

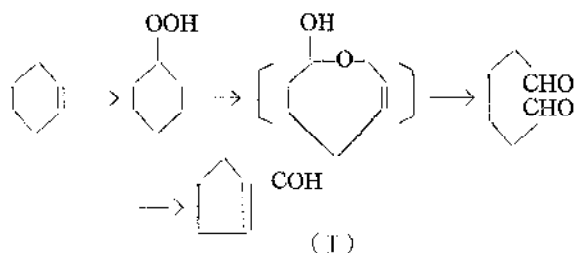
最近の酸化の進歩

大阪大学工学部 大 平 愛 信

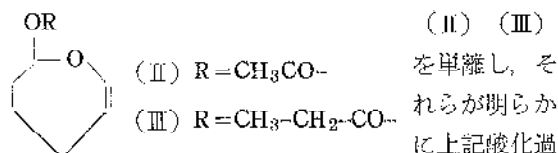
石油化学の進展にあつた酸化の大きな役割について述べるまでもない。本報においては、特に最近だされた酸化に関する二大成書^{1), 2)}以後の酸化の進歩をとりあげ、それと酸化工業との結びつきはともかく、基礎的な面に注目し、広く、重点的に展望することによって、最近の酸化の動きを紹介することにする。

1. 自動酸化

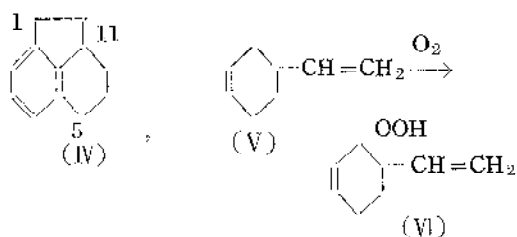
環状オレフィンの酸化、たとえば、シクロヘキセンの酸化は下のように進むものとされてきたが、³⁾



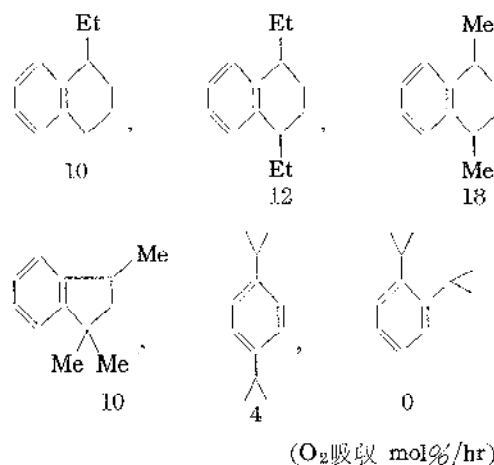
中間体(I)の生成は確かめられなかつた。最近 H. Shine⁴⁾は、シクロヘキセンの酸化を無水酢酸および無水プロピオン酸中でおこない、それぞれからパーエステル



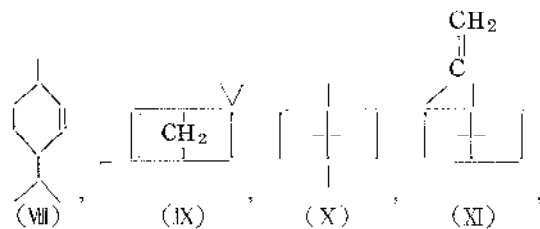
分子構造と自動酸化の難易性に関する一般通則として、飽和炭化水素において、第三級>第二級>第一級炭素の順に酸化されやすく、二重結合のα位が酸化をうけやすいとされている。テトラナフテン(IV)の自動酸化において、その炭素に関する被酸化性は、11>5>1の順になり、また4-ビニルシクロヘキセン(V)においては、⁶⁾ただ一つのヒドロパーオキシド(VI)が生成し、いずれも一般通則を支持するものである。



一連のアルキル・テトラリンの酸化においては、⁷⁾相当するアルキルベンゼンよりもはるかに反応速度が大きかった。これは、テトラリン誘導体において、α位の炭素がかなり強く固定されているために、エントロピー因子が低下し、生成されたラジカルが共鳴安定化しやすく、他の基による立体障害が少なくなるためにラジカル攻撃を受けやすくなることによるもので、それはC-H結合の解離エネルギーの計算からも説明された。⁸⁾なおジェチルおよびジメチルテトラリンの酸化から、それぞれのシス、トランス-立体異性の2つのジヒドロノキサイドが単離された。

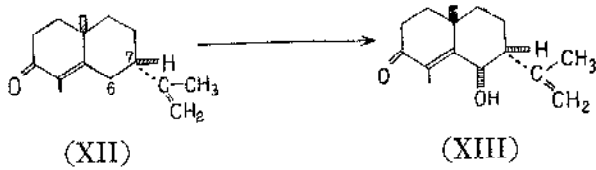


また、一連のテルペン類のマンガン-ステアレート⁹⁾を触媒とする酸素酸化の研究において、*A*₂-P-メンテン(VII)およびアーフェンヘン(IX)は容易に酸化されるが、ボルニレン(X)およびカンフェン(XI)は全く酸化されなかった。これは、(X)(XI)のallylic systemが(VII)(IX)のそれに比し、はるかに強いrigidityをもっているためである。



また(±)-*epi*-α-シペロン(XII)のアルカリ性での酸化において、ヒドロキシ化がおこり6-ヒドロキシケトン(XIII)がえられる。¹⁰⁾(XII)の立体構造

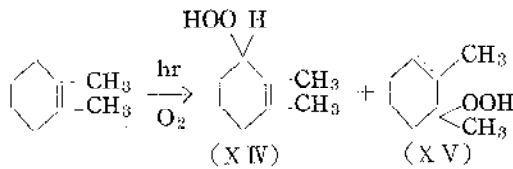
は、8 α -テストロンと同様に、7 α の大きい置換基のために、chair型からboat型に変形化されているので、ヒドロキシル基は立体障害の一番少ない6 β に入り、(XIII)が生成される。



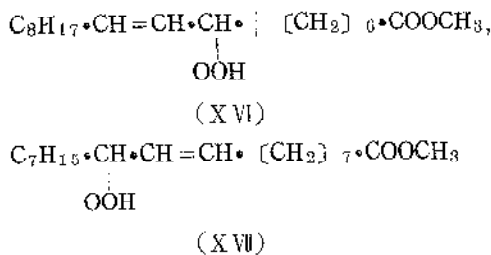
2. 光酸化

紫外線照射下の酸素酸化によるヒドロパーオキシドの合成はよく知られているところであるが、アルキルベンゼンの光酸化は主にH.Hock⁽¹¹⁾によってなされ、P-キシレン、エチルベンゼン、キュメン、インダンなどのヒドロパーオキシドがそれぞれの炭化水素から合成された。

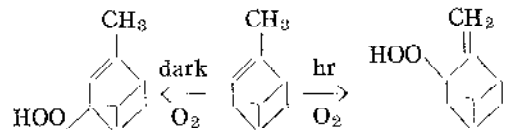
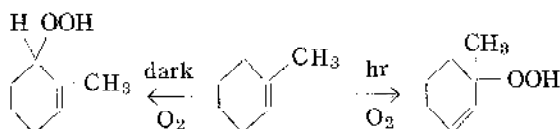
シクロヘキセンの光酸化においては、唯一の過酸化物として2-ヒドロパーオキシシクロヘキセン-1がえられるが、1, 2-ジメチルシクロヘキセンからは(XIV)⁽¹²⁾ (XV)⁽¹³⁾の2つのヒドロパーオキシドが分離される。



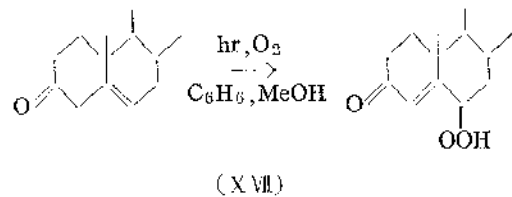
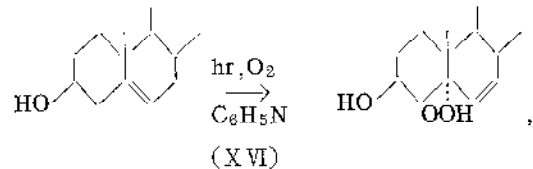
2つの過酸化物の生成は、オレイン酸メチルエステルの光酸化において、(XVI)⁽¹⁴⁾ (XVII)の2つのヒドロパーオキシドの生成と同様に、アリル共鳴によるラジカルの安定化からみて容易に理解される。



自動酸化における光の効果は、その誘導効果によるものだが、光の有無によつて全く反応経路を異にする場合がみとめられている。1-メチルシクロヘキセン、 α -ピネン⁽¹⁶⁾の場合がその例である。

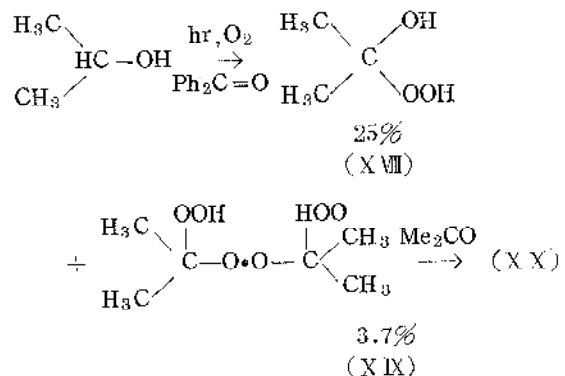


また、光酸化の特殊な例がO.Schenck⁽¹⁶⁾によつてみいだされた。コレステリンのピリジン中での光酸化から、5- α -ヒドロパーオキシド(XVI)がえられるのに反し、コレステロールの中性溶媒中での光酸化からは6- β -ヒドロパーオキシド(XVII)がえられた。



光酸化はより全く新しいアルキリデン・ヒドロパーオキシドの合成がなされた。A. Rieche⁽¹⁷⁾は、アセトンと過酸化水素からヒドロパーオキシジメチルカルピノール(XVIII)の合成を試みたが、2, 2'-ジヒドロキシジイソプロピルパーオキシドがえられたのみであつた。

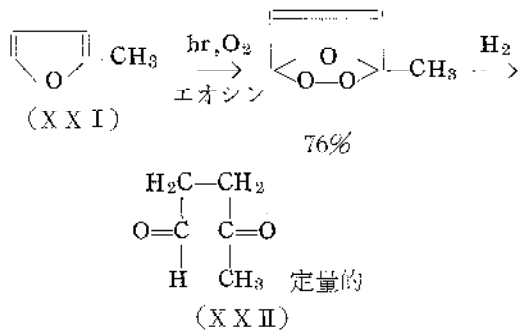
O. Schenck⁽¹⁸⁾は、ベンゾフェノン共存下にインプロパノールを光酸化し、(XVIII)および2, 2'-ジヒドロパーオキシジイソプロピルパーオキシド(XIX)をえた。(XIX)にアセトンを加えると定量的にアセトン・パーオキシドの三量体(XX)があたえられる。



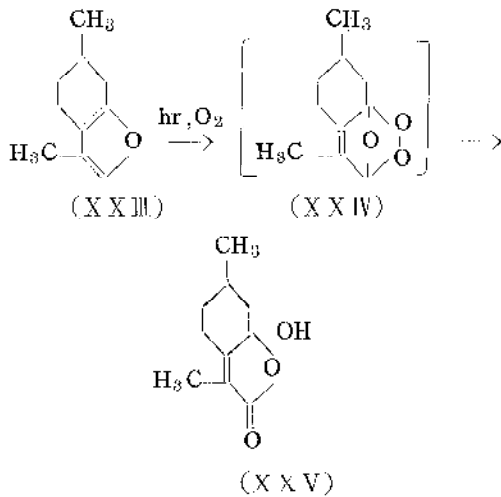
ブタノール、ペンタノールからも同様にして安定なアルキリデン・パーオキシドが合成される。

フラン誘導体の光酸化は、増感剤の共存下にオゾンイド様の過酸化物をあたえ、その過酸化物を還元すると有機合成上重要なL, 4-ジケトンがえられる。2-メチルフラン(XXI)からレブリンアルデヒド(XXII)

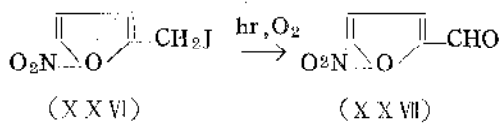
の合成がこの例である。²⁰⁾



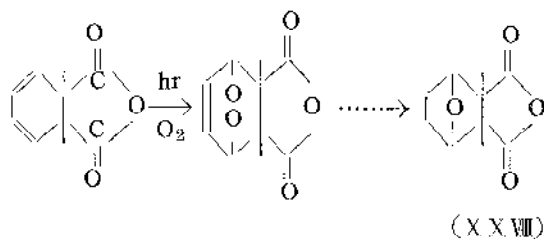
テトラサイクロンの光酸化の場合のように、過酸化物が安定にえられず、分解物が単離されることもある。メントフラン (XXIV) の光酸化でも過酸化物 (XXV) がえられず、(XXV) の異性体の偽-酸 (XXVI) がえられた。²¹⁾



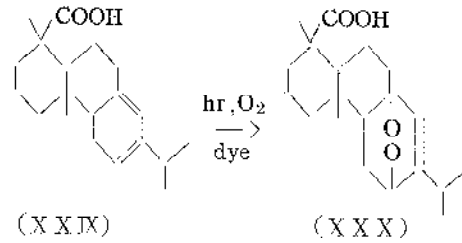
しかし、フラン環に活性な置換基のある 2-ヨードメチル-5-ニトロフラン (XXVII) の光酸化では、過酸化物が生成されずに、5-ニトロ-フルフラール (XXVIII) が生成する。²²⁾



1. 3-シクロヘキセン構造を有する化合物の光酸化において、 O_2 の 1,4-付加がおり容易に環内過酸化物が生成するが、この環内過酸化物の合成に光酸化が唯一の方法で、カンタリジン (XXIX) の合成に光酸化が採用されたことは記憶に新しいところである。²³⁾

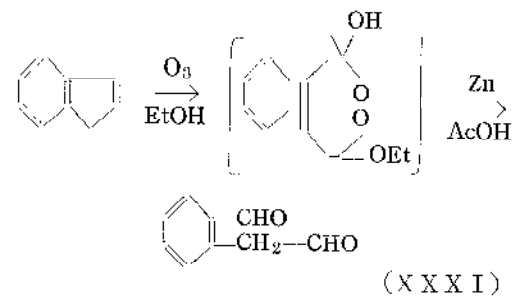


最近、R. Moore²⁶⁾ によつてジテルペンのレボピマル酸 (XXXI) の光酸化による過酸化物 (XXXII) 生成におよぼす増成剤の影響が研究され、その分子内に 0-キノイド構造を有する染料が有効であることが知られた。また、1, 2, 3-トリフェニル-イソインドールの光酸化²⁷⁾ から、新しい環内過酸化物がえられた。

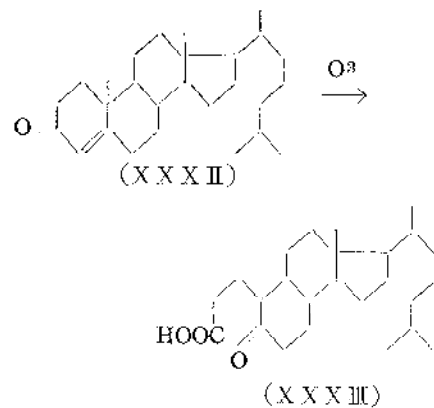


3. オゾン酸化

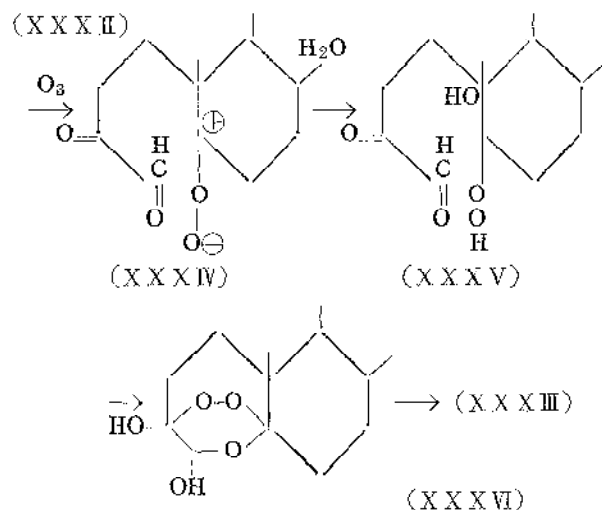
ネゾン酸化に関する総報以後の問題にふれると、従来はオゾン化の溶剤として不活性なものが用いられてきたが、最近メタノールや第3級ブタノールなどが使用されるようになり、一例として、インデンのオゾン化においてエタノールが用いられ、他の合成法では合成できないホモフタルアルデヒド (XXXIII) が定量的にえられた。²⁸⁾



最近、とみに関心をよんできた不飽和炭化水素のオゾン³⁰⁾ ナイドの異常分解は、3-ビニールおよび3-エチルシクロヘキセンのオゾン化³¹⁾ においてみられ、コレステレン (XXXII) の場合にもみられた。³²⁾ そして (XXXII) からは、炭素数の 1 つ少ない *seco-nor*、ケト酸 (XXXIII) がえられた。



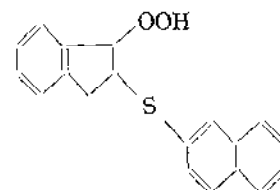
オゾン化によつて生成された両性イオン (XXXIV)³⁸⁾ への水和により、ヒドロキシ-ヒドロパーオキシド (XXXV) ができ、(XXXV) が環化して半ケタル-アセタルのオゾナイド (XXXVI) ができ、これが分解して (XXXIII) となる。



4. ヒドロパーオキシド

第3級や第2級のアルキルおよびアラルキル塩化物を高濃度の過酸化水素で処理すると、高収率でそれぞれのヒドロパーオキシドが合成されるが、第1級のアルキルおよびアラルキル塩化物からは全く低収率でしかヒドロパーオキシドがえられなかつた。R. Hüttel³⁴⁾は、本反応がSn1であるとところから、電子をおしだす置換基をP-位につけ、 $R-X \rightarrow R^{\cdot} + X^{\cdot}$ の解離³⁵⁾を促進し、ヒドロパーオキシドの収量をあげるとともに、硫酸触媒の代りに、 $SnCl_4$, $HgAc_2$, $HgCl_2$, $HgSO_4$ などの触媒を添加して、いちじるしく収量をあげることに成功した。なお、本反応において、最も有効な触媒は $HgAc_2$ であつた。

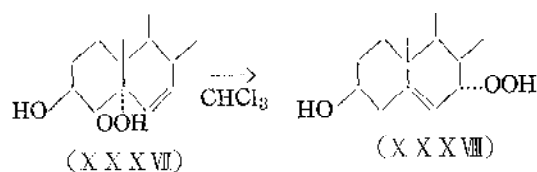
最近、硫黄を含む新しいヒドロパーオキシドがA. Oswald³⁷⁾によつて合成された。メルカプタンとオレフィンの酸化によるヒドロキシエチル-スルフォキシドの合成の途中に、ヒドロパーオキシドが生成するといわれてきたが、Oswaldは、芳香族メルカプタン(ベンゼンチオール、P-トルエンチオール、2-ナフタリンチオールなど)と反応性にとむオレフィン(スチレン、 α -メチルスチレン、インデンなど)の炭化水素溶液を0°Cで空気酸化して、ヒドロパーオキシドをえた。



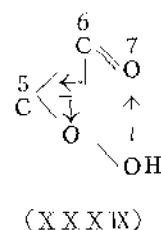
なお、この型のヒドロパーオキシドは、室温に放置すると、ヒドロキシエチル-スルフォキシドに転位する。

アルコールより酸性触媒下の過酸化水素によるヒドロパーオキシドの合成は最も普遍的なものの1つであるが、そのメカニズムに対しては、Sn1, Sn2, Snⁱの各メカニズムが提出されてきた。A. Davies³⁹⁾⁴⁰⁾は、このヒドロパーオキシル化のメカニズムをさらに明らかにするために、光学活性なアルコールのヒドロパーオキシル化をおこなつた。その結果、フェニル・メチル・カルピノール、フェニル・エチル・カルピノールのヒドロパーオキシル化では、反転とラセミ化がみられることから、この場合の反応はSn1とSn2の競争反応だとし、フェニル・プロピル・カルピノール、 β -ナフチル・メチル・カルピノール、メチル・エチル・ベンジルアルコールの場合には、立体保持がみられるためSnⁱ反応とし、 α -テトラロールの場合にはラセミ化がみられるためSn1反応とした。

最近、 α , β -不飽和-ヒドロパーオキシドのアリール転位の例が、B. Lythgoe⁴²⁾によつてはじめてみいだされた。5- α -ヒドロパーオキシ-コレステロール (XXXVII) をクロロホルム中に、室温下、24時間放置すると、ヒドロパーオキシ基のアリール転位がおこり7- α -ヒドロパーオキシ-コレステロール (XXXVIII) になる。

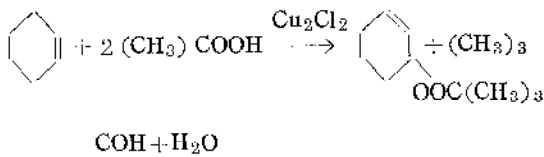


そして、その転位において α -configurationが完全に保持されていることから、このメカニズムとして次のような環状五員環遷移状態 (XXXIX) を含む分子内転位が提示された。

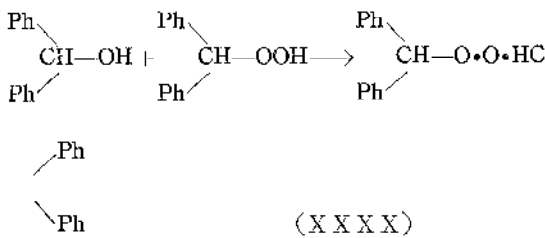


5. パーオキシサイド

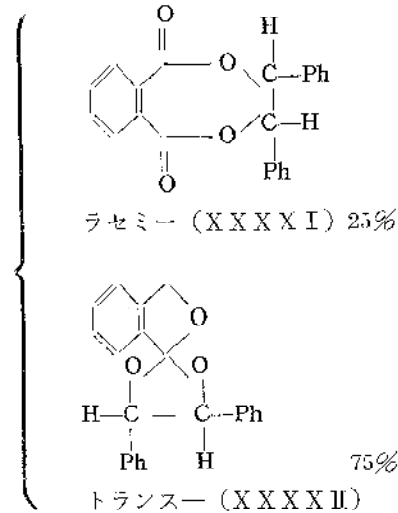
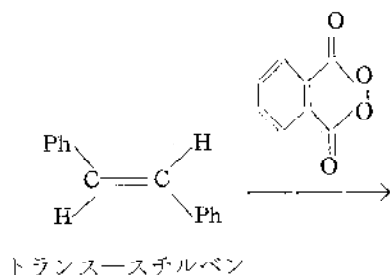
新しい非対象パーオキシサイドの合成法が、M. Kharasch⁴³⁾らによつて提出された。それは、ヒドロパーオキシサイドを銅、コバルト、マンガンの塩類で分解し、生成されるパーオキシル基を有機化合物に導入することによるものである。ヒドロパーオキシサイド、キェミルヒドロパーオキシサイドが選ばれ、シクロヘキセン、キェメン、 α -メチルシクロヘキサノン、シクロヘキサノン、ジメチルアニリン、キシレン、ジオキサソリンに対して、それらの分解反応が試みられ、いずれの反応からも極めて好収量で非対称パーオキシサイドが合成された。



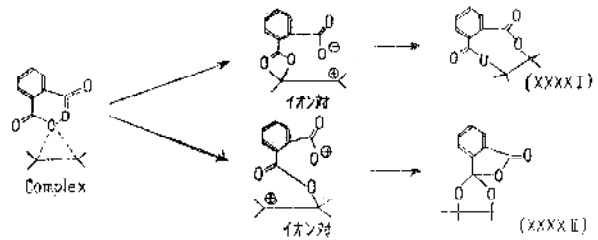
パーオキシサイドの合成は、次々と改良法が提出され、体系化づけられようとしているが、その改良法の1つとして、ビスジフェニル・メチル・パーオキシサイド (XXX X)⁴⁴⁾⁴⁵⁾の合成がある。従来の方法では、収量が低くその上副生するビスジフェニル・メチル・エーテルの完全除去が困難のため純度がいちろしく悪かったが、P-トルオールスルホン酸を触媒とする酢酸中でのジフェニルメタノールとジフェニル・メチル・パーオキシサイド⁴⁶⁾の縮合反応から純パーオキシサイドが好収量でえられた。



K. Russel⁴⁷⁾によつて合成されたフタロイル・パーオキシサイドは、環状ジアチル・パーオキシサイドとして唯一のものであるが、これは非環状パーオキシサイドとは非常に異り、例えば、シスおよびトランススチルベンに対する附加反応において顕著な立体特異性を示す。

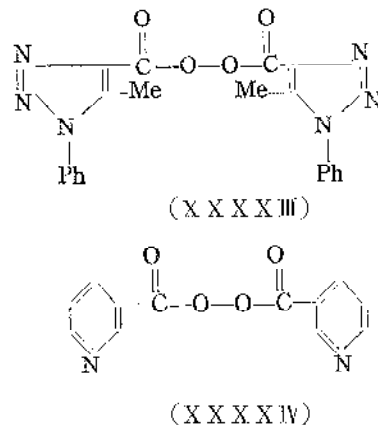


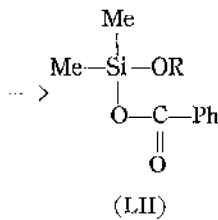
一方、シススチルベンとの反応において、メゾ (XXXX I) を60%、シス (XXXX II) を40%生成する。そして、詳細な動力学的研究などから、(XXXX I)、(XXXX II) 生成のメカニズムは下のよう⁴⁸⁾⁴⁹⁾に示された。



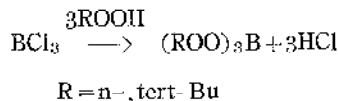
なお、フタロイルパーオキシサイドがベンゾイルパーオキシサイドよりもはるかに安定なのは、それが環状ジアチルであるため、下に示すようなジラジカルとの平衡によるものでないことが明らか⁵⁰⁾にされた。

新しいヘテロ環状ジアチルパーオキシサイドのいくつかはM. Ford⁵¹⁾によつて合成された。クマロイル・パーオキシサイド、5-メチル-1-フェニル-1, 2, 3-トリアゾール-4-カルボニルパーオキシサイド (XXX X III)⁵²⁾、ニコチノイル・パーオキシサイド (XXXX IV)⁵³⁾などで、またそれぞれの分解反応も試みられた。



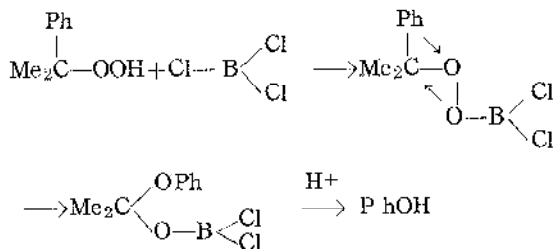


アルキルホウ素の自動酸化において、過酸化物の生成するのをみとめた Davics⁶⁰⁾ は、塩化ホウ素誘導体へのアルキルヒドロパーオキシドの作用により新しい有機ホウ素過酸化物の合成に成功した。

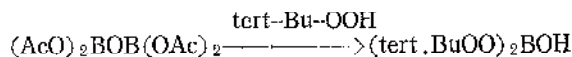


上にえられたトリアルキル・パーオキシホウ素は、無色の液体で、室温では数ヶ月安定であるが、水やアルコールと急激に反応する（したがって、ホウ酸やホウ酸エステルとヒドロパーオキシドからホウ素過酸化物は合成できない）

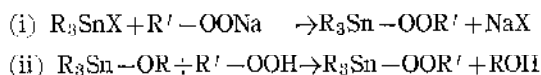
BCl_3 と 1-メチル-1-フェニルエチル-ヒドロパーオキシドとの反応からは、過酸化物がえられず、フェノールがえられた。これは、中間に生成したパーエステルが、ホウ素の電子吸引性により、フェニル基のアニオン転位をおこしフェノキシエステルとなり、この加水分解によりフェノールがあたえられるのである。



また、テトラアセチルジボレート、 O -ニトロフェニルジクロロボレートおよびジ- O -ニトロフェニルジクロロボレートと第3級ブチルパーオキシドから相当するパーオキシボロンが合成された。



A. Rieche, T. Bertz⁶³⁾ によつて、はじめて有機錫過酸化物が合成された。すなわち、(i) トリアルキル錫塩化物とアルキルパーオキシドのナトリウム塩の無水メタノール中での反応、(ii) トリアルキル錫アルコールとアルキルヒドロパーオキシドの反応から各種の錫過酸化物が90~98%の収量で合成された。



(i) (ii) の反応から合成された錫過酸化物は、 $\text{R} = \text{Me}, \text{Etn}-\text{Bu}, \text{R}' = \text{tert-Bu}, \text{cumyl}$ で、いずれもかなり安定であるが、加水分解されやすく、亜硫酸ソーダで還元されてトリアルキルスタノールとなる。

その他の過酸化物として、 Al, Cd の有機過酸化物の合成が試みられた。⁶²⁾

7. 過 酸

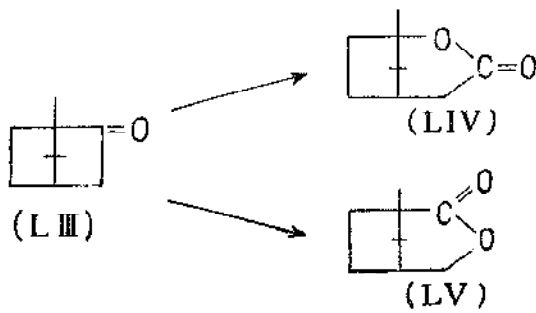
過酸による環開裂反応において、 β -ナフトールから容易に O -カルボキシ-桂皮酸があたえられるが、ナフタリン核の環開裂に及ぼす置換基効果が D. Downing⁶⁵⁾ によつて研究され、 $-\text{OH} > -\text{OCH}_3 > -\text{NO}_2$ の順になることが明らかにされた。そして、過酢酸酸化の動力学研究が、A. Davies⁶⁶⁾ によつてなされた。

過酸の特徴的な反応の1つは、Baeyer-Villiger 反応がある。M. Hawthorne⁶⁷⁾ は、トリフルオロ過酢酸によるフェニル・アルキル・ケトン酸化の研究から、アルキル基の転位しやすさは、先に Doering⁶⁸⁾ によつて過酢酸の場合に示された結果と同様に、転位する基のH-効果 (I効果) にしたがつて、すなわち3級 > 2級 > 1級 > メチルの順になることを明らかにし、またベンジル基が第2級アルキル基と、ネオペンチル基がエチル基やn-プロピル基と同じ挙動を示すことから、転位する基の立体効果は無視できるとした。J. Witt⁶⁹⁾ も、H-効果のないネオペンチル基およびネオフィル基のトリフルオロ過酢酸に対する挙動から、全てのアルキル基はメチル基よりも転位しやすく、H-効果は酸化の速度を早め、かつ転位生成物のエステルの収量をあげるために有効に働くとした。⁶⁷⁾

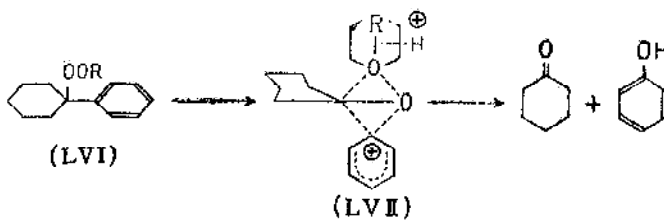
また、トリフルオロ過酢酸によるP-置換アセトフェノンの酸化における置換基効果が調べられ、電子吸引基によつてアリ基の転位がいちじるしく弱められることが明らかにされた。しかし、全反応を通して、トリフルオロ過酢酸は過酢酸にくらべて転位に対する選択性が弱かつた。動力学的研究から、Baeyer-Villiger 反応の律速段階は、過酸-ケトン附加物の酸分解であるとした。

従来、Baeyer-Villiger 反応における acidity の影響は、その酸化速度のみに関係し、生成物には無関係であるといわれてきたが、⁷¹⁾ acidity の変化により異なる生成物があたえられる場合が、R. Sauve⁷²⁾ によつてみいだされた。すなわち、カンファ (LIII) の過酸化において、酢酸ソーダ共存下の酢酸溶媒中での反応からは、ラクトン (LIV) がえられた。これの生成はアルキル基の転位しやすさからみて容易に理解されるが、一方、硫酸存在下での反応からは、 α -カンフォライド (LV) が単離された。R. Sauers⁷⁴⁾ は、Criegee の中間体へのプロトン化

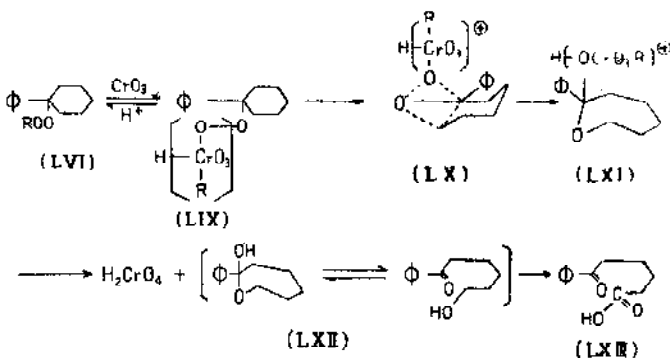
を転位の方向性を決定する重要な因子と考えることから、この異常反応を説明した。



1-フェニルシクロヘキシル-ハイドロパーオキシドおよびそのP-ニトロパーベンゾエート (LVI) の硫酸による酸分解反応は、キューメンやデカルパーベンゾエートの酸分解において示されたメカニズムにしたがい、遷移状態 (LVII) を通つてシクロヘキサノールとフェノールになる。



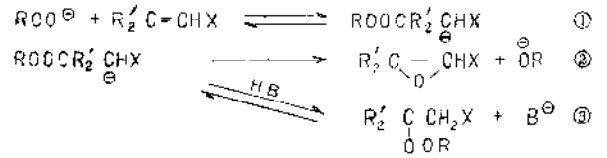
一方、無水クロム酸-酢酸系での酸分解においては、w-ベンゾイル-バレリアン酸 (LVIII) が唯一の生成物としてえられた。H. Kwart⁷⁷⁾らは、(LVI) のハイドロパーオキシクロム酸エステル (LIX) が遷移状態 (LX) とする転位反応によつて (LXI) になり、(LXI) が加水分解されて6-ヒドロキシ-ヘキサノフェノン (LXII) となり、(LXII) の酸化から (LVIII) がえれると説明した。



8. エポキシ化

N. Yang⁷⁸⁾によつて、 α, β -不飽和ケトンの新しいエポキシ化反応が提出された。それは、触媒量のアルカリの存在下に不飽和ケトンと第8級ブチルパーオキシ

ドを室温で反応させる簡便法で、メジチル・オキサイド、メチル・ビニール・ケトン、メチル・イソプロペニル・ケトン、カルエン、シクロヘキセン-8-オンなどから好収量で相当するエポキシドが合成された。



R=第8級ブチル

4-コレステレン-3-オンは立体障害のためにエポキシ化できないが、この4-デヒドロ-3-オン系がこの反応に不活性なことを利用して、17 α -ヒドロキシステロイド合成の重要な中間物質である16 α , 17 α -エポキシ-4-プレグネン-3,20-ジオンを好収量で16-デヒドロプロゲステロンから合成できる。Xが>C=Oより電子吸引力の弱い基(-CN, -COOR)の場合には、 $\textcircled{2}$ の閉環反応がおきないで、 $\textcircled{3}$ のミカエール附加がおきる。

アクリロニトリル、メタアクリレートなどの場合がこれにあたる。

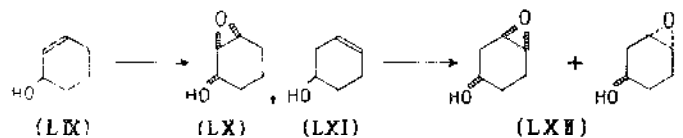
一方、 α, β -不飽和酸のエポキシ化は、過安息香酸や過酢酸⁷⁹⁾などの一般的な試薬による場合反応速度が非常におそい。もし反応速度を早めるために、反応温度をあげると、エポキシ化よりもヒドロキシ化がおこる。⁸⁰⁾

pH4~5.5に調整下に、タングステン酸ナトリウムを触媒とする過酸化水素の反応がG. Payne⁸¹⁾らによつて試みられ、好収量でエポキシドが合成された。

R	R'	収量 (%)
-COOH	H	77
H	COOH	50
H	CH ₃	50

(しかし、本合成法は、単純なオレフィンに対しては余り有効でない)

過安息香酸によるアリール・アルコール系⁸²⁾へのエポキシ化において、立体特異性が認められた。



シクロヘキセン-3-オール (LXI) からは、シス-

- (1958)
R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 72, 399 (1950)
- 23) J. Howard, G. Klein, J. Org. Chem., 24, 255 (1959)
- 24) A. Schönberg "Preparative Organische Photo Chemie" (1958)
- 25) O. Schenck, R. Wirtz, Naturwiss., 40, 581 (1953)
- 26) R. Moore, J. Am. Chem. Soc., 80, 1438 (1958)
- 27) W. Theilacker, W. Schmidt, Ann., 605, 43 (1957)
- 28) P. C. Bailey, Chem. Revs., 58, 925 (1958)
- 29) J. Warnell, P. Shriver, J. Am. Chem. Soc., 79, 3156 (1957)
- 30) K. Ziegler, Ann., 567, 99 (1950)
H. Wilms, ibid, 567, 96 (1950)
C. Marvel, J. Org. Chem., 16, 838 (1951)
H. Eastman, J. Am. Chem. Soc., 75, 1493 (1953)
- 31) A. Yakubchik, C.A., 52, 17132 (1958)
2) W. Dauben, H. Wight, J. Org. Chem., 23, 1787 (1958)
- 33) R. Criegee, Record. Chem. Progr., 18, 111 (1957)
H. Lettre, A. Jahn, Ann., 608, 43 (1957)
- 34) R. Hüffel, H. Ross, Ber., 89, 2644 (1956)
- 35) B. Streitwieser, Chem. Reviews, 56, 571 (1955)
- 36) R. Hüttel, H. Schmid, Ber., 92, 699 (1959)
- 37) A. Oswalds, J. Org. Chem., 24, 443 (1959)
- 38) J. Ford, V. Young, Tetrahedron, 4, 325 (1958)
- 39) A. Davies, J. Chem. Soc., 1511 (1953) 2200 (1954) 2471 (1955) 665 (1956) 3474 (1958)
- 40) Hart, J. Am. Chem. Soc., 76, 1379 (1954)
- 41) A. Davies, R. Feld, J. Chem. Soc., 4637 (1958)
- 42) R. Lythgoe, S. TviPPett, J. Chem. Soc., 471 (1959)
- 43) M. Kharasch, A. Fono, J. Org. Chem., 24, 72 (1959)
- 44) Nauta, Farber, Rec. Trav. Chim., 60, 915 (1941)
- 45) D. Hey, J. Chem. Soc., 1954 (1957)
- 46) J. Cadogan, D. Hey, J. Chem. Soc., 4498 (1958)
- 47) K. Russel, Am. Chem. Soc., 77, 4814 (1955)
- 48) F. Greene, J. Am. Chem. Soc., 2250 (1956)
- 49) F. Greene, W. Rees, J. Am. Chem. Soc., 80, 3432 (1958)
- 50) F. Greene, J. Am. Chem. Soc., 81, 1503 (1959)
- 51) M. Ford, J. Chem. Soc., 4620 (1957)
- 52) M. Ford, D. Mackay, J. Chem. Soc., 1290 (1958)
- 53) M. Ford, D. Mackay, J. Chem. Soc., 1294 (1958)
- 54) A. Rieche, E. Schmitz, Ber., 90, 1082, 1094, 1225 (1957)
- 55) A. Rieche, Ber., 91., 2693 (1958)
- 56) A. Rieche, E. Schnitz, Ber., 91, 1935 (1958)
- 57) A. Rieche, E. Schmitz, Ber., 91, 1942 (1958)
- 58) E. Bunzel, Chem and Ind., 1052 (1956)
J. Chem. Soc., 1550 (1958)
- 59) Hahn, Metzinger, Makromol, Chem., 21, 113 (1956)
- 60) A. Davies, M. Abroham, Chem and Ind., 1622 (1957)
- 61) A. Davies, M. Moodie, J. Chem. Soc., 2372 (1958)
- 62) R. Criegee, Ann., 560, 127 (1948)
- 63) A. Rieche, T. Bertz, Angew. Chem., 70, 507 (1958)
- 64) F. Greenspan, Ind. Eng. Chem., 39, 847 (1947)
H. Fernholz, Ber., 87, 578 (1954)
- 65) D. Downing, D. Woodcock, J. Chem. Soc., 531 (1958)
- 66) A. Davies, R. Mason, J. Chem. Soc., 4569 (1958)
- 67) M. Hawthorne, W. Emmons, J. Am. Chem. Soc., 80, 6393 (1958)
- 68) W. Doering, J. Am. Chem. Soc., 72, 5515 (1950)
- 69) J. Wilt, A. Danielzadeh, J. Org. Chem., 23, 920 (1958)
- 70) M. Hawthorne, W. Emmons, J. Am. Chem. Soc., 80, 6398 (1958)
- 71) S. Friess, P. Frankenburg, J. Am. Chem. Soc., 74, 2679 (1952)
W. Doering, L. Speers, J. Am. Chem. Soc., 72, 5515 (1950)
- 72) R. Sauters, J. Am. Chem. Soc., 81, 925 (1959)
- 73) C. Hassall, "Organic Reactions", Vol IX. pp. 73.
- 74) R. Criegee, Ann., 560, 127 (1948)
- 75) M. Kharasch, A. Fono, J. Org. Chem., 16, 1458 (1951)
F. Seabold, W. Vaughn, J. Am. Chem. Soc., 75, 3790 (1953)
P. Bartlett, J. Cotman, J. Am. Chem. Soc., 72, 3095 (1950)
- 76) H. Goering, A. Olson, J. Am. Chem. Soc., 75, 5853 (1953)
- 77) H. Kwart, R. Keen, J. Am. Chem. Soc., 81, 943 (1959)
- 78) N. Yang, R. Finnegan, J. Am. Chem. Soc., 80, 5845 (1958)
- 79) D. Swern, J. Am. Chem. Soc., 69, 1692 (1947)
- 80) G. Myers, J. Am. Chem. Soc., 73, 2100 (1951)
J. English, J. Am. Chem. Soc., 69, 2120 (1947)
- 81) G. Payne, P. Williams, J. Org. Chem., 24, 54 (1959)
- 82) H. Henbest, J. Chem. Soc., 14608 (1957) 1958 (1957)
- 83) H. Walton, J. Org. Chem., 22, 1161 (1957)
- 84) C. Schaer, Helv. Chim. Acta, 41, 619 (1958)
- 85) G. Payne, P. Williams, J. Org. Chem., 24, 284 (1959)
- 86) R. B. Woodward, Tetrahedron, 2, 1 (1958)
- 87) J. Meinwald, M. Seidel, J. Am. Chem. Soc., 80, 6308 (1958)