1977 г. Некоторые из них предназначены для начального обучения, другие — для углубленного освоения предмета (углубленные курсы обычно снабжаются ссылками на оригинальную литературу; в учебниках для начального обучения таких ссылок нет, хотя они часто содержат общую библиографию, указания по более глубокому изучению и т. п.). Кроме того, одни охватывают всю область органической химии, другие относятся лишь к структуре, реакциям и(или) механизмам. Все перечисленные ниже книги являются не только хорошими учебниками, но также и ценными справочниками для аспирантов и химиков-практиков.

* Есть русский перевод: *Джонсон А.* Химия иминов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1969. — Прим. перев.

** Есть русский перевод: *Крам Д.* Основы химии карбанионов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1967. — Прим. перев.

Alder, Baker, Brown, Mechanism in Organic Chemistry, Wiley-Interscience, New York, 1971.

Carey, Sundberg, Advanced Organic Chemistry, 2 vols., Plenum, 2nd ed., 1983, 1984 *.

Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 2nd ed., Cambridge University Press, London, 1978.

Ege, Organic Chemistry, D. C. Heath, New York, 1984.

Fessenden, Fessenden, Organic Chemistry, 2nd ed., Willard Grant Press, Boston, 1982.

Harris, Wamser, Fundamentals of Organic Reaction Mechanisms, Wiley, New York, 1976.

Pine, Hendrickson, Cram, Hammond, Organic Chemistry, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1980.

House, Modern Synthetic Reactions, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1969.

Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1969 **.

Jones, Physical and Mechanistic Organic Chemistry, 2nd ed., Cambridge University Press, London, 1984.

Kemp, Vellacio, Organic Chemistry, Worth Publishers, New York, 1980.

Loudon, Organic Chemistry, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1984.

Lowry, Richardson, Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper and Row, New York, 1981.

McMurry, Organic Chemistry, Brooks/Cole, Monterey, Calif., 1984.

Morrison, Boyd, Organic Chemistry, 4th ed., Allyn and Bacon, Boston, 1982 ***.

Solomons, Organic Chemistry, 3rd ed., Wiley, New York, 1984.

Streitwieser, Heathcock, Introductory Organic Chemistry, 2nd ed., Macmillan, New York, 1981.

Sykes, A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry, 5th ed., Longmans, New York, 1981 ****.

Weininger, Stermitz, Organic Chemistry, Academic Press, New York, 1984.

Wingrove, Caret, Organic Chemistry, Harper and Row, New York, 1981.

* Есть русский перевод первого издания: Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс по органической химии. Пер. с англ. — М.: Химия, 1981. — Прим. перев.

** Есть русский перевод: Ингольд К. Теоретические основы органической химии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1973. — Прим. перев.

*** Есть русский перевод второго издания: Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Пер. с англ. — М.: Мир, 1974. — Прим. перев.

**** Есть русский перевод первого издания: Сайкс П. Механизмы реакции в органической химии. Пер. с англ. — М.: Химия, 1971. — Прим. перев.

А.12. Другие книги

В данном разделе будет упомянуто несколько книг, которые не попадают ни в одну из рассмотренных выше категорий. Все они, кроме последней, посвящены лабораторному синтезу органических соединений.

1. *Organic Syntheses*, публикуемая издательством Wiley в Нью-Йорке, включает методики синтеза конкретных соединений. Ежегодные тома небольшого объема выходят с 1921 г. Методики за каждый десяти- или девятилетний период сводятся в объединенные тома (табл. А.7). Преимущество методик, приведенных в *Organic Syntheses*, по сравнению с описанными в оригинальной литературе заключается в том, что это *проверенные методики*. Каждый синтез вначале выполняется автором, а затем одним из членов редакционного совета *Organic Syntheses*, и методика публикуется лишь в том случае, когда выходы этих двух синтезов практически совпадают. Обычно большинство методов, приводимых в журналах, воспроизводится, однако это не всегда так. Все методики *Organic Syntheses* отмечены в справочнике Бейльштейна и в С.А. Для поиска данной реакции в *Organic Syntheses* читатель может воспользоваться приводимыми в данной книге ссылками на OS (до тома 61 включительно), указателями самого OS, а также книгами: *Sugasawa, Nakai, Reaction Index of Organic Syntheses*, Wiley, New York, 1967 (до OS 45 включительно) и *Shriner, Shriner, Organic Syntheses Collective Volumes I, II, III, IV, V Cumulative Indices*, Wiley, New York, 1976. Аналогичная публикация, также выпускаемая издательством Wiley в Нью-Йорке, — это *Organic Photochemical Syntheses*; том 1 вышел в 1971 г.

2. Том 1 справочника *Fieser, Fieser, Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1967*, представляет собой моно-

Таблица А.7. Соответствие
ежегодных и объединенных томов
Organic Syntheses

Ежегодные тома	Объединенные тома
1—9	I
10—19	II
20—29	III
30—39	IV
40—49	V

* Есть русский перевод: *Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза*. В 7-и томах. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 1—3, 1970; т. 4, 5, 1971; т. 6, 1975; т. 7, 1978. — *Прим. перев.*

графию из 1457 страниц, в которой в отдельных разделах обсуждаются примерно 1120 реагентов и катализаторов. Для каждого реагента указано его применение в органическом синтезе (со ссылками на оригинальную литературу), а также какая компания продает этот реагент или его метод приготовления, а иногда и то и другое одновременно. В книге принят алфавитный порядок. Опубликовано еще десять томов, которые сохраняют структуру тома 1 и дополняют его более поздней информацией.

3. В книге: *Buehler, Pearson, Survey of Organic Synthesis*, 2 vols., Wiley, New York, 1970, 1977*, обсуждаются сотни реакций, использующихся для синтеза основных типов органических соединений. Материал разбит на главы, каждая из которых посвящена конкретной функциональной группе, например кетонам, ацилгалогенидам, аминам и т. д. Каждая реакция подробно обсуждается, и приводятся краткие методики синтеза. Книга содержит много ссылок на оригинальную литературу.

4. Аналогичной публикацией является *Sandler, Karo, Organic Functional Group Preparations*, 3 vols., Academic Press, 1968—1972 (часть серии монографий издательства Academic Press, упоминавшейся в разд. А.10). В эту книгу включено больше функциональных групп, чем в монографию Бюлера и Пирсона.

5. *Compendium of Organic Synthetic Methods*, Wiley, New York, содержит уравнения, описывающие синтез примерно 4000 моно- и бифункциональных соединений со ссылками на оригинальную литературу. К настоящему времени в свет вышли пять томов: vol. 1 and 2, Harrison, Harrison (eds.), 1971, 1974; vol. 3, Hegedus, Wade (eds.), 1977; vol. 4 and 5, Wade (ed.), 1980, 1984.

6. С немецкого языка переведены две книги, богатые экспериментальными методами: *Weygand, Hilgetag, Preparative Organic Chemistry*, Hilgetag, Martini (eds.), Wiley, New York, 1972** и *Becker et al., Organicum*, translated by Hazzard, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1973***. Еще одна ценная книга, в которой большее внимание уделено общим лабораторным методам, а не конкретным методикам: *Keese, Müller, Toubé, Fundamentals of Preparative Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1982.

* Есть русский перевод: Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. В 2-х ч. Пер. с англ. — М.: Мир, 1973. — Прим. перев.

** Есть русский перевод: Вейганд К., Хильгетег Г. Методы эксперимента в органической химии. Пер. с нем. — М.: Химия, 1968. — Прим. перев.

*** Есть русский перевод: Органикум. Практикум по органической химии. Пер. с нем. — М.: Мир, 1979. — Прим. перев.

7. *Orchin, Kaplan, Macomber, Wilson, Zimmer, The Vocabulary of Organic Chemistry, Wiley, New York, 1980*, содержит определения более 1000 терминов, применяемых во многих областях органической химии, включая стереохимию, термодинамику, волновую механику, природные соединения и ископаемое топливо. Книга содержит также список классов органических соединений, типов механизмов и именных реакций (с механизмами). В словаре принята систематизация по темам, а не по алфавиту, но имеется хороший указатель. Официальный список определений ИЮПАК «Глоссарий терминов, используемых в физической органической химии» был опубликован в журнале *Pure and Applied Chemistry*, 55, 1281—1371 (1983) *.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ПОИСК

А.13. Информация о конкретном соединении

Большинство химиков-органиков от случая к случаю или регулярно сталкиваются с задачей поиска информации, касающейся конкретного соединения. Иногда необходимо узнать, было ли данное соединение синтезировано ранее, а если было, то каким путем, и (или) выяснить температуру плавления, ИК-спектр или какие-либо иные свойства. Указания к литературному поиску этого типа настолько отличаются от остальных типов поиска, что мы рассмотрим их в начале. Поиск всей информации, которая когда-либо была опубликована о данном соединении, начинается с формульного указателя ко второму дополнению к справочнику Бейльштейна (разд. А.5), с помощью которого можно быстро узнать, упоминалось ли данное соединение в литературе ранее 1929 г. Если это соединение там указано, исследователю необходимо обратиться к приведенным в указателе страницам, где приведены все методы, использовавшиеся для синтеза этого соединения, а также все физические свойства со ссылками на оригинальную литературу. Если информация о соединении содержится в таком томе справочника, для которого выпущены третье и (или) четвертое дополнения, ее можно извлечь из них так, как описано в разд. А.5. Если вещество не приведено в сводном формульном указателе (т. е. не упоминалось в литературе до 1929 г.), то следует выяснить, имеется ли информация о нем в третьем и четвертом дополнениях; указания к этому см. в разд. А.5. Если соединение рассматривается в одном из томов, для которых уже выпущены кумулятивные формульные указатели, то большая часть опи-

* Русский перевод с комментариями специалистов опубликован в ЖОрХ, 1983, 19, сс. 1562—1590, 1789—1812, 1988—2013; окончательный вариант см.: Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, т. 5. — М., ПИК ВИНТИ 1985. — *Прим. перев.*

санной работы оказывается ненужной, поскольку из этого указателя в одном месте можно почерпнуть информацию о том, где в das Hauptwerk и всех четырех дополнениях справочника Бейльштейна идет речь о данном соединении. На этой стадии исследователь уже будет знать следующее: 1) все, что опубликовано до 1959 [35] или 1949 г. [36] включительно, или 2) что соединение не встречается в литературе до 1959 [35] или 1949 г. [36] включительно. Иногда оказывается достаточно просмотреть лишь справочник Бейльштейна, например если требуется узнать только температуру плавления или показатель преломления. В других случаях, когда необходимы конкретные лабораторные указания, следует обратиться к оригинальным статьям.

Для продолжения поиска информации в литературе после 1949 г. (или 1959 г.) химик должен обратиться к объединенным формульным указателям СА: 1947—1956 (если этот период не охвачен справочником Бейльштейна), 1957—1961, 1962—1966, 1967—1971, 1972—1976, 1977—1981 гг.—или более поздним объединенным указателям, если они вышли, а затем к полугодовым указателям. Если в данном формульном указателе содержится лишь несколько ссылок на интересующее нас соединение, то страницы или номера рефератов приводятся в самом формульном указателе. Однако если таких ссылок много, то указатель отсылает читателя к указателю химических соединений или (для указателей до 1972 г.) к предметному указателю за тот же период; в этих указателях может оказаться очень большое число ссылок на номера страниц или номера рефератов. Для облегчения поиска вводится множество подзаголовков, которые часто позволяют сузить область поиска и ограничить ее наиболее подходящими рубриками. Тем не менее исследователю непременно придется обратиться ко многим рефератам, которые окажутся бесполезными. Во многих случаях информация, почерпнутая из реферата, окажется достаточной. Если это не так, то следует обратиться к оригинальной литературе. В некоторых случаях (в указателе такие случаи отмечены звездочкой или двумя звездочками) в реферате соединение не упоминается, хотя речь о нем идет в тексте оригинальной статьи или патента. Между прочим все ссылки в указателях СА, относящиеся к патентам, отмечены перед номером реферата буквой Р. В 1967 г. для обозначения книг и обзорных статей введены также префиксы В и R соответственно.

По приведенной выше методике можно найти всю информацию о конкретном соединении, которая была опубликована до момента времени, примерно на год предшествующего началу поиска, причем это прямая процедура, которая часто отнимает

довольно мало времени (если соединение описано лишь несколько раз). Кроме того, с ее помощью исследователь может убедиться в том, что соединение вообще не описано. Следует отметить, что для таких распространенных соединений, как бензол, эфир, ацетон и т. п., тривиальные упоминания в литературе не индексируются (поэтому по приведенной методике такие упоминания обнаружить не удастся), а учитываются лишь важные их применения. Так, если ацетон превращают в другое соединение, то информация об этой статье попадет в указатель, а если его используют как растворитель или элюент в распространенной методике, то ацетон в указателе не упоминается.

Существует несколько методов, которые позволяют выяснить, упоминается ли соединение в литературе, вышедшей в период, не охватываемый последним полугодовым формульным указателем СА. Можно просмотреть Chemical Titles или указатель ключевых слов в конце каждого выпуска СА (разд. А.4). В этих случаях, конечно, необходимо знать, как может называться данное соединение. Это необязательно для Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus (разд. А.4), когда можно воспользоваться ежемесячными формульными указателями. Однако эти методы не дают возможности извлечь полную информацию. Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus приводит в основном новые соединения, которые не должны быть найдены при поиске в более ранней литературе. Что касается Chemical Titles, то информацию о соединении можно обнаружить лишь тогда, когда оно упоминается в заголовке статьи. Указатели ключевых слов СА содержат более полную информацию, которая извлекается не только из названия статьи, но также из ее содержания, хотя и этот указатель не является исчерпывающим. Более того, все три обсуждаемые публикации отстают по времени от оригинальных журналов, хотя для Chemical Titles это отставание минимально. Не существует метода, позволяющего найти *всю* интересующую нас литературу, вышедшую в период, более поздний чем тот, который охвачен последним полугодовым формульным указателем СА.

Не всегда необходимо полностью следовать приведенной выше процедуре поиска. Часто всю необходимую информацию о соединении можно найти в одном из справочников (см. разд. А.6), в «Словаре органических соединений» (см. разд. А.6) или в одном из других перечисленных в этой главе компендиумов, в большинстве из которых приводятся ссылки на оригинальную литературу.

А.14. Другие виды поиска [37]

Для литературных поисков иного типа не существует определенных методик. Любой химик, который желает узнать все

о том, что, например, известно о механизме реакции альдегидов с HCN , или какие соединения общей формулы Ar_3CR синтезированы, или какой катализатор лучше всего для ацилирования по Фриделю — Крафтсу производных нафталина ангидридами, или при какой длине волны в ИК-спектрах поглощает группа $\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$, должен полагаться на свое профессиональное мастерство и знание литературы (хотя часто в этом может помочь поиск с помощью компьютера). Если требуется конкретная информация, то она может оказаться в одном из перечисленных выше компендиумов. Если тема носит более общий характер, то лучше всего начинать с ознакомления с информацией, приведенной по этому поводу в одной или нескольких монографиях, трактатах или учебниках, что позволит получить общую информацию о состоянии дел в данной области и часто ссылки на обзорные статьи и оригинальные работы. Например, если необходимо узнать об ацилировании по Фриделю — Крафтсу, то, конечно, необходимо начать с монографии Ола по реакциям Фриделя — Крафтса (см. т. 2, гл. 11, [195]). Во многих случаях такой информации оказывается достаточно, но если требуется исчерпывающий поиск, то следует обратиться к предметному указателю и(или) указателю химических веществ СА. При этом исследователь должен в полной мере использовать свое мастерство, поскольку необходимо принять решение, по каким ключевым словам проводить поиск. Если его интересует механизм реакции между альдегидами и HCN , то можно начать поиск с рубрик «Альдегиды» или «Цианистый водород» или даже «Ацетальдегид», «Бензальдегид» и т. п., но он займет слишком много времени. Рубрика «Цианогидрин» — более удачный выбор, поскольку обычно именно эти соединения являются продуктами искомой реакции и число ссылок будет существенно меньше. Поиск под рубрикой «Механизм» будет потерей времени. Во всяком случае, большинство рефератов окажется бесполезным. Литературный поиск такого типа неизбежно требует много времени. Естественно, исследователь не должен обращаться к ежегодным указателям СА, достаточно ознакомиться с объединенными указателями, а для периода, который они не охватывают, — с полугодовыми указателями. При необходимости провести поиск по литературе до 1907 г. (или даже до 1920 г., поскольку в период с 1907 по 1920 г. СА не был всеобъемлющим) следует обратиться к *Chemisches Zentralblatt* (разд. А.4) и рефератам, опубликованным в *Journal of Chemical Society* (разд. А.4).

А.15. Указатель цитирования научных публикаций

В 1961 г. начато издание составленного с помощью ЭВМ Science Citation Index (SCI), которое значительно облегчает

поиск литературы. В этом издании, которое существенно отличается от любого другого, упомянутого в этой главе, помещается список всех статей за данный год, в которых приводится ссылка на данную статью, патент или книгу. Полезность такого представления информации заключается в том, что оно позволяет проводить поиск вперед от данной статьи или патента, а не назад, как это обычно делается. Например, представим, что некий химик знаком со статьей Дженкса и Джилкрита [J. Am. Chem. Soc., 90, 2622 (1968)] под названием «Нелинейные корреляции структуры и реакционной способности. Реакционная способность нуклеофильных агентов по отношению к сложным эфирам». Поиск более ранних работ на эту тему облегчается использованием ссылок, приведенных в самой статье, и может продолжаться далее на основании ссылок в этих работах и т. д. Но, естественно, сама статья не может дать информации о том, как найти более поздние статьи. SCI предназначен именно для этой цели. В указателе цитирования SCI приведены все статьи, патенты и книги, цитируемые в течение данного года или квартала (только по первому автору), а затем помещен список статей, в которых цитируется данная работа. Указатель публикуется раз в два месяца и кумулируется ежегодно. Например, колонка 27216 указателя цитирования 1982 г. показывает, что упомянутая выше работа Дженкса цитировалась в 18 статьях, опубликованных в 1982 или в конце 1981 г. Резонно предположить, что большинство статей, цитирующих работу Дженкса, имеют близкую тематику. Для каждой из 18 этих статей приведены первый автор, сокращенное название журнала, номер тома, страницы и год. Аналогичным образом если просмотреть SCI за все годы начиная с 1968 г., то можно получить полный список статей, цитирующих работу Дженкса. Ясно, что поиск можно расширить путем включения в рассмотрение работ, в которых приведены ссылки на данные 18 статей (с помощью SCI с 1982 г. и далее) и т. д. Статьи, патенты и книги, приведенные, например, в SCI за 1982 г., могут быть выпущены существенно раньше, — в этот указатель включены работы Эйнштейна, опубликованные в 1905 и 1906 гг. Единственное требование заключается в том, чтобы в статье, опубликованной в 1982 г. (или в конце 1981 г.), более ранняя работа содержалась в списке цитируемой литературы. Систематизация цитируемых статей и книг производится в алфавитном порядке по фамилии первого автора, а затем по году статьи. Патенты расположены в порядке возрастания номера патента независимо от страны, где он был выдан.

SCI охватывает около 3300 журналов по физическим и биологическим наукам, а также по медицине, сельскому хозяйству, технологии и психологическим наукам. В дополнение

к указателю цитирования каждый индивидуальный номер и объединенный том SCI включают три других указателя. Один из них, называемый Source Index (указатель источников), аналогичен авторскому указателю CA. В нем приведены заголовки, сокращенные названия журналов, номера томов, выпусков и страниц, а также год выпуска всех статей, опубликованных данным автором в течение двухмесячного периода или года. В этом указателе приведены все авторы, а не только первые. Во втором указателе, называемом Corporate Index, приводятся списки всех публикаций, изданных данной организацией за определенный период. Список составлен по фамилии первого автора. Так, например, в Corporate Index за 1982 г. включены 22 работы 17 различных первых авторов, работающих на факультете органической химии Университета Аделаиды в Австралии. Третий указатель, включенный в SCI,— это Permuterm [38] Subject Index. В этом указателе в алфавитном порядке приведены все значимые слова в названиях всех статей, опубликованных за данный год или квартал, причем эти значимые слова приведены в паре с другими значимыми словами из того же названия. Так, например, ссылки на название, состоящее из семи значимых слов, появятся 42 раза в различных местах этого указателя. Каждое из семи слов приводится шесть раз в паре с одним из остальных слов названия. При этом дается ссылка на Source Index, где приведена полная информация об источнике. Возможно пользование SCI и через компьютерный терминал.

Издатели SCI выпускают и другую публикацию — Index to Scientific Reviews, которая появляется два раза в год, причем во втором выпуске каждого года кумулируется вся информация за год. Это издание, начатое в 1974 г., очень похоже на SCI, но ограничивается ссылками на обзорные статьи. Включены цитирования из примерно 2500 журналов, относящихся к тем же общим областям знания, которые охватывает и SCI. Цитируемые обзорные статьи публикуются примерно в 150 обзорных журналах и книгах, а также в тех журналах, которые лишь время от времени помещают обзоры. Как и SCI, Index to Scientific Reviews содержит указатели цитирования, источников, организаций и Permuterm.

А.16. Поиск журнальных статей

Найдя ссылку на оригинальную литературу по справочнику Бейльштейна, SCI, CA, монографии или с помощью какого-либо другого источника, исследователь часто сталкивается с необходимостью ознакомиться с самой оригинальной работой (метод поиска патентов обсуждался в разд. А.2). Во-

первых, следует уточнить полное название журнала, поскольку в ссылках обычно приводятся аббревиатуры. Конечно, каждый должен быть знаком с аббревиатурами важнейших журналов, таких, как *J. Org. Chem.*, *Chem. Ber.*, и т. д., но часто встречаются ссылки на журналы, названия которых могут быть незнакомы (например, *K. Skogs Lantbruksakad. Tidskr.* или Научн. тр. Моск. лесотех. инст.). В таких случаях следует обратиться к *Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI)* 1979 г. издания, который содержит названия всех журналов, ссылки на которые появлялись в СА с 1907 по 1979 г. (даже тех, которые больше не выпускаются). Наиболее поздние аббревиатуры выделены жирным шрифтом. Журналы перечислены в алфавитном порядке их аббревиатур, а не самих названий. Поскольку названия журналов довольно часто изменяются, CASSI содержит также и все прежние названия с перекрестными ссылками на современные варианты. С 1980 г. выпускаются квартальные дополнения к CASSI, которые ежегодно кумулируются. В этих дополнениях приводятся названия новых журналов, а также указываются последние изменения в названиях старых журналов. Следует отметить, что, хотя большинство изданий используют аббревиатуры СА, не все придерживаются этой практики. Читатель может обнаружить, что использование аббревиатур различно в разных странах и даже в разных журналах одной страны. Кроме того, время от времени происходит изменение и самих аббревиатур в СА. Когда полное название журнала известно, его можно получить в библиотеке.

Литература и примечания

1. Книги по химической литературе см.: *Mellon*, *Chemical Publications*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1982; *Wolman*, *Chemical Information*, Wiley, New York, 1983; *Skolnik*, *The Literature Matrix of Chemistry*, Wiley, New York, 1982; *Matzell*, *How to Find Chemical Information*, Wiley, New York, 1979; *Antony*, *Guide to Basic Information Sources in Chemistry*, Jeffrey Norton Publishers, New York, 1979; *Bottle*, *Use of the Chemical Literature*, Butterworths, London, 1979; *Woodburn*, *Using the Chemical Literature*, Marcel Dekker, New York, 1974; *Grane, Patterson, Marr*, *A Guide to the Literature of Chemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, 1957. Статью из трех частей, посвященную литературе по органической химии, см.: *Hancock*, *J. Chem. Educ.*, 45, 193—199, 260—266, 336—339 (1968).
2. В табл. А.1 краткие сообщения считаются как статьи.
3. Более полный список журналов, включая прекратившие свое существование, см.: *Mellon*, [1]; *Grane, Patterson, Marr*, [1].
4. Эти журналы выходят и в английском переводе; см. табл. А.2.
5. В этих журналах публикуются также обзорные статьи.
6. Старое название *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*.
7. Разделение С. R. на три раздела началось в 1981 г. Серия 2 относится к физическим наукам, включая химию.
8. Каждый номер этого журнала посвящен отдельной теме.

9. Преемник журнала *Proceedings of the Chemical Society*, который выходил с 1957 по 1964 г.
10. Начиная с 1966 и по 1971 г. *J. Chem. Soc.* был разбит на три раздела: А, В и С. С 1972 г. раздел В стал выходить как *Perkin Trans.* 2, раздел С — как *Perkin Trans.* 1. Раздел А (физическая и неорганическая химия) был разделен на *Faraday* и *Dalton Transactions*.
11. До 1978 г. этот журнал назывался *Roczniki Chemii*.
12. *Pure Appl. Chem.* публикует сообщения ИЮПАК и доклады, представленные на конференциях ИЮПАК.
13. До 1980. г. этот журнал назывался *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*.
14. Титульные страницы журналов по органической химии публикуются также и в *Current Contents Life Sciences* — аналогичном издании, охватывающем биохимию и медицину.
15. Например, *Chem. Ind. (London)* и *Synthesis* публикуют рефераты статей, появляющихся в других журналах. Ранее такие же рефераты публиковались также в *J. Am. Chem. Soc.*, *J. Chem. Soc.* и *Ber.*
16. Начиная с 1967 г.
17. Эти аббревиатуры время от времени меняются, поэтому читатель может обнаружить некоторые несоответствия.
18. Можно оформить подписку на *CA Selects*, в котором будут собраны копии рефератов, относящихся к различным узким областям, таким, как фторорганические соединения, механизмы органических реакций, органическая стереохимия и т. д.
19. «Некролог» журнала *Zentralblatt*, написанный Вейске, в котором приводятся история и статистические данные о его рефератах и указателях, был опубликован в апрельском номере за 1973 г. журнала *Chem. Ber.* (pp. I—XVI).
20. Обсуждение этого издания см.: *Garfield, Sim, Pure Appl. Chem.*, 49, 1803 (1977).
21. Рассмотрение процессов обработки данных для включения в справочник Бейльштейна см.: *Luckenbach, Ecker, Sunkel, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20, 841—849 (1981) [*Angew. Chem.*, 99, 876—885].
22. Обсуждение системы Бейльштейна и указания к пользованию ею см.: *Sunkel, Hoffmann, Luckenbach, J. Chem. Educ.*, 58, 982 (1981); *Luckenbach, CHEMTECH*, 1979, 612—621. Институт Бейльштейна опубликовал также две инструкции по пользованию этой системой на английском языке. Одну из них можно получить бесплатно: *How to Use Beilstein, Beilstein Institute, Frankfurt/Main*, 1979. Другая — это *Weissbach, A Manual for the Use of Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie*, Springer-Verlag, New York, 1976. Более ранняя работа, которая многим студентам покажется более легкой для изучения: *Huntress, A Brief Introduction to the Use of Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie*, 2nd ed., Wiley, New York, 1938.
23. В некоторых случаях для сохранения параллельности системы, а также чтобы избежать выпуска книг слишком большого или слишком малого объема, тома издаются в двух или более частях, а иногда два тома объединяются в один выпуск.
24. Четвертое дополнение (которое будет охватывать 1—16 тома) к моменту написания настоящей книги еще не закончено. Объединенное третье и четвертое дополнение (тома 17—27) уже почти готово.
25. В объединенных указателях в большинстве случаев ссылка на страницу сопровождается буквой, например, *CHBr₂Cl* 67f, II 33a, III 87d, IV 81. Эти буквы указывают, в какой части страницы находится соединение, и оказываются весьма полезными, поскольку названия, приведенные

в указателе, необязательно совпадают с названиями, приведенными в более ранних изданиях. Буква «а» означает, что указанное соединение первое на странице, «b» — второе и т. д. Для четвертого дополнения буквы не приводятся.

26. Аннотация к этой книге, где особое внимание уделено ошибкам, см.: *Smith, J. Am. Chem. Soc., 105, 6198 (1983) (Book review).*
27. *Freedman, Doak, Chem. Rev., 82, 15—57 (1982).*
28. *Reetz, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 96—108 (1982) [Angew. Chem., 94, 97—109].*
29. *Bonnet, North, Adv. Heterocycl. Chem., 29, 341—399 (1981).*
30. Преемник журнала *Quarterly Reviews* (аббревиатура *Q. Rev., Chem. Soc.*).
31. Панее *Fortschritte der Chemischen Forschung.*
32. *Smith, Walton, Adv. Organomet. Chem., 13, 453—558 (1975).*
33. *Bruce, Adv. Organomet. Chem., 10, 273—346 (1972); 11, 447—471 (1973); 12, 380—407 (1974).*
34. *Katritzky, Jones, Adv. Heterocycl. Chem., 25, 303—391 (1979); Katritzky, Weeds, Adv. Heterocycl. Chem., 7, 225—299 (1966).*
35. Для соединений, относящихся к тому, для которого четвертое дополнение уже выпущено.
36. Для соединений, относящихся к тому, для которого четвертое дополнение еще не выпущено.
37. Этот раздел здесь неизбежно должен быть коротким. Значительно более широкое обсуждение можно найти в книгах, перечисленных в [1].
38. Зарегистрированная торговая марка.

Приложение Б

Классификация реакций по типу синтезируемого соединения

Азиды

- 10-63. Алкилирование или ацилирование азид-иона
- 12-30. Реакция реактивов Гриньяра с тозилазидом
- 12-49. Реакция гидразинов с азотистой кислотой
- 12-51. Реакция анионов аминов с тозилазидом
- 13-23. Реакция солей диазония с азид-ионом
- 14-39. Реакция ацилпероксидов с азидом меди
- 15-9. Присоединение азотистоводородной кислоты к двойным связям
- 15-32. Присоединение галогеноазидов к двойным связям
- 15-41. Обработка олефинов азидом натрия, ионом Fe^{2+} и пероксидом водорода
- 15-43. Присоединение групп SR и N_3 к двойным связям
- 18-17. Реакция гидразидов с азотистой кислотой
- 18-19. Реакция спиртов или олефинов с азотистоводородной кислотой

Азины

- 16-20. Присоединение гидразинов к альдегидам или кетонам

Азиридины

- 10-45. Циклизация галогеноаминов
- 10-48. Циклизация аминоспиртов
- 10-63. Циклизация β -азидоспиртов
- 15-32. Из β -иодозидов
- 15-42. Реакция алкенов с азидами
- 16-45. Реакция иминов с α -галогенозамещенными карбонильными соединениями
- 17-49. Экструзия N_2 из триазилинов
- 19-52. Восстановление оксимов

Азлактоны

- 16-44. Конденсация альдегидов с N-ацилглицинами (реакция Эрленмейера)

Азоксисоединения

- 10-65. Реакция алкилгалогенидов с алкандиазотатами
- 12-53. Реакция нитрозосоединений с гидроксиламинами
- 19-30. Окисление азосоединений

- 19-37. Окисление аминов
- 19-67. Восстановление нитро- или нитрозосоединений; реакция нитрозосоединений с гидросиламинами

Азосоединения

- 11-4. Сочетание солей диазония с ароматическими соединениями
- 11-36. Перегруппировка арилтриазенов
- 11-43. Реакция ароматических спиртов с солями диазония (реакция Стай-лса — Систи)
- 11-47. Реакция металлоорганических соединений с ионами диазония
- 12-7. Сочетание алифатических диазониевых соединений
- 12-52. Реакция аминов с нитрозосоединениями (реакция Миллса)
- 14-28. Сочетание арилдиазониевых солей
- 18-47. Перегруппировка азоксисоединений (перегруппировка Валлаха)
- 19-6. Окисление гидразинов
- 19-37. Окисление аминов
- 19-56. Восстановление азоксисоединений
- 19-68. Восстановление нитросоединений

Алициклические соединения

- 10-87. Внутримолекулярное сочетание (реакция Вюрца)
- 10-89. Циклизация диаллилгалогенидов
- 10-91. Циклизация 1,3-диолов
- 10-96. Внутримолекулярный синтез на основе малонового эфира
- 10-101. Циклизация галогеноборанов
- 10-111. Внутримолекулярная конденсация сложных эфиров дикарбоновых кислот (конденсация Дикмана)
- 10-116. Кетонное декарбоксилирование дикарбоновых кислот
- 11-13. Внутримолекулярное алкилирование по Фриделю — Крафтсу
- 11-14. Циклизация Шолля
- 11-15. Внутримолекулярное ацилирование по Фриделю — Крафтсу
- 11-25. Циклодегидратация альдегидов и кетонов
- 12-18. Внутримолекулярное внедрение карбенов
- 13-16. Циклизация дигалогенобифенилов
- 14-15. Реакция сочетания терминальных диенов (циклоалкинов)
- 14-16. Внутримолекулярное арилирование (реакция Пшорра)
- 14-34. Циклизация диметилзамещенных соединений
- 14-35. Сочетание диенов через борановый интермедиат
- 15-5. Циклизация олефиновых кислот
- 15-11. Восстановление ароматических колец
- 15-15. Циклизация диенов
- 15-18. Циклизация ненасыщенных реактивов Гриньяра
- 15-22. Гидрокарбоксилирование диенов
- 15-46. Циклоприсоединение алильных анионов или катионов к олефинам
- 15-47. Присоединение олефинов к диенам (реакция Дильса — Альдера)
- 15-48. Димеризация олефинов
- 15-49. Присоединение карбенов или карбеноидов к олефинам или алкинам
- 15-50. Тетрамеризация алкинов
- 15-51. Другие реакции циклоприсоединения
- 16-30. Циклизация галогенозамещенных карбонильных соединений
- 16-40. Внутримолекулярная альдольная конденсация
- 16-47. Внутримолекулярные реакции Виттига
- 16-48. Циклизация динитрилов (реакция Торпа — Циглера)
- 17-49. Экструзия N_2 из пиразолинов или пиразолов
- 17-50. Экструзия CO из циклических кетонов

- 17-51. Экструзия SO_2 из циклических сульфонов
- 17-52. Декарбоксилирование циклических пероксидов (реакция Стори)
- 18-1. Перегруппировки Вагнера — Меервейна с образованием циклических продуктов
- 18-3. Расширение и сужение циклов (перегруппировка Демьянова)
- 18-8. Сужение цикла галогенокетонов (перегруппировка Фаворского)
- 18-9. Сужение цикла циклических diaзокетонов (перегруппировка Вольфа)
- 18-10. Расширение цикла циклических кетонов
- 18-26. Обработка циклических боранов CO
- 18-27. Обработка циклических боранов CO , H_2O , NaOH и H_2O_2
- 18-31. Циклизация сопряженных диенов и триенов
- 18-34. [1, J -Сигматропные миграции атома углерода
- 18-35. Расширение цикла винилциклопропенов и циклобутенов
- 18-36. Расширение цикла винилциклоалканов; циклизация диенов
- 18-41. Метатезис диенов
- 18-42. Перегруппировки σ -связей, катализируемые ионами металлов
- 18-43. Ди- λ -метановая перегруппировка
- 19-2. Дегидроциклизация
- 19-34. Окислительная циклизация
- 19-55. Восстановление циклических кетонов до циклоалкенов
- 19-64. Циклизация diketонов или кетозамещенных сложных эфиров
- 19-66. Конденсация сложных эфиров дикарбоновых кислот (ацилоиновая)

Алканы (см. также Алициклические соединения)

- 10-77. Восстановление алкилгалогенидов
- 10-78. Восстановление тозилатов и других аналогичных соединений
- 10-79. Гидрогенолиз спиртов
- 10-82. Восстановительное расщепление сложных эфиров
- 10-83. Восстановление связи C—N
- 10-87. Сочетание алкилгалогенидов (реакция Вюрца)
- 10-88. Сочетание алкилгалогенидов с металлоорганическими реагентами
- 10-90. Реакция металлоорганических соединений с алкилсульфатами или алкилсульфонатами
- 10-91. Сочетание спиртов
- 10-93. Реакция реактивов Гриньяра с простыми эфирами
- 10-99. Восстановление дитианов
- 12-16. Алкилирование алканов
- 12-18. Внедрение карбенов
- 12-22. Реакция металлоорганических соединений с кислотами
- 12-39. Декарбоксилирование карбоновых кислот
- 12-40. Расщепление третичных алколюлятов
- 12-44. Расщепление неенолизующихся кетонов
- 12-45. Расщепление кетонов амид-ионом (реакция Халлера — Бауэра)
- 12-46. Расщепление алканов
- 12-47. Децианирование нитрилов
- 14-14. Сочетание алканов
- 14-34. Сочетание реактивов Гриньяра
- 14-35. Сочетание боранов
- 14-36. Сочетание других металлоорганических соединений
- 14-37. Десульфуривание серосодержащих соединений
- 14-38. Димеризация с декарбоксилированием (реакция Кольбе)
- 14-40. Декарбонилирование альдегидов или ацилгалогенидов
- 15-10. Восстановление олефинов и алкинов
- 15-11. Восстановление ароматических колец
- 15-12. Восстановительное расщепление циклопропанов
- 15-15. Присоединение алканов к олефинам

- 16-30. Реакция кетонов с триметиалюминием
- 16-33. Реакция карбоновых кислот с триметиалюминием
- 19-6. Окисление гидразинов
- 19-13. Окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот
- 19-38. Восстановление альдегидов и кетонов (реакции Кижнера — Вольфа и Клемменсена)
- 19-44. Восстановление карбоновых кислот и сложных эфиров
- 19-47. Восстановление эпоксидов
- 19-53. Восстановление цианогруппы до метильной

*Алкены (см. также Алициклические соединения,
Ненасыщенные кислоты,
Ненасыщенные спирты и т. д.)*

- 10-70. Восстановление α -кетозпоксидов
- 10-77. Восстановление ненасыщенных галогенидов
- 10-79. Восстановление алиловых спиртов
- 10-83. Восстановительное расщепление енаминов
- 10-87. Сочетание винилгалогенидов
- 10-88. Сочетание ненасыщенных галогенидов с металлоорганическими реагентами
- 10-89. Сочетание аллилгалогенидов, аллилтозилатов или аллилацетатов
- 10-90. Сочетание винилтрифлатов с металлоорганическими реагентами
- 10-91. Сочетание алиловых спиртов с металлоорганическими реагентами
- 10-92. Сочетание алиловых сложных эфиров с металлоорганическими реагентами
- 10-93. Расщепление аллильных, винильных или силиловых простых эфиров
- 10-95. Сочетание винильных и аллильных серо- и селенсодержащих соединений с металлоорганическими реагентами
- 12-2. Миграция двойных и тройных связей
- 12-31. Реакция реактивов Гриньяра или комплексов никеля с CO
- 12-39. Декарбоксилирование ненасыщенных кислот
- 14-17. Арилирование олефинов (реакция Меервейна)
- 14-18. Арилирование олефинов палладийорганическими соединениями
- 14-29. Винилирование диазониевых солей
- 14-34. Димеризация аллильных реактивов Гриньяра
- 14-35. Димеризация винилхлороборанов
- 14-36. Димеризация винильных металлоорганических соединений
- 14-37. Десульфуривание тиофенов
- 14-38. Димеризация олефинов и карбоновых кислот с присоединением
- 15-10. Селективное восстановление алкинов или алленов
- 15-11. Восстановление ароматических колец
- 15-13. Восстановление винилборанов
- 15-15. Димеризация олефинов
- 15-16. Еновый синтез
- 15-47. Присоединение олефинов к диенам (реакция Дильса — Альдера)
- 15-49. Присоединение карбенов к ароматическим кольцам
- 15-50. Тетрамеризация алкинов
- 15-51. Димеризация диенов
- 15-52. Присоединение двух алкильных групп к алкину
- 15-54. Реакция дифенилацетилена с метилсульфинил-карбанионом
- 16-30. Реакция *gem*-диметаллзамещенных соединений с альдегидами или кетонами
- 16-42. Присоединение α -сульфинил-карбанионов или α -литийсиланов к альдегидам или кетонам (реакция Петерсона); из солей тозилгидразона
- 16-44. Реакция ангидридов с альдегидами

- 16-47. Реакция илидов фосфора с альдегидами или кетонами (реакция Виттига)
- 16-64. Реакция сульфогалогенидов с третичными аминами и диазоалканами
- 17-1. Дегидратация спиртов
- 17-2. Щелочное расщепление простых эфиров
- 17-3. Пиролиз сложных эфиров карбоновых кислот
- 17-4. Пиролиз ксантатов (реакция Чугаева)
- 17-5. Расщепление сложных эфиров неорганических кислот и сульфонов
- 17-6. Расщепление четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана)
- 17-7. Расщепление четвертичных аммониевых солей
- 17-8. Расщепление аминоксидов (реакция Коупа)
- 17-9. Расщепление других производных аминов
- 17-10. Расщепление алифатических солей диазония
- 17-11. Разложение тозилгидразонов
- 17-12. Расщепление сульфониловых соединений
- 17-13. Расщепление сульфоксидов, селеноксидов и сульфонов
- 17-14. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов
- 17-15. Реакция сульфогалогенидов с третичными аминами
- 17-16. Элиминирование боранов
- 17-17. Элиминирование НМ из металлоорганических соединений
- 17-19. Декарбонилирование ацилгалогенидов
- 17-20. Расщепление аддуктов реакции Михаэля
- 17-21. Деоксигенирование вицинальных диолов
- 17-22. Расщепление циклических тиокарбонатов
- 17-23. Деоксигенирование эпоксидов
- 17-24. Десульфуривание эписульфидов
- 17-25. Реакция α -галогенсульфонов с основаниями (реакция Рамберга — Баклунда)
- 17-26. Реакция азиридинов с азотистой кислотой
- 17-27. Денитрование вицинальных динитросоединений
- 17-29. Дегалогенирование вицинальных дигалогенидов
- 17-31. Элиминирование галогена и гетерогруппы (реакция Боорда)
- 17-32. Расщепление β -гидроксисульфидов и других родственных соединений
- 17-33. Фрагментация спиртов или галогенидов, имеющих разветвление в γ -положении
- 17-34. Фрагментация γ -амино- или γ -гидроксигалогенидов
- 17-35. Фрагментация 1,3-диолов или γ -аминоспиртов
- 17-36. Декарбонилирование β -гидроксикарбоновых кислот и β -лактонов
- 17-39. Элиминирование СО и СО₂ из мостиковых бициклических соединений
- 17-46. Пиролиз β -гидроксидолефинов
- 17-47. Пиролиз аллиловых простых эфиров
- 17-54. Двукратная экструзия из некоторых циклических молекул
- 18-1. Перегруппировка спиртов и олефинов (перегруппировка Вагнера — Меервейна)
- 18-3. Расширение или сужение циклов (реакция Демьянова)
- 18-9. Перегруппировка карбенов или карбеноидов
- 18-29. Реакция винилборанов с нодом или NaOMe
- 18-30. Реакция алкилнитриалкилборатов лития с электрофилами
- 18-31. Электроциклические перегруппировки циклобутенов и циклогексациенов
- 18-33. [1, J]-Сигматропные миграции водорода
- 18-34. [1, J]-Сигматропные миграции углерода
- 18-35. Перегруппировка винилциклопропанов
- 18-36. Перегруппировка 1,5-диенов (перегруппировка Коупа)
- 18-41. Метатезис олефинов
- 18-42. Перегруппировка циклобутана
- 18-43. Ди-п-метановая перегруппировка

- 19-2. Дегидрирование диарилалканов; дегидрирование положения, удаленного от функциональной группы
- 19-13. Окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот
- 19-14. Бисдекарбоксилирование янтарных кислот
- 19-34. Окислительное сочетание галогенидов
- 19-38. Восстановление α -гидроксикетонов; восстановление ненасыщенных тозилгидразонов
- 19-55. Восстановление циклических кетонов
- 19-65. Бимолекулярное восстановление альдегидов или кетонов

Алкилгалогениды (см. также Дигалогениды, Галогеногидрины и т. п.)

- 10-66. Обмен галогенов (реакция Финкельштейна)
- 10-67. Реакция сложных эфиров неорганических кислот и галогенид-ионов
- 10-68. Реакция спиртов с галогеноводородами или галогеноангидридами неорганических кислот
- 10-69. Расщепление простых эфиров действием HI или HBr
- 10-71. Расщепление сложных эфиров действием LiI
- 10-73. Превращение аминов в галогениды
- 10-74. Расщепление третичных аминов (реакция Брауна)
- 10-77. Восстановление дигалогенидов
- 10-88. Сочетание дигалогенидов с реактивами Гриньяра
- 11-13. Реакция ароматических соединений в тетрахлорометане
- 11-26. Галогеноалкилирование ароматических соединений
- 12-28. Галогенирование металлоорганических соединений
- 12-38. Реакция обмена между галогенидами и металлоорганическими соединениями
- 14-1. Свободнорадикальное галогенирование
- 14-2. Аллильное галогенирование
- 14-39. Галогенирование с декарбоксилированием (реакция Хундликера)
- 15-1. Присоединение галогеноводородов к алкенам или алкинам
- 15-21. Свободнорадикальное присоединение алкилгалогенидов к олефинам
- 15-27. Присоединение галогенов к олефинам или алкинам
- 15-34. Присоединение алкил- или арилгалогенидов к олефинам
- 17-42. Реакция N-замещенных амидов с PCl_5 (реакция Брауна)

Алкинилгалогениды

- 12-28. Реакция ацетиленид-ионов с галогенами

Алкины (см. также Алкинилгалогениды, Алкиниловые простые эфиры и т. п.)

- 10-89. Пропаргилирование алкилгалогенидов
- 10-102. Алкилирование алкинильного атома углерода
- 12-2. Миграция тройной связи
- 12-39. Декарбоксилирование ацетиленовых кислот
- 13-1. Реакция арилоидов с ацетилендами меди
- 14-15. Сочетание алкинов (реакция Эглинтонна)
- 14-34. Димеризация алкинилзамещенных металлоорганических соединений
- 14-35. Сочетание алкинилборатов
- 17-1. Дегидратация арилкетонов
- 17-6. Пиролиз бисчетвертичных аммониевых оснований
- 17-13. Расщепление селеноксидов или винилсульфидов
- 17-14. Дегидрогалогенирование дигалогенидов или винилгалогенидов

- 17-25. Разложение тиурен-1,1-диоксидов
- 17-28. Реакция бистилилгидразонов с оксидами металлов
- 17-29. Дегалогенирование тетрагалогенидов
- 17-31. Расщепление енолфосфоринатов
- 18-11. Перегруппировка винилгалогенидов (перегруппировка Фрича — Буттенберга — Вихеля)
- 18-30. Из боранов и ацетиленидов лития
- 18-41. Метатезис алкинов
- 19-34. Окисление дигалогенотолуолов

Аллены

- 10-77. Восстановление пропаргилгалогенидов
- 10-89. Алкилирование пропаргилгалогенидов
- 10-90. Алкилирование пропаргилтозилатов
- 10-92. Реакция пропаргильных сложных эфиров с металлоорганическими реагентами
- 12-2. Перегруппировка алкинов
- 16-47. Реакция фосфоранов с кетенами или CO_2
- 17-14. Дегидрогалогенирование дигалогенидов
- 17-29. Дегалогенирование тетрагалогенидов или дигалогеноалкенов
- 17-46. Пиролиз β -гидроксидов алкинов
- 18-3. Сужение трехчленных циклов
- 18-37. Перегруппировка пропаргилвинилпроизводных
- 19-38. Восстановление ацетиленовых кетонов

Альдегиды (см. также Дикарбонильные соединения, Ненасыщенные карбонильные соединения и т. п.)

- 10-2. Гидролиз гем-дигалогенидов
- 10-4. Гидролиз винильных эфиров неорганических кислот
- 10-7. Гидролиз простых эфиров енолов, ацеталей, тиоацеталей и т. п.
- 10-11. Гидролиз сложных эфиров енолов
- 10-84. Восстановление ацилгалогенидов
- 10-85. Восстановление карбоновых кислот, сложных эфиров или ангидридов
- 10-86. Восстановление амидов
- 10-97. Алкилирование и гидролиз иминов; алкилирование альдегидов
- 10-99. Алкилирование и гидролиз дитианов
- 10-100. Алкилирование и гидролиз оксазинов и других аналогичных соединений
- 10-101. Взаимодействие диазоальдегидов с боранами
- 10-104. Карбонилирование алкилгалогенидов
- 10-107. Взаимодействие формиатов или формиамидов с металлоорганическими соединениями
- 10-113. Формилирование солей карбоновых кислот
- 10-116. Реакция муравьиной кислоты, другой кислоты с оксидом тория
- 11-16. Формилирование ароматических соединений формиамидами (реакция Вильсмейера)
- 11-17. Формилирование ароматических соединений оксидом углерода и HCl (реакция Гаттермана — Коха)
- 11-18. Формилирование ароматических соединений HCN и HCl (реакция Гаттермана)
- 11-19. Формилирование ароматических соединений хлороформом (реакция Реймера — Тимана)
- 11-20. Другие реакции формилирования ароматических соединений
- 11-43. Реакция арилкарбинолов с солями диазония (реакция Стайлса — Систи)

- 12-31. Карбонилирование металлоорганических соединений
- 12-39. Декарбоксилирование α -кетозамещенных или глицидных кислот
- 13-27. Перегруппировка ароматических аминосульфидов (реакция Соммле — Хаузера)
- 14-18. Арилирование аллиловых спиртов
- 14-30. Взаимодействие солей диазония с оксимами с последующим гидролизом
- 15-3. Гидратация ацетилена
- 15-10. Селективное восстановление ненасыщенных альдегидов
- 15-13. Окисление боранов; гидролиз ненасыщенных боранов
- 15-17. Реакция Михаэля с участием монооксида тиацетала кетена с последующим гидролизом
- 15-18. Присоединение металлоорганических соединений к ненасыщенным альдегидам
- 15-19. Присоединение боранов к ненасыщенным альдегидам
- 15-23. Гидроформилирование олефинов (оксо-синтез)
- 16-2. Гидролиз иминов, оксимов, гидразонов или других соединений, содержащих связь $C=N$
- 16-4. Гидролиз первичных нитросоединений (реакция Нефа)
- 16-29. Восстановление нитрилов
- 16-33. Присоединение реактивов Гриньяра к формамидам
- 16-36. Реакция алкиллитиевых соединений с оксазинами
- 16-42. Реакция альдегидов или кетонов с метидами бора
- 16-71. Гидролиз металлизированных альдиминов
- 17-1. Дегидратация 1,2-диолов
- 17-2. Пиролиз виниловых простых эфиров
- 17-34. Фрагментация γ -амино- или γ -гидроксигалогенидов
- 17-35. Фрагментация 1,3-диолов или γ -аминоспиртов
- 17-41. Фрагментация некоторых кетоксимов
- 17-46. Пиролиз β -гидроксioлефинов
- 17-47. Пиролиз аллиловых простых эфиров
- 18-2. Перегруппировка диолов (пинакона)
- 18-10. Гомологизация альдегидов
- 18-16. Реакция α -гидрокси- или α -галогеноамидов с NaOBg (перегруппировка Гофмана)
- 18-23. Расщепление гидропероксидов
- 18-28. Обработка боранов CO и $LiAl(OMe)_3$
- 18-44. Фотолиз нитрилов с последующим гидролизом (реакция Бартона)
- 19-3. Окисление первичных спиртов
- 19-7. Окислительное расщепление гликолей или других аналогичных соединений
- 19-9. Озонолиз олефинов
- 19-13. Окисление арилуксусных кислот
- 19-16. Окисление активированных метильных групп
- 19-17. Окисление арилметанов (реакция Этара)
- 19-20. Окисление первичных галогенидов или сложных эфиров первичных спиртов
- 19-21. Окисление аминов
- 19-23. Окисление олефинов солями благородных металлов

Амидали (см. Бисамиды)

Амидины

- 10-36. Реакция N-алкилиминозамещенных сложных эфиров со вторичными аминами

10-57. Аминирование имидатов

15-8. Присоединение аминов к кетениминам

15-18. Присоединение аммака или аминов к нитрилам или солям нитриля

Амиды (см. также Бисамиды)

10-12. Отщепление алкильной группы от *N*-трет-бутиламидов

10-53. Реакция вторичных аминов с хлороформом

10-54. Аминирование ацилгалогенидов

10-55. Аминирование ангидридов

10-56. Аминирование карбоновых кислот

10-57. Аминирование сложных эфиров карбоновых кислот

10-58. Аминирование амидов

10-59. Аминирование других производных кислот

10-60. *N*-Алкилирование амидов

10-105. Карбонилирование алкилгалогенидов

11-6. Амидирование ароматических соединений гидроксамовыми кислотами

11-21. Карбамоилирование ароматических соединений (реакция Гаттермана)

11-23. Амидирование ароматических соединений изоцианатами

11-37. Перегруппировка *N*-галоген-*N*-ацилзамещенных ароматических аминов (реакция Ортона)

12-11. Введение нитренов

12-29. Косвенное получение из альдегидов

12-31. Из иминов, СО и борана

12-41. Реакция аминокислот с ангидридами (реакция Дакина — Веста)

12-45. Расщепление кетонов амид-ионом (реакция Халлера — Бауэра)

12-47. Децианирование цианоамидов

12-55. Карбонилирование аминов

13-6. *N*-Арилирование амидов

14-13. Реакция альдегидов с аммаком

14-22. Карбамидирование азотсодержащих гетероциклов

15-3. Гидратация имминов

15-8. Присоединение амидов к олефинам; присоединение аминов к кетенам

15-21. Свободнорадикальное присоединение амидов к олефинам

15-22. Гидрокарбоксилирование олефинов в присутствии аминов

16-5. Частичный гидролиз нитрилов

16-15. Восстановительное алкилирование аминов (реакция Лейкарта)

16-27. Восстановление изоцианатов

16-37. Присоединение реактивов Гриньяра к изоцианатам

16-56. Присоединение спиртов и других источников карбокатионов к нитрилам (реакция Риттера)

16-67. Присоединение воды к изонитрилам

18-8. Перегруппировка α -галогенкетон в присутствии аминов (перегруппировка Фаворского)

18-9. Перегруппировка диазокетон в присутствии аминов (реакция Арифта — Эйстерта)

18-16. Реакция между амидами, тетраацетатом свинца и уксусной кислотой

18-19. Реакция кетонов с азотистоводородной кислотой (реакция Шмидта)

18-20. Перегруппировка оксимов (перегруппировка Бекмана)

18-46. Перегруппировка арилмидатов (перегруппировка Чепмена)

19-18. Окисление третичных аминов

19-73. Окисление арилкетон полисульфидом аммония (реакция Вильгердта)

Аминали

16-14. Присоединение аминов к альдегидам или кетонам

Аминозамещенные карбонильные соединения

10-48. Аминирование α -гидроксикетонов

10-49. Трансаминирование оснований Манника

11-38. Фотолиз ацилированных ариламинов

16-16. Реакция альдегидов и аммиака с альдегидами, кетонами или сложными эфирами (реакция Манника)

16-36. Реакция ионов иминия с енолборинатами

18-5. Перегруппировка аминокетонов и аминокальдегидов

18-15. Перегруппировка тозилатов кетоксимов (перегруппировка Небера)

18-24. Перегруппировка четвертичных аммониевых солей (перегруппировка Стивенса)

Аминозамещенные простые эфиры

10-20. Алкоголиз азиридинов

15-40. Аминомеркурирование алкенов с последующим алкоголизом

16-16. Реакция альдегидов и аминов со спиртами или фенолами (реакция Манника)

Аминокислоты и их сложные эфиры

10-12. Гидролиз лактамов

10-45. Аминирование галогенозамещенных кислот

10-57. Аммонолиз β -лактонов

10-96. Алкилирование N-ацетиламиномалоинового эфира (реакция Сёренсена)

12-8. Нитрозирование атома углерода, соединенного с активным атомом водорода, и восстановление получающегося оксима или нитрозосоединения

16-5. Гидролиз цианогидринов

16-16. Реакция альдегидов с аммиаком и карбоновыми кислотами или их сложными эфирами

16-50. Присоединение цианид-иона и иона аммония к альдегидам или кетонам с последующим гидролизом (реакция Штреккера)

18-15. Перегруппировка N-галогенозамещенных иминоэфиров

18-16. Реакция имидов с NaOBt (перегруппировка Гофмана)

18-45. Перегруппировка гидроксамидов

Аминоксиды

19-29. Окисление третичных аминов

Аминотиолы

10-51. Аминирование эписульфидов

11-9. Сульфирование ароматических аминов (реакция Герца)

16-16. Реакция между альдегидом, аммиаком и тиолом (реакция Манника)

Амины (см. также Цианоамины, Аминокислоты и т. п.)

10-12. Гидролиз амидов

10-36. Восстановление N-алкилиминозамещенных сложных эфиров

10-38. Расщепление аминов или четвертичных аммониевых солей

- 10-45. Алкилирование аммиака или аминов
- 10-46. Реакция алкилгалогенидов с гексаметилентетраминном (реакция Делепина)
- 10-47. Реакция алкилгалогенидов с цианамидом
- 10-48. Из спиртов или простых эфиров
- 10-49. Трансаминирование
- 10-50. Алкилирование аминов диазосоединениями
- 10-52. Аминирование алканов
- 10-60. Гидролиз фталимидов (реакция Габриэля) и т. п.
- 10-73. Расщепление ароматических аминов или четвертичных аммониевых солей
- 10-83. Восстановление четвертичных аммониевых солей или азиридинов
- 10-93. Расщепление аминозэфиров или аминотиозэфиров под действием металлоорганических соединений
- 10-99. Алкилирование аминов
- 10-117. Гидролиз сульфонамидов
- 11-6. Прямое аминирование ароматических соединений
- 11-27. Аминоалкилирование ароматических соединений
- 11-34. Перегруппировка N-нитроаминов
- 11-35. Перегруппировка N-нитрозоаминов (реакция Фишера — Хелпа)
- 11-36. Перегруппировка триазенов
- 11-38. Перегруппировка ариламинов или арилалкиламмониевых солей
- 12-10. Аминирование активированных положений
- 12-29. Превращение металлоорганических соединений в амины
- 12-47. Децианирование цианоаминов
- 13-6. Арилирование аммиака или аминов
- 13-7. Реакция нафтолов с бисульфит-ионом и аммиаком или аминами (реакция Бухерера)
- 13-18. Аминирование гетероциклических азотсодержащих соединений (реакция Чичибабина)
- 13-19. Прямое аминирование активированных ароматических колец
- 13-20. Аминирование ароматических кислот
- 13-27. Перегруппировка бензильных четвертичных аммониевых солей (реакция Соммле — Хаузера)
- 13-28. Перегруппировка арилгидроксиламинов
- 14-37. Десульфуривание тиоамидов
- 15-8. Присоединение аммиака или аминов к олефинам
- 15-18. Присоединение металлоорганических соединений к алиламинам
- 15-21. Свободнорадикальное присоединение аминов к олефинам
- 15-24. Аминометилирование алкенов
- 15-41. Диаминирование алкенов
- 15-43. Присоединение R_2N и SR к двойным связям
- 16-2. Гидролиз иминов, енаминов и иминевых нонов
- 16-3. Гидролиз изоцианатов или изотиоцианатов
- 16-5. Гидролиз цианамидов
- 16-9. Восстановление N-алкилиминозамещенных сложных эфиров
- 16-13. Присоединение аммиака к альдегидам
- 16-15. Восстановительное алкилирование аммиака или аминов
- 16-16. Реакция альдегидов с аммиаком или аминами и соединением с активным водородом (реакция Манниха)
- 16-27. Восстановление иминов, гидразонов или других соединений, содержащих связь $C=N$
- 16-28. Восстановление нитрилов или нонов нитрилия
- 16-33. Присоединение реактивов Гриньяра к формамидам
- 16-36. Присоединение реактива Гриньяра к иминам
- 16-68. Восстановление изонитрилов
- 17-6. Расщепление четвертичных аммониевых оснований (реакция Гофмана)

- 17-7. Расщепление четвертичных аммониевых солей
- 17-9. Расщепление R_3NMgR
- 17-41. Фрагментация некоторых кетоксимов
- 18-16. Реакция амидов и $NaOBr$ (перегруппировка Гофмана)
- 18-17. Перегруппировка ацилазидов в присутствии воды (перегруппировка Курциуса)
- 18-18. Перегруппировка гидроксамовых кислот (перегруппировка Лоссена)
- 18-19. Присоединение азотистоводородной кислоты к карбоновым кислотам (реакция Шмидта)
- 18-21. Перегруппировка N-галогеноаминов
- 18-24. Перегруппировка четвертичных аммониевых солей (перегруппировка Стивенса)
- 18-30. [2, 3]-Сигматропные перегруппировки четвертичных аммониевых солей
- 18-40. Перегруппировка бензидинов
- 18-44. Реакция Гофмана — Лёфлера и другие родственные реакции
- 19-5. Превращение первичных аминов во вторичные путем дегидрирования
- 19-9. Реакция между озонидами, аммиаком и водородом
- 19-21. Окислительное расщепление аминов
- 19-40. Восстановление амидов
- 19-48. Восстановление нитросоединений
- 19-51. Восстановление нитрозосоединений или гидроксилламинов
- 19-52. Восстановление оксимов
- 19-53. Восстановление изоцианатов, изотиоцианатов, азидов или N-нитрозосоединений
- 19-56. Восстановление аминоксидов
- 19-60. Восстановление азо-, азокси- или гидразосоединений

Ангидриды

- 10-29. Реакции ацилгалогенидов с солями карбоновых кислот
- 10-30. Дегидратация карбоновых кислот
- 10-34. Реакция производных карбоновых кислот с неорганическими кислотами
- 14-10. Ацилоксилирование альдегидов
- 14-31. Реакция между фтороборатом диазония, CO и солью карбоновой кислоты
- 15-5. Присоединение карбоновых кислот к кетенам
- 15-21. Свободнорадикальное присоединение ангидридов к олефинам
- 18-22. Реакция α -дикетон с пероксисоединениями (реакция Байера — Виллигера)
- 19-10. Окисление ароматических колец

Арены

- 10-77. Восстановление арил- и бензилгалогенидов
- 10-79. Гидрогенолиз бензиловых спиртов
- 10-80. Восстановление бензиловых простых эфиров
- 10-87. Сочетание галогенидов, содержащих арильные группы
- 10-88. Сочетание арилгалогенидов с металлоорганическими реагентами
- 10-91. Сочетание бензиловых спиртов
- 10-95. Сочетание ароматических серосодержащих соединений с металлоорганическими реагентами
- 11-13. Алкилирование ароматических соединений (реакция Фриделя — Крафта)
- 11-14. Арилирование ароматических соединений (реакция Шолля)
- 11-24. Диариллирование кетон
- 11-25. Циклизация арилзамещенных карбонильных соединений

- 11-39. Расщепление или перегруппировка алкиларенов
- 11-40. Декарбонилирование ароматических альдегидов
- 11-41. Декарбоксилирование ароматических кислот
- 11-44. Десульфирование ароматических сульфоновых кислот
- 11-45. Дегалогенирование арилгалогенидов
- 11-47. Гидролиз металлоорганических соединений
- 12-39. Декарбоксилирование α -арилзамещенных кислот
- 12-40. Расщепление третичных алколюатов
- 12-44. Расщепление арилкетон^{ов}
- 12-45. Расщепление арилкетон^{ов} под действием амид-ионов (реакция Халлера — Бауэра)
- 12-47. Децианирование арилонитрилов
- 13-9. Восстановление фенолов, простых или сложных эфиров фенолов
- 13-10. Восстановление ароматических нитросоединений
- 13-13. Сочетание металлоорганических соединений с арилгалогенидами, простыми и сложными эфирами
- 13-16. Сочетание арилиодидов (реакция Ульмана)
- 13-17. Алкилирование литийорганическими соединениями
- 14-16. Свободнорадикальное арилирование солями диазония (реакции Гомберга — Бахмана и Пшорра)
- 14-19. Свободнорадикальное арилирование пероксидами
- 14-20. Фотохимическое арилирование
- 14-23. Восстановление солей диазония
- 14-28. Димеризация солей диазония
- 14-29. Метилирование солей диазония
- 14-34. Димеризация реактивов Гриньяра
- 14-35. Димеризация арилборанов
- 14-36. Димеризация других металлоорганических соединений
- 14-37. Восстановление серосодержащих соединений
- 14-40. Декарбонилирование ароматических альдегидов
- 15-50. Тримеризация алкинов
- 16-30. Алкилирование — восстановление ароматических альдегидов и кетон^{ов}
- 17-39. Реакция Дильса — Альдера циклопентадиенонов с алкинами
- 18-32. Превращение стильбенов в фенантрены фотолизом
- 19-1. Ароматизация шестичленных циклов
- 19-6. Окисление гидразинов
- 19-34. Димеризация аренов
- 19-38. Восстановление ароматических альдегидов
- 19-44. Восстановление ароматических кислот

Арилгалогениды

- 11-12. Галогенирование ароматических соединений
- 11-37. Перегруппировка N-галогеноаминов (реакция Ортона)
- 11-41. Замещение ароматической группы COOH на галоген
- 11-44. Замещение ароматической группы SO₂Br на галоген
- 11-45. Миграция галогена
- 12-28. Взаимодействие ароматических металлоорганических соединений с галогенами
- 13-8. Обмен галогенов в ароматических соединениях; галогено-де-нитрование
- 13-24. Реакция солей диазония с иодид-ионом
- 13-25. Нагревание фтороборатов диазония (реакция Шимана)
- 14-24. Реакция солей диазония с CuCl или CuBr (реакция Зандмейера)
- 14-39. Галогенирование с декарбоксилированием (реакция Хундиккера)
- 14-40. Декарбонилирование ацилгалогенидов

Ацетали и кетали

- 10-14. Реакция алкоголятов с гем-дигалогенидами (реакция Вильямсона) или с α -галогенозамещенными простыми эфирами
- 10-17. Реакция диазоалканов со спиртами
- 10-19. Переэтерификация
- 10-80. Восстановление ортоэфиров
- 10-85. Восстановление мезитатных сложных эфиров
- 10-93. Реакция реактивов Гриньяра с ортоэфирами
- 15-4. Присоединение спиртов или фенолов к тройным связям
- 16-6. Присоединение спиртов к альдегидам или кетонам
- 16-53. Присоединение альдегидов к олефинам (реакция Принса)
- 16-58. Тримеризация и полимеризация альдегидов

Ацетиленовые простые эфиры

- 17-14. Реакция винилидендигалогенидов с амид-ионом

Ацетилены (см. Алкины)

Ацилалли

- 15-5. Присоединение карбоновых кислот к алкинам
- 16-57. Ацилирование альдегидов или кетонов
- 19-14. Бисдекарбоксилирование малоновых кислот
- 19-17. Окисление арилметанов CrO_3 и As_2O_5

Ацилгалогениды

- 10-3. Реакция 1,1,1-тригалогенидов и SO_2
- 10-75. Из карбоновых кислот
- 10-76. Превращение производных кислот в ацилгалогениды
- 14-3. Галогенирование альдегидов
- 15-1. Присоединение галогеноводородов к кетонам
- 15-21. Свободнорадикальное присоединение ацилгалогенидов к олефинам

Ацилоины (см. Гидроксизамещенные альдегиды и кетоны)

Бензоины (см. Гидроксизамещенные альдегиды и кетоны)

Бисамиды

- 16-14. Присоединение амидов к альдегидам или кетонам
- 16-59. Присоединение нитрилов к альдегидам
- 16-69. Реакция между изонитрилами, кислотами, аминами и альдегидами или кетонами (реакция Угг)

Бораны

- 12-34. Реакция галогенидов бора с реактивами Гриньяра
- 15-13. Гидроборирование олефинов или алкинов
- 15-19. Реакция боринатов с металлоорганическими соединениями
- 17-16. Реакция обмена между боранами и олефинами
- 18-13. Миграция бора

Винилгалогениды

12-28. Галогенирование ненасыщенных металлоорганических соединений

15-1. Присоединение галогеноводородов к тройным связям

15-27. Галогенирование алкинов или алленов

15-34. Присоединение алкилгалогенидов к тройным связям

15-35. Присоединение ацилгалогенидов к тройным связям

16-25. Присоединение PCl_5 к альдегидам или кетонам

16-47. Реакция галогенофосфоранов с альдегидами или кетонами; реакция некоторых иридов с галогеносодержащими соединениями

Виниловые простые эфиры (см. Эфиры енолов)

Галогеноамины

15-30. Присоединение N-галогеноаминов к ненасыщенным соединениям

N-Галогеноамины или N-галогеноамиды

12-54. Галогенирование аминов и амидов

Галогеногидрины

10-70. Расщепление эпоксидов под действием галогеноводородов

15-28. Присоединение гипогалогенных кислот к олефинам

Галогенозамещенные карбонильные соединения

10-70. Реакция ацилхлоридов с этиленоксидом и NaI

10-72. Реакция diaзокетонов с галогеноводородными кислотами

12-4. Галогенирование альдегидов или кетонов

12-5. Галогенирование кислот (реакция Гелля — Фольгарда — Зелинского) и их производных

15-27. Присоединение галогенов к кетонам

15-28. Присоединение NOBr или NOCl к тройным связям; присоединение ацетилгипохлорита и других реагентов к олефинам

15-35. Присоединение ацилгалогенидов к олефинам

16-57. Присоединение ацилбромидов к альдегидам или кетонам

18-12. Перегруппировка галогеноэпоксидов

19-23. Окисление некоторых алкенов хромилхлоридом

Галогенозамещенные карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды и кетоны (см. Галогенозамещенные карбонильные соединения)

Галогенозамещенные простые эфиры и ацетали

12-4. Галогенирование ацеталей или кеталей

15-28. Присоединение гипогалогенидов к двойным связям

16-24. Присоединение спиртов и галогеноводородов к альдегидам или кетонам

16-25. Реакция сложных эфиров карбоновых кислот с ClF или другими реагентами

Галогеносульфоксиды и галогеносульфоны

- 12-6. Галогенирование сульфоксидов и сульфонов
 15-29. Присоединение сульфогалогенидов к олефинам

Галоформные сложные эфиры

- 10-22. Алкоголиз фосгена

Гетероциклические соединения

(см. также Эпоксиды, Эписульфиды, Азиридины, Лактамы, Лактоны, Ангидриды, Имиды)

- 10-15. Циклизация галогеногидринов (циклические простые эфиры)
 10-18. Циклизация гликолей (циклические простые эфиры, фураны)
 10-19. Реакция диолов с ацетальми (циклические ацетали)
 10-38. Реакция дигалогенидов с сульфид-ионом (циклические сульфиды)
 10-45. Циклизация галогеноаминов (циклические амины); дезалкилирование четвертичных солей азотсодержащих гетероциклов
 10-47. Реакция дигалогенидов с цианамидом (циклические амины)
 10-61. Реакция мочевины с малоновыми эфирами (циклические уреиды)
 11-9. Сульфурирование ароматических колец (циклические сульфиды)
 11-15. Внутримолекулярное ацилирование
 11-23. Внутримолекулярное амидирование ароматических колец
 11-25. Циклизация амидов под действием POCl_3 (изохинолины)
 12-11. Внутримолекулярное внедрение нитрена
 13-6. Внутримолекулярное арилирование аминов (циклические амины)
 13-14. Внутримолекулярное арилирование соединений, содержащих активный водород
 13-17. Арилирование гетероциклических азотсодержащих соединений
 13-18. Амнирование гетероциклических азотсодержащих соединений
 14-7. Циклизация спиртов под действием тетраацетата свинца (тетрагидрофураны)
 14-16. Внутримолекулярное арилирование (реакция Пшорра)
 14-21. Алкилирование и арилирование азотсодержащих гетероциклов
 14-22. Карбалкоксилирование и карбоамидирование азотсодержащих гетероциклов
 15-6. Присоединение H_2S к сопряженным диенам (тиофены)
 15-8. Присоединение аммиака или первичных аминов к сопряженным диенам (пироллы)
 15-11. Гидрирование гетероциклических ароматических соединений
 15-13. Присоединение боранов к диенам (циклические бораны)
 15-37. Эпоксидирование связей $\text{C}=\text{N}$ (оксазираны)
 15-40. Фотоокисление диенов (циклические пероксиды)
 15-42. Присоединение аминонитренов к тройным связям (1-азирины); присоединение нитреноидов к связям $\text{C}=\text{N}$ или $\text{C}=\text{O}$ (диазиридины, оксазираны)
 15-46. 1,3-Диполярное присоединение к двойным или тройным связям
 15-47. Присоединение по Дильсу — Альдеру с участием гетероатома
 15-49. Расширение гетероциклических колец при действии карбенов
 15-51. Другие реакции циклоприсоединения
 16-6. Образование циклических ацеталей; реакция дикетонов с кислотами (фураны, пираны)
 16-11. Присоединение H_2S к альдегидам или кетонам (циклические тиоацетали)
 16-13. Реакция альдегидов с аммиаком (циклические амины)

- 16-14. Внутримолекулярное присоединение аминов к карбонильным группам (циклические имины)
 16-18. Реакция динитрилов с аммиаком (циклические имидины)
 16-20. Реакция гидразинов с β -дикетонами или β -кетоефирами (пиразолы, пиразолоны)
 16-42. Реакция кетонов с тозилметилизоцианидом (оксазолины)
 16-53. Реакция спиртов с альдегидами (диоксаны)
 16-58. Тримеризация альдегидов (триоксаны)
 16-62. Тримеризация нитрилов (триазины)
 16-63. Реакция эпоксидов с ялидами серы (оксетаны)
 16-65. Присоединение олефинов к альдегидам или кетонам (оксетаны)
 17-25. Реакция дихлоробензилсульфонов с основаниями (тиирен-1,1-диоксиды)
 17-49. Экструзия N_2 из тетразолинов (диазиридины)
 17-50. Экструзия CO_2 из бензоксадиазепинонов (индазолы)
 17-54. Конденсация тиобензиловой кислоты с альдегидами или кетонами (оксатриолан-5-оны)
 18-17. Перегруппировка Курциуса циклоалкил- или арилазидов
 18-21. Перегруппировка N-галогеноаминов (циклические амины)
 18-35. Расширение цикла N-ацилазиридинов (оксазолы)
 18-38. Циклизация арилгидразонов (синтез индолов по Фишеру)
 18-44. Катализируемая кислотой перегруппировка N-галогеноаминов (пирролидины; пиперидины — реакция Гофмана — Лёфлера); циклизация хлорзамещенных спиртов (тетрагидрофураны)
 19-1. Ароматизация гетероциклических колец
 19-38. Восстановление α , β -ненасыщенных кетонов (пиразолоны)
 19-40. Восстановление лактамов (циклические амины)
 19-41. Восстановление лактонов (циклические простые эфиры)

Гидразиды

- 10-54. Ацилирование гидразинов ацилгалогенидами
 10-57. Ацилирование гидразинов сложными эфирами

Гидразины

- 13-18. Гидразинирование гетероциклических азотсодержащих соединений
 15-8. Присоединение гидразинов к олефинам
 18-16. Реакция мочевины с NaOH (перегруппировка Гофмана)
 19-48. Восстановление N-нитросоединений
 19-51. Восстановление N-нитрозосоединений
 19-53. Восстановление азосоединений или солей диазония
 19-69. Восстановление нитросоединений

Гидразоны

- 12-7. Сочетание алифатических диазониевых соединений
 16-20. Присоединение гидразинов к альдегидам или кетонам

Гидразосоединения (см. Гидразины)

Гидраты (см. гем-Диолы)

Гидроксамовые кислоты

- 10-54. Ацилирование гидроксиламина ацилгалогенидами
 10-57. Ацилирование гидроксилминов сложными эфирами
 12-10. Реакция алкенов с $MeCONO$
 16-4. Гидролиз алифатических нитросоединений

Гидроксизамещенные амины и амиды

- 10-51. Аминирование эпоксидов
- 11-24. Гидроксиметилирование ароматических аминов
- 11-27. Аминоалкилирование фенолов
- 13-28. Перегруппировка арилгидроксиламинов (реакция Бамбергера)
- 14-4. Гидроксилирование амидов
- 14-5. Гидроксилирование аминов
- 15-39. Оксаминирование двойных связей
- 15-40. Аминомеркурирование алкенов с последующим гидролизом
- 16-13. Присоединение аммиака к альдегидам или кетонам
- 16-14. Присоединение аминов или амидов к альдегидам или кетонам
- 16-31. Реакция между альдегидами или кетонами, цинком и галогеноамидами
- 16-42. Реакция альдегидов с сопряженным основанием формамида
- 16-69. Реакция между изонитрилами, $TiCl_4$ и альдегидами или кетонами с последующим гидролизом

Гидроксизамещенные альдегиды и кетоны

- 10-6. Гидролиз диазокетонов
- 10-99. Реакция солей дитиана с эпоксидами
- 10-100. Алкилирование оксазинов эпоксидами
- 11-32. Перегруппировка сложных эфиров фенолов (реакция Фриса)
- 12-17. Алкилирование енаминов эпоксидами
- 14-4. Гидроксилирование кетонов
- 16-26. Моновосстановление α -дикетонов
- 16-30. Присоединение RLi и CO к кетонам
- 16-40. Конденсация альдегидов и(или) кетонов (альдоли)
- 16-42. Реакция кетонов с тозилметилазидом и этилатом таллия с последующим гидролизом; реакция альдегидов, кетонов или сложных эфиров с метоксивинилилтием
- 16-46. Конденсация формальдегида с альдегидами или кетонами (реакция Толленса)
- 16-55. Конденсация ароматических альдегидов (бензоины)
- 16-71. Реакция металлизированных альдиминов с альдегидами или эпоксидами
- 18-4. Перегруппировка α -гидроксиальдегидов или α -гидроксикетонов
- 18-7. Реакция бензилов с реактивами Гриньяра
- 19-20. Окисление эпоксидов
- 19-23. Окисление алкенов
- 19-66. Конденсация сложных эфиров (ацилоны)

Гидроксизамещенные карбоновые кислоты

- 10-11. Гидролиз лактонов
- 11-22. Карбоксилирование фенолов
- 11-24. Реакция ароматических соединений с диэтилоксомалонатом
- 12-23. Окисление дилитированных карбоновых кислот
- 13-20. Гидроксилирование ароматических кислот
- 16-5. Гидролиз цианогидринов
- 16-31. Реакция альдегидов или кетонов с карбоксилатами цинка
- 16-42. Присоединение дианионов карбоновых кислот к кетонам
- 18-7. Перегруппировка бензилов
- 18-8. Перегруппировка α , β -эпоксикетонов (перегруппировка Фаворского)
- 19-70. Реакция кетоальдегидов с основаниями

Гидроксизамещенные нитрилы

- 10-103. Реакция эпоксидов с цианид-ионом
- 14-4. Гидроксирование нитрилов
- 15-46. Присоединение нитрилоксидов к алкенам с последующим восстановлением
- 16-31. Реакция альдегидов и кетонов с цинком и галогенонитрилами
- 16-42. Присоединение нитрилов к кетонам; реакция ненасыщенных нитрилов с алкилгалогенидами и цинком
- 16-49. Присоединение HCN к альдегидам или кетонам

Гидроксизамещенные простые эфиры

- 10-20. Алкоголиз эпоксидов

Гидроксизамещенные сложные эфиры

- 10-25. Переэтерификация лактонов
- 14-4. Гидроксирование сложных эфиров
- 16-31. Реакция альдегидов или кетонов с цинком и α -галогензамещенными сложными эфирами (реакция Реформатского)
- 16-41. Конденсация сложных эфиров с альдегидами или кетонами
- 16-42. Присоединение α -металлированных сложных эфиров к кетонам; реакция ненасыщенных сложных эфиров с алкилгалогенидами и цинком
- 16-54. Присоединение альдегидов к алкинильным простым эфирам
- 18-7. Перегруппировка бензилов под действием алкоголят-иона

Гидроксизамещенные сульфокислоты

- 10-43. Реакция эпоксидов с бисульфит-ионом
- 16-12. Присоединение бисульфит-иона к альдегидам или кетонам

Гидроксизамещенные тиолы и сульфиды

- 10-37. Реакция эпоксидов с NaSH
- 10-38. Реакция эпоксидов с меркаптидами
- 11-28. Тиоалкилирование фенолов
- 16-11. Присоединение H_2S к альдегидам или кетонам

Гидроксиламины

- 15-8. Присоединение гидроксиламинов к олефинам
- 16-27. Восстановление оксидов
- 16-36. Присоединение алкиллитиевых реагентов к оксидам
- 17-8. Расщепление аминоксидов (реакция Коупа)
- 18-24. Перегруппировка N-оксидов (перегруппировка Мейзенгеймера)
- 19-24. Окисление аммиака
- 19-50. Восстановление нитросоединений

Гидропероксиды

- 10-32. Реакция алкил- или ацилгалогенидов с пероксидом водорода
- 12-23. Реакция металлоорганических реагентов с кислородом
- 14-8. Автоокисление; реакция алкенов с синглетным кислородом

Глицидные сложные эфиры

- 15-37. Эпоксидирование α , β -ненасыщенных сложных эфиров
- 16-45. Конденсация альдегидов или кетонов с α -галогенозамещенными сложными эфирами (реакция Дарзана)

Диазосоединения

- 10-115. Реакция ацилгалогенидов с диазометаном
- 12-9. Реакция соединений, содержащих активный водород, с тозилазидом
- 12-48. Диазотирование α -аминозамещенных сложных эфиров и других аналогичных соединений
- 16-42. Присоединение диазозамещенных сложных эфиров к альдегидам
- 17-48. Элиминирование из N-нитрозо-N-алкильных соединений
- 19-6. Окисление гидразонов

Диальдегиды (см. Дикарбонильные соединения)

Дигалогениды и полигалогениды

- 10-70. Обработка эпоксидов SOCl_2 , Ph_3P и CCl_4 или Ph_3PCl_2
- 10-72. Из диазокетонов
- 10-77. Восстановление тригалогенидов
- 12-39. Декарбоксилирование тригалогенозамещенных кислот
- 12-43. Галоформная реакция
- 14-1. Свободнорадикальное галогенирование
- 15-1. Присоединение галогеноводородов к алкинам
- 15-27. Присоединение галогенов к олефинам или алкинам
- 15-34. Свободнорадикальное присоединение полигалогенидов к олефинам
- 16-25. Реакция PCl_5 , SF_4 и других реагентов с альдегидами, кетонами или другими карбонильными соединениями
- 19-21. Обработка аминов CuX и алкилнитритами

1,2-Дикарбонильные соединения

- 10-108. Димеризация ацилгалогенидов
- 10-112. Ацилирование 1,3-дитианов с последующим гидролизом
- 13-15. Карбалкоксилирование арилдилов
- 16-30. Присоединение RLi и CO к сложным эфирам карбоновых кислот
- 16-71. Реакция металлизированных альдимinov с CO_2
- 19-9. Озонирование алкинов и ароматических соединений
- 19-16. Окисление кетонов диоксидом селена
- 19-21. Окислительное расщепление α -аминокетонов
- 19-23. Окисление олефинов
- 19-28. Окисления алкинов

1,3-Дикарбонильные соединения

- 10-96. Алкилирование атома углерода, соединенного с активным водородом
- 10-109. Ацилирование атома углерода, соединенного с активным водородом
- 10-110. Ацилирование кетонов ангидридами
- 10-111. Ацилирование сложных эфиров сложными эфирами (реакции Кляйзена и Дикмана)
- 10-112. Ацилирование кетонов сложными эфирами
- 10-113. Ацилирование солей карбоновых кислот
- 11-24. Реакция ароматических соединений с диэтилоксомалонатом
- 12-14. Ацилирование ацеталей или кеталей с последующим гидролизом

- 12-17. Ацилирование енаминов с последующим гидролизом (реакция Сторка)
13-14. Арилирование атома углерода, соединенного с активным водородом
15-17. Присоединение соединений, содержащих активный водород, к олефинам (реакция Михаэля)
15-21. Свободнорадикальное присоединение 1,3-дикарбонильных соединений к олефинам
16-31. Реакция между нитрилами, цинком и α -галогенозамещенными сложными эфирами (реакция Блэза)
16-35. Присоединение CO_2 к α,ω -диметаллзамещенным соединениям
16-42. Присоединение 1,3-дикарбонильных соединений к альдегидам и кетонам (реакция Кнёвенагеля)
16-43. Карбоксилирование кетонов и сложных эфиров
17-20. Расщепление аддуктов реакции Михаэля
17-53. Экструзия серы из β -кетозамещенных сложных эфиров тиолов
18-2. Перегруппировка эпоксикетонов
18-10. Реакция кетонов с этилдиазоацетатом
19-34. Димеризация β -кетозамещенных сложных эфиров или других аналогичных соединений

1,4-Дикарбонильные соединения

- 10-7. Расщепление фуранов
11-15. Ацилирование ароматических соединений янтарным ангидридом
15-20. Ацилирование ненасыщенных кетонов или алкинов
15-53. Дикарбалкоксилирование олефинов и ацетиленов
19-35. Димеризация силиловых эфиров енолов или енолятов лития

1,5-Дикарбонильные соединения

- 15-17. Присоединение силиловых эфиров енолов к ненасыщенным кетонам или сложным эфирам

Дикарбоновые кислоты
(см. Дикарбонильные соединения,
Карбоновые кислоты)

Дикетоны (см. Дикарбонильные соединения)

Динитросоединения

- 14-12. Нитрование алканов или нитропроизводных
15-40. Присоединение N_2O_4 к олефинам

1,2-Диолы

- 10-8. Гидролиз эпоксидов
15-36. Гидроксилирование олефинов
19-63. Бимолекулярное восстановление альдегидов или кетонов

1,3-Диолы

- 16-46. Конденсация формальдегида с альдегидами или кетонами (реакция Толленса)
16-53. Присоединение альдегидов к олефинам (реакция Принса)

гем-Диолы (Гидраты)

- 16-1. Гидратация альдегидов

Дисульфиды

- 10-40. Реакция алкилгалогенидов с дисульфид-ионом
 13-5. Реакция арилгалогенидов с дисульфид-ионом
 13-29. Перегруппировка Смайлса
 15-29. Присоединение ArSSCl к алкенам
 19-36. Окисление тиолов
 19-54. Восстановление сульфогалогенидов

Дитиолы

- 16-11. Присоединение H_2S к карбонильным соединениям или иминам

Дицианосоединения

- 10-96. Алкилирование малонитрилов
 13-14. Арилирование малонитрилов
 15-17. Присоединение нитрилов к ненасыщенным нитрилам (реакция Михаэля)
 15-25. Присоединение HCN к тройным связям
 16-42. Присоединение малонитрилов к альдегидам или кетонам (реакция Кнёвенагеля)
 16-51. Присоединение HCN к нитрилам
 19-10. Окисление *o*-диаминов

Енамины

- 15-8. Присоединение аминов к алкинам
 16-14. Присоединение аминов к альдегидам или кетонам
 16-33. Реакция реактивов Гриньяра с формамидами
 16-47. Реакция фосфонатов с альдегидами или кетонами
 17-18. Дегидроцианирование цианоаминов
 19-2. Дегидрирование третичных аминов

Енины

- 15-15. Димеризация ацетиленов

Енолят-ионы

- 10-97. Из енолацетатов
 12-3. Обработка альдегидов или кетонов основанием
 12-20. Обработка основанием соединений, содержащих активный водород

Изонитрилы

- 10-53. Реакция первичных аминов с хлороформом
 10-103. Реакция алкилгалогенидов с цианид-ионом
 17-44. Элиминирование воды из *N*-алкилформамидов
 19-56. Восстановление изоцианатов

Изотиоцианаты

- 10-54. Реакция аминов с тиофосгеном
- 10-64. Алкилирование или ацилирование тиоцианат-иона
- 13-22. Реакция солей диазония с тиоцианат-ионом
- 16-19. Присоединение аминов к сероуглероду
- 19-31. Из изонитрилов

Изоцианаты

- 10-54. Реакция аминов с фосгеном
- 10-61. Реакция оксалилхлорида с незамещенными амидами
- 10-64. Алкилирование или ацилирование цианат-иона
- 12-55. Карбонилирование аминов
- 15-33. Присоединение NCO к двойным связям
- 18-16. Реакция амидов с NaOBr (перегруппировка Гофмана)
- 18-17. Перегруппировка ацилазидов (перегруппировка Курциуса)
- 18-18. Перегруппировка гидроксамовых кислот (перегруппировка Лоссена)
- 18-19. Присоединение азотистоводородной кислоты к карбоновым кислотам (реакция Шмидта)
- 19-31. Окисление изонитрилов

Илиды (см. Илиды азота, Фосфораны)

Илиды азота

- 12-19. Обработка четвертичных аммониевых солей металлоорганическими соединениями

Имиды (включая уреиды)

- 10-54. Реакция ацилгалогенидов с нитридом лития
- 10-55. Аминирование ангидридов
- 10-60. N-Алкилирование имидов
- 10-61. N-Ацилирование амидов или имидов
- 15-8. Присоединение аминов к олефинам
- 15-22. Гидрокарбоксилирование ненасыщенных амидов
- 16-70. Присоединение N-галогеноамидов к изонитрилам
- 18-16. Реакция амидов с NaOBr (перегруппировка Гофмана)
- 18-17. Перегруппировка ацилазидов в присутствии воды (перегруппировка Курциуса)
- 19-18. Окисление лактамов

Иминонитрилы

- 18-20. Реакция между оксимсульфонатом, алюминийорганическими соединениями и Me_3SiCN

Иминоэфир (имидаты), иминотиоэфир и их соли

- 10-36. Реакция оксониевых ионов с амидами
- 11-29. Реакция фенолов с нитрилами
- 16-9. Алкоголиз нитрилов (реакция Пиннера)
- 18-20. Реакция оксимсульфонатов с алюминийорганическими сульфидами
- 18-46. Из амидов

Имины

- 12-8. Реакция соединений, содержащих активный водород, с нитрозосоединениями
- 15-8. Присоединение аминов к тройным связям
- 16-13. Присоединение аммиака к альдегидам или кетонам
- 16-14. Присоединение аминов к альдегидам или кетонам
- 16-28. Восстановление нитрилов
- 16-38. Присоединение реактивов Гриньяра к нитрилам
- 16-47. Присоединение илидов к нитрозосоединениям
- 16-71. Реакция изоцианатов с металлоорганическими соединениями (металлированные имины)
- 18-17. Пиролиз алкил- или арилазидов
- 18-20. Реакция оксимсульфонатов с металлоорганическими соединениями
- 18-21. Перегруппировка тритил-N-галогеноаминов и гидроксиламинов (перегруппировка Штиглица)
- 19-5. Дегидрирование вторичных аминов

Карбаматы

- 10-54. Реакция хлороформатов с первичными аминами
- 10-64. Реакция между алкилгалогенидами, этанолом и тиоцианат-ионом
- 10-73. Расщепление третичных аминов под действием ClCOOPh
- 12-11. Введение нитренов
- 12-55. Карбонилирование аминов в присутствии спирта
- 16-8. Присоединение спиртов к изоцианатам
- 16-9. Реакция спиртов с ClCN
- 16-70. Присоединение алкилтипохлоритов к изонитрилам
- 18-16. Реакция между амидами, бромом и спиртами (перегруппировка Гофмана); реакция между амидами, тетраацетатом свинца и уксусной кислотой
- 18-17. Перегруппировка ацилазидов в присутствии спиртов (перегруппировка Курциуса)
- 19-31. Окисление изонитрилов в присутствии спиртов

Карбодимиды

- 16-60. Присоединение изоцианатов к изоцианатам
- 17-45. Дегидратация мочевины и тиомочевины

Карбонаты

- 10-22. Алкоголиз фосгена
- 10-26. Реакция алкилгалогенидов с солями карбоновых кислот
- 18-22. Окисление кетонов

Карбоновые кислоты

- 10-3. Гидролиз 1,1,1-тригалогенидов
- 10-7. Гидролиз ортоэфиров
- 10-9. Гидролиз ацилгалогенидов
- 10-10. Гидролиз ангидридов
- 10-11. Гидролиз эфиров карбоновых кислот
- 10-12. Гидролиз амидов
- 10-71. Расщепление сложных эфиров LiI
- 10-75. Реакция обмена между кислотами и ацилгалогенидами
- 10-82. Восстановительное расщепление эфиров карбоновых кислот
- 10-96. Синтез на основе малонового эфира

- 10-98. Алкилирование карбоксилат-ионов
10-100. Гидролиз оксазинов
10-105. Карбонилирование алкилгалогенидов и других субстратов
11-21. Карбоксилирование ароматических соединений карбонилгалогенидами
11-22. Карбоксилирование ароматических соединений диоксидом углерода (реакция Кольбе — Шмидта)
11-41. Перегруппировка ароматических карбоксилат-ионов
12-39. Декарбоксилирование дикарбоновых кислот
12-42. Расщепление β -кетозамещенных сложных эфиров или β -дикетонатов под действием оснований
12-43. Галоформная реакция
12-44. Расщепление неизолизуемых кетонов
13-15. Карбоксилирование арилбромидов
13-26. Перегруппировка ароматических нитросоединений при обработке цианид-ионом (реакция Рихтера)
14-6. Окисление альдегидов
14-31. Реакция фтороборатов диазония с CO
15-2. Присоединение воды к кетонам
15-13. Окисление 1,1-диборанов
15-15. Присоединение карбоксатионов к 1,1-дихлорэтену; присоединение карбоксилатов к олефинам
15-18. Присоединение алкилмедных реагентов к ненасыщенным карбоновым кислотам
15-21. Свободнорадикальное присоединение кислот к олефинам
15-22. Гидрокарбоксилирование олефинов
16-4. Гидролиз первичных нитросоединений
16-5. Гидролиз нитрилов
16-35. Присоединение реактивов Гриньяра к диоксиду углерода
16-42. Реакция кетонов с тозилметилазидом с последующим гидролизом
16-47. Реакция фосфоранов с CO₂
17-3. Пиролиз сложных эфиров карбоновых кислот
17-41. Фрагментация некоторых кетоксимов
18-8. Перегруппировка α -галогенкетонатов (перегруппировка Фаворского)
18-9. Перегруппировка диазокетонатов (реакция Арндта — Эйнштейна)
18-22. Окисление альдегидов
18-28. Из боранов
19-7. Окислительное расщепление α -дикетонатов и α -кетокислот
19-8. Окислительное расщепление кетонов и вторичных спиртов
19-9. Окисление озонидов; озонлиз алкинов
19-10. Окислительное расщепление олефинов, терминальных алкинов или ароматических соединений
19-11. Окисление боковых цепей ароматических соединений
19-21. Окисление аминов
19-22. Окисление первичных спиртов или простых эфиров
19-23. Окисление арилтиоалкинов
19-70. Реакция альдегидов с основаниями (реакция Канинцаро)
19-73. Окисление арилкетонатов полисульфидом аммония (реакция Вильгельмса)

Катенаны

- 19-68. Ацилоновая конденсация или другие методы

Кетали (см. Ацетали)

Кетенимины

- 10-100. Реакция оксазинов с бутиллитием
16-47. Реакция фосфоранов с изоцианатами
17-1. Дегидратация амидов

Кетены

- 17-1. Пиролиз карбоновых кислот
- 17-15. Дегидрогалогенирование ацилгалогенидов
- 17-30. Дегалогенирование α -галогенозамещенных ацилгалогенидов
- 18-9. Перегруппировка диазокетонов (перегруппировка Вольфа)

*Кетокислоты, кетоальдегиды и сложные эфиры
(см. Дикарбонильные соединения)*

*Кетоны (см. также Дикарбонильные соединения,
Ненасыщенные карбонильные соединения и т. п.)*

- 10-1. Гидролиз винилгалогенидов
- 10-2. Гидролиз gem-дигалогенидов
- 10-4. Гидролиз сложных эфиров енолов и неорганических кислот
- 10-7. Гидролиз простых эфиров енолов, кеталей, тиокеталей и т. д.
- 10-11. Гидролиз сложных эфиров енолов
- 10-77. Восстановление галогенкетонов
- 10-79. Восстановление гидроксикетонов
- 10-83. Восстановление диазокетонов
- 10-88. Сочетание галогенкетонов с алкилкупратами лития
- 10-96. Синтез на основе ацетоуксусного эфира и аналогичные реакции
- 10-97. Алкилирование кетонов
- 10-99. Алкилирование и гидролиз дитианов и других аналогичных соединений
- 10-100. Алкилирование и гидролиз оксазинов
- 10-101. Реакция галогенкетонов или диазокетонов с боранами
- 10-104. Карбонилирование алкилгалогенидов
- 10-108. Реакция ацилгалогенидов с металлоорганическими соединениями
- 10-107. Реакция других производных кислот с металлоорганическими соединениями
- 10-109. Ацилирование соединений, содержащих активный водород, с последующим расщеплением
- 10-112. Восстановление β -кетосульфоксидов
- 10-113. Ацилирование солей карбоновых кислот с последующим расщеплением
- 10-116. Декарбоксилирование с образованием кетонов
- 11-15. Ацилирование ароматических колец (реакция Фриделя — Крафтса)
- 11-21. Реакция ароматических соединений с фосгеном
- 11-29. Ацилирование ароматических соединений нитрилами (реакция Хёша)
- 11-32. Перегруппировка простых эфиров фенолов (перегруппировка Фриса)
- 11-38. Фотолит ацилированных ариламинов
- 11-43. Реакция арилкарбинолов с солями диазония (реакция Стайлса — Систи)
- 11-47. Реакция арилтриметилсиланов с ацилхлоридами
- 12-2. Перегруппировка гидроксистероидов
- 12-17. Алкилирование енаминов с последующим гидролизом (реакция Сторка)
- 12-31. Карбонилирование металлоорганических соединений
- 12-39. Декарбоксилирование β -кетокислот или сложных эфиров
- 12-40. Расщепление третичных алколюлатов
- 12-41. Реакция аминокислот с ангидридами (реакция Дакина — Уэста)
- 12-42. Основное расщепление β -дикетонов
- 13-14. Арилирование кетонов
- 13-15. Ацилирование арилидов
- 14-18. Арилирование алиловых спиртов
- 14-21. Ацилирование азотсодержащих гетероциклов

- 14-30. Реакция солей диазония с оксимами с последующим гидролизом; или с R_4Sn и CO
- 15-3. Гидратация алкинов или алленов
- 15-5. Циклизация ненасыщенных кислот
- 15-10. Селективное восстановление ненасыщенных кетонов
- 15-11. Восстановление фенолов
- 15-13. Окисление боранов; гидролиз ненасыщенных боранов
- 15-17. Присоединение кетонов к активированным олефинам (реакция Михаэля)
- 15-18. Присоединение металлоорганических соединений к ненасыщенным кетонам
- 15-19. Присоединение боранов к ненасыщенным кетонам
- 15-21. Свободнорадикальное присоединение альдегидов или кетонов к олефинам
- 15-22. Гидрокарбоксилирование диенов
- 15-23. Гидроацилирование алкенов
- 15-43. Косвенно из алкенов
- 15-49. Гидролиз бицикло [4.1.0]гептанов
- 16-2. Гидролиз нитринов, оксимов, гидразонов и других соединений, содержащих связь $C=N$
- 16-4. Гидролиз вторичных алифатических нитросоединений (реакция Нефа)
- 16-32. Реакция карбоксилатов лития с алкиллитиевыми соединениями
- 16-34. Косвенно из сложных эфиров карбоновых кислот
- 16-38. Присоединение реактивов Гриньяра к нитрилам
- 16-42. Гидролиз эпоксисиланов
- 16-71. Реакция алкилгалогенидов с металлизированными альдимидами
- 17-1. Дегидратация 1,2-диолов
- 17-13. Пиролиз β -гидроксисульфоксидов
- 17-34. Фрагментация γ -амино- или γ -гидроксигалогенидов
- 17-35. Фрагментация 1,3-диолов или γ -аминоспиртов
- 17-41. Фрагментация некоторых кетоксимов
- 17-46. Пиролиз β -гидроксioлефинов
- 17-47. Пиролиз аллиловых простых эфиров
- 18-2. Перегруппировка гликолей и других родственных соединений (пинакон)
- 18-3. Расширение цикла некоторых гидроксиминов (реакция Тиффено — Демьянова)
- 18-4. Катализируемые кислотой перегруппировки кетонов
- 18-10. Гомологизация альдегидов или кетонов
- 18-16. Реакция α -гидрокси- или α -галогенамидов с $NaOBt$ (перегруппировка Гофмана)
- 18-23. Расщепление гидропероксидов
- 18-27. Обработка боранов CO и H_2O с последующим действием $NaOH$ и H_2O_2 ; или обработка боранов CN^- и затем трифтороуксусным ангидридом; из диалкилхлороборанов
- 18-30. Обработка алкилнитриалкилборатов электрофилами
- 19-3. Окисление вторичных спиртов
- 19-7. Окислительное расщепление гликолей и родственных соединений
- 19-9. Озонолиз олефинов
- 19-10. Окислительное расщепление олефинов
- 19-11. Окисление диарилметанов
- 19-13. Окислительное расщепление α -метилтиозамещенных карбоновых кислот
- 19-14. Бисдекарбоксилирование малоновых кислот
- 19-15. Окислительное децианирование нитрилов
- 19-16. Окисление активированных метиленовых групп
- 19-20. Окисление вторичных алкилгалогенидов и алкилтозилатов
- 19-21. Окисление аминов

- 19-23. Окисление олефинов солями благородных металлов
- 19-39. Восстановление diketонов или хинонов
- 19-58. Косвенное окислительное децианирование нитрилов
- 19-72. Из галогеногидринов

Кислоты (см. Карбоновые кислоты, Сульфокислоты)

Ксантогенаты

- 16-10. Присоединение спиртов к сероуглероду
- 17-4. Реакция спиртов с NaOH и CS₂ с последующей обработкой метиллиодом

Лактамы

- 10-56. Циклизация аминокислот
- 10-57. Реакция лактонов с аммиаком или аминами; расширение цикла лактонов
- 10-60. Циклизация галогеноамидов
- 15-8. Присоединение лактамов к олефинам
- 15-22. Гидрокарбосилирование ненасыщенных аминов
- 16-32. Реакция имидов, цинка и галогенозамещенных сложных эфиров
- 16-47. Реакция имидов с фосфоранами
- 16-66. Присоединение кетенов к иминам; присоединение енаминов к изоцианатам
- 18-19. Реакция циклических кетенов с азотистоводородной кислотой (реакция Шмидта)
- 18-20. Перегруппировка оксимов циклических кетенов (перегруппировки Бекмана)
- 18-21. Расширение цикла аминоклопропанолов

Лактоны

- 10-24. Циклизация гидроксикислот
- 10-26. Циклизация галогензамещенных кислот
- 15-5. Циклизация ненасыщенных кислот
- 15-22. Гидрокарбосилирование ненасыщенных спиртов
- 15-44. Реакция алкенов с ацетатом марганца (III)
- 16-47. Реакция альдегидов с фосфоранами
- 16-65. Присоединение кетенов к альдегидам или кетонам
- 17-50. Экструзия CO₂ из 1,2-диоксолан-3,5-дионов
- 17-52. Декарбосилирование циклических пероксидов (реакция Стори)
- 18-22. Реакция циклических кетенов с пероксисоединениями (перегруппировка Байера — Виллигера)
- 18-40. Перегруппировка N-галогеноамидов
- 19-18. Окисление циклических простых эфиров
- 19-22. Окисление диолов
- 19-42. Восстановление циклических ангидридов

Меркапталы (см. Тиоацеталы)

Меркаптаны (см. Тиолы)

Металлоорганические соединения (см. также Бораны)

- 10-87. Реакция алкиллитиевых реагентов с алкилмедными реагентами
- 12-19. Металлирование под действием металлоорганических соединений

- 12-20. Металлирование металлами или сильными основаниями
- 12-22. Отщепление алкильных групп от ди- и подивалентных металлоорганических соединений
- 12-33. Реакция металлоорганических соединений с металлами
- 12-34. Реакция металлоорганического соединения с галогенидом металла
- 12-35. Реакция между металлоорганическими соединениями (обмен)
- 12-37. Металлирование алкил- или арилгалогенидов металлами
- 12-38. Металлирование алкил- или арилгалогенидов металлоорганическими соединениями
- 14-32. Реакция солей диазония с металлами
- 15-14. Гидрометаллирование алкенов
- 15-18. Реакция медьсодержащих соединений с литийорганическими реагентами
- 18-14. Перегруппировка реактивов Гриньяра

Металлоцены

- 12-34. Реакция циклопентаденилида натрия с галогенидами металлов

Моноэфиры дикарбоновых кислот

- 10-23. Алкоголиз циклических ангидридов
- 10-25. Взаимодействие дикарбоновых кислот со сложными эфирами
- 10-113. Ацилирование солей карбоновых кислот хлороформатами или карбонатами
- 16-9. Алкоголиз цианозамещенных кислот
- 19-10. Окислительное расщепление пирокатехинов

Мочевины и тиомочевины

- 10-58. Обмен между мочевинами
- 12-55. Карбонилирование аминов
- 16-3. Гидролиз изотиоцианатов
- 16-17. Присоединение аминов к изотиоцианатам или изотиоцианатам
- 16-19. Присоединение аминов к CO_2 или CS_2
- 16-56. Присоединение спиртов или других источников карбокатионов к цианамидам (реакция Риттера)
- 18-16. Реакция амидов с тетраацетатом свинца

Ненасыщенные карбонильные соединения

- 10-97. Винилирование кетонов или сложных эфиров
- 10-99. Гидролиз бис(метилтио)алкенов
- 12-2. Изомеризация α -гидроксialкинов
- 12-14. Ацилирование олефинов
- 12-31. Из винильных металлоорганических соединений
- 14-6. Окисление ненасыщенных альдегидов
- 15-17. Присоединение к активированным алкинам (реакция Михаэля)
- 15-18. Присоединение винильных металлоорганических соединений к ненасыщенным карбонильным соединениям; присоединение металлоорганических реагентов к ацетиленовым карбонильным соединениям
- 15-19. Присоединение ненасыщенных боранов к метилвинилкетонам
- 15-22. Гидрокарбокислирование тройных связей
- 15-35. Присоединение ацилгалогенидов к тройным связям
- 16-16. Реакция альдегидов с аммиаком с альдегидами, кетонами или сложными эфирами (реакция Маннинга)

- 16-31. Реакция альдегидов или кетонов с цинком и α -галогенозамещенными сложными эфирами (реакция Реформатского)
- 16-35. Карбонилирование винильных ат-комплексов
- 16-40. Конденсация альдегидов и (или) кетонов (альдоли)
- 16-41. Конденсация сложных эфиров с альдегидами или кетонами
- 16-42. Конденсация соединений, содержащих активный водород, с альдегидами или кетонами (реакция Кнёвенагеля)
- 16-44. Конденсация ангидридов с альдегидами (реакция Перкина)
- 16-47. Конденсация β -карбоксифосфоранов с альдегидами или кетонами
- 16-54. Присоединение альдегидов, кетонов, сложных эфиров или амидов к алкинильным простым эфирам
- 17-3. Пиролиз лактонов
- 17-13. Расщепление карбонилсодержащих селеноксидов и сульфонов
- 17-37. Фрагментация эпоксигидразонов
- 18-6. Перегруппировка дигалогенокетон (перегруппировка Фаворского)
- 18-30. Реакция алкинилборатов с ортоэфирами и TiCl_4 с последующим окислением
- 18-33. Перегруппировка винилгидроксициклопропанов
- 18-36. Перегруппировка 3-гидрокси-1,5-диенов (окси-перегруппировка Коупа)
- 18-37. Перегруппировка аллилвиниловых простых эфиров (перегруппировка Кляйзена)
- 18-39. [2, 3]-Сигматропные перегруппировки
- 19-2. Дегидрирование альдегидов или кетонов
- 19-13. Декарбоксилирование γ -кетокислот; декарбалкоксилирование некоторых β -кетосэфиров
- 19-16. Окисление метиленовой группы в α -положении к двойной или тройной связи

Ненасыщенные кислоты, сложные эфиры, альдегиды, кетоны (см. Ненасыщенные карбонильные соединения)

Ненасыщенные спирты и фенолы.

- 14-4. Аллильное гидроксирование
- 15-11. Селективное восстановление α , β -ненасыщенных альдегидов или кетонов
- 15-18. Присоединение металлоорганических соединений к пропаргиловым спиртам
- 16-26. Селективное восстановление α , β -ненасыщенных альдегидов или кетонов
- 16-30. Присоединение винильных или алкинильных металлоорганических соединений к альдегидам или кетонам
- 16-42. Конденсация солей алкинов с альдегидами или кетонами
- 16-47. Реакция некоторых илидов с альдегидами
- 16-53. Присоединение альдегидов к олефинам (реакция Принса)
- 17-2. Реакция эпоксидов с сильными основаниями
- 17-13. Из эпоксидов или алкенов через расщепление селеноксидов
- 18-3. Раскрытие цикла циклоалкил-карбокатионов
- 18-35. Перегруппировка литиевых солей 2-винилциклопропанолов
- 18-37. Перегруппировка аллилариловых простых эфиров (перегруппировка Кляйзена)
- 18-39. [2, 3]-Сигматропные перегруппировки

Ненасыщенные нитрилы, нитросоединения, сульфоновые кислоты и их эфиры

- 12-32. Цианирование винильных металлоорганических соединений

- 15-17. Присоединение активированных алкинов (реакция Михаэля)
- 15-18. Присоединение металлоорганических соединений к активированным алкинам
- 15-25. Присоединение HCN к алкинам
- 15-34. Присоединение нитрилхлорида к тройным связям
- 16-42. Конденсация соединений, содержащих активный водород, с альдегидами и кетонами (реакция Кнёвенагеля)
- 17-18. Отщепление H и HgCl от β -нитромеркургалогенидов
- 18-37. Перегруппировка аллилвинилсульфидов

Ненасыщенные простые эфиры и тиоэфиры

- 10-96. Алкилирование простых аллиловых эфиров
- 16-45. Присоединение иодидов теллурия к альдегидам
- 17-31. Элиминирование X и OR из β -галогенозамещенных ацеталей
- 18-39. [2, 3]-Сигматропные перегруппировки аллильных илидов серы

Нитрилы (см. также Дицианосоединения, Цианозамещенные карбонильные соединения и т. п.)

- 10-97. Алкилирование нитрилов
- 10-101. Реакция галогенозамещенных нитрилов или диазонитрилов с боранами
- 10-103. Реакция алкилгалогенидов с цианид-ионом
- 11-30. Прямое цианирование ароматических соединений
- 12-15. Цианирование кетонов или нитросоединений
- 12-32. Цианирование металлоорганических соединений
- 12-39. Декарбоксилирование α -цианокислот
- 13-11. Реакция арилгалогенидов с CuCN (реакция Розенмунда — Брауна)
- 13-12. Сплавление солей сульфоновых кислот с цианидом натрия
- 13-14. Арилирование нитрилов
- 14-27. Реакция солей диазония с CuCN (реакция Зандмейера)
- 14-39. Реакция ацилпероксидов с цианидом меди
- 14-40. Декарбонилирование ароматических ацилцианидов
- 15-17. Присоединение к активированным олефинам (реакция Михаэля)
- 15-19. Присоединение боранов к акрилонитрилу
- 15-21. Свободнорадикальное присоединение нитрилов к олефинам
- 15-25. Присоединение HCN к олефинам
- 15-43. Присоединение групп CN и SR к двойным связям
- 16-22. Из альдегидов или карбоновых кислот
- 16-42. Реакция кетонов с тозилметилизоцианидом
- 16-51. Присоединение KCN к сульфогидразонам
- 16-61. Реакция солей карбоновых кислот с бромочианом
- 17-40. Дегидратация альдоксимов и других аналогичных соединений
- 17-41. Фрагментация кетоксимов
- 17-42. Дегидратация амидов
- 17-43. Из первичных нитросоединений или азидов
- 19-5. Дегидрирование аминов
- 19-6. Окисление гидразонов
- 19-13. Обработка карбоновых кислот трифтороуксусным ангидридом и NaNO_2
- 19-56. Восстановление нитрилоксидов
- 19-59. Восстановление нитросоединений NaBH_2S_3

Нитрозосоединения

- 11-3. Нитрозирование ароматических соединений
- 11-35. Перегруппировка N-нитрозозамещенных ароматических аминов (реакция Фишера — Хепла)

- 11-41. Декарбоксилирование ароматических кислот с нитрозированием
- 12-8. Нитрозирование атома углерода, соединенного с активным водородом
- 12-50. Реакция вторичных аминов или амидов с азотистой кислотой
- 15-31. Присоединение NOCl к олефинам
- 18-44. Фотолиз нитритов (реакция Бартона)
- 19-6. Окисление гидроксиламинов
- 19-24. Окисление первичных аминов
- 19-49. Восстановление нитросоединений

Нитроны

- 10-35. Алкилирование оксимонов

Нитросоединения

- 10-62. Реакция алкилгалогенидов с нитрит-ионом
- 10-96. Алкилирование нитросоединений
- 11-2. Нитрование ароматических соединений
- 11-34. Перегруппировка N-нитрозамещенных ароматических аминов
- 12-39. Декарбоксилирование α -нитрокарбонильных соединений
- 12-50. N-Нитрование аминов или амидов
- 13-17. Алкилирование ароматических нитросоединений
- 14-12. Нитрование алканов
- 14-25. Реакция солей диазония с нитритом натрия
- 15-8. Нитромеркурирование — восстановление алкенов
- 15-17. Присоединение к активированным олефинам (реакция Михаэля)
- 15-31. Присоединение NOCl и других азотсодержащих соединений к олефинам
- 15-40. Присоединение N_2O_4 и других азотсодержащих соединений к олефинам
- 15-43. Присоединение NO_2 и SR к двойным связям
- 16-42. Присоединение нитросоединений к альдегидам или кетонам; реакция солей пирилия с нитрометаном
- 16-43. Карбоксилирование нитросоединений
- 19-25. Окисление первичных аминов, оксимонов или нитрозосоединений

Озазоны

- 16-20. Присоединение гидразинов к α -гидроксизамещенным альдегидам или кетонам

Озониды

- 19-9. Озонолиз олефинов

Оксимы

- 12-8. Нитрозирование атома углерода, связанного с активным водородом
- 15-31. Присоединение NOCl к олефинам
- 16-21. Присоединение гидроксиламина к альдегидам или кетонам
- 16-36. Присоединение реактивов Гриньяра к сопряженным основаниям нитросоединений
- 18-44. Фотолиз нитритов (реакция Бартона)
- 19-8. Расщепление циклических кетонов под действием NOCl и спирта
- 19-24. Окисление алифатических первичных аминов
- 19-59. Восстановление нитросоединений

Оксираны (см. Эпоксиды)

Олефины (см. Алкены)

Ортоэфиры

10-14. Реакция алколюлятов с 1,1,1-тригалогенидами (реакция Вильямсона)

10-19. Перезетерификация простых эфиров

16-6. Присоединение спиртов к муравьиной кислоте

Основания Шиффа (см. Имины)

Пептиды

10-56. Сочетание аминокислот

Перкислоты

19-33. Окисление карбоновых кислот

Пероксиды (см. также Гидропероксиды, Перкислоты)

10-32. Реакция алкил- и ацилгалогенидов с пероксид-ионом

14-9. Реакция гидропероксидов с некоторыми углеводородами

15-4. Оксимеркурирование — восстановление алкенов в присутствии гидропероксида

15-38. Фотоокисление диенов

17-52. Реакция кетонов с H_2O_2

Полуаминили

16-13. Реакция альдегидов или кетонов с аммиаком

16-14. Реакция альдегидов или кетонов с аминами

Полуацетали

16-6. Присоединение спиртов к альдегидам или кетонам

Полумеркаптали

16-11. Присоединение тиолов к альдегидам или кетонам

Продукты присоединения бисульфита

(см. Гидроксизамещенные сульфокислоты)

Простые эфиры

(см. также Гидроксизамещенные простые эфиры и т. п.)

10-7. Расщепление оксониевых ионов

10-11. Реакция сложных эфиров карбоновых кислот с алколюлят-ионами

10-14. Реакция алколюлятов или фенолятов с алкилгалогенидами (реакция Вильямсона)

- 10-16. Реакция алколюлятов или фенолятов со сложными эфирами неорганических кислот
- 10-17. Алкилирование спиртов или фенолов диазосоединениями
- 10-18. Дегидратация спиртов
- 10-19. Переэтерификация простых эфиров
- 10-21. Алкилирование спиртов ониевыми солями
- 10-31. Реакция обмена между простыми эфирами и оксониевыми солями
- 10-69. Расщепление оксониевых солей
- 10-80. Восстановление ацеталей и кеталей
- 10-93. Реакция реактивов Гриньяра с ацеталами или кеталами; димеризация ацеталей
- 12-25. Реакция реактивов Гриньяра с *трет*-бутильными перэфирами
- 13-4. Реакция арилгалогенидов с алколюлятами или фенолятами
- 14-7. Циклизация спиртов под действием тетраацетата свинца
- 14-37. Десульфуривание тиоэфиров
- 15-4. Присоединение спиртов или фенолов к олефинам
- 15-21. Свободнорадикальное присоединение простых эфиров к олефинам
- 16-7. Восстановительное алкилирование спиртов
- 19-41. Восстановление сложных эфиров
- 19-61. Восстановление пероксидов

Простые эфиры оксимов

- 10-17. Алкилирование оксимов диазосоединениями
- 10-35. Алкилирование оксимов алкилсульфатами

Простые и сложные эфиры енолов

- 10-17. О-Алкилирование карбонильных соединений диазоалканами
- 10-19. Переэтерификация простых эфиров
- 10-22. Реакция ацилгалогенидов с соединениями, содержащими активный водород
- 10-25. Переэтерификация
- 10-26. Ацилирование винилгалогенидов
- 10-96. Алкилирование ортоэфирами
- 10-109. О-Ацилирование 1,3-дикарбонильных соединений
- 15-4. Присоединение спиртов или фенолов к алкинам; присоединение альдегидов или кетонов к кетену
- 15-5. Присоединение карбоновых кислот к алкинам
- 16-6. Присоединение спиртов к альдегидам или кетонам
- 16-34. Реакция сложных эфиров карбоновых кислот с комплексом титана
- 16-47. Реакция α -алкоксифосфоранов с альдегидами или кетонами
- 17-2. Расщепление ацеталей
- 17-31. Элиминирование из β -галогеноацеталей

Простые тиоэфиры енолов

- 15-6. Присоединение тиолов к алкинам
- 16-11. Реакция альдегидов или кетонов с тиолами
- 19-2. Дегидрирование и восстановление сульфоксидов

Реактивы Гриньяра (см. Металлоорганические соединения)

Селениды

- 10-38. Селенирование алкилгалогенидов
- 12-12. Селенирование альдегидов, кетонов и сложных эфиров
- 12-27. Селенирование металлоорганических соединений
- 19-57. Восстановление селеноксидов

Семикарбазоны

16-20. Присоединение семикарбазида к альдегидам или кетонам

Силиловые эфиры енолов

12-21. Триалкилсилилирование кетонов или альдегидов

Сложные эфиры (см. Сложные эфиры карбоновых кислот, Сложные эфиры неорганических кислот)

Сложные эфиры карбоновых кислот (см. также Дикарбонильные соединения, Ненасыщенные сложные эфиры и т. п.)

- 10-7. Гидролиз ортоэфиров
- 10-13. Декарбонилирование α -кетозамещенных сложных эфиров
- 10-22. Алкоголиз ацилгалогенидов
- 10-23. Алкоголиз ангидридов карбоновых кислот
- 10-24. Этерификация карбоновых кислот
- 10-25. Переэтерификация
- 10-26. Алкилирование солей карбоновых кислот
- 10-27. Расщепление простых эфиров ангидридами карбоновых кислот
- 10-28. Алкилирование карбоновых кислот диазосоединениями
- 10-97. Алкилирование сложных эфиров
- 10-99. Алкилирование ароматических сложных эфиров
- 10-100. Алкилирование и алкоголиз оксазинов
- 10-101. Реакция галогенозамещенных сложных эфиров или диазозамещенных сложных эфиров с боранами
- 10-105. Карбонилирование алкилгалогенидов и других субстратов
- 10-106. Реакция реактивов Гриньяра с хлороформатами
- 10-107. Реакция реактивов Гриньяра с карбонатами
- 12-31. Карбонилирование металлоорганических соединений
- 12-42. Расщепление β -кетозэфиров под действием оснований
- 13-4. Реакция арилгалогенидов с солями кислот
- 13-14. Арилирование сложных эфиров
- 13-15. Карбалкоксилирование арилоидов
- 14-10. Свободнорадикальное ацилоксилирование
- 14-22. Карбалкоксилирование азотсодержащих гетероциклов
- 14-39. Реакция солей серебра с иодом (реакция Симонини)
- 15-3. Гидратация ацетиленовых простых эфиров
- 15-4. Присоединение спиртов или фенолов к кетенам
- 15-5. Присоединение кислот или ацилпероксидов к олефинам
- 15-17. Присоединение сложных эфиров к активированным олефинам (реакция Михаэля)
- 15-18. Присоединение металлоорганических соединений к ненасыщенным сложным эфирам
- 15-21. Свободнорадикальное присоединение сложных эфиров к олефинам
- 15-22. Гидрокарбокислирование олефинов в присутствии спиртов
- 15-36. Присоединение солей кислот к олефинам
- 15-43. Присоединение ОАс и SR к двойным связям
- 15-53. Дикарбалкоксилирование олефинов и ацетиленов
- 16-7. Восстановительное ацилирование кетонов
- 16-9. Алкоголиз нитрилов
- 18-8. Перегруппировка α -галогенкетонов (перегруппировка Фаворского)
- 18-9. Перегруппировка диазокетонов в присутствии спиртов (реакция Арндта — Эйлера)

- 18-22. Реакция кетонов с пероксисоединениями (перегруппировка Байера — Виллигера)
- 19-3. Окисление ацеталей
- 19-8. Расщепление циклических кетонов действием NOCl и спирта
- 19-9. Из озонидов
- 19-13. Реакция карбоновых кислот с тетраацетатом свинца
- 19-18. Окисление простых эфиров
- 19-22. Окисление первичных спиртов или альдегидов
- 19-23. Окисление простых эфиров енолов
- 19-71. Реакция альдегидов с этилатом алюминия (реакция Тищенко)
- 19-73. Реакция ацетофенонов с $\text{AgNO}_3\text{—I}_2$ или другими реагентами

Сложные эфиры неорганических кислот

- 10-33. Реакция спиртов или алкилгалогенидов с неорганическими кислотами или их галогеноангидридами
- 12-26. Окисление триалкилборанов
- 13-8. Реакция арилгалогенидов с POCl_3
- 15-40. Присоединение N_2O_4 к алкенам (нитронитриты, нитронитраты)

Сложные эфиры сульфокислот

- 10-33. Реакция спиртов или простых эфиров с сульфоновыми кислотами
- 10-96. Алкилирование сложных эфиров сульфоновых кислот
- 10-97. Алкилирование сложных эфиров сульфоновых кислот
- 10-101. Реакция галогенозамещенных сложных эфиров сульфоновых кислот с боранами
- 10-118. Алкоголиз производных сульфоновых кислот
- 16-42. Присоединение сложных эфиров сульфоновых кислот к альдегидам или кетонам (реакция Кнёвенагеля)

Соли Бунте

- 10-41. Реакция алкилгалогенидов с тиосульфат-ионом

Соли диазония

- 11-5. Прямое диазотирование ароматических колец
- 12-48. Диазотирование первичных аминов

Соли изотиурония

- 10-37. Реакция алкилгалогенидов с тиомочевинной

Соли оксония

- 10-31. Реакция алкилгалогенидов с простыми эфирами или кетонами

Соли сульфония

- 10-38. Реакция алкилгалогенидов с сульфонами

Спирты (см. также Диолы,

Гидроксизамещенные сложные эфиры и т. д.)

- 10-1. Гидролиз алкилгалогенидов
- 10-4. Гидролиз неорганических сложных эфиров
- 10-5. Диазотирование первичных алифатических аминов

- 10-7. Гидролиз простых эфиров енолов, ацеталей или ортоэфиров
- 10-11. Гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот
- 10-13. Декарбонилирование карбоновых кислот
- 10-19. Переэтерификация простых эфиров
- 10-25. Переэтерификация
- 10-57. Аммонолиз сложных эфиров
- 10-69. Расщепление простых эфиров концентрированными кислотами
- 10-80. Восстановление ацеталей или ортоэфиров
- 10-81. Восстановление эпоксидов
- 10-93. Расщепление ацеталей или ортоэфиров реактивами Гриньяра
- 10-94. Взаимодействие металлоорганических соединений с эпоксидами
- 10-99. Алкилирование спиртов
- 10-117. Гидролиз сложных эфиров сульфоновых кислот
- 11-13. Алкилирование ароматических соединений этиленоксидом
- 11-24. Гидроксильное алкилирование ароматических соединений
- 12-23. Реакция металлоорганических соединений с кислородом
- 14-4. Гидроксильное алкилирование алифатического атома углерода
- 15-2. Гидратация олефинов
- 15-13. Гидроборирование — окисление алкенов
- 15-18. Присоединение металлоорганических соединений к ненасыщенным спиртам
- 15-21. Свободнорадикальное присоединение спиртов к олефинам
- 15-43. Присоединение групп OH и SR к двойным связям
- 16-26. Восстановление альдегидов или кетонов
- 16-30. Присоединение реактивов Гриньяра к альдегидам или кетонам
- 16-33. Присоединение реактивов Гриньяра к сложным эфирам или ацилгалогенидам
- 17-2. Щелочное расщепление простых эфиров
- 17-42. Реакция N-замещенных амидов с определенными катализаторами
- 18-1. Перегруппировка спиртов или олефинов (перегруппировка Вагнера — Меервейна)
- 18-3. Увеличение или уменьшение размера цикла (реакция Демьянова)
- 18-22. Расщепление метилкетонов перекислотами (реакция Байера — Виллигера)
- 18-23. Расщепление гидропероксидов
- 18-25. Перегруппировка простых эфиров при обработке алкиллитиевыми реагентами (реакция Виттига)
- 18-26. Из боранов и CO или CN⁻ или CHCl₂OMe; из боранов и брома
- 18-27. Из боранов, CO, воды и NaOH
- 18-28. Из боранов, CO и алюмогидрида лития
- 18-39. [2, 3]-Сигматронные перегруппировки аллильных простых эфиров или аллилсульфоксидов
- 18-44. Фотолиз гипогалогенидов
- 19-9. Восстановление озонидов
- 19-39. Восстановление карбоновых кислот
- 19-43. Восстановление сложных эфиров
- 19-44. Восстановление сложных эфиров карбоновых кислот титаноцендихлоридом
- 19-45. Восстановление ангидридов
- 19-46. Восстановление ацилгалогенидов
- 19-58. Восстановление гидропероксидов
- 19-61. Восстановление пероксидов
- 19-70. Реакция альдегидов с основаниями (реакция Кайниццаро)

Сульфенилхлориды

14-11. Хлорсульфенирование

Сульфенимиды

10-60. Реакция алкилгалогенидов с $(\text{PhS})_2\text{NLI}$

Сульфиды

10-38. Реакция алкилгалогенидов с тиолат-ионами или Na_2S

10-99. Алкилирование сульфидов

11-9. Сульфурирование ароматических соединений

11-28. Тиоалкилирование ароматических колец

12-12. Сульфенилирование кетонов, сложных эфиров и амидов

12-27. Реакция реактивов Гриньяра с серой или дисульфидами

13-5. Реакция арилгалогенидов или фенолов с меркаптидами

13-22. Реакция солей диазония с меркаптидами или Na_2S

14-33. Реакция боранов с дисульфидами

15-6. Присоединение тиолов к олефинам

15-29. Присоединение сульфенилхлоридов к олефинам

15-43. Диалкиламино-алкилтио-присоединение к двойным связям

16-11. Восстановительное алкилирование тиолов

17-12. Расщепление сульфониевых соединений

18-24. Перегруппировка солей сульфония (перегруппировка Стивенса)

18-39. [2, 3]-Сигматропные перегруппировки илидов серы

19-41. Восстановление сложных эфиров тиолов

19-57. Восстановление сульфоксидов и сульфонов

19-61. Восстановление дисульфидов

Сульффиновые кислоты и их сложные эфиры

10-121. Восстановление сульфохлоридов

12-27. Реакция реактивов Гриньяра с SO_2

13-29. Перегруппировка Смайла

14-26. Реакция солей диазония с FeSO_4 и медью

17-13. Расщепление сульфонов

19-26. Окисление тиолов

Сульфоазиды

10-119. Реакция сульфогалогенидов с азид-ионом

Сульфогалогениды

10-120. Из сульфоновых кислот и их производных

11-8. Галогеносульфирование ароматических соединений

12-27. Реакция реактивов Гриньяра с сульфурилхлоридом или с SO_2 с последующим действием X_2

14-11. Свободнорадикальное галогеносульфирование (реакция Рида)

14-26. Реакция солей диазония с SO_2 и CuCl_2

19-27. Окисление тиолов и других серосодержащих соединений

Сульфокислоты

10-43. Реакция алкилгалогенидов с сульфит-ионом

10-117. Гидролиз производных сульфоновых кислот

11-7. Сульфирование ароматических соединений

- 11-42. Сульфирование с перегруппировкой (реакция Якобсена)
- 12-13. Сульфирование альдегидов, кетонов и кислот
- 13-5. Реакция арилгалогенидов с сульфит-ионом
- 15-7. Присоединение бисульфита натрия к олефинам
- 19-26. Окисление тиолов и других серосодержащих соединений

Сульфоксиды

- 10-96. Алкилирование сульфоксидов
- 10-112. Реакция сложных эфиров с метилсульфинил-анионом
- 11-9. Сульфурирование ароматических соединений тионилхлоридом
- 12-27. Реакция реактивов Гриньяра со сложными эфирами сульфоновых кислот
- 15-18. Присоединение металлоорганических соединений к ненасыщенным сульфоксидам
- 16-42. Присоединение сульфоксидов к альдегидам или кетонам (реакция Кнёвенагеля)
- 19-32. Окисление сульфидов
- 19-57. Косвенно из сульфонов

Сульфонамиды

- 10-60. N-Алкилирование сульфонамидов
- 10-96. Алкилирование сульфонамидов
- 10-101. Реакция галогенозамещенных сульфонамидов с боранами
- 10-119. Реакция сульфогалогенидов с аммиаком или аминами
- 15-8. Присоединение сульфонамидов к олефинам
- 19-53. Восстановление сульфоазидов

Сульфоны

- 10-42. Реакция алкилгалогенидов с сульфинатами
- 10-96. Алкилирование сульфонов
- 10-97. Алкилирование сульфонов
- 10-101. Реакция галогеносульфонов с боранами
- 10-112. Реакция сложных эфиров с метилсульфинил-карбанионом
- 10-122. Реакция производных сульфоновых кислот с металлоорганическими соединениями
- 11-10. Сульфирование ароматических соединений
- 13-5. Реакция арилгалогенидов с сульфинат-ионами
- 15-17. Присоединение сульфонов к активированным олефинам (реакция Михаэля)
- 15-18. Присоединение металлоорганических соединений к ненасыщенным сульфонам
- 15-29. Присоединение сульфогалогенидов к олефинам
- 16-42. Присоединение сульфонов к альдегидам или кетонам (реакция Кнёвенагеля)
- 19-32. Окисление сульфидов или сульфоксидов

Тиоамиды

- 11-23. Амидирование ароматических соединений изотиоцианатами
- 16-37. Присоединение реактивов Гриньяра к изотиоцианатам
- 19-73. Реакция кетонов с серой и аммиаком или аминами

Тиоацетали

- 15-6. Присоединение тиолов к алкинам
- 16-11. Присоединение тиолов к альдегидам или кетонам

Тиокарбаматы

- 12-55. Обработка аминов CO и дисульфидами
- 16-5. Гидролиз тиоцианатов
- 16-8. Присоединение спиртов к изотиоцианатам

Тиокетоны

- 16-11. Из кетонов

Тиоловые кислоты и их сложные эфиры

- 10-39. Реакция производных кислот с тиолами или H_2S
- 11-21. Реакция ароматических соединений с алкилтиохлороформатами
- 11-29. Реакция ароматических соединений с тиоцианатами
- 15-3. Гидратация ацетиленовых простых тиоэфиров
- 15-6. Присоединение тиоловых кислот к олефинам; присоединение тиолов к кетонам
- 15-22. Гидрокарбоксилирование олефинов в присутствии тиолов
- 16-39. Присоединение реактивов Гриньяра к сероуглероду
- 17-53. Из тиоловых кислот и α -галогенкетон

Тиолы

- 10-11. Гидролиз сложных тиоловых эфиров
- 10-37. Реакция алкилгалогенидов с $NaSH$; расщепление солей изотиурония
- 11-9. Сульфуривание ароматических соединений (реакция Герца)
- 12-27. Реакция реактивов Гриньяра с серой
- 13-6. Реакция арилгалогенидов с $NaSH$
- 13-22. Реакция солей диазония с $NaSH$
- 15-6. Присоединение H_2S к олефинам
- 19-54. Восстановление сульфоновых кислот или сульфогалогенидов
- 19-62. Восстановление дисульфидов

Тиомочевины (см. Мочевины)

Тионовые сложные эфиры и тиоамиды

- 16-11. Из сложных эфиров карбоновых кислот или амидов
- 16-66. Присоединение иминов к тиокетонам (β -тиолактамы)

Тиоцианаты

- 10-44. Реакция алкилгалогенидов и тиоцианат-иона
- 11-11. Тиоцианирование ароматических соединений
- 12-13. Тиоцианирование кетонов
- 13-5. Реакция арилгалогенидов с тиоцианат-ионом
- 13-22. Реакция солей диазония с тиоцианат-ионом
- 14-39. Реакция ацилпероксидов с тиоцианатом меди
- 15-29. Присоединение галогена и SCN к алкенам

*Тиоэфиры (см. Сульфиды)**Триазены*

- 11-4. Реакция ароматических аминов с солями диазония
 12-50. Реакция аминов с солями диазония

*Уреиды (см. Имиды)**Уретаны (см. Карбаматы)**Фенолы*

- 10-11. Гидролиз сложных эфиров фенолов
 10-33. Расщепление простых эфиров фенолов сульфоновыми кислотами
 10-38. Расщепление простых эфиров фенолов
 10-48. Расщепление простых ариловых эфиров
 10-69. Расщепление простых эфиров фенолов действием HI или HBr
 10-93. Расщепление простых ариловых эфиров реактивами Гриньяра
 11-31. Электрофильное гидроксילирование ароматических соединений
 11-32. Перегруппировка сложных эфиров фенолов (реакция Фриса)
 11-33. Перегруппировка простых эфиров фенолов
 12-23. Окисление ароматических металлоорганических соединений
 12-24. Окисление ароматических таллийорганических соединений
 13-1. Гидролиз арилгалогенидов и других соединений
 13-2. Реакция нафтиламинов с бисульфит-ионом (реакция Бухерера)
 13-3. Щелочное плавление сульфонат-ионов
 13-20. Нуклеофильное гидроксילирование ароматических кислот
 13-21. Гидролиз солей диазония
 13-28. Перегруппировка N-гидроксиламинов
 14-5. Свободнорадикальное гидроксילирование ароматических колец
 16-26. Восстановление хинонов
 18-6. Диенон-фенольная перегруппировка
 18-22. Расщепление арилкетонов перкислотами (перегруппировка Байера — Виллигера)
 18-23. Перегруппировка арилалкилпероксидов
 18-37. Перегруппировка аллилариловых простых эфиров (перегруппировка Кляйзена)
 18-47. Перегруппировка азоксисоединений (перегруппировка Валлаха)
 19-1. Ароматизация циклических кетонов
 19-12. Окислительное расщепление алкилбензолов или ароматических альдегидов
 19-43. Восстановление сложных эфиров фенолов
 19-44. Восстановление некоторых кислот и сложных эфиров

Фосфины

- 10-45. Реакция алкилгалогенидов с фосфином
 10-83. Восстановление четвертичных фосфониевых солей
 12-34. Реакция галогенидов фосфора с реактивами Гриньяра

Фосфонаты

- 16-47. Реакция алкилгалогенидов с фосфитами (реакция Арбузова)

Фосфораны

16-47. Обработка фосфониевых ионов алкиллитиевыми реагентами

Хиноны

11-15. Внутримолекулярное ацилирование по Фриделю — Крафтсу диарил-кетонов

19-4. Окисление фенолов или ароматических аминов

19-19. Окисление ароматических углеводов

Цианамиды

10-47. Реакция алкилгалогенидов с цианамидом

10-74. Расщепление третичных аминов под действием бромциана (реакция Брауна)

17-42. Дегидратация дизамещенных мочежин

Цианаты

10-14. Реакция ароксидов с галогеноцианами

Цианоамины

10-48. Аминирование цианогидринов

16-16. Реакция альдегидов с аммиаком и нитрилами (реакция Манниха)

16-50. Присоединение цианид-иона и иона аммония к альдегидам и кетонам (реакция Штреккера)

16-51. Присоединение HCN к связям $C=N$ или $C\equiv N$

Цианогидрины (см. Гидроксизамещенные нитрилы)

Цианозамещенные карбонильные соединения

10-96. Алкилирование цианозамещенных карбонильных соединений

10-109. Ацилирование нитрилов ацилгалогенидами

10-112. Ацилирование нитрилов сложными эфирами

10-114. Реакция между ацилгалогенидами и $CuCN$

12-15. Цианирование кетонов

12-17. Цианоэтилирование енаминов; реакция енаминов с хлороцианом

13-14. Арирование цианозамещенных карбонильных соединений

15-17. Присоединение олефинов (реакция Михаэля)

15-20. Ацилирование ненасыщенных нитрилов

15-25. Присоединение HCN к ненасыщенным альдегидам, кетонам или сложным эфирам

16-42. Присоединение цианозамещенных карбонильных соединений к альдегидам или кетонам (реакция Кнёвенагеля)

16-48. Конденсация нитрилов (реакция Торпа)

19-34. Димеризация цианозамещенных карбонильных соединений

*Циклоалканы и циклоалкены
(см. Алициклические соединения)*

Четвертичные соли аммония и фосфония

- 10-45. Алкилирование аминов (реакция Меншуткина) или фосфинов
- 15-8. Присоединение третичных аминов к алкенам
- 16-47. Реакция алкинов с олефинами типа Михаэля или с алкилгалогенидами

Эписульфиды

- 10-38. Реакция эпоксидов с фосфинсульфидами
- 15-29. Циклизация β -галогенодисульфидов
- 16-64. Реакция диазоалканов с серой или тиокетонами; из альдегидов или кетонов

Эпоксиды

- 10-15. Циклизация галогеногидринов
- 10-18. Циклизация 1,2-гликолей
- 15-37. Эпоксидирование олефинов
- 16-30. Реакция карбонильных соединений с *gem*-дигалогенидами и литием или бутиллитием
- 16-45. Конденсация альдегидов и α -галогенозамещенных сложных эфиров, кетонов или амидов (реакция Дарзана)
- 16-63. Присоединение илдов серы или диазометана к альдегидам или кетонам
- 19-64. Бимолекулярное восстановление альдегидов или кетонов

Предметный указатель*

- Абсолютная конфигурация 1, 144, 145
Автоокисление 3, 86
Адамантаны 1, 137; 2, 477; 3, 72; 4, 132
Адамантил-катион 1, 223
Азасульфенилирование 3, 233
Азидо-де-галогенирование 2, 164
Азидо-де-диазонирование 3, 37
Азидо-де-металлирование 2, 459
Азидо-ндо-присоединение 3, 219
Азидометилфенилсульфид 2, 458
Азиридины 1, 135, 256; 2, 149; 3, 220, 232; 4, 69, 76, 85
Азирины 3, 233
Азокраун-эфиры 1, 319
Азоксисоединения 2, 483
Азосоединения 2, 482; 3, 96, 105
Азосочетание 2, 237
Азулены 1, 73
Аксиальные связи 1, 181
Активированный комплекс 1, 277, 288
Активный водород 2, 452
Алан 2, 182
Алкенилбороновые кислоты 2, 456
Алкилазиды 2, 164
О - Алкил - С - алкокси - присоединение 3, 382
О - Алкил - С - алкокси - элиминирование 2, 104
Алкиламино-де-аминирование 2, 150, 160
Алкиламино-де-гидрирование 2, 436
Алкилбензолы, бромирование 3, 68
9 - Алкил - 9 - борабиккло[3.3.1]нонан 2, 219
Алкилгалогениды 2, 170
С - Алкил - О - галогеномагнии-присоединение 3, 375
С - Алкил - S - галогеномагнии-присоединение 3, 379
Алкил-галогено-присоединение 3, 220
Алкил-галогено-элиминирование 4, 73
Алкил-де-алкилтио-замещение 2, 201
Алкил-де-алкокси-замещение 2, 199
Алкил-де-ацилокси-замещение 2, 198, 229
Алкил-де-галогенирование 2, 188, 218, 227; 3, 28
Алкил-де-гидрирование 3, 32, 98
Алкил-де-диалкилборирование 3, 108
Алкил-де-оксидо-замещение 3, 373
Алкил - де-сульфонокси-замещение 2, 196
Алкилдикси-де-гидрирование 3, 189
2 - (2-Алкил-1,3-дитианн)де-галогенирование 2, 213
Алкилиден-де-оксо-дизамещение 3, 398
Алкилимино-де-оксо-дизамещение 3, 340
Алкилирование 2, 11, 120, 134, 140, 145, 161, 164, 348, 441; 3, 33, 98
N - Алкилкарбамонил-де-гидрирование 2, 365
Алкил, оксо - де-нитрило-тризамещение 3, 378
Алкилолиз 2, 477
Алкилсерные кислоты 2, 138
Алкилсульфо-де-гидрирование 2, 344
Алкилсульфонил - де-галогенирование 2, 144
Алкилсульфонирование 2, 344
Алкилтиоалкил-де-гидрирование 2, 370
Алкилтиоалкилирование 2, 370
Алкилтио-де-галогенирование 2, 141; 3, 22

* См. также: Приложение Б. Классификация реакций по типу синтезируемого соединения (с. 406—448 настоящей книги).

- Алкилтио-де-гидрирование 2, 437
 Алкилтио-де-диалкилборирование 3, 107
 Алкилтиоцианаты 2, 145
 N-Алкилфталимиды 2, 162
 Алкинил-де-галогенирование 2, 222
 Алкинилсульфонил - хлоро-присоединение 3, 217
 Алкокси, галогено - де - оксо-дизамещение 3, 353
 Алкокси-галогено-элиминирование 4, 71
 Алкокси-де-алкоксилирование 2, 130
 Алкокси-де-ацилокси-замещение 2, 127
 Алкокси-де-галогенирование 2, 120; 3, 21
 Алкокси-де-гидроксилирование 2, 123, 125
 Алкокси - де-сульфонилокси-замещение 2, 121
 S-Алкокси-де-хлорирование 2, 241
 Алкоксикарбонилалкил - де-алкокси-замещение 2, 233
 α - Алкоксикарбонилалкилиден - де - оксо-дизамещение 3, 386
 Алкоксикарбонил - де-галогенирование 2, 225; 3, 30
 Алкоксикарбонил-де-гидрирование 3, 101
 Алкокси, оксо - де-нитрило-тризамещение 3, 335
 Алленовый интермедиат 2, 424
 Аллены 1, 139; 3, 220, 238; 4, 70
 N-Аллилгидроксамовые кислоты 2, 436
 Аллил-катионы 1, 220
 Аллиллитий 2, 195
 Аллилтрибутилстанный 2, 195
 Аллильная система 1, 54
 Аллильные карбанионы 1, 229
 Аллильные перегруппировки 2, 51, 176, 200, 417; 3, 79, 87
 Аллильные радикалы 1, 242; 3, 64
 π-Аллильный комплекс 2, 425
 Аллильный сдвиг 2, 51, 417; 3, 76, 90; 4, 207, 213
 Альдогексозы 1, 154
 Альдольная конденсация 3, 380
 Альтернантные углеводороды 3, 18
 Алюминия анилиды 2, 350
 Амидирование 2, 340, 365
 Аминирование 2, 151, 339; 3, 34
 Аминоалкилирование 2, 370
 м-Аминоанизол 3, 11
 Амино-де-алкоксилирование 2, 158
 Амино-де-ацилокси-замещение 2, 154
 Амино-де-галогенирование 2, 145, 148, 153; 3, 23
 Амино-де-гидрирование 2, 151, 339; 3, 34
 Амино-де-гидроксилирование 2, 148, 155; 3, 24
 Амино-де-металлирование 2, 457
 S-Амино-де-хлорирование 2, 242
 Аминотетилирование 3, 212
 5-Амино - 2,4,6 - триодо-N,N,N',N'-тетраметилизофталимид 1, 198
 Ангеликовая кислота 2, 416
 син-7-п - Анизил - анти-7-норборн-2-енил-п-нитробензоат 2, 37
 Анионное расщепление 2, 407, 468
 Аннелирование 1, 68; 3, 385
 Аннулены 1, 76, 83, 85, 89; 3, 94; 4, 205
 Антараловый процесс 4, 68, 192
 Антиароматичность 1, 78; 3, 233
 Антралиловая кислота 3, 12
 Анхимерное содействие 2, 29; 3, 61; 4, 115
 Арбузова реакция 3, 402
 Аренониевые ионы 2, 305; 3, 6
 Арилазо-де-гидрирование 2, 337
 Арилазо - де - гидроксиалкил-замещение 2, 386
 Арилбензоаты 3, 21
 Арил-де-гидрирование 3, 92, 95
 S-Арил-де-хлорирование 2, 243
 Арилдизенкарбоксилаты 3, 103
 Арилирование 3, 92, 95, 97
 Арил-катионы 3, 9
 Арилметилловые эфиры 3, 21
 Арилпалладиевый реагент 3, 98
 Арилталлий - бис(трифтороацетаты) 2, 450, 457; 3, 100
 Арилталлийдифториды 2, 457
 Арилы 3, 22
 Арилтриазены 3, 38
 N-Арилфталимиды 3, 24
 Арндта-Эйстерта синтез 4, 146
 Ароматизация 4, 265
 Ароматический секстет 1, 48, 63
 Ароматичность 1, 63
 Асимметрический атом углерода 1, 133, 153
 синтез 1, 155
 Аскаридол 3, 228
 Аспарагиновая кислота 1, 132
 ипсо-Атака 2, 320; 3, 68
 Ат-комплекс 1, 338; 3, 376
 Атропизомеры 1, 138
 Аукохромы заместители 1, 308
 Ахиральность 1, 129, 138
 Ацетилиды 2, 456

- Ацетил-катионы 1, 221
 6-Ацетил-1-метилциклогексен 2, 440
 Ацетоксиде-карбоксии-замещение 4, 288
 Ацетоуксусный эфир 1, 97; 2, 203
 α - Ацилалкил-де-алкокси-замещение 2, 235
 α - Ацилалкил - де-ацилокси-замещение 2, 232
 α - Ацилалкил-де-галогенирование 2, 206
 α - Ацилалкилиден-де-оксо-дизамещение 3, 380
 Ациламино-де-галогенирование 2, 161, 163
 Ацил,амино-де-оксо-дизамещение 3, 344
 О-Ацил-С-ацилокси-присоединение 3, 417
 Ацилгалогениды 2, 174
 Ацил-галогено-присоединение 3, 222
 С - Ацил-N-гидрокси-элиминирование 4, 78
 Ацил-де-гидрирование 2, 356, 371, 439
 Ацил-де-диазонирование 3, 106
 Ацил-де-карбоксилирование 2, 473
 Ацил-де-металлирование 2, 459
 Ацилизотианаты 2, 163
 Ацилирование 2, 134, 153, 163, 229, 356, 371, 439; 3, 90, 206, 417
 Ацил-катионы 1, 221
 Ацилмочевины 2, 129
 Ацилонная конденсация 4, 332
 Ацилокси-де-алкоксилирование 2, 133
 Ацилокси-де-галогенирование 2, 132, 134
 Ацилокси-де-гидрирование 3, 89
 Ацилоксилирование 3, 89
 Ацильное расщепление 2, 473

Байера — Виллигера реакция 4, 164
Байера проба 3, 224
 Бакелиты 2, 367
Бамбергера перегруппировка 3, 43
Баннета — Олсена уравнение 1, 334
 Барбаралан 4, 204
 Барбитуровая кислота 2, 163
Барбье — Виланда метод 4, 285
Барбье реакция 3, 365
Бартона реакция 4, 225
 Баскетен 4, 205
 Батохромный сдвиг 1, 308
Бейво метод 1, 150
Бейкера — Натана эффект 1, 94
Бекмана перегруппировка 4, 78, 114, 161

Бенедикта раствор 3, 81
 Бензвален 4, 205
 Бенигидрил-*n*-полуолсульфинат 2, 103
 Бензидиновая перегруппировка 2, 373
 Бензил-катионы 1, 220
 Бензильные карбанионы 1, 229
 Бензильные радикалы 1, 242
 N-Бензоилнорэфедрин 1, 364
 Бензольная конденсация 3, 414
 Бензолы монозамещенных реакционная способность 2, 313
 Бензолхромтрикарбонил 1, 118
 Бензоциклопентатриенил-анион 1, 83
 Бетвилены 1, 195
Бёрча восстановление 3, 186
 Бис(ациламино) - де-оксо-дизамещение 3, 418
 Бисбензолсульфенимиды 2, 162
 Бисдекарбоксилирование 4, 291
 Бис(тетра - *n* - бутламмоний) оксалат 4, 49
 Бис(этоксикарбонил) метил-де-галогенирование 2, 201, 230; 3, 29
 Бис(этоксикарбонил) метилен-де-оксо-дизамещение 3, 387
 Бициклобутан 1, 190; 2, 187
 Бицикло[2.2.0]гексидиены 3, 264, 272
транс-Бицикло [3.2.0] гептан 1, 169
транс-Бицикло [6.2.0] дека-2,4,6-триен 4, 205
 Бициклононены 1, 196
 Бицикло[2.2.2]октан 3, 72
 Бициклопропенил 4, 205
Бишлера — Напиральски реакция 2, 368
Блэза реакция 3, 372
Бойлэнда — Симса окисление 3, 81
Болдуина правило 1, 280
Борда реакция 4, 71
 9 - Борабицикло[3.3.1]нонан (9-ББН) 2, 219; 3, 191, 358
 Бораны 4, 170—176
 Бора трифторида эфират 2, 130, 440
Брауна реакция 2, 173; 4, 80
Бредта правило 1, 196; 2, 471; 3, 401; 4, 26, 40
Брэнстеда
 теория кислотности 1, 326
 уравнение 1, 336, 369; 4, 25
 о-Бромоанизол 3, 11
 Бромод - де-диалкиламино-замещение 2, 173
 1-Бромод-2-метилбутан 3, 61
 2-Бромостильбен 4, 7
 Бруцин 1, 159

- Брэдиера* реакция 2, 368
Буво — Блана реакция 3, 358, 4, 319
Буво реакция 3, 374
Бульвален 4, 203
Бунте соли, синтез 2, 144
трет-Бутилацетилпероксиды 2, 453
трет-Бутилдинеопентилкарбинол 1, 363
трет-Бутил-катион 1, 218
2-трет-Бутилциклогексанон 2, 189
трет-Бутоксид-де-металлирование 2, 453
Бухерера реакция 3, 20, 22, 25
Бэмфорда — Стиенса реакция 4, 56
Вагнера — Меервейна перегруппировка 4, 129
Вакер-процесс 4, 301
Валентные углы 1, 37
Валентных схем метод 1, 16; 3, 187
Валлаха
 перегруппировка 4, 227
 реакция 3, 343
Вальденовское обращение 2, 13
Вандерваальсовы силы 1, 113, 122
Вигнера правило 1, 315
Вильегердта реакция 4, 340
Вильсмейера реакция 2, 360, 440
Вилсмейера — Хаака реакция 2, 360
Вильямсона реакция 2, 120, 141
Винил-катионы 1, 222
Винилцианиды 2, 461
Виттига
 перегруппировка 2, 204; 4, 169, 213
 реакция 3, 390, 398, 402; 4, 66
Внутренняя конверсия 1, 313
Водородная связь 1, 113, 345, 348
Возбужденное состояние 1, 309
Вольфа перегруппировка 1, 254; 3, 426; 4, 146
Воля — Циглера реакция 3, 75
Восстановление 1, 274; 2, 175—184, 435, 453, 464; 3, 27, 102, 355, 360, 362, 428; 4, 260, 309—342
Вращательные переходы 1, 306
Вюрца реакция 2, 186, 230, 466
Вюрца — Фиттига реакция 2, 187
Габриэля синтез 2, 146, 161; 3, 24
Галогеналкил-де-гидрирование 2, 369
Галогенирование 2, 344, 428; 3, 60, 70, 75
Галогенирующие агенты 3, 72, 75
Галогеноалкилирование 2, 369
1-Галогеноалкины 2, 456
Галогеногидрины 2, 170
Галогено-де-алкоксилирование 2, 169
Галогено-де-аминирование 2, 172
Галогено-де-ацилокси-замещение 2, 175
Галогено-де-галогенирование 2, 165, 175; 3, 26
Галогено-де-гидрирование 2, 344, 428, 483; 3, 70
Галогено-де-гидроксилирование 2, 167, 174, 243
Галогено-де-металлирование 2, 455
Галогено-де-сульфонилокси-замещение 2, 166
Галогеносульфирование 2, 343
Галогеносульфо-де-гидрирование 2, 343
Галоформная реакция 2, 429, 475
Гаммета — Брауна уравнение 2, 329
Гаммета
 константы 1, 367, 370; 4, 24, 40
 уравнение 1, 365; 3, 18, 65
 функция кислотности 1, 332
Гаттермана — Коха реакция 2, 360
Гаттермана реакция 2, 361, 371; 3, 103
Гаттермана синтез амидов 2, 364
S-Гвайазулен 1, 73
Гвайол 1, 73
Гексагелицен 1, 141, 198
Гексагидро-триприсоединение 3, 185
Гексагидро-триэлиминирование 4, 265
Гексаметиладисилазан 2, 451; 4, 47
Гексаметиленетерамин 2, 148
1,3,5-Гексатриен 4, 189
Гексафенилметан 1, 243
Гексахлоро-2,4-циклогексадиен 2, 429
Гексахлороциклогексан 1, 168; 4, 8
трет-Гексил-катион 1, 218
Гелля — Фольгарда — Зелинского реакция 2, 431
Гептагелицен 1, 160
Гептален 1, 73
Герца реакция 2, 343
Гибридизация 1, 19—21, 29, 37, 230, 346; 2, 12, 67
Гидразоно-де-оксо-дизамещение 3, 349
Гидрирование 2, 179, 181, 477; 3, 176, 183, 362; 4, 310
Гидро-азидо-присоединение 3, 175
N - Гидро-С-алкиламино-присоединение 3, 347
N - Гидро,N-алкил-С-оксо-диприсоединение 3, 416
Гидро-алкил-присоединение 3, 195, 200, 205
С-Гидро-О-алкил-присоединение 3, 334

- N-Гидро-С-алкил-присоединение 3, 376
 O-Гидро-С-алкил-присоединение 3, 364
 Гидро - алкилсульфинил-элиминирование 4, 57
 Гидро - алкилсульфонил-элиминирование 4, 57
 Гидро-алкилтио-присоединение 3, 170
 Гидро, алкокси - де-диазо-дизамещение 2, 122
 N-Гидро-С-алкокси-замещение 3, 335
 Гидро-алкокси-присоединение 3, 166
 O - Гидро-С-(α -алкоксикарбонилалкил)-присоединение 3, 386, 414
 Гидро-алкокси-элиминирование 4, 46
 Гидро-аллил-присоединение 3, 198
 С-Гидро-О-аллил-элиминирование 4, 83
 O-Гидро-С-аллил-элиминирование 4, 82
 Гидро-амино-присоединение 3, 172
 N-Гидро-С-амино-присоединение 3, 347
 O-Гидро-С - (α - ацилалкил)-присоединение 3, 380
 1/N - Гидро-2/С-ациламино, 2/С-оксодиприсоединение 3, 429
 Гидроацилирование 3, 212
 1/N - Гидро-2/С-(α -ацилоксалкил), 2/С-оксодиприсоединение 3, 428
 Гидро, ацилокси - де-диазо-дизамещение 2, 134
 Гидро-ацилокси-присоединение 3, 169
 Гидро-ацилокси-элиминирование 4, 47
 Гидро-ацил-присоединение 3, 206
 Гидро - бис(этоксикарбонилметил)-присоединение 3, 199
 Гидро - бис(этоксикарбонил)метил-элиминирование 4, 64
 Гидро-борантриил-элиминирование 4, 61
 Гидроборирование 2, 454; 3, 189
 1/N - Гидро - 2/С-бутоксид, 2/С-оксодиприсоединение 3, 429
 Гидро, галогено - де-диазо-дизамещение 2, 172
 Гидро-галогено-присоединение 3, 161
 Гидро-галогено-элиминирование 4, 59
 Гидрогенолиз 2, 175, 179
 O - Гидро - С-(β -гидроксиналкил)-присоединение 3, 397
 Гидро, гидроксид - де-диазо-дизамещение 2, 103
 Гидро-гидроксид-присоединение 3, 163
 O - Гидро-С-гидроксид-присоединение 3, 325
 Гидро, гидроксид-элиминирование 4, 43
 С - Гидро - N-гидроксид-элиминирование 4, 77
 Гидро-де-алкилирование 2, 381
 Гидро-де-алкоксилирование 2, 180
 Гидро-де-аминирование 2, 182
 Гидро-де-ацилирование 2, 474
 Гидро-де-ацилоксилирование 2, 181
 Гидро-де-трет-бутилирование 2, 477
 Гидро-де-галогенирование 2, 175, 183
 Гидро-де-гидроксилирование 2, 179, 184; 3, 27
 Гидро-де- diaзонирование 3, 102
 Гидро-де-диалкиламино-замещение 2, 185
 Гидро-де-карбоксилирование 2, 384
 Гидро-де-меркапто-замещение 3, 110
 Гидро-де-металлирование 2, 389, 451
 Гидро - де-(α -оксидоалкил)-замещение 2, 473
 Гидро-де-сульфирование 2, 387
 Гидро - де-сульфонилокси-замещение 2, 178
 Гидро-де-формилирование 2, 383
 S-Гидро-де-хлорирование 2, 243
 Гидро-де-цианирование 2, 478
 Гидро - diaзонио-элиминирование 4, 50
 Гидро - диалкиламиноалкил - присоединение 3, 212
 Гидро, диалкиламино - де-диазо-дизамещение 2, 150
 Гидро, диалкиламино-де-оксодизамещение 3, 342
 Гидро - (диалкилоксидаммонио)элиминирование 4, 53
 Гидро - диалкилсульфонно-элиминирование 4, 57
 Гидрокарбоксилирование 3, 209
 Гидро-карбокси-присоединение 3, 209
 Гидро-карбокси-элиминирование 4, 289
 Гидроксиналкил-де-гидрирование 2, 366
 Гидроксиналкилирование 2, 366
 Гидроксид - алкилтио-элиминирование 4, 72
 β -Гидроксинамины 2, 151
 o-Гидроксibenзойная кислота 1, 345
 Гидроксид-де-алкоксилирование 2, 123
 Гидроксид-де-аминирование 2, 115
 Гидроксид-де-ацилокси-замещение 2, 108
 Гидроксид-ди-(бис - трифторацетоксид)-таллирование 2, 453
 Гидроксид-де-галогенирование 2, 100, 107; 3, 20

- Гидроксиде-гидрирование 2, 372; 3, 35, 78
 Гидроксиде-диазонирование 2, 103; 3, 36
 Гидроксиде-металлирование 2, 452
 Гидроксиде-сульфонилокси-замещение 2, 102
 S-Гидроксиде-хлорирование 2, 241
 Гидроксинимино - де-дигидро-дизамещение 2, 434
 Гидроксинимино - де-оксо-дизамещение 3, 350
 α-Гидроксикетоны 2, 103, 149
 Гидроксилламин-О-сульфокислота 2, 182, 458
 Гидрокслирование 2, 372; 3, 35, 78
 β-Гидроксинитрилы 2, 223
 Гидроксидоксо - де-нитрило-тризамещение 3, 330
 Гидроксидоксо - де-тригалогено-тризамещение 2, 101
 4-Гидроксипиридин 1, 98
 β-Гидроксисульфиды 2, 143
 Гидроксид - тозилокси - элиминирование 4, 49
 Гидроксидхлоро-присоединение 3, 215
 Гидролиз 2, 100, 103, 110, 115; 3, 327—331
 О - Гидро-С-меркапто-присоединение 3, 337
 Гидро-магнитоалкиламино - элиминирование 4, 54
 Гидро-металло-присоединение 3, 194
 Гидро-металло-элиминирование 4, 62
 Гидрооксид - де - нитрило-тризамещение 3, 363
 Гидропероксиде-галогенирование 2, 186
 Гидропероксиде-гидрирование 3, 85
 Гидропероксиде-металлирование 2, 452
 Гидропероксиды 2, 137; 4, 327
 Гидро-сульфонато-присоединение 3, 172
 О - Гидро-С-сульфонато-присоединение 3, 339
 Гидро - триалкиламмонийно - элиминирование 4, 49
 Гидроформилирование 3, 211
 Гидро-формил-присоединение 3, 211
 Гидро - хлороформил - элиминирование 4, 63
 N - Гидро - С-(α-цианоалкил)присоединение 3, 408
 Гидро-циано-присоединение 3, 212
 N-Гидро-С-циано-присоединение 3, 411
 О-Гидро-С-циано-присоединение 3, 409
 Гидро-циано-элиминирование 4, 63
 О - Гидро-С-α-этоксикарбонилалкил-присоединение 3, 371
 Гиперконъюгация 1, 55, 92, 218, 242, 297, 359; 3, 9; 4, 26
 Гипострофен 4, 204
 Гипсохромный сдвиг 1, 308
 Глазера реакция 3, 94
 Глицериновая кислота 1, 145
 Глицериновый альдегид 1, 145
 Глюкозиды 1, 186
 Гольдберга реакция 3, 24
 Гомберга — Бахмана реакция 3, 95
 синтез пинаконов 4, 330
 Гомберга реакция 3, 95
 Гомоароматические соединения 1, 92
 Гомоенолат-ионы 1, 232
 Гомосольволит 3, 58
 Гомотропилиевый ион 1, 92
 Гофмана
 исчерпывающее метилирование 4, 49
 перегруппировка 4, 113, 155
 правило 4, 27, 40, 51
 элиминирование 3, 41
 Гофмана — Лёфлера реакция 3, 73; 4, 223
 Гофмана — Марциуса реакция 2, 379
 Граничных орбиталей метод 3, 244; 4, 180
 Гриньяра
 реактивы 2, 190, 217, 227, 243, 388, 411, 448, 453, 466; 3, 33, 107, 168, 202, 373; 4, 54, 137
 реакция 3, 364
 Грюнвальда — Уинштейна уравнение 1, 369; 2, 89
 Губена — Хёша реакция 2, 371
 Гунда правило 1, 77, 82, 249, 306
 Дакина — Веста реакция 2, 473
 Дакина реакция 4, 288
 Дарзана реакция 2, 470; 3, 395
 Даффа реакция 2, 363
 Дегалогенирование 2, 387; 4, 71
 Дегидратация 2, 123; 4, 43, 44, 80
 Дегидрирование 4, 266
 1,3-Дегидроадамantan 1, 190
 Дегидроаннулены 1, 86, 87
 Дегидробензол 3, 10, 239; 4, 21
 Дегидрогалогенирование 4, 59
 Дегидроксилирование 2, 179; 3, 27
 Дегидроцианирование 4, 63
 Дедиазонирование 3, 102

- Дезалкилирование 2, 381
 Дезалкоксилирование 2, 179
 Дезацилоксилирование 2, 181
 Дейтерно-де-гидрирование 2, 332, 421
 Дейтерирование 2, 332, 421
 Декалины 1, 169
 Декалон 2, 428
 Декарбокслирование 2, 238, 384, 469; 3, 103; 4, 75
 Декарбометоксидирование 2, 238
 Декарбонилирование 2, 119, 383, 472; 3, 114; 4, 63
 Делепина реакция 2, 148
 Демерол 4, 145
 Деметаллирование 2, 389, 451
 Демьянова перегруппировка 4, 136
 Десульфирование 2, 387
 Десульфуризация 3, 110
 Деформилирование 2, 383
 Децены 2, 425
 Децианирование 2, 478
 Джонса реактив 4, 270
 Диаграмма энергии 1, 305
 1,5 - Диазабицикло[3.4.0]нонен - 5 (ДБН) 4, 59
 1,8 - Диазабицикло[5.4.0]ундецен - 7 (ДБУ) 4, 59
 Диазиридины хиральные 1, 136
 Диазирины 1, 252
 Диазо-де-гидро-дизамещение 2, 435
 Диазокетоны 2, 168, 221, 238; 3, 426
 Диазометан 2, 122, 134, 151, 238, 445; 3, 424; 4, 83
 Диазометил-де-галогенирование 2, 238
 Диазонийфторобораты 3, 38
 Диазонио-де-гидрирование 2, 238
 Диазонио соли 2, 337, 433, 479; 3, 8, 36, 96, 104
 Диазопереноса реакции 2, 435, 482
 Диазосоединения 2, 435, 479; 4, 54, 83
 Диазосульфиды 3, 37
 Диазотирование 2, 103, 172, 338, 479; 3, 12
 Диалкиламиноалкил - галогено-элиминирование 4, 73
 Диалкиламиноалкилирование 2, 370
 Диалкиламино - алкилтио - присоединение 3, 233
 Диалкиламино-де-гидрирование 2, 370
 Диалкиламино - хлоро - присоединение 3, 218
 Ди(алкилараминно) - присоединение 3, 231
 Диалкилоксонио - де-галогенирование 2, 136
 Диалкил-присоединение 3, 275
 Диаллилкетон 2, 460
 Диальдегиды 2, 429, 440
 Диамантан 4, 132
 Диаминирование 3, 231
 Диариламины 3, 24
 Диарилкарбинолы 2, 179
 Диарилкетоны 3, 31
 Диарилметил-катионы 1, 220
 Диарилловые эфиры 3, 22
 Диарилсульфиды 2, 343; 3, 22
 Диарилсульфоксиды 2, 343
 2,3-Диарилтирирен-1,1-диоксиды 4, 68
 Диарилы 3, 31, 32, 100, 105
 Диастереомеры 1, 152, 158
 Диастереотопные соединения 1, 171, 173
 Диатропные соединения 1, 63, 70, 73, 85, 87
 N,N-Диациламиды 2, 153, 163
 1,2-Дибромо-1,2-дифенилэтан 4, 7
 Дибромоизоциануровая кислота 2, 346, 484
 Дибромокарбен 3, 45
 1,2-Дибромо-2-метилбутан 3, 61
 2,6-Дибромоциклогексанон 2, 189
 2,3-Дибромоянтарная кислота 1, 176; 3, 136
 Ди-трет-бутилнеопентилкарбинол 1, 363
 Дивинилметил-катионы 1, 220
 м-Дигалогенобензолы 3, 11
 Дигалогено-де-оксо-дизамещение 3, 353
 Дигалогено-присоединение 3, 213
 Дигалогено-элиминирование 4, 70
 Дигидразоно-дизелиминирование 4, 70
 Дигидро,гидроксид - де - оксо,алкокситризамещение 4, 318
 Дигидро-де-оксо-дизамещение 4, 313
 N-Дигидро-де-оксо-дизамещение 4, 323
 α,α'-Дигидроксидирование 3, 80
 Дигидроксид-элиминирование 4, 64
 Дигидро-1,3-оксазины 2, 216
 Дигидроксид-присоединение 3, 223
 Дигидро-оксо-диприсоединение 3, 165
 1/N,2/C - Дигидро-2/C-оксо-диприсоединение 3, 427
 N,N - Дигидро - С-оксо-диприсоединение 3, 330
 C,N - Дигидро-С-оксо-дизелиминирование 4, 81
 N,N - Дигидро-С-оксо-дизелиминирование 4, 80
 1/N,3/N - Дигидро - 2/C-оксо-дизелиминирование 4, 82

- Дигидро-присоединение 3, 176, 185
 C,N-Дигидро-присоединение 3, 361
 C,O-Дигидро-присоединение 3, 355
 Дигидро-элиминирование 4, 266
 C,O-Дигидро-элиминирование 4, 270
 1/N,2/N - Дигидро - элиминирование 4, 275
 1/O,6/O-Дигидро-элиминирование 4, 273
 Диенофил 3, 238
 Диены 2, 193; 3, 239
 Диизопропилнеопентилкарбинол 3, 368
 Динимид 1, 257
 Динны 3, 94, 108; 4, 200
 Динододиметилсилан 2, 179
 Дикарбен 1, 251
 Дикарбокси-присоединение 3, 276
 Дикарбокси-элиминирование 4, 291
 β-Дикетоны 2, 232, 429, 274; 3, 349; 4, 135
 Дикмана конденсация 2, 233
 1,3-Дилитио-пропаны 2, 464
 1,1-Дилитиофенилацетонитрил 2, 448
 Дильса—Альдера реакция 1, 79, 284; 3, 12, 145, 198, 229; 237; 4, 76, 208
 Димеризация олефинов 3, 253
 4 - (N,N - Диметиламино)пиридин (ДМАП) 2, 126; 4, 65
 4,5-бис-(Диметиламино)флуорен 1, 346
 2,3-Диметил-2,3-дифенилбутан 2, 193
 Диметилен-диприсоединение 3, 276
 Диметилсосульфонийметилд 3, 33
 N,N-Диметилтноккарбамат 2, 141
 1,1'-Динафтил 1, 160
 Динитро-присоединение 3, 230
 O - (2,4-Динитрофенил) гидроксил-мин 2, 436
 2,4-Динитрофторобензол 2, 443
 2,4-Динитрохлоробензол 2, 443
 Динитро-элиминирование 4, 69
 1,3-Диоксаны 1, 185
 Диоксо-диприсоединение 4, 304
 Дипольный момент 1, 31
 Дисротаторное движение 4, 180
 Диссоциации энергия 1, 39
 Дисульфиды 2, 144; 3, 45
 1,3-Дитианы 1, 185; 2, 213, 236
 1,8-Ди-о-толилнафталин 1, 198
 Дифенил-2,2'-дисульфоная кислота 1, 139
 Дифенилметил-анион 1, 229
 Дифенилметил-катион 1, 220
 Дифенилнитроксид 3, 99
 Дифенилпикрилгидразил 1, 244
 Дифенилфенантрол; дициклобутен 4, 86
 Дифенилы 1, 137, 178; 3, 60
 Дифтороамин 2, 182
 Дихлороалюминийгидрид 2, 180
 α,α-Дихлоробензилсульфоны 4, 68
 2,3 - Дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохи-нон (ДДХ) 3, 34; 4, 266
 Дихлорокарбен 1, 249; 2, 152
 1-Дихлорометиладамантан 2, 445
 Дихлорометилен, см. Дихлорокарбен син,анти-Дихотомия 4, 12
 2 - (Дицианометилен)-1,1,3-тетраци-анпропен 1, 343
 2,3-Дицианонорборнан 3, 263
 Дициклоксано-18-краун-6 4, 14
 Дициклогексилкарбодимид 2, 128, 155; 3, 348; 4, 77
 Дициклогексилмочевина 2, 128
 Диэлектрическая проницаемость 1 332
 1,8 - бис-(Диэтиламино)-2,7-диметок-синафталин 1, 346
 Додекаэдран 4, 269
 n-Додецилбензолсульфонилазид 2, 435
 Донорно-акцепторные комплексы 1, 117
 Дьюара бензол 1, 48; 4, 185
 Енолят-ионы 1, 230
 Железа пентакарбонил 2, 177, 224
 Жесткие и мягкие кислоты и основа-ния (ЖМКО) 1, 339
 ЖМКО-принцип 1, 340
 Жирара реактивы 3, 350
 Зайцева правило 2, 423; 4, 10, 16, 42, 57
 ипсо-Замещение 3, 68
 Зандмейера реакция 2, 345; 3, 103
 Зелинского реакция 3, 410
 Зинина реакция 4, 321
 Зондхаймера аннулены макроцикли-ческие 3, 94
 Зонна — Мюллера метод 2, 186; 3, 363
 Изоинверсия 2, 415
 Изомеризация 2, 424, 425
 цис, транс-Изомерия 1, 163; 3, 133; 4, 283
 Изонитрилы 2, 152, 183
 Изопинокамфенилборан 3, 192
 Изопропенилформат 2, 159
 Изопропилгексафторантимонат 2, 441
 Изопропил-катион 1, 218
 Изопропилфенилкарбинол 1, 157
 Изопропилфенилкетон 1, 157

- Изорацемизация 2, 415
 Изотиоцианато-де-галогенирование 2, 165
 Изотиоцианаты 2, 165
 Изохронные атомы (в спектрах ЯМР) 1, 174
 Изоцианато-де-галогенирование 2, 165
 Изоцианато-иодо-присоединение 3, 220
 Изоцианаты 2, 165, 365
 Илиды 1, 61, 231; 2, 449; 3, 398; 4, 213
 Имидазолы 2, 129
 Инверсия пирамидальная 1, 135, 233
 Ингибиторы 3, 56
 Индуктивный эффект 1, 32
 Инициаторы 3, 57
 Интеркомбинационная конверсия 1, 313; 4, 223
 Интермеднат 1, 280, 282, 361; 3, 15
 Иодо-де-ацетокси-замещение 2, 470
 Иодо-де-диазонирование 3, 37
 О-Иодозобензойная кислота 3, 80
 5-Иодо-1,2,4-триметилбензол 3, 13
 Иод (триарилфосфин) медь 2, 189
 Ион-молекулярные пары 3, 10
 Ионные пары 1, 217; 2, 22, 52, 359, 414; 4, 17, 121
 Ион-радикалы 1, 248

Кадо — Ходкевича реакция 3, 94
 Калия 3-аминопропиламид 2, 424; 4, 59
 Калия трифтороацетат 3, 36
 Камфенилон 1, 232
Кана — Ингольда — Прелога система 1, 146, 152
Каниццаро реакция 3, 359; 4, 337
 Канонические формы 1, 18, 47
 Карбанионы 1, 227, 238; 2, 214; 3, 17, 140
 Карбенонды 1, 253; 3, 264; 4, 56
 Карбены 1, 249—253; 2, 84, 445; 3, 264; 4, 137
 Карбин 1, 251
 Карбокатионы 1, 216, 225; 2, 33, 34, 205, 305, 352; 3, 139, 412; 4, 15, 56, 111, 121
 α - Карбоксиалкил-де-алкокси-замещение 2, 237
 α - Карбоксиалкил - де-галогенирование 2, 212
 α - Карбоксиалкилиден-де-оксо-дизамещение 3, 394
 Карбокси - гидроксид-элиминирование 4, 75
 Карбокси-де-гидрирование 2, 364
 Карбокси-де-диазонирование 3, 106
 Карбоксилирование 2, 364
 N,N-Карбонилдимидазол 2, 129, 155
 Катализ 1, 335; 2, 128; 4, 138
 Катализаторы 3, 176; 4, 265
 Катенаны 1, 123; 4, 334
 Катехинборан 2, 456; 3, 193
Катрицкого метод 2, 133, 182
 Квадратной кислоты дианион 1, 65, 91
 Квантовый выход 1, 321; 3, 56
 Кватерфенил 3, 60
 Кекулен 1, 88
 Кетены 1, 319; 4, 44, 71
 Кетилы 1, 248, 320
 β-Кетоальдегиды 2, 235, 440
 β-Кетокислоты 2, 472
 β-Кетонитрилы 2, 236
 β-Кетосульфоксиды 2, 203
 β-Кетосульфоны 2, 203
 β-Кетоэфиры 2, 233, 429, 472, 474; 3, 350
Кинжера — Вольфа реакция 4, 313
Килиани — Фишера метод 3, 410
 Кинезамещение 3, 11, 20, 23, 39
 СН-Кислоты 1, 228, 331
 Клатраты 1, 122, 123
Клемменсена восстановление 4, 313
 Клетка растворителя 2, 192; 3, 61, 79; 4, 168
Кляйзена
 конденсация 2, 233, 475
 перегруппировка 2, 373; 4, 207
Кляйзена — Шмидта реакция 3, 383
Кнёвенагеля конденсация 3, 387
 Колебательная релаксация 1, 312
 Колебательные переходы 1, 306
Коллинса реактив 4, 270
Колмана реагент 2, 224
Кольбе реакция 3, 111
Кольбе — Шмидта реакция 2, 364
 π-Комплекс 2, 309; 3, 136
 σ-Комплекс 2, 305
 Комплекс соударения 2, 312
 Компрессионное движение 4, 179
 Конфигурации 1, 144—149, 176; 2, 13; 3, 61; 4, 113, 162, 335
 Конформационная трансмиссия 1, 365
 Конформационный анализ 1, 176
 Конформации 1, 176—186; 4, 30
Кори реактив 4, 270
Кори — Уинтера реакция 4, 65
 Корреляционных диаграмм метод 3, 244
Коупа
 азо-перегруппировка 4, 210
 окси-перегруппировка 4, 199

- перегруппировка 4, 199
 реакция 4, 39, 53
Коха реакция 3, 209
Коха — Хаафа реакция 2, 226; 3, 209
Крама правило 1, 156; 3, 322
 18-Краун-6 2, 181
 Краун-эфир 1, 120, 159; 2, 93, 154, 223, 472, 479; 3, 26; 4, 285
 Криптанты 1, 121; 2, 93; 3, 369
 Крипаты 1, 120, 171
 Кросс-сопряжение 1, 55
 Кросс-сочетания реакция 2, 186
 Ксантогенаты 3, 336; 4, 40
 Кубан 1, 190; 4, 205, 219
 Кунен 4, 205, 220
Курциуса перегруппировка 4, 103, 157

 Лактамы 3, 426; 4, 162, 164
 Лактоны 2, 127; 3, 234, 386, 424; 4, 87, 224
 Ланостерин 3, 118
Ледерера — Манассе реакция 2, 366
Лемье — Рудлофа реактив 4, 285
Лейкарта реакция 3, 343
 Лимитирующая стадия 1, 288
 Лимонен 3, 88
 Линейное соотношение свободных энергий 1, 334, 368; 2, 89; 4, 29
 Линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) метод 1, 18
 Литийдиалкилдиалкилбораты 3, 109
 1/1/Литио-алкил-присоединение 3, 429
 Литио-1-триметилсилилпропин 2, 196
 Лития аломогидрид 2, 176, 178, 197; 3, 357, 360; 4, 67, 70, 87, 280, 310, 324
 Лития трет-бутокс-(трет-бутил)-купрат 2, 189
 Лития диалкилкупраты 2, 188, 196, 458; 3, 28, 109, 201, 365
 Лития N-изопропил-N-циклогексил-амид 2, 207, 231, 432; 4, 210
 Лития тетрахлоркупат 2, 191
 Лития три-этор-бутилборгидрид 3, 357
 Лития три-трет-бутоксаломогидрид 2, 183
 Лития триметоксаломогидрид 2, 176
 Лития триэтилборгидрид 2, 178, 181
Лоссена перегруппировка 4, 113, 159
Льюиса
 кислоты 1, 337; 2, 136, 170, 207, 334, 344, 371, 382, 424; 3, 195, 242, 410, 413
 основания 1, 337
 структуры 1, 18, 26, 47
 теория кислотности 1, 326

Мак-Фейдiena—Стивенса реакция 2, 185
 Макроциклические соединения 2, 194
 Малениновая кислота 1, 166
 Малоновый эфир 2, 203, 212; 3, 29
Манниха
 основание 2, 205 3, 205, 377
 реакция 2, 370; 3, 344, 386
Марковникова правило 2, 439, 456; 3, 152, 164, 174, 219, 413; 4, 154
 Меди(1) бензоат 3, 21
Меервейна реакция 3, 95, 97
 Межфазный катализ 2, 91, 148, 208, 225, 435, 445; 3, 28, 31, 95, 229; 4, 59, 67, 77
 Мезоионные соединения 1, 91
Мейера — Шустера перегруппировка 2, 55
Мейерса синтез 2, 216
Мейзенгеймера
 перегруппировка 4, 169
 соли 3, 6, 32
 Ментилхлорид 4, 10, 42
Меншуткина реакция 2, 146
 Меркапто-де-галогенирование 2, 140; 3, 22
 Меркапто-де-металлирование 2, 455
 Меркурирование 2, 450
 Металлирование 2, 448
 S - Металло-С-алкиламино-присоединение 3, 348
 S - Металло-С-алкокси-присоединение 3, 336
 Металло-де-галогенирование 2, 464
 Металло-де-гидрирование 2, 448
 Металло-де-дiazонирование 3, 107
 Металло-де-металлирование 2, 462
 Металлоорганические соединения 1, 227, 234; 2, 191, 228, 389, 448, 463; 3, 28, 107, 364, 375; 4, 62
 Металлоцены 1, 72, 118, 141; 2, 463
 Метаноаннулены 1, 85, 89
 Метатезис олефинов 4, 217
 2-(2-Метилбутил)фенилазид 2, 437
 Метил-де-дiazонирование 3, 106
 Метилен 1, 249
 Метилен-де-оксо-дизамещение 3, 375
 3-Метилен-1,4-пентадиен 1, 56
 Метиллитий 2, 457
 7-Метил-2-норкамфора 1, 170
 Метилсульфинил-карбанион 3, 33
 1-Метил-2-фторопиридинийтозилат 2, 179
 3 - Метил-1-этил-3-фосфолен-1-оксид 3, 419
 Метоксамин 2, 457
 Метоксинацетилен 2, 135

- Метоний-ион 1, 217; 2, 422
 Механизмы реакций 1, 270, 283
 ариновый 3, 10, 20, 29
 замещения 1, 272; 2, 7; 4, 263
 — нуклеофильного 2, 12, 17, 50, 164, 181, 192, 205, 232, 240; 3, 5, 8, 14, 30, 36
 — электрофильного 2, 305, 312, 347, 408, 412, 420
 ион-парный 2, 26
 ион-радикальный 2, 206
 периклический 1, 270; 3, 88; 4, 179
 присоединения 1, 272; 2, 7, 128, 160; 3, 133, 136, 321
 присоединения — отщепления 2, 61, 425; 3, 25, 28, 33; 4, 263
 свободнорадикальный 1, 270; 2, 181, 193, 205; 3, 54, 143
 тетраэдрический 2, 55, 234, 474; 3, 6
 цепной радикальный 3, 73; 4, 289
 циклический 3, 145
 элиминирования 1, 273; 2, 8, 240; 3, 164; 4, 6, 15, 17, 22, 36, 57
Мёбиуса системы 3, 247; 4, 182
Мёбиуса — *Хюккеля* метод 3, 247; 4, 181, 193
 Микроскопической обратимости принцип 1, 283; 2, 427; 4, 21, 45
Михаэля реакция 2, 443; 3, 142, 199
 Молекулярность реакции 1, 288
 Молекулярных орбиталей метод 1, 16
 Молочная кислота 1, 145
 Морфин 1, 159
 Муравьиный ангидрид 2, 126, 154
 Наименьшего движения принцип 3, 187
Наметкина перегруппировка 4, 131
 Напряжение стерическое 1, 187, 197, 362—364
 Натрий-рубидий тартрат 1, 146
 Натрий (циклопентадиенил) феррат 4, 66
 Натрия арсенит 2, 176
 Натрия боргидрид 2, 176, 178, 184; 3, 163, 188; 4, 321
 Натрия гидросульфид 2, 140
 Натрия пиперидид 3, 34
 Натрия тетракарбонилферрат 2, 185
 Натрия цианоборгидрид 2, 177
 Нафтиламины 3, 20
 α -Нафтольная кислота 3, 40
 Нафто[b]циклобутан 4, 87
Небера перегруппировка 4, 154
 Неоментилхлорид 4, 10
 Неорганических кислот эфиры 2, 137
 Несвязывающие взаимодействия 1, 187
Нефа реакция 3, 329, 389
 Нитренные ионы 1, 257
 Нитрены 1, 255; 2, 436; 3, 232; 4, 111
 Нитрило - де - гидро, оксо-тризамещение 3, 352
 Нитрило - де-оксидо, оксо-тризамещение 3, 419
 Нитроалканы кислотность 1, 230
 Нитроанилины 1, 343
 Нитробензоатов сольволиз 1, 363
 Нитрование 2, 310, 333, 482; 3, 91
 Нитро-де-галогенирование 2, 164
 Нитро-де-гидрирование 2, 336; 3, 91
 Нитро-де-диазонирование 3, 104
 Нитрозирование 2, 336, 434, 481
 Нитрозоамиды 3, 96
 Нитрозо-де-гидрирование 2, 434, 481
 Нитрозоокс - де-гидроксифирирование 2, 137
 Нитрозо-хлоро-присоединение 3, 218
 Нитрокислые радикалы 1, 241
 Нитромеркурирование 3, 175; 4, 63
 Нитронные соли 3, 92
 Нитро-нитроокси-присоединение 3, 230
 Нитроокси-де-ацилокси-замещение 2, 139
 Нитросоединения 2, 164, 206; 3, 33, 104, 330; 4, 81, 321
 Номенклатура ИЮПАК для химических превращений 2, 6
 Норборнадиенон 1, 118
 Норборная 1, 182
 β -(*сим* - 7 - Норборненил)этил-брозилата ацетоллиз 2, 37
 2-Норборнеол 1, 170
 Норкарадиен 3, 268; 4, 204
Норриша расщепление
 типа I 1, 318; 4, 86
 типа II 1, 318; 4, 6
 Нортрициклан 2, 45
 Нуклеофильное замещение
 алифатическое 2, 11—243
 ароматическое 3, 5—45
 Нуклеофилы 1, 271; 2, 11, 76, 94, 140, 145, 165, 186, 240; 3, 7, 19, 20, 22, 23, 26, 216, 337, 353
 Нуклеофуг 1, 271
Ньюмена проекции 1, 177
 Одноэлектронный перенос 3, 54, 370
 Озонолиз 4, 280
 Окисление 1, 274; 3, 81; 4, 259, 265—309
 Окислительно-восстановительные реакции 4, 259

- Оксазиридины хиральный 1, 135
 1,2-Оксазолидины хиральные 1, 136
 Оксетаны 1, 186; 3, 84, 424
 Оксаминирование 3, 229
 Оксидо - де-сульфонато-замещение 3, 20
 Оксимеркуривание 3, 163
 Оксимы 2, 139; 3, 350; 4, 162
 α -Оксоглутаровая кислота 1, 172
 Оксо-де-алкилимино-дизамещение 3, 327
 Оксо-де-гидро,амино-дизамещение 4, 299
 Оксо - де-гидро,галогено-дизамещение 4, 297
 Оксо - де - гидро,нитро-дизамещение 3, 329
 Оксо-де-гидро,циано-дизамещение 4, 292
 Оксо-де-дигалогено-дизамещение 2, 101
 Оксо-де-дигидро-дизамещение 4, 292, 300
 N-Оксо-де-дигидро-дизамещение 4, 302
 Оксониевые соли 2, 136, 170
 Оксо-синтез 3, 211
 Оптенауэра окисление 4, 271
 Оптическая активность 1, 129, 150; 3, 192
 Оптическая чистота 1, 161
 Орбитали 1, 15
 атомные 1, 15
 вакантные 1, 55, 117
 ВЗМО 3, 245; 4, 180
 заполненные 1, 54
 молекулярные 1, 16, 81
 несвязывающие 1, 53, 74
 нечетные 1, 18
 НСМО 3, 245
 разрыхляющие 1, 17, 74
 связывающие 1, 17, 74
 четные 1, 18
 Орбитальной симметрии принцип сохранения 3, 244; 4, 68, 137, 184, 220
 Ортона перегруппировка 2, 379
 Паральдегид 3, 418
 Паратропные соединения 1, 89
 Параформальдегид 3, 418
 Парациклофаны 1, 61, 64, 141
 [2,4]Парациклофенантрен 1, 90
 Парциальной скорости фактор 2, 326; 3, 67, 68
 Пассерини реакция 3, 428
 Патерно — Бюхи реакция 3, 425
 Паули принцип 1, 240, 306
 2,3,4,5,6-Пентагидроксигексаналь 1, 154
 Пентален 1, 73
 2,3,4,5,6-Пентаметилбензол-катион 1, 221
 2,3,4-Пентантриол 1, 153
 Пентапризма 1, 191
 Пентасульфиды 2, 144
 трет-Пентил-катион 1, 218
 Пептиды 2, 155
 Переаминирование 3, 25
 Перегруппировка 1, 273; 2, 376, 378, 379; 3, 42, 43; 4, 109—228
 Переметаллирование 2, 462
 Переходное состояние 1, 276, 282, 361
 Перезтерификация 2, 123
 Перициклические реакции 3, 79, 247; 4, 193
 Перкина реакция 3, 394
 Перкислоты 3, 81, 82, 86, 89; 4, 164, 280, 297, 303, 304, 305
 Перокси-де-гидрокси-замещение 4, 307
 Пероксиды 2, 137; 3, 89; 4, 329
 Пероксиран 3, 88
 Перхлорилфторид 2, 429, 455
 Перхлортрифениламин 1, 142
 Пикрилгалогениды 3, 15, 23, 31
 Пикриновая кислота, см. 1,3,5-Тринитробензол
 В - (3-Пинанил)-9-бора-бицикло[3.3.1]-нонан 3, 357
 Пиннера синтез 3, 336
 Пиразолон 3, 350
 Пиразолы 3, 350
 Пиридинийхлорохромат 2, 184
 4-Пиридон 1, 98
 Пирокальциферолы 4, 184
 Пирролдигидротрибромид 2, 429
 Питерсона олефинирование 3, 391
 Питчеровское напряжение 1, 192
 Планка постоянная 1, 15, 303
 Платины бис(трифенилфосфин)дихлорид 2, 179
 Полиальдегиды 3, 429; 4, 40
 Полинга шкала электроотрицательности 1, 30
 Полифторобензолы 3, 15
 Порядок реакции 1, 287
 Призма 1, 190; 3, 264; 4, 205
 Прилежаева реакция 3, 226
 Принса реакция 3, 222, 234, 412
 Присоединение 1, 117; 3, 132—277; 321—430
 Пропаргил-катион 1, 220
 Пропеллан 1, 191

- Противоионы 1, 217; 2, 22, 97, 136, 212
 Прототропная перегруппировка 2, 423
 Прохиральные соединения 1, 173
 Псевдоасимметрический атом углерода 1, 154
 Псевдопорядок реакции 1, 290; 2, 13
Пишорра циклизация 3, 95.
- Райссерта* соединения 2, 185
Рамберга — Баклунда реакция 4, 67
 Рацематы 1, 131
 Рацемизация 2, 16; 3, 58
 Рацемические смеси 1, 131
 Реагент 1, 271
 Реакционная способность 2, 313, 325, 419; 3, 14, 62, 148, 211, 323; 4, 32, 312
 Региоселективность 2, 95, 231, 234, 365, 431; 3, 60, 71, 190
 Резонанс 1, 47, 50, 56, 59, 73, 93, 274; 2, 315; 3, 59
 Резонансный
 гибрид 1, 60
 интеграл 1, 51
 эффект 1, 59, 231, 342, 359; 2, 71, 209, 449
Реймера-Тимана реакция 2, 361
 Ретроальдольная конденсация 2, 469; 3, 381
Реформатского реакция 3, 371
Рида реакция 3, 91
Рилли — Хиккинботтома перегруппировка 2, 380
Риттера реакция 3, 416
Рихтера реакция 1, 285; 3, 19, 39
Робинсона аннелирование 3, 385
Рованова метод 1, 144
Розенмунда реакция 2, 183
Розенмунда — Брауна реакция 3, 19, 28
 Ротаксаны 1, 123
Ружички циклизация 2, 238
- Самосогласованного поля (ССП) метод 1, 49
Сандерсона шкала электроотрицательности 1, 30
 α -Сантален 2, 194
 Сверхсопряжение, см. Гиперконъюгация
 Свободная энергия 1, 276, 281
 Свободные радикалы 1, 239, 246, 247, 3, 54
 Сдвигающие реагенты 1, 162
 Селениды 2, 143
 Семибульвален 4, 204
- Семхиноны 1, 248
 Серы диэтиламинотрифторид 2, 168
Сёрнсена метод синтеза аминокислот 2, 204
 Сидноны 1, 91
 Сила кислот и оснований 1, 326
 Силиловые эфиры енолов 2, 450
 Симметрия 1, 132
Симмонса — Смита реакция 3, 269
Симмониси реакция 3, 112
 Синтон 2, 214
 Сквален 3, 198
 Скорость реакции 1, 279
Смэйлса перегруппировка 3, 44
 Снаутан 4, 220
 Соединения включения 1, 122
 Солевой эффект 2, 19, 24, 89
 Сольватация 1, 94, 274, 350
 Сольватированные электроны 3, 13
 Сольволиз 2, 11, 24, 37; 4, 16
Соммле реакция 4, 298
Соммле — Хаузера перегруппировка 3, 41; 4, 168
 Сопряженное присоединение 3, 141, 201
 Сопряженные кислоты и основания 1, 326
 Сочетания реакции 2, 186; 3, 93
 Спиральные молекулы 1, 140
 Стабиломер 4, 132
Стайлса — Систи реакция 2, 386
 Стационарное состояние 1, 289
 Стереоиomerия 1, 129
 Стереоселективность 1, 156, 175; 2, 418; 3, 68, 179, 211; 4, 309
 Стереоспецифичность 1, 175; 3, 137, 232, 240
 Стереоэлектронный контроль 2, 59
Стефана реакция 3, 363
Стефенса — Кастро сочетание 3, 29
Стивенса перегруппировка 3, 41; 4, 167, 213
 Стильбены 4, 189, 291
 Стои синтез 4, 88
Сторка реакция 2, 212, 442
 Стрихинин 1, 159
 Субстраты 1, 271; 2, 68, 98, 419, 468; 3, 14; 4, 32
 Сульфиды 2, 141; 4, 327
 Сульфирование 2, 340, 438
 Сульфо-де-гидрирование 2, 340, 438
 Сульфонатотно-де-галогенирование 2, 144, 145
 Сульфонирирование 2, 344
 Сульфоны 2, 144; 4, 57, 327
 Сульфурилхлоридфторид 2, 155
 Сульфурирование 2, 343

- Суперкислоты 1, 217, 332; 2, 477
 Супраповерхностный процесс 4, 68, 191
 Сурьмы пентафторид 1, 217
 Сферанды 1, 121
 Таллия трифторацетат 2, 450
 Таутомерия 1, 95—99; 2, 427; 4, 203
 Тафта уравнение 1, 369
 Твердофазный синтез 2, 156
 Твистан 1, 182
 Теллуриды 2, 143
 α -Терпинен 3, 228
 Тетра-трет-бутилметан 1, 198
 Тетра-трет-бутилтетраздан 4, 86
 Тетра-трет-бутилфосфоний-катион 1, 199
 1/N,2,2,2/C - Тетрагидро-диприсоединение 3, 428
 CC,N - Тетрагидро-диприсоединение 3, 362
 1/1/N,2/2/C - Тетрагидро-диэлиминирование 4, 274
 Тетрагидропираны 3, 84
 Тетралигиопронин 2, 448
 3,3,7,7-Тетраметилциклогептин 1, 196
 1,3,4,7 - Тетраметилциклооктатетраен 1, 72, 141
 Тетрасульфиды 2, 144
 Тетрацианоэтилен 1, 119; 4, 189
 Тетрацикло[3.3.1.1^{3,7}.0^{4,3}] декан 2, 187
 Тетраздан 1, 191
 Тioалкилирование 2, 370
 Тиолы 2, 141; 3, 110
 Тиофенолы 3, 37
 Тиоцианато-де-галогенирование 2, 145
 Тиоцианато-де-гидрирование 2, 344
 Тиоцианирование 2, 344, 438
 Тиоэфиры 3, 22, 110
 Титаноцен 2, 478
 Тиффено — Демьянова расширение цикла 4, 136
 Тищенко реакция 3, 211; 4, 339
 Тозилязид 2, 435
 Тозиламино - гидроксиприсоединение 3, 229
 Толленса реакция 3, 397; 4, 337
 Торпа реакция 3, 408
 Трансаминирование 2, 150; см. также Переаминирование
 Трансаннулярное напряжение 1, 192
 Трэггера основание 1, 136
 Триазены 2, 459
 Триалкилбораны 2, 219, 454
 Триариламинны 3, 24
 Триарилкарбинолы 2, 179
 Триарилметил-катионы 1, 220
 Триастеран 1, 191
 1,3,5-Трибромобензол 3, 103
 Три-трет-бутиламин 1, 198
 1,2,4-Три-трет-бутилбензол 1, 198
 Три-трет-бутилкарбинол 1, 199, 363
 Три-трет-бутилметан 2, 477
 1,2,3-Три - трет-бутил-4,5,6-трифторобензол 3, 271
 1,2,3-Три-трет-бутилциклобутандиен 4, 206
 Тривинилметил-катион 1, 220
 Тригидро - де - оксо,алкокси-тризамещение 4, 319
 1,3,5-Трикетоны 2, 236
 Тримеризация алкинов 3, 271
 нитрилов 3, 420
 Триметилалюминий 2, 197
 2,4,6-Триметилбензоил-катион 1, 221
 2,3,3-Триметил-2-бутил-катион 2, 49
 Триметиленметан 1, 245
 Триметилиодосилан 2, 170, 451
 Триметилсилилметилкалий 2, 448
 Триметилхлоросилан — натрия иодид 2, 170
 Тринепентилкарбинол 1, 363
 1,3,5-Тринитробензол 1, 119; 3, 32
 2,4,6-Тринитродифенил 3, 31
 1,3,5-Тринитро-2-хлоробензол 2, 129
 Триоксан 3, 418
 Три-и-пропилсилан 2, 181
 Триптицен 3, 239
 Трис(ацетилацетонато)железо 2, 478
 1-Трисгобаррелил-катион 1, 224
 Трис - (3-трифторацетил-d-камфорато)европий(III) 1, 162
 Трифенилдибромфосфоран 2, 170
 Трифенилметил-анион 1, 229
 Трифенилметил-катион 1, 220
 Трифенилметильный радикал 1, 243; 3, 68
 N - [n-(Трифторометил)бензил]цинхонинийбромид 2, 208
 Трицианометан 1, 342
 эндо - анти - Трицикло[3.2.1.0^{2,4}]октан-8-ил-n-нитробензоат 2, 38
 Тропилий-катион 1, 222
 Тропинон 3, 346
 Трополом 1, 71
 Тропон 1, 71
 Уги реакция 3, 428
 Углерода монооксид 2, 225, 484; 3, 211
 Удельное вращение 1, 131
 Уденфренда реактив 3, 80
 Узлы 1, 142

Уилкинсона катализатор 3, 114
 Уксусный ангидрид 2, 133
Ульмана
 реакция 3, 31
 синтез эфиров 3, 21
 Уходящая группа 1, 271; 2, 68, 331, 332, 381, 387, 420, 421; 3, 18; 4, 35
 Участие соседних групп 2, 28; 3, 60, 224
Уэдсворта — Эммонса реакция 3, 401
Уэланда интермедиат 2, 305
Фаворского
 перегруппировка 4, 142
 реакция 3, 389
 Фактор селективности 2, 328
Фелинга раствор 3, 81
 Фенаден 1, 67
 Фенантроны 4, 189
L-трео-3-Фенил-2-бутилтозилат 2, 39
 Фенилдиазонийфтороборат 3, 95
 Фенилдиазонийхлорид 2, 479
 Фенилдихлорофосфат 2, 129
о-Фениленхлорофосфит 2, 168
 Фенилидозоацетат 3, 80
 Фенил-катион 3, 9
 Фенилмагнийбромид диэфират 1, 236
 (+)-1-Фенил-2-пропанол 2, 14
 2-Фенилпропил-катион 1, 225
 Фенилселеногалогениды 2, 431
α-Фенилселенокетоны 2, 437
α-Фенилселенозфиры 2, 437
 1-Фенил-5-хлоротетразол 3, 27
 Фенилцианат 2, 461
 Фенолов эфиры 2, 127
 Фенолиевый ион 2, 39
Фентона реактив 3, 80
 Ферроцен 1, 72
Финкельштейна реакция 2, 165
Фишера
 проекция 1, 143
 синтез индолов 4, 211
Фишера — Хеппа перегруппировка 2, 378
 Флеш-фотолиз 1, 321; 2, 375
 Флуоресценция 1, 313
 9-Флуориллитий 2, 448
 Формил-де-галогенирование 2, 223
 Формил-де-гидрирование 2, 359, 484
 Формилирование 2, 357, 359, 361, 440, 484
 Фосфора трис(диметил)амид 2, 176
 Фосфоресценция 1, 313
 Фотодимеризация 1, 317
 Фотоизомеризация 1, 317
 Фотолиз 1, 310; 3, 100; 4, 87, 185

Фотоокисление 3, 228
 Фотосенсибилизация 1, 312; 3, 87, 228
 Фотохимические реакции 1, 317; 3, 100, 168, 246, 260
 Фотохимия 1, 303
 Фотоэлектронная спектроскопия 1, 24
 Фрагментация 4, 72
Франка — Кондона принцип 1, 310
 Фриделин 4, 131
Фриделя — Крафтса реакция 2, 343, 348, 355, 356, 366, 439; 3, 33; 4, 209
Фридлендера синтез хинолина 3, 341
Фриса перегруппировка 2, 374
Фрича — Буттенбергера — Вихеля перегруппировка 4, 150
α-Фторокетоны 2, 172
 Фтороадамantan 3, 71
N-Фторо-*N*-алкилсульфонамид 2, 429
 Фторо-де-диазонирование 3, 38
 Фторокситрифторометан 3, 71
 3-Фторо-3-хлороциклопропен 1, 173
 Фторсульфоновая кислота 1, 217
 Фумаровая кислота 1, 166
Халлера — Бауэра реакция 2, 476
Хартли реакция 3, 30
Хартри — Фока метод 1, 49
Хейуорта реакция 2, 358
 Хелетропные реакции 4, 68
 Хемоселективность 3, 356; 4, 309
Хенкеля реакция 2, 385
Хёша реакция 2, 371
 Химическая связь
 гибридизация 1, 19, 35, 37, 230
 делокализованная 1, 47
 длина 1, 35, 50
 ионная 1, 31
 ковалентная 1, 15, 27
 координационная 1, 28
 кратная 1, 22
 локализованная 1, 15
 порядок 3, 187
 прочность 1, 40
 регибридизация 1, 195
 сопряженная 1, 53
 с переносом заряда 1, 119
 энергия 1, 39, 41, 50, 76, 311; 3, 74
 фиксация частичная 3, 187
 Химически индуцированная динамическая поляризация ядер ХПЯ 1, 241; 2, 193, 447, 466; 3, 61, 99, 184; 4, 167
 Химический сдвиг 1, 64, 80
 Хинуклидин 2, 482

Хиральность 1, 129, 140, 142, 158
 Хиральный
 катализатор 3, 211
 растворитель 1, 162, 174
 центр 1, 143, 150, 153
 Хлорирование 2, 310
 1-Хлоро-2-метилазиридины 1, 135
 Хлороалюминийгидрид 2, 180
 2-Хлоробензолхлорид 2, 476
 N - Хлоро-трет-бутил-трет-пентиламин 3, 63
 Хлоро-де-дiazонирование 3, 103
 N-Хлоро-ди-трет-бутиламин 3, 63
 α-Хлоро-α-магнийсульфон 2, 468
 Хлорометилирование 2, 369
 2-Хлоронорборан 3, 66
 Хлоропиридины 3, 15
 Хлоросиланы 2, 129
 Хлоросульфенирование 3, 91
 Хлоросульфирование 3, 91
 Хлоросульфо-де-гидрирование 3, 91
 Хлоросульфо-де-дiazонирование 3, 105
 Хлоросульфонилизоцианат 2, 129, 165
 Хлороциан 2, 443
 2 - Хлоро-3-этилбензоксазолийтетра-фторборат 4, 81
 Хлорантарная кислота 2, 13
 Хорнера — Эммонса реакция 3, 401
 Хромофоры 1, 306, 309
 Холест-6-ен-3-он 1, 365
 Хундликера реакция 3, 61, 112
 Хэммонда постулат 1, 282; 2, 66, 313
 Хьюкеля
 метод 1, 49
 правило 1, 76, 82
 системы 3, 247; 4, 182
 Цепные реакции 1, 322; 3, 55
 Церевитинова метод 2, 452
 Цианирование 2, 372, 441
 Цианоамиды 2, 173
 Циано-амино-де-оксо-дизамещение 3, 410
 Цианогидрины 2, 209
 Циано-де-галогенирование 2, 222, 237; 3, 28
 Циано-де-гидрирование 2, 372, 441
 Циано-де-дiazонирование 3, 105
 Циано-де-металлирование 2, 461
 Циано-де-сульфонато-замещение 3, 28
 Цианокарбокатионы 1, 257
 Цианометилирование 3, 410
 Цианоуксусный эфир 2, 204
 Цианоэтилирование 3, 141
 Цианурфторид 2, 174

Циглера
 алкилирование 3, 33
 катализатор 3, 198
 Циклизация 2, 352, 357
 Циклобутadiен 1, 79
 Циклобутан 1, 188
 1,2-Циклогексадиен 1, 196; 4, 189
 2,4-Циклогексадиеноны 4, 223
 1,2,3-Циклогексантриол 1, 168
 Циклогексаны 1, 181
 1,2-Циклогептадиен 1, 196
 Циклогептатриен 1, 70; 4, 204
 Циклогептатриенил-анион 1, 83
 Циклодегидратация 2, 368
 1,3,5,7-Циклодекатетраен 4, 205
 1,2-Циклононадиен 1, 196
 Циклононин 1, 195
 1,2-Циклооктадиен 1, 196
 1,5-Циклооктадиен-3-ин 1, 195
 Циклооктадиендиины 1, 83
 Циклооктатетраен 1, 83, 118; 4, 187, 205
 транс-Циклооктен 1, 141, 159
 Циклооктия 1, 195
 Циклопентадиен 1, 69
 Циклопентадиенил-анион 1, 231
 Циклопентадиенол 1, 71
 Циклопентан 1, 186
 1-Циклопентен-3,5-диол 1, 77
 Циклоприсоединение 3, 213, 237, 273, 421; 4, 187
 Циклопропаны 1, 188; 3, 188
 Циклопропен 1, 194
 Циклопропенил-катион 1, 77
 Циклопропилметил-катионы 1, 220
 2-Циклопропилпропил-катион 1, 225
 Циклореверсия 3, 259
 1,3,5-Циклотриены 4, 178

Чепмена перегруппировка 4, 226
 Чичибабина реакция 3, 34
 Чугаева реакция 4, 48

Шапио реакция 4, 55
 Шимана реакция 3, 38
 Шиффа основания 3, 327, 341, 361
 Шленка уравнение 1, 235
 Шмидта
 перегруппировка 4, 113
 реакция 3, 352
 Шолля реакция 2, 355
 Шоттена — Баумана метод 2, 125, 153
 Шрёдингера уравнение 1, 15
 Штиглица перегруппировка 4, 163
 Штоббе конденсация 3, 387
 Штреккера синтез 3, 410

Щавелевоуксусная кислота 1, 172*Эгликтона* реакция 3, 94

Экваториальные связи 1, 181

Экстинкции коэффициент 1, 305

Экструзии реакции 4, 5, 84

Электронные переходы 1, 304—307

Электроотрицательность 1, 28, 58, 344

Электрофилы 1, 271; 2, 372, 428, 433, 437, 448, 451, 455, 462, 464

Электрофильное замещение

алифатическое 2, 408—485

ароматическое 2, 304—389

Электрофуг 1, 271; 2, 304

Элиминирование 4, 5—89

Эльбса реакция 3, 81*Эмде* реакция 2, 182

Энантиомеры 1, 130, 152

Энантиоморфы 1, 130

Энантоселективность 1, 157; 2, 208; 3, 177

Энантиотопные соединения 1, 171, 172

Энергетический уровень 1, 303

Энергия диссоциации 1, 222, 245

Энтальпия 1, 274

активации 1, 277

Энтропия 1, 274

активации 1, 277

Эпимеры 1, 154

Эписульфиды 2, 151; 3, 423; 4, 66

Эписульфоны 3, 424

Эпоксидирование 3, 225

Эпоксиды 2, 121, 124, 143, 151, 170, 180, 200; 3, 227, 421; 4, 46, 66, 321

Эргост-7-ен-3-он 1, 365

Эрленмейера синтез 3, 395*Этара* реакция 4, 295

Этерификация 2, 127

Этилазодикарбоксилат 4, 75

Этилмагнийбромид диэфират 1, 236

2-Этил-2-метилиндолин 2, 437

Эфедрин 1, 159

Эффект

аномерный 1, 186

изотопный 1, 294—298; 2, 306, 427, 449; 3, 9, 243; 4, 7, 20, 23, 39

индуктивный 1, 32

общего иона 2, 19

памяти 4, 120

поля 1, 32, 218, 228, 231, 340, 347, 359, 366, 449; 3, 17, 60, 65, 70

разделения 3, 8

растворителя 1, 340, 347; 2, 89, 420; 3, 69; 4, 36, 209

резонансный 1, 59, 231, 342, 359; 2, 71, 209, 449

стереоэлектронный 3, 65

стерический 1, 345, 361; 3, 257

электронный 1, 359, 366; 2, 317; 3, 19

элемента 2, 62

орто-Эффект 1, 373

Эшвайлера — *Кларка* метод 3, 343*Эшенмозера* соль 3, 347*Яблонского* диаграмма 1, 313

Яблочная кислота 2, 13

Якобсена реакция 2, 386*Яппа* — *Клингеманна* реакция 2, 434

Оглавление

17. Реакции элиминирования (перевод З. Е. Самойловой)	5
<i>Механизмы и ориентация</i>	6
17.1. Механизм E2	6
17.2. Механизм E1	15
17.3. Механизм E1cB	17
17.4. Спектр механизмов E1—E2—E1cB	22
17.5. Механизм E2C	24
17.6. Ориентация двойной связи	25
17.7. Пространственная ориентация двойной связи	30
<i>Реакционная способность</i>	32
17.8. Влияние структуры субстрата	32
17.9. Влияние атакующего основания	34
17.10. Влияние уходящей группы	35
17.11. Влияние среды	36
<i>Механизмы и ориентация в реакциях пиролизического элиминирования</i>	36
17.12. Механизмы	36
17.13. Ориентация при пиролизическом элиминировании	40
17.14. Сопряженное 1,4-элиминирование	42
<i>Реакции</i>	42
17.15. Реакции с образованием связей C=C и C≡C	43
А. Реакции, в которых водород отрывается с одной стороны	43
Б. Реакции, в которых ни один из уходящих атомов не является водородом	64
17.16. Реакции фрагментации	72
17.17. Реакции, в которых образуются связи C≡N или C=N	77
17.18. Реакции, в которых образуется связь C=O	82
17.19. Реакции, в которых образуется связь N=N	83
17.20. Реакции экструзии	84
Литература и примечания	90
18. Перегруппировки (перевод З. Е. Самойловсой)	109
<i>Механизмы</i> : : :	110
18.1. Нуклеофильные перегруппировки	110
18.2. Истинная природа миграции	113
18.3. Способность к миграции	118
18.4. Эффекты памяти	120

18.5. Дальние нуклеофильные перегруппировки	122
18.6. Свободнорадикальные перегруппировки	124
18.7. Электрофильные перегруппировки	127

<i>Реакции</i>	128
--------------------------	-----

18.8. 1,2-Перегруппировки	128
А. Миграция R, H и Ag от углерода к углероду	128
Б. Миграция других групп от углерода к углероду	152
В. Миграция R и Ag от углерода к азоту	155
Г. Миграция радикалов R и Ag от углерода к кислороду	164
Д. Миграция от азота к углероду, от кислорода к углероду и от серы к углероду	167
Е. Миграция от бора к углероду	170
18.9. Перегруппировки, отличные от 1,2-перегруппировок	178
А. Электроциклические перегруппировки	178
Б. Сигматропные перегруппировки	190
В. Другие циклические перегруппировки	217
Г. Нециклические перегруппировки	226
Литература и примечания	228

19. Реакции окисления и восстановления (перевод М. А. Родкина)	259
--	-----

<i>Механизмы</i>	261
----------------------------	-----

<i>Реакции</i>	264
--------------------------	-----

19.1. Окисление	264
А. Элиминирование водорода	265
Б. Реакции окисления, включающие разрыв углерод-углеродных связей	276
В. Реакции, включающие замещение водорода на кислород	292
Г. Реакции, в которых кислород присоединяется к субстрату	304
Д. Окислительное сочетание	307
19.2. Восстановление. Селективность реакции	309
А. Реакции, включающие замещение кислорода на водород	313
Б. Реакции, в которых субстрат теряет кислород	326
В. Восстановление с расщеплением	328
Г. Восстановительное сочетание	329
19.3. Реакции, в которых органический субстрат и окисляется, и вос- станавливается	337
Литература и примечания	341

Приложение А. Литература по органической химии (перевод М. А. Род- кина)	366
---	-----

<i>Первичные источники</i> :	367
--	-----

А.1. Журналы	367
А.2. Патенты :	371

<i>Вторичные источники</i>	372
--------------------------------------	-----

А.3. Списки заглавий	373
А.4. Рефераты	375
А.5. Справочник Бейльштейна	380
А.6. Компендиумы и таблицы	383
А.7. Обзоры	387

А.8. Ежегодные обзоры	389
А.9. Общие монографии	391
А.10. Монографии и трактаты по специальным областям	392
А.11. Учебники	393
А.12. Другие книги	395

<i>Литературный поиск</i> :	397
---------------------------------------	-----

А.13. Информация о конкретном соединении	397
А.14. Другие виды поиска	399
А.15. Указатель цитирования научных публикаций	400
А.16. Поиск журнальных статей	402
Литература и примечания	403

Приложение Б. Классификация реакций по типу синтезируемого соединения (перевод М. А. Родкина)	406
---	-----

Предметный указатель	: 449
--------------------------------	-------

Органическая химия

4

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

МОНОГРАФИЯ

Джерри Марч

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В 4-х томах

Т. 4

Старший научный редактор Г. Б. Шкляева
Младший редактор Н. П. Власова
Художник Б. П. Кузнецов
Художественный редактор М. Н. Кузьмина
Технический редактор А. Ю. Жигалова
Корректор В. И. Киселева

ИБ № 6135

Сдано в набор 10.02.87. Подписано к печати 02.12.87.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага кн.-журн. сыкт. Печать
высокая. Гарнитура литературная. Объем 14,75 бум. л.
Усл. печ. л. 29,5. Усл. кр.-отт. 29,5. Уч.-изд. л. 33,48.
Изд. № 3/4891. Тираж 11 000 экз. Зак. 1155. Цена
2 р. 60 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» 129820, ГСП, Москва, И-110,
1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового
Красного Знамени Ленинградского объединения «Тех-
ническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполи-
графпрома при Государственном комитете СССР по
делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.

**Издательство «Мир»
выпускает в свет в 1989 году
книги по химии**

Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей: Пер. с англ., 24 л., 2 р. 00 к.

Учебное пособие, предназначенное для студентов, специализирующихся в области биологии, медицины, почвоведения. В небольшой по объему книге полно отражено все разнообразие органической химии, причем сложный материал изложен четко, в простой и доступной форме. Более глубокому пониманию предмета во многом способствуют хорошие рисунки и многочисленные схемы. Разнообразные задачи для самостоятельной работы помогают лучшему закреплению материала.

Для студентов и преподавателей указанных специальностей.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.

**Издательство «Мир»
выпускает в свет в 1989 году
книги по химии**

Ногради М. Стереоселективный синтез: Пер. с англ., 25 л., 5 р. 30 к.

Книга известного венгерского химика М. Ногради посвящена вопросам стереоселективных превращений, составляющих неотъемлемую часть современного органического синтеза. Стимулом для написания книги явился не только быстрый прогресс в данной области за последние 15 лет, но и достижение принципиально важного рубежа, с которого реально просматривается применение методов стереоселективного синтеза для получения природных аминокислот, нерацемических лекарственных средств, простаноидов, гормонов насекомых, феромонов.

При подготовке русского издания книга будет дополнена библиографическими ссылками 1986—1988 гг.

Для химиков-синтетиков, биохимиков, преподавателей, аспирантов и студентов химических вузов.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.