

УДК 547.174:547.216

ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГИДРОПЕРЕКИСЯМИ, КАТАЛИЗИРОВАННОЕ МЕТАЛЛАМИ

Г. А. Толстиков, В. П. Юрьев и У. М. Джемилев

Систематизированы сведения по окислению гидроперекисями олефинов различной структуры, а также азот- и серусодержащих соединений. Рассмотрены вопросы катализа реакций окисления гидроперекисями, обсужден их механизм и стереохимия.

Библиография — 166 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	645
II. Эпоксидирование алкенов гидроперекисями, катализируемое металлами	646
III. Реакция «оксикетонирования» олефинов	657
IV. Окисление вторичных спиртов и гидрохинонов	659
V. Окисление азотсодержащих соединений	659
VI. Окисление конденсированных ароматических углеводородов	664
VII. Окисление сераорганических соединений	665
VIII. Возможности промышленного использования катализируемого металлами гидроперекисного окисления	665

I. ВВЕДЕНИЕ

Окислительные свойства гидроперекисей давно привлекают внимание исследователей. Высокая реакционная способность гидроперекисей позволяет надеяться на разработку высокоэффективных методов препаративной органической химии и перспективных промышленных процессов.

Настоящий обзор не ставит перед собой задачу рассмотреть все реакции гидроперекисей тем более, что литература на эту тему достаточно обширна¹⁻⁷. Здесь будут обсуждены лишь реакции органических соединений различной структуры с гидроперекисями в присутствии металлов, приводящие к получению окисленных продуктов.

Основное внимание уделяется работам, опубликованным в течение последних 5—8 лет. В частности, в первом разделе подробно освещены реакции окисления олефинов гидроперекисями в присутствии металлов, позволяющие получать α -окиси, спирты, кетоны и другие кислородсодержащие соединения. Обсужден механизм и стереохимия гидроперекисного эпоксидирования олефинов.

Остальные разделы обзора рассматривают гидроперекисное окисление в качестве весьма перспективного метода органической химии. Реактив «гидроперекись — соли металлов», с одной стороны, по характеру действия напоминает надкислоты, а с другой, — проявляет ряд новых интересных особенностей. К числу реакций, проходящих по типу надкислотного окисления, относятся эпоксидирование енолэфиров, N-окислирование аминов, получение оксазиридинов из азометиннов, окисление сераорганических соединений. Ко второму типу реакций можно отнести прямое получение α -оксикетонов из олефинов, окисление спиртов и гидрохинонов, дегидрирование 1,4-дигидропиридинов и другие реакции.

В статье использованы следующие сокращения: ГПТА — гидроперекись *трет.*-амила, ГПТБ — гидроперекись *трет.*-бутила; ГПК — гидроперекись кумила, ГПЭБ — гидроперекись этилбензола.

II. ЭПОКСИДИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ ГИДРОПЕРЕКИСЯМИ, КАТАЛИЗИРОВАННОЕ МЕТАЛЛАМИ

1. История вопроса

В 1950 г. Хавкинс⁸ обнаружил, что циклогексен при взаимодействии с гидроперекисью кумила в бензольном растворе в присутствии V_2O_5 дает окись циклогексена. В этих же условиях октен-1 был превращен в 1,2-эпоксиктан. Однако выходы окисей были низкими. Образование окисей тогда объяснили присоединением радикалов RO_2^{\cdot} по двойной связи⁹.

При исследовании термораспада гидроперекисей в растворах олефинов было установлено^{10, 11}, что выходы окисей не зависят от строения олефина. Эффективное значение энергии активации реакции октена-1 с ГПТБ составляет 30 ккал/моль. На этом основании авторы пришли к заключению о полярном механизме реакции.

Несколько позже эти же авторы¹², изучив эпексидирование октена-1, 4-винилциклогексена, октена-2 и 2,2,4-триметил-1-пентена ГПТА в присутствии ацетилацетонатов металлов, нашли, что наиболее высокие выходы α -окисей удается получить, если катализировать реакцию ацетилацетонатами ванадия, молибдена и хрома. Характерно, что комплексы кобальта, меди и марганца гораздо менее активны. Ацетилацетонаты Al, Fe, Ni, Ti, Zn, Mg, Zr полностью разлагают гидроперекись, причем α -окиси при этом не образуются.

Перечисленные работы послужили отправным пунктом для исследований фирмы «Халкон»¹³, которые запатентовали процесс получения α -окисей путем окисления олефинов гидроперекисями в присутствии соединений Mo, V, W, Ti, Zr, Ta, V и других металлов.

2. Катализаторы процесса

Лучшими катализаторами эпексидирования признаны соединения Mo, V, W и Cr. Однако даже среди этих металлов отчетливо прослеживается различие активности.

В табл. 1 приведены данные, показывающие зависимость полноты и скорости эпексидирования 2-метил-2-пентена ГПК от типа катализатора¹⁴.

Наиболее активными катализаторами процесса являются растворимые в углеводородах соединения молибдена, например, октоат, нафтенат¹⁵, ди-*трет.*-бутилбензоат¹⁶, эфиры молибденовой кислоты^{17, 18}, а также тетра- и парамолибдаты пиридина и пиперидина¹⁹. Запатентовано применение в качестве катализатора пористой керамики, полученной спеканием окислов Al_2O_3 , SiO_2 и Mo_2O_3 ²⁰. Сообщается также о возможности использования металлического молибдена, причем катализатором являются молибденовые стенки реактора^{21, 22}. Хорошо зарекомендовали себя соединения молибдена, включающие другие активные элементы, например гетерополиокислоты²³, молибдат кобальта²⁴ и др.

Однако к некоторым патентам следует подходить с осторожностью. В частности, утверждение, что для успешного эпексидирования необходимо обязательное использование смеси ацетилацетонатов молибдена и

никеля, так как порознь эти катализаторы неактивны²⁵, не соответствует действительности.

Молибден, превосходя по активности ванадий при окислении олефинов, отходит как катализатор на второй план, когда речь идет об эпокси-дировании аллильных спиртов. В этих случаях соединения ванадия наиболее активны²⁶.

ТАБЛИЦА 1

Эпокси-дирование 2-метил-2-пентена ГПК

Катализатор	Время, мин	Выход окиса, %
Без катализатора	930	29
NaMoO ₃	930	70
NaVO ₃	930	52
MoO ₃	90	88
NaSiMo ₁₂ O ₄₀ +NaMoO ₃	45	85
MoO ₃ (C ₅ H ₇ O ₂) ₂	45	86
VO(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	60	75

ТАБЛИЦА 2

Влияние растворителя на окисление октена-1

Растворитель	Конверсия ГПТБ, %	Выход окиса, %
Этилацетат	100	89,3
Диизопропилкетон	98,7	88,0
Ацетофенон	98,6	67,8
Бензол	99	63
Метанол	69,6	42,4
Ацетон	50,4	23,8
Диоксан	29,6	21,2

Что касается использования других катализаторов, то заслуживают внимания патенты, в которых описано использование соединений W^{27, 28}, а также Ti, Cr, Nb, Zr, Te, Re и других элементов²⁹.

Весьма интересен факт катализирования реакций эфирами борной кислоты^{30, 31}, причем отмечается наибольшая активность метабо-³².

В недавней работе³³ описано применение в качестве катализаторов карбонильных и фосфиновых комплексов Rh, Ru и Ir.

3. Растворители


В качестве растворителей при осуществлении процесса эпокси-дирования обычно применяют углеводороды или третичные спирты. Установлено, что первичные спирты и кетоны ингибируют окисление¹⁴. Например, для реакции эпокси-дирования октена-1 с помощью ГПТБ в присутствии фосфомолибдата натрия получены данные, представленные в табл. 2.

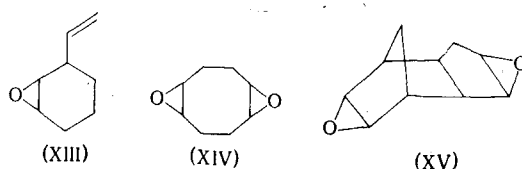
Согласно данным³⁵, при окислении пропилена ГПЭБ конверсия гидроперекиси (%) в приводимом ниже ряду растворителей изменялась следующим образом: этилбензол — 99; PhCH(CH₃)·CH₂OH — 98,8; метанол — 54,7; этанол — 62,8; *n*-пропанол — 67,8; *n*-бутанол — 78,0; *n*-октанол — 87,5.

Таким образом, выбор растворителя для успешного проведения реакции зависит от конкретных условий и должен проводиться с учетом строения олефина, гидроперекиси, а также типа катализатора.

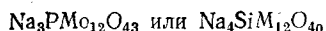
ТАБЛИЦА 3

Окисление олефинов ГПТБ

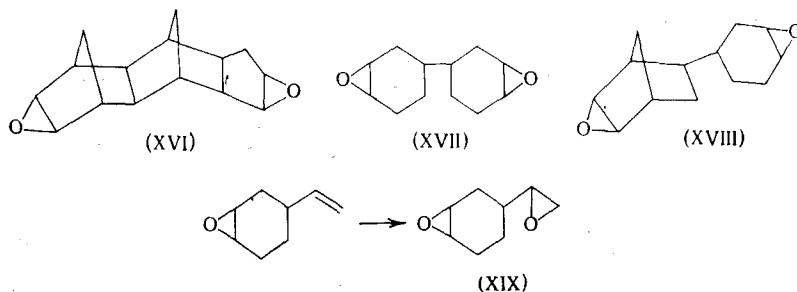
Олефин	Выход окиси, %
$C_3H_7-C=CH_2$ CH ₃	63,2
$C_5H_{11}-CH=CH-CH_3$	72,7
	76
$(CH_3)_2C=CH-CH_3$	80,5



Однако 1,5-диолефины в большинстве случаев способны реагировать с двумя молями гидроперекиси. Например, 1,5-циклооктадиен превращается в диокись (XIV) под действием ГПТБ в присутствии

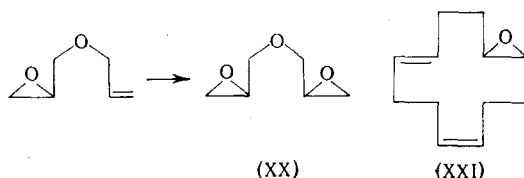


Чем большее расстояние отделяет двойные связи, тем полнее протекает эпексидирование. Это хорошо видно на примерах ди- и трициклопентадиенов, дициклогексенила и циклогексенилнорборнена, которые практически количественно дают диокиси (XV—XVIII) при окислении ГПТА в присутствии MoCl_5 ⁴¹.

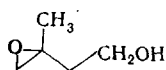


Диокись 4-винилциклогексена (XIX) не удастся получить прямой реакцией двух молей гидроперекиси с одним молем диена, так как процесс полностью тормозится после образования моноокиси. Однако, если эпексидировать моноокись, очищенную перегонкой от ингибирующих примесей, то можно получить диокись с удовлетворительным выходом. Этот же прием был использован при получении диокиси диаллилового эфира (XX)²⁶.

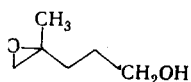
Окисление триенов гидроперекисями систематически не исследовалось. Известно лишь, что *транс-транс-цис*-1,5,9-циклододекатриен образует моноокись (XXI)⁴².



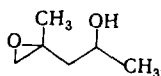
Было показано, что полярные группы и гетероатомы, достаточно далеко расположенные от двойной связи, не препятствуют гладкому протеканию реакции. Так, при действии ГПТБ в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$ были получены окиси непредельных спиртов (XXII—XXV).



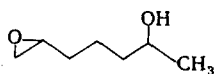
(XXII)



(XXIII)



(XXIV)



(XXV)

При окислении аллильных спиртов лучшими катализаторами оказались соединения ванадия. Однако и молибденовые катализаторы позволяют получать удовлетворительные выходы окисей (табл. 4) ²⁶.

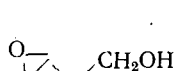
ТАБЛИЦА 4

Окисление аллильных спиртов и эфиров

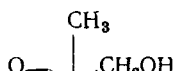
Вещество	Катализатор	Температура, °C	Время, мин.	Конверсия ГПТБ, %	Выход окисей, %
ROH	Mo(CO) ₆	100	60	100	70
ROH	V(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	100	25	92	83
CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ OH	V(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	80	30	97	100
CH ₃ =C(CH ₃)CH ₂ OH	Mo(CO) ₆	80	30	82	69
ROEt	Mo(CO) ₆	95	120	73	77
R ₂ O	Mo(CO) ₆	95	120	89	85
R ₂ O	Mo(CO) ₆	100	180	88	58

где R=CH₂=CH—CH₂—

Достаточно гладко окисляются аллильные диолы, давая окиси (XXVI—XXVII) ²⁸.



(XXVI)



(XXVII)

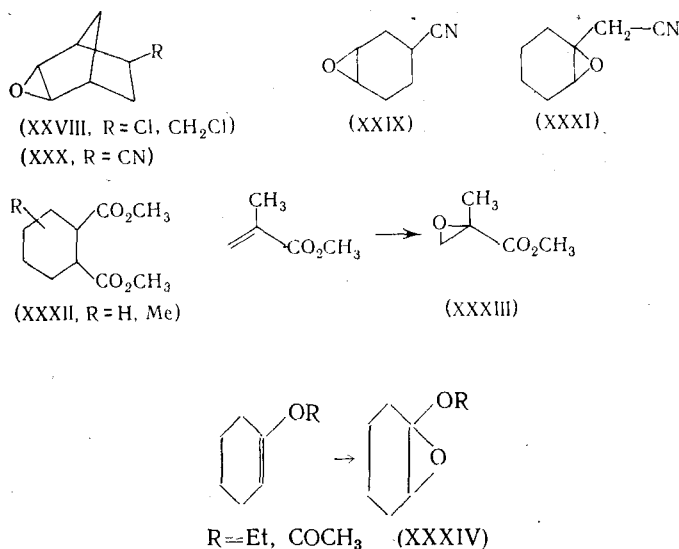
Выход окисей при окислении хлорсодержащих олефинов зависит от расположения атома хлора относительно двойной связи. Так, аллил- и метилаллилхлориды превращаются в α-окиси с умеренным выходом. Очень трудно окисляется *транс*-1,4-дихлорбутен-2, давая окись с выходом 20% ²⁶. Однако 2-хлор- и 2-хлорметилнорборнены образуют окиси (XXVIII) с высоким выходом ⁴³.

Эпоксидированию не препятствует заметным образом наличие нитрильной группы, достаточно далеко отстоящей от двойной связи. Например 4-цианциклогексен в растворе *трет.*-бутанола при 80° окисляется ГПТБ, давая окись (XXIX) с выходом 89% ⁴⁴. Гладко окисляется 2-цианнорборнен в окись (XXX), несколько хуже — цианметилциклогексен в (XXXI). Совершенно не эпосидируется акрилонитрил ²⁶.

Что касается эпосидирования непредельных кислот и их производных, то данных на этот счет пока что мало. Известно, однако, что производные Δ⁵-тетрагидрофталевой кислоты (XXXII) были получены с количественными выходами с помощью ГПТА в присутствии MoCl₅ или Mo(CO)₆ ^{39,45}. запатентован способ эпосидирования растительных масел, однако подробности не сообщаются ⁴⁶.

Нельзя обойти вниманием факт образования метилглицидного эфира (XXXIII) на основе метилметакрилата²⁶. Это наблюдение имеет принципиальное значение, так как позволяет судить о высокой окислительной способности реагента «гидроперекись — соли молибдена». Уместно напомнить, что обычные надкислоты не окисляют эфиры α,β -ненасыщенных кислот. В подобных случаях достаточно активны только такие сильно действующие окислители, как трифторнадуксусная и мета-хлорнадбензойная кислоты.

С высокими выходами окисей проходит окисление енолэфиров. Так, ацетоксициклогексен и этоксициклогексен превращаются в окиси (XXXIV)⁴⁷.

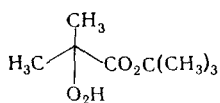


В меньшей степени изучено влияние строения гидроперекиси на скорость и полноту эпексидирования олефинов. Так, на примере эпексидирования 2-октена в бензольном растворе при катализе Mo(CO)₆ обнаружена более высокая активность алкилароматических гидроперекисей¹⁴. В частности, конверсия гидроперекисей пара-нитрокумила, кумила и *трет*-бутила составила 83, 60 и 54% соответственно. Следовательно, электроноакцепторный заместитель в бензольном ядре способствует увеличению скорости окисления.

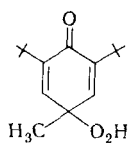
Согласно⁴⁸, реакционная способность гидроперекисей при эпексидировании пропилена выражается отношением ГПЭБ:ГПТБ:ГПК = 2,4:1,3:1. *Трет*-бутилгидропероксиизобутират (XXXIV), полученный окислением *трет*-бутилизобутирата⁴⁹, является превосходным реагентом для получения окиси пропилена⁵⁰. Реакция проводится в присутствии нафтенатов молибдена и натрия с выходом окиси 78—84%.

Запатентовано применение гидроперекисей ионола (XXXV), диизопропилкетона и тетралина, однако сопоставления их активностей не проведено³⁴.

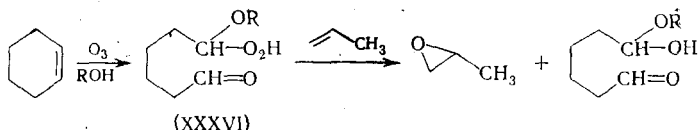
Недавно было установлено, что эпексидирование пропилена и циклогексена гладко протекает с помощью альдегидалкоксигидроперекисей (XXXVI), которые образуются при озонировании циклогексена в растворах первичных спиртов⁵¹:



(XXXIV)

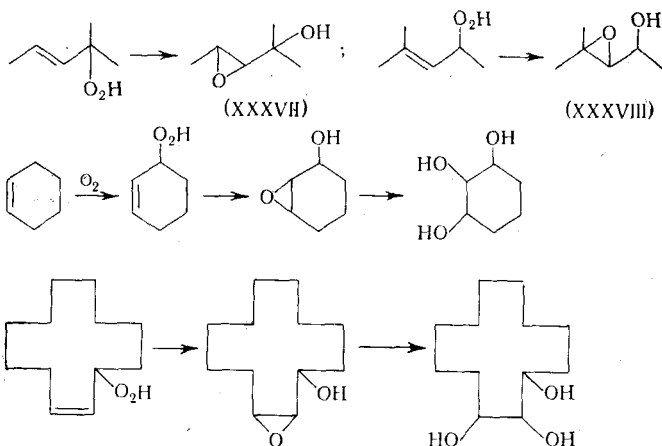


(XXXV)



(XXXVI)

Интересной разновидностью гидроперекисного окисления является реакция, в основу которой положен принцип «самоэпоксирирования» алкенилгидроперекисей. В частности, описано получение эпоксириптов (XXXVII—XXXVIII) из гидроперекисей 2- и 4-метил-2-пентенов. Лучшими катализаторами процесса являются соединения вольфрама⁵² или ванадия⁵³. На этом же принципе построены способы получения циклогексан- и циклододекантриолов^{54,55}:



5. Механизм и стереохимия

В недавно опубликованном обзоре⁵⁶ достаточно полно рассмотрены кинетические аспекты реакции эпоксирирования. Для связи с излагаемым далее материалом уместно напомнить некоторые основные положения.

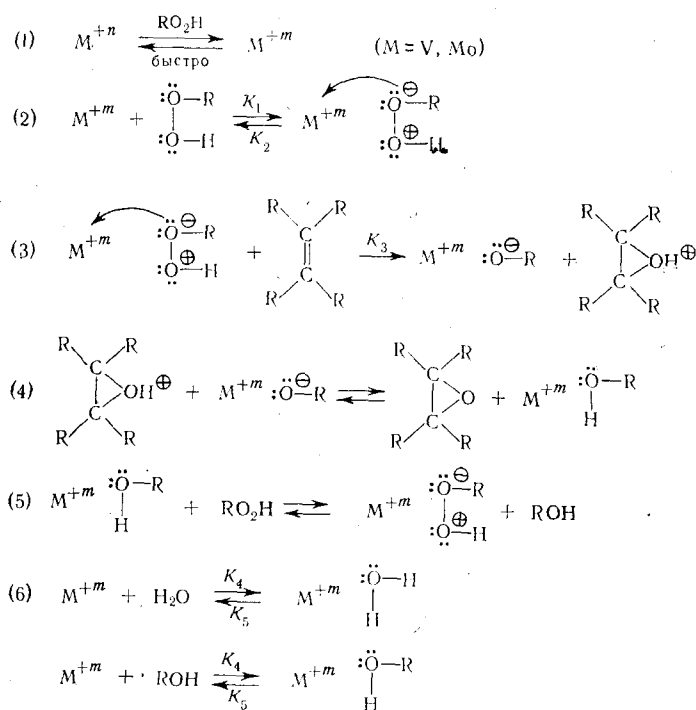
Найдено⁵⁷, что реакция между циклогексеном и ГПТБ в присутствии ацетилацетоната молибдена имеет на начальной стадии первый порядок по субстрату и ГПТБ в пределах концентрации циклогексена 0,087—1,79 М. В отличие от работы¹², установлен первый порядок по катализатору. Параметры активации в интервале температур 24—51° $\Delta H = 12,7 \pm \pm 0,4$ ккал/моль, $\Delta S = -19,8 \pm 1,9$ э. е.

Считая ситуацию в реакции во многом аналогичной ферментатическому катализу, авторы работ^{58,59} находят возможным использование для характеристики начальных стадий образования α -окиси уравнения Михаэлиса — Ментена.

Согласно ⁵⁷⁻⁶⁰, реакция эпексидирования складывается из следующих стадий: 1) окисление металла гидроперекисью до более высокого (вероятнее всего — высшего) валентного состояния, что приводит к увеличению числа вакантных 4d-орбиталей; 2) взаимодействие гидроперекиси с катализатором по координационному типу с участием неподеленных пар электронов кислорода гидроперекиси и 4d-орбиталей металла; 3) ослабление связи O—O с перемещением электронной плотности к металлу в результате координации. При этом повышение электрофильности гидроперекиси облегчает разрыв связи O—O в результате нуклеофильной атаки олефина; 4) перераспределение протона; 5) обмен лигандами; 6) конкурентное ингибирование за счет образования каталитически неактивных комплексов Mo — ингибитор.

Ингибиторами эпексидирования являются вода, кетоны, спирты. В частности найдено, что ингибирующий эффект падает в ряду: вода, метилфенилкарбинол, трет.-бутанол, диметилфенилкарбинол, причем он тем больше, чем выше устойчивость комплексов Mo — ингибитор. Последняя определяется природой ингибитора как лиганда. Спирты с более высокой полярностью образуют более прочные комплексы. Эта зависимость была выражена количественно. Оказалось, что для алифатических спиртов полярные факторы Тафта (σ^*) коррелируют с константами диссоциации комплексов (см. схему 1).

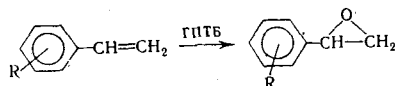
Схема 1



Таким образом, электрофильный характер реакции не вызывает сомнений. В подтверждение этого вывода при исследовании кинетики окисления пара- и мета-замещенных стиролов было найдено, что стадией, определяющей скорость реакции, является электрофильная атака на алкен (табл. 5). На это же указывает отрицательное значение ρ -константы — $1,4 \pm 0,6$ ⁵⁹.

ТАБЛИЦА 5

Константы скоростей окисления мета- и пара-замещенных стиролов с помощью ГПТБ



Заместитель R	H	m-Cl	p-Cl	m-Br	p-Br	m-NO ₂	p-CH ₃
Константа скорости $\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	26,7	21,8	30,5	26,1	31,0	3,10	89,6

Авторы настоящего обзора нашли, что в ряду производных норборнена начальная скорость окисления ГПТА в присутствии MoCl_5 изменяется в зависимости от электроотрицательности заместителя при C_6 . Как видно из табл. 6, соединения с электронодонорными заместителями

ТАБЛИЦА 6

Скорости окисления C_6 -замещенных производных норборнена с помощью ГПТА

R	H	CH ₃	OH	OAc	CN <i>эндо</i>	CN <i>экзо</i>	CH ₂ OH	CH ₂ OAc	CO ₂ CH ₃	Cl
$W \cdot 10^7, \text{ M/л} \cdot \text{сек}$	35	116	7	6	9	8	23	5	2	15

имеют более высокие начальные скорости окисления, тогда как электроноакцепторные заместители понижают скорость⁴³.

Энергия активации процесса эпоксицирования может изменяться в зависимости от строения олефина и гидроперекиси, а также типа катализатора. Так, при окислении пропилена с помощью ГПЭБ, ГПТБ и ГПК эффективное значение энергии активации составляет 15—15,5 ккал/моль⁴⁸, а в реакции между 2-метил-2-пентеном и ГПК это значение равно 23,8 ккал/моль⁶⁰. В реакции между норборненом и ГПТА в присутствии MoCl_5 было найдено очень низкое значение энергии активации $5,6 \pm 0,5$ ккал/моль⁴³.

При введении электроноакцепторной группировки в молекулу гидроперекиси эффективное значение энергии активации понижается. В частности, при окислении пропилена гидроперекисью трет.-бутилизобутирата энергия активации равна $11,7 \pm 0,5$ ккал/моль⁴⁹.

Очень сильные изменения $E_{\text{акт.}}$ могут происходить в зависимости от катализатора. Например, в случае окисления октена-1 с помощью ГПТБ при использовании как катализаторов ацетилацетонатов металлов были найдены следующие значения $E_{\text{акт.}}$ (ккал/моль): Cr^{III} (23), V^{II} (15), MoO_2 (12), V^{III} (9)¹². Вопросы механизма реакции гидроперекисного эпоксицирования обсуждаются также в ряде других работ⁶¹⁻⁶³.

Всесторонняя оценка реагента немыслима без исследования стереохимии реакций с его участием. Если говорить об агентах эпоксицирова-

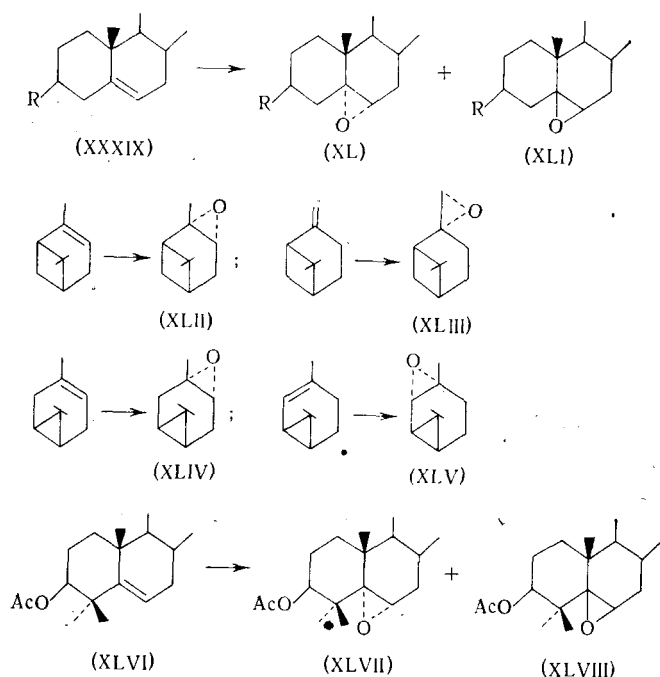
ния, то наиболее широко исследована стереохимия эпоксидирования надкислотами. Надежно установлено, что надкислоты атакуют олефин преимущественно с менее экранированной стороны. Конфигурация образующейся окиси совпадает с направлением атаки реагента.

Эти положения особенно четко прослежены на циклических олефинах: стероидах, терпенах и др. Например, эпоксидирование Δ^3 -стероидов (XXXIX) надкислотами протекает с образованием смеси окисей с преобладанием 5α , 6α -изомера (XL) ^{64, 65}. Относительно малое экранирование двойной связи разрешает подход надкислоты и с противоположной стороны, что дает 5β , 6β -окись (XLI).

О стереохимии эпоксидирования с помощью гидроперекисей до последнего времени практически ничего не было известно. Сообщалось лишь, что *цис*- и *транс*-бутены-2 образуют соответствующие окиси ¹⁴.

Авторы обзора исследовали стереохимию эпоксидирования некоторых стероидов и терпенов ^{38, 66}. Было установлено, что стереохимия эпоксидирования зависит как от стерических факторов, так и от наличия в реагирующей молекуле комплексообразующих группировок. При окислении циклических непредельных углеводородов и олефинов, не содержащих указанных группировок вблизи двойной связи, стереонаправленность эпоксидирования с помощью ГПТА лимитируется только пространственными факторами. Так, эпоксидирование Δ^3 -стероидов (XXXIX) ($R=H, Cl, OH$) протекает преимущественно за счет атаки реагента с менее экранированной α -стороны, что, как и в опытах с надкислотами, приводит к преобладанию 5α , 6α -окисей (XL) в смеси эпимеров.

Бициклические углеводороды α - и β -пинены, а также Δ^3 - и Δ^4 -карены имеют настолько эффективно экранированную двойную связь, что при окислении с помощью реагента ГПТА+ $MoCl_5$ образуются только окиси (XLII—XLV), конфигурация которых совпадает с направлением атаки реагента.



Эти же окиси были получены при окислении указанных монотерпенов надбензойной кислотой⁶⁶⁻⁷⁰.

Таким образом, эпексидирование гидроперекисью включает стадию, предусматривающую атаку двойной связи комплексом «молибден — гидроперекись», размеры которого определяют контроль реакции только стерическими факторами.

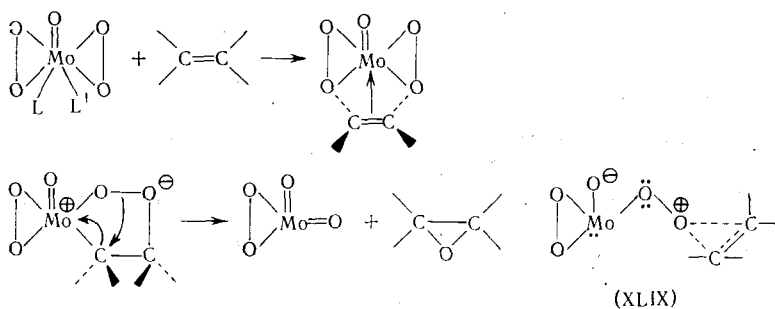
Эта стадия, как нам кажется, может быть моделирована на примере окисления циклических олефинов с помощью комплекса $\text{MoO}_5 \cdot \text{ГМФТА}$ (ГМФТА — гексаметилфосфотриамид)⁷¹.

Выяснилось, что этот реагент количественно эпексидирует Δ^5 -стероиды (XXXIX, $\text{R}=\text{H}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{OAc}$) с образованием практически индивидуальных 5α , 6α -окисей^{72, 73}.

Стереоспецифично идет окисление упомянутых выше монотерпенов, которые под действием $\text{MoO}_5 \cdot \text{ГМФТА}$ превращаются в окиси (XLII — XLV)⁷⁴. Как видно, эпексидирование с помощью $\text{MoO}_5 \cdot \text{ГМФТА}$ еще более строго контролируется стерическими факторами. Это следует также из результатов опытов с 3β -ацетокси-4,4-диметилстероидами (XLVI), которые не окисляются реагентом из-за пространственных затруднений, создаваемых геминальными метильными группами.

Следует отметить, что гидроперекиси в присутствии MoCl_5 или $\text{Mo}(\text{CO})_6$ также не способны окислять соединения типа (XLVI), тогда как надбензойная кислота реагирует довольно легко, давая смесь 5α , 6α - (XLVII) и 5β , 6β - (XLVIII) окисей в отношении 82 : 18.

Высокая стереоспецифичность действия реагента $\text{MoO}_5 \cdot \text{ГМФТА}$, как нам кажется, служит серьезным аргументом в пользу трактовки механизма эпексидирования как процесса 1,3-диполярного присоединения⁷⁵. Во всяком случае, трудно предположить возможность совершенно стереоизбирательного окисления, если принять предложенную недавно⁷⁶ схему с образованием трехчленного переходного состояния (XLIX).



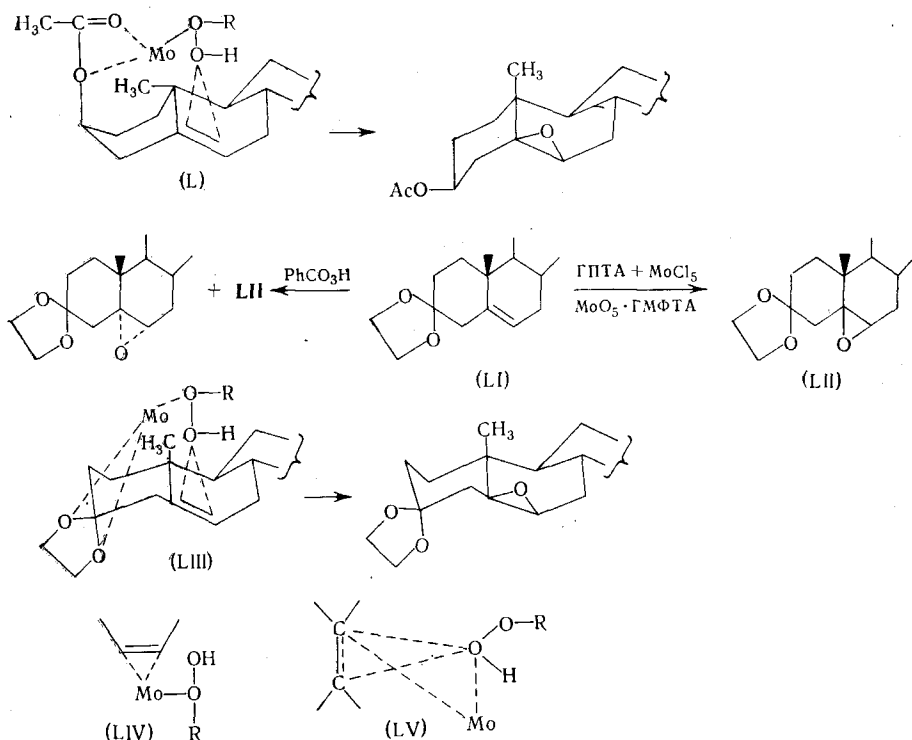
При окислении Δ^5 -стероидов с кислородсодержащими группировками при C_3 с помощью ГПТА + MoCl_5 ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) были получены аномальные результаты. Так, 3β -ацетокси- Δ^5 -стероиды (L) преимущественно (55—80%) превращаются в 5β , 6β -окиси.

Двойная связь в 3-этилендиокси- Δ^5 -стероидах (LI) из-за конформационных искажений колец A и B доступна для атаки с β -стороны. Поэтому окисление надбензойной кислотой приводит в основном к 5β , 6β -окисям (отношение 5α , 6α : 5β , 6β = 35 : 65).

Совершенно стереоспецифичное β -эпексидирование этиленкетала (LI) протекает при использовании как реагента ГПТА + MoCl_5 , так и перекисного комплекса $\text{MoO}_5 \cdot \text{ГМФТА}$. Оба реагента дают индивидуальные 5β , 6β -окиси (LII).

Если результаты эпексидирования с помощью $\text{MoO}_5 \cdot \text{ГМФТА}$ можно объяснить стереоспецифичностью действия реагента, то исход опытов с $\text{ГПТА} + \text{MoCl}_5$ несколько неожидан. По всей вероятности, образование «аномальных» 5β , 6β -окисей при окислении 3β -ацетокси- Δ^5 стероидов и «нормальных» 5β , 6β -окисей при эпексидировании этиленкеталей вызвано одной причиной. Комплексообразующие группировки связывают металл и тем самым ориентируют гидроперекись для атаки с β -стороны. Особенно четко это видно на примере этиленкеталей, где стерические факторы и ориентирующее влияние кислородной группировки действуют согласованно (LIII).

Таким образом, стереохимию эпексидирования циклических непредельных углеводов и соединений, не содержащих группировок, комплексуемых с металлом, определяет стадия атаки комплекса, «металл — гидроперекись». Эта атака протекает преимущественно с менее экранированной стороны и включает образование π -комплексов типа (LIV)⁶³⁻⁷³ или (LV)⁶².



III. РЕАКЦИЯ «ОКСИКЕТОНИРОВАНИЯ» ОЛЕФИНОВ

Недавно была показана^{38, 66, 77, 78} возможность прямого превращения тризамещенных олефинов в α -окискетоны действием избытка гидроперекиси в присутствии соединений Mo , W , V . Выходы α -окискетонов, как правило, составляют 60—90%. Так, Δ^5 - и Δ^7 -стероиды при обработке двумя молями ГПТА в одну стадию превращаются соответственно в 5α -окси-6-кетоны (LVI) и 8β -окси-7-кетоны (LVII), выход которых составляет 85—90%. В качестве побочных продуктов найдены гликоли (LVIII—LIX). В подобное превращение легко вступает двойная связь, сопряженная с ароматическим кольцом. Например, соединение (LX)

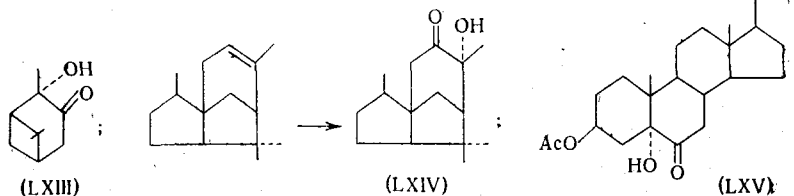
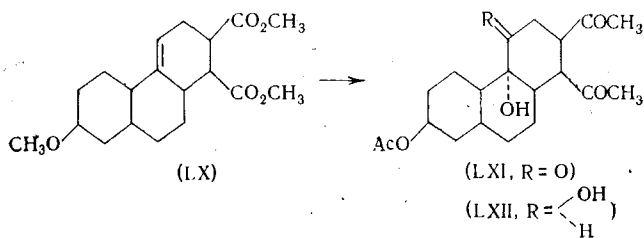
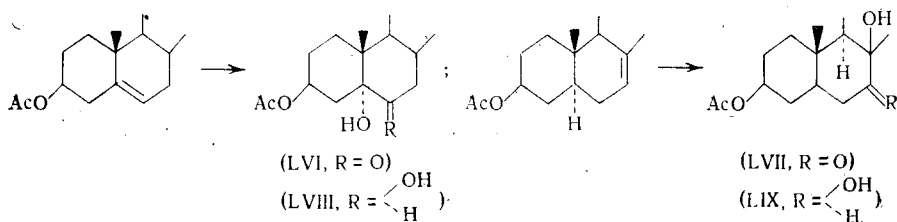
ТАБЛИЦА 7

Состав смесей 5,6-окисей, полученных при эпексидировании Δ^5 -стероидов

Δ^5 -Стероид	Окислитель					
	PhCO ₃ H		ГПТА+Мо		MoO ₃ +ГМФТА	
	5 α , 6 α	5 β , 6 β	5 α , 6 α	5 β , 6 β	5 α , 6 α	5 β , 6 β
3 β -Ацетоксиандростен-5-он-17	65	35	20	80	100	0
3 β -Ацетоксихолестен-5	70	30	45	55	80	20
3 β -Ацетоксипиристен-5	65	35	35	65	95	5
3 β -Ацетоксипрегнадиен-5,16-он-20	65	35	35	65	90	10
3 β -Ацетокси-4,4-диметил-холестен-5	82	18	реакция не идет			
Холестен-5	90	10	55	45	100	0
3 α -Хлорхолестен-5	85	15	60	40	95	5
3 β -Оксихолестен-5	90	10	70	30	90	10
3 β -Оксипиристен-5	90	10	55	45	90	10
3-Этилендиоксипиристен	35	65	0	100	0	100

дает смесь оксикетона (LXI) и гликоля (LXII). Характерно, что с помощью нового метода удастся получить оксикетоны (LXIII—LXIV) из α -пинена и α -цедрена, окиси которых очень легко изомеризуются^{67, 79}. Реакция имеет ограничения, так как распространяется только на тризамещенные олефины. Попытки оксикетонирования соединений с дизамещенной двойной связью успеха не имели.

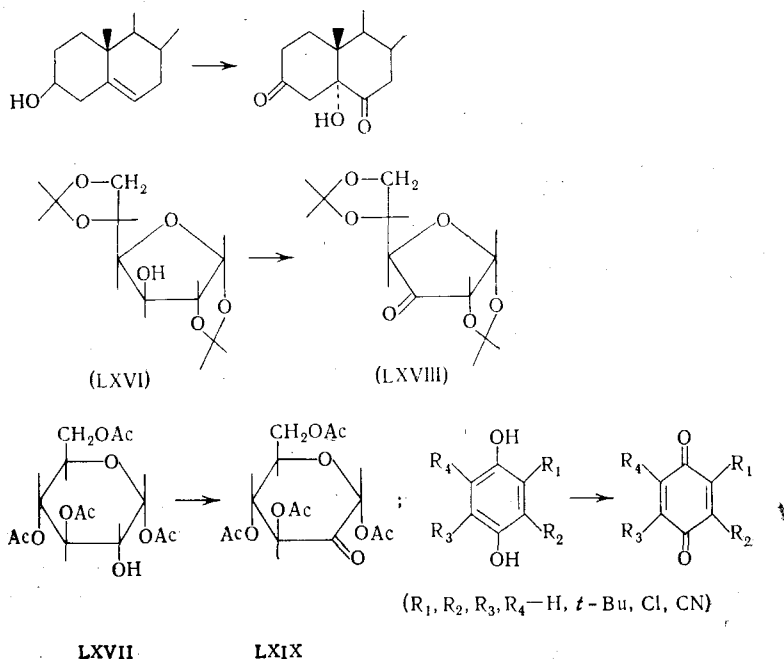
Окисление не затрагивает двойную связь α , β -ненасыщенных кетон, что видно на примере превращения ацетата дегидропрегненолона в 3 β -ацетоксипрегнен-16-ол-5 β -диен-6,20 (LXV).



IV. ОКИСЛЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ И ГИДРОКИНОНОВ

Хотя образование кетонов из вторичных спиртов под действием гидроперекисей является известным фактом⁸⁰, препаративного значения этот метод не имеет. Однако недавно было установлено^{38, 81}, что вторичные спирты различного строения легко окисляются с помощью ГПТА. Присутствие катализатора (MoCl_5) является обязательным, так как в его отсутствие окисление практически не идет. Полнота конверсии спирта зависит от его строения и колеблется в пределах 40—90%. Новый метод окисления можно считать препаративным ввиду высокой селективности процесса. Были осуществлены следующие превращения (в скобках указан % конверсии): циклогексанол — циклогексанон (95), холестеранол — холестеранон (85), тигогенин — тигогенон (85), 18 β -метил-глицеритат — 3-кетометилглицеритат (40), холестеран-4-ол-3 β -холестеранон-3 (60), *транс*-циклогександиол — оксикиклогексанон (85), пинандиол-2 β , 3 α -оксипинокамфон (80), 3 β -ацетокси-5 α , 6 α -диоксистероиды — 3 β -ацетокси-5 α -окси-6-кетостероиды (85). Окисление гидроксильной группы может сочетаться с реакцией оксикетонирования. Так, 3 β -окси- Δ^5 -стероиды в одну стадию превращаются в 5 α -окси-3,6-дикетоны.

Гидроперекисное окисление весьма перспективно как удобный способ получения кетосахаров^{82, 83}. Например, производные глюкофуранозы (LXVI) и глюкопиранозы (LXVII) гладко превращаются в кетоны (LXVIII—LXIX). С высокими выходами (70—95%) протекает окисление гидрохинонов в хиноны³⁸.

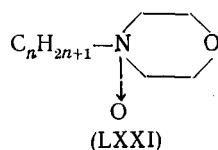
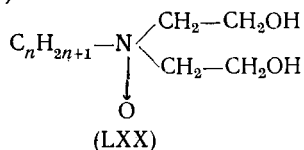


V. ОКИСЛЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Алифатические амины

Третичные алифатические и циклоалифатические амины при действии гидроперекисей в присутствии соединений V, Mo и Ti превращаются в N-окиси с выходами 75—80%⁸⁴. Было показано, что N-окисидирование

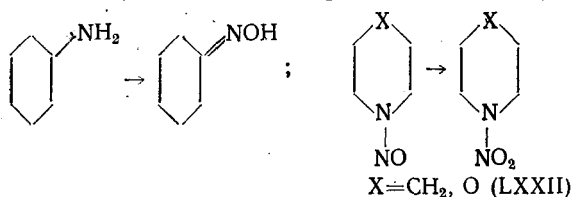
гладко проходит для производных диэтаноламина и морфолина типа (LXX—LXXI)



На примерах окисления трибутил-, триэтил- и диметилоксиэтиламинов при действии ГПТБ и ГПК исследовано влияние катализатора и растворителя на полноту превращения аминов⁸⁵. Выяснилось, что лучшими катализаторами являются соединения ванадия и молибдена, менее активны соединения вольфрама и ниобия, весьма малоактивны соли хрома и практически неактивны соли кобальта, марганца и железа. Необходимо отметить, что последние полностью разлагают гидроперекись, однако выход N-окисей составляет всего 3—10%.

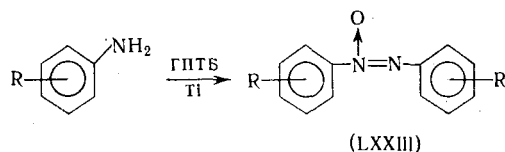
Реакция окисления третичных аминов менее требовательна к выбору растворителя. Так, в присутствии соединений ванадия высокие выходы (84—96%) N-окисей были получены с использованием в качестве растворителей *трет.*-бутанола, метанола, ТГФ, эфира и ацетона.

Согласно патентным данным⁸⁶, первичные амины под действием гидроперекисей в присутствии Mo, V и Ti превращаются в кетоксимы. Отмечается, что наиболее удовлетворительные результаты были получены при окислении циклогексиламина. Кинетика реакции между ГПЭБ, ГПТБ и циклогексиламином⁸⁷ подчиняется уравнению второго порядка. Авторы отмечают, что окисление циклогексиламина в кетоксим протекает с высокими выходами в присутствии соединений Ti, V, Mo и W. Интересные возможности гидроперекисного метода демонстрируются на описанных недавно^{45, 88} примерах превращения нитрозаминов в нитроамины. В частности, N-нитрозоморфолин и -пиперидин действием ГПТА в присутствии MoCl₅ превращаются в нитроамины (LXXII)



2. Ароматические амины

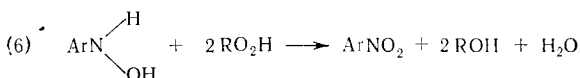
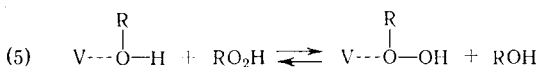
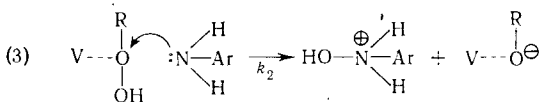
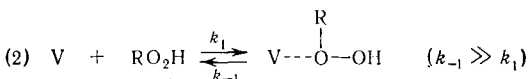
Первичные ароматические амины в зависимости от дозировки окислителя могут быть превращены в азоксисоединения или нитропроизводные. Установлено⁸⁹, что анилин, *о*- и *р*-толуидины и *т*-нитроанилин под действием ГПТБ в присутствии соединений титана практически количественно превращаются в соответствующие азоксисоединения (LXXIII). В этих же условиях *р*-хлор-, 2,4,6-трибром-, *о*- и *р*-нитроанилины дают неидентифицированные продукты.



Исследование кинетики окисления пара- и мета-замещенных анилинов в нитробензолы показало⁹⁰, что лучшими катализаторами являются соединения ванадия. Менее активен Мо, и совершенно не катализируют процесс соли W и Со. В оптимальных условиях (ГПТБ, $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) скорости окисления *p*- и *m*-замещенных анилинов хорошо коррелируют с σ -константами Гамметта и σ^* -константами Брауна — Окамото, причем найденные значения ρ -постоянной соответственно равны $-1,63$ и $-1,42$. Характерно, что для реакции окисления замещенных анилинов надуксусной кислотой было найдено значение ρ того же порядка ($-1,86$)⁹¹. Предполагается механизм реакции⁹⁰, показанный на схеме 2.

Схема 2

(1) Активирование катализатора (быстро)



Окисление вторичных ароматических аминов было исследовано с использованием солей кобальта в качестве катализатора. Как известно, в этих условиях окислителем является RO_2^{\cdot} , что делает подобные реакции принципиально отличными от ионного окисления⁹²⁻⁹³.

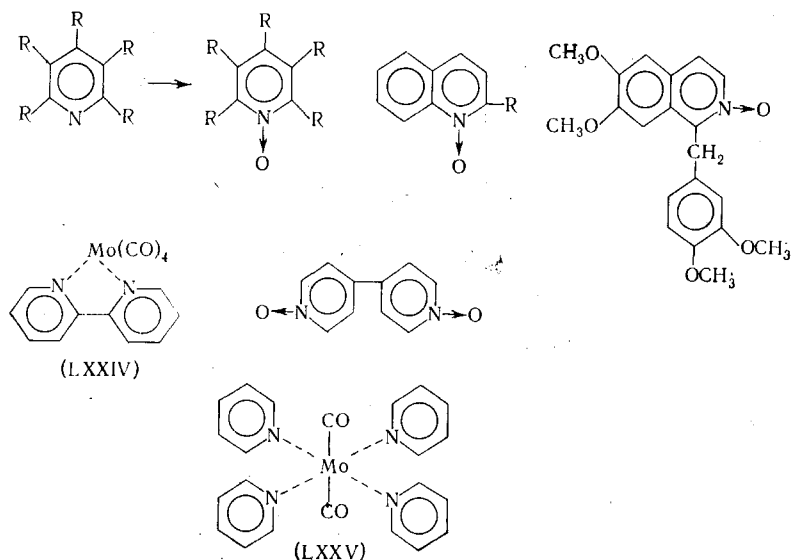
3. N-Оксидирование ароматических азотгетероциклов

Было исследовано окисление разнообразных соединений указанного класса^{38, 45, 88, 94}. Установлена возможность практически количественного N-оксидирования моно-, ди-, три-, тетра- и пентазамещенных пиридинов, в том числе и таких трудно окисляемых соединений, как 3,5-дибром- и ацетиламинопиридинов.

Реакция проводится в бензольном растворе в присутствии ГПТА, MoCl_5 или $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Преимущества предлагаемого метода можно продемонстрировать на примере окисления акридина, который уже через два часа количественно превращается в N-окись, тогда как надбензойная кислота в течение нескольких суток дает только 50%-ное превращение. Очень гладко окисляются производные хинолина, изохинолина (папаверин) и нафтохинолина. Возможность одностадийного получения диоксидов с выходом не менее 85% была показана на примерах окисления 4,4'-дипиридила, 2,3,5,6-тетраметилпиперазина и феназина.

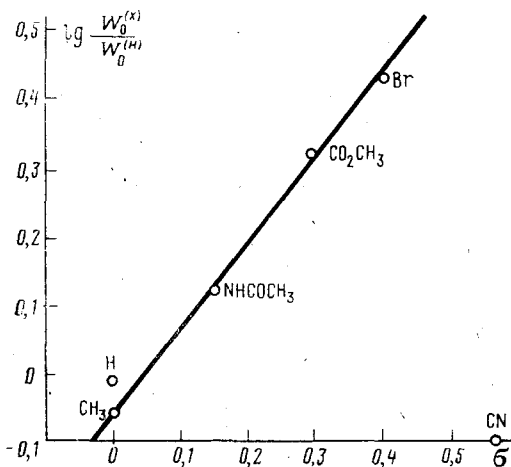
Особняком стоят 2,2'-дипиридил, *o*-фенантролин и 8-оксихинолин, которые совершенно не окисляются. Активатор прочно связывается этими реагентами и не вступает в комплексообразование, активирующее

гидроперекись. В этой связи была исследована зависимость скорости окисления олефинов и пиридина от степени связанности молибдена. Окисление проводили в присутствии комплексов $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -дипиридил и $\text{Mo}(\text{CO})_2 \cdot 2$ дипиридил. Оказалось, что в указанном ряду каталитическая активность молибдена резко падает. Если тетракарбонилдипиридилмолибден (LXXIV) еще проявляет каталитическое действие, то комплекс (LXXV) таковым совершенно не обладает. Нетрудно видеть, что замещение четырех координационных мест таким активным лигандом, как 2,2'-дипиридил, препятствует комплексообразованию как с гидроперекисью, так и с субстратом.



Получены некоторые количественные характеристики реакции N-оксидирования пиридина и его 3-замещенных с помощью ГПТА в присутствии MoCl_5 ⁹⁵. Установлен, в частности, первый порядок по субстрату и гидроперекиси при конверсии первого до 20%.

Значения энергии активации в интервале температур 40—80° для реакции окисления пиридина и метилникотината равнялись соответ-



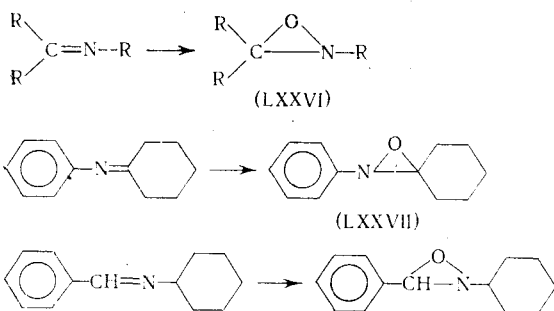
Зависимость скорости окисления замещенных пиридинов от σ -констант.

венно $9,1 \pm 0,2$ и $7,7 \pm 0,2$ ккал/моль. Весьма характерной оказалась зависимость скорости реакции 3-замещенных от σ -констант. Как следует из рисунка, скорость растет с уменьшением электронной плотности на реакционном центре (постоянная серии $\rho = +1,2$). Из общего ряда выпадает 3-цианпиридин, имеющий наименьшую скорость окисления. Этот факт был связан с повышенной комплексообразующей активностью нитрильной группы, что приводит к блокированию катализатора.

4. Синтез оксазиридинов

Известно ⁹⁶, что оксазиридины образуются при окислении азометинов надкислотами с выходами 40—90%. Недавно была показана возможность получения этих интересных соединений путем окисления азометинов с помощью ГПТА в присутствии соединений молибдена ^{38, 45, 88}. Особенно легко реагируют азины, полученные из алифатических альдегидов или кетонов и аминов. Реакция протекает очень гладко, выходы оксазиридинов (LXXVI) не менее 80%.

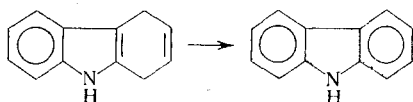
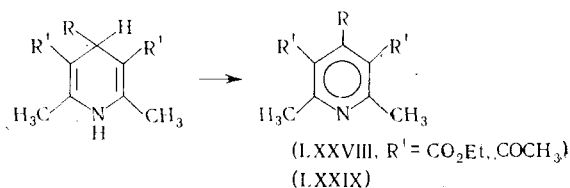
Гладко образуются оксазиридины (LXXVII), содержащие ароматические и алифатические заместители. Совершенно безуспешными оказались попытки получения чисто ароматических оксазиридинов. Так, окисление анила бензальдегида сопровождается бурно протекающей перегруппировкой в бензанилид.



5. Дегидрирование 1,4-дигидропиридинов

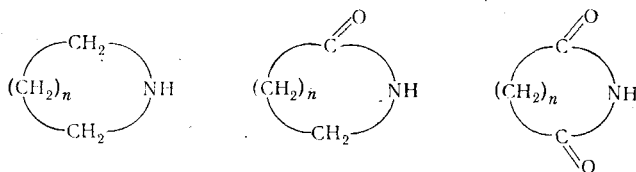
Одной из стадий при получении пиридинов по методу Ганча является дегидрирование 1,4-дигидропиридинов, осуществляемое действием разнообразных окислителей ^{97, 98}. Недавно установлено ⁹⁹, что гораздо более удобно проводить дегидрирование действием ГПТА в присутствии MoCl_5 . Например, 2,6-диметил-3,5-дикарбэтоксидигидропиридин количественно образует (LXXVIII). Однако для превращения 4-замещенных дигидропиридинов в пиридины (LXXIX) требуются более мягкие условия, так как в кипящем бензоле параллельно проходит образование N-окси. Если в реакции использовать избыток гидроперекиси, то в одну стадию образуются N-окиси соответствующих пиридинов с выходом не менее 80%.

Количественно протекает превращение дигидрокарбазола в карбазол.



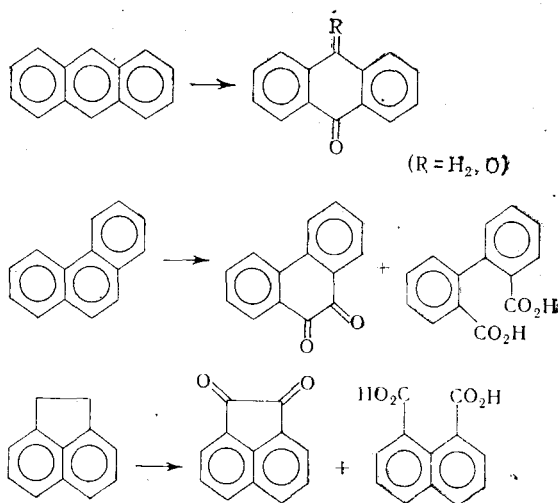
6. Окисление циклических аминов и имидов

Опубликованные недавно данные позволили раскрыть новые интересные возможности гидроперекисного окисления. Так, в частности, показано, что пиперидин может быть превращен в пиперидон-2¹⁰⁰, а капролактam, пиперидон-2 и пирролидон-2 окисляются с помощью ГПТБ в соответствующие имиды¹⁰⁰ (LXXX). Реакции катализируются солями двух- и трехвалентного марганца. Выходы имидов составляют 65—85%, что делает метод препаративно ценным.



VI. ОКИСЛЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

С помощью ГПТА в присутствии MoCl₅ удается провести окисление антрацена, фенантрена и аценафтена¹⁰². Антрацен превращается в смесь антрацена и антрахинона, фенантрен и аценафтен наряду с фенантрихиноном и аценафтенхиноном дают дифеновую и нафтаlevую кислоты. Таким образом, реакция протекает с разрывом связи C—C. Конверсия угле-

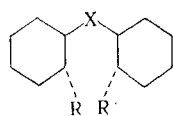


водородов может быть доведена до 90% применением избытка гидроперекиси. Если в качестве катализатора использовать соединения ванадия, то образуются те же продукты окисления, однако конверсия исходных соединений не превышает 25%.

VII. ОКИСЛЕНИЕ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

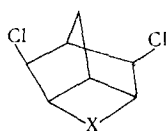
Для окисления атома серы в серосодержащих соединениях обычно используют неорганические окислители и надкислоты^{103, 104}. О взаимодействии сульфидов с гидроперекисями известно, что в отсутствие катализаторов реакция протекает очень медленно. Например, метилциклогексилсульфид превращается в сульфоксид при действии ГПТБ в течение 64 часов при 60°¹⁰⁵. Несколько лет назад была показана возможность количественного окисления алифатических сульфидов в сульфоны при действии гидроперекисей в присутствии ацетилацетоната молибдена¹⁰⁶. Запатентован процесс окисления сульфидов в сульфоксиды и сульфоны при действии гидроперекисей в присутствии металлов IV и VII групп. Описано частичное и полное окисление диалкил(фенил)сульфидов¹⁰⁷.

Наиболее полно гидроперекисное окисление сераорганических соединений исследовано в^{28, 108, 109}. Было установлено, что новый метод является универсальным, поскольку может быть использован для окисления сераорганических соединений разнообразного строения. Главным достоинством метода является его чрезвычайно высокая селективность, недоступная обычно применяемым окислителям. Заслуживают быть отмеченными высокая скорость окисления и препаративная простота. Гидроперекисное окисление сочетает в себе мягкость действия, позволяющую окислять соединения, подверженные изменениям в присутствии такого реагента, как H_2O_2 , с высокой окислительной способностью, дающей возможность окисления сульфидов и ароматических серосодержащих гетероциклов, не реагирующих с другими окислителями. Например, дихлорсульфиды (LXXXI—LXXXIII), имеющие весьма лабильные атомы хлора, и дитиенилсульфид (LXXXIV), при действии H_2O_2 дают очень низкие выходы сульфоксидов и сульфонов. Окисление с помощью ГПТА и $MoCl_5$ в бензольном растворе приводит практически к количественным выходам окисленных продуктов.

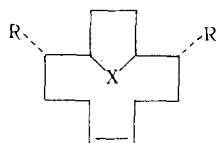


(LXXXI, R = Cl)

(LXXXV, R = OAc)

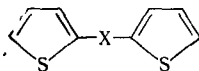


(LXXXII)



(LXXXIII, R = Cl)

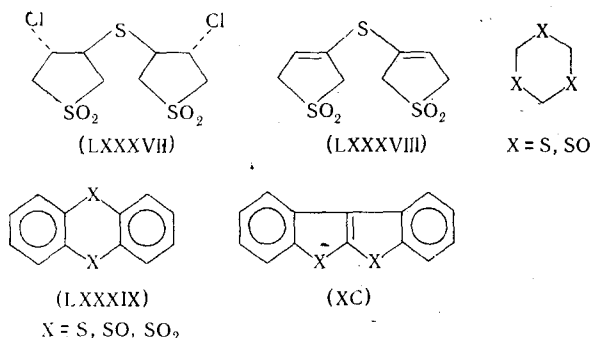
(LXXXVI, R = OAc)

X = S, SO, SO₂

(LXXXIV)

Введение двух ацетоксигрупп, как это имеет место у сульфидов (LXXXV—LXXXVI), приводит к тому, что окисление перекисью водорода в результате экранирования атома серы практически не проходит. С помощью ГПТА и $MoCl_5$ были получены сульфоксиды и сульфоны с высокими выходами.

Преимущества гидроперекисного окисления четко видны из опытов с сульфидами (LXXXVII—LXXXVIII). Первый из них при окислении H_2O_2 дает смесь сульфоксида и сульфона, тогда как LXXXVIII совершенно не окисляется¹¹⁰. При действии же ГПТА или ГПК в присутствии $MoCl_5$ авторам обзора удалось получить сульфоксиды и сульфоны с выходами не менее 90—95%. Возможность четкого регулирования степени окисления путем дозирования окислителя была показана на примере тритиана, количественно дающего моно-, ди- и трисульфоксиды, а также тиантрена и 3,4,9,10-тетраметилтиантрена (LXXXIX), превращенных соответственно в моно- и дисульфоксиды, сульфоксидосульфоны и дисульфоны. Подобным же образом тианафтен-2,3-*b*-тианафтен (XC) количественно дает моносulfоксид, моно- и дисульфоны. Действием H_2O_2 дисульфон получить не удалось¹¹¹.

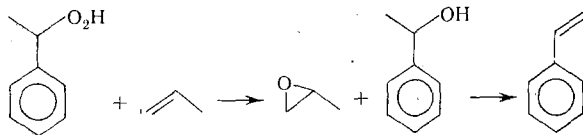


С помощью гидроперекисного метода было проведено селективное окисление сераорганических соединений, относящихся к ряду дициклогексилсульфида, тиадекалина, 13-тиабидекало[8,2,1]тридекана, бензотиофена, фенокстиина, феназина и др.

VIII. ВОЗМОЖНОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИЗИРОВАННОГО МЕТАЛЛАМИ ГИДРОПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Разработка процессов превращения олефинов нефтяного происхождения в кислородсодержащие соединения — окиси, спирты, кетоны и др. является одной из главных задач нефтехимии. Поэтому закономерен тот интерес, который проявляется к реакции гидроперекисного эпексидирования олефинов.

После опубликования патентов фирмы «Халкон»^{112–117}, описывающих процесс совместного получения окиси пропилена и стирола, стала ясна перспективность нового метода. Как известно, получение стирола и окиси пропилена основано на следующих превращениях.

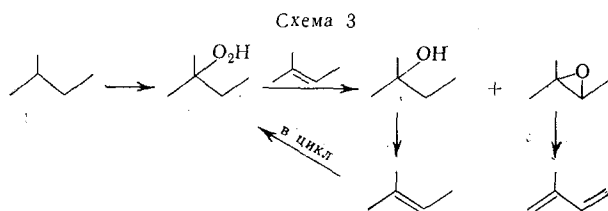


Считается, что процесс может конкурировать с классическим методом получения стирола дегидрированием этилбензола. Недавнее сообщение о пуске завода на основе «Халкон-процесса»¹¹⁸, говорит о том, что трудности технологического плана успешно преодолены. Сведения о полу-

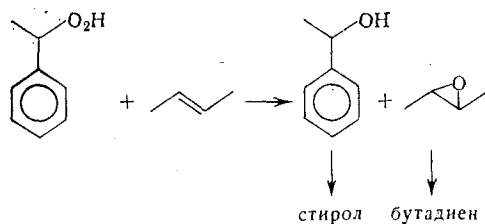
чении и очистке ГПЭБ, подбору оптимальных условий окисления содержатся в патентах ¹¹⁹⁻¹²⁷.

Использование гидроперекиси кумила позволяет совместить получение окиси пропилена и α -метилстирола ^{128, 129}. Предложен интересный путь совместного получения эфиров метакриловой кислоты и окиси пропилена ⁵⁰.

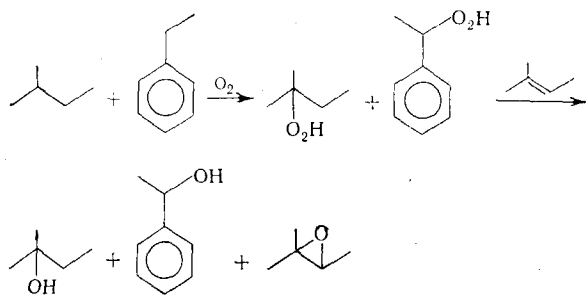
Разработка совершенных и экономичных процессов получения изопрена является одной из самых важных задач промышленности мономеров. В этой связи несомненный интерес представляет процесс, основанный на превращении гидроперекиси изопентана ¹³⁰⁻¹³⁴. Принцип процесса ясен из схемы 3.



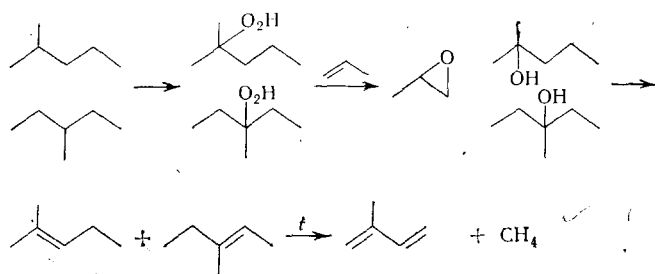
Запатентованы процессы совместного получения стирола и диенов — бутадиена и изопрена. Первый процесс предполагает окисление бутена-2 ГПЭБ с последующими превращениями по схеме ¹³⁵:



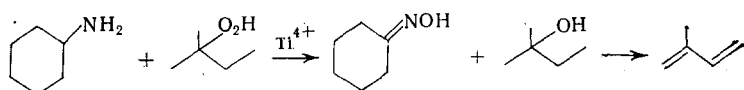
Согласно патенту ¹³⁶, окисление смеси изопентана и этилбензола приводит к соответствующим гидроперекисям, которые далее используются для окисления изоамилена в окись. Последующие превращения аналогичны описанным выше.



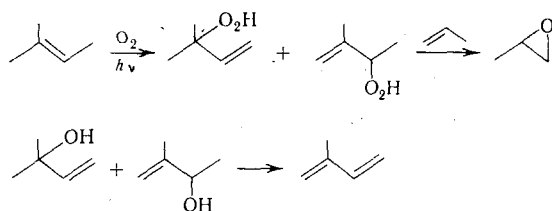
Заслуживает рассмотрения совместный процесс получения изопрена и окиси пропилена на основе гидроперекисей 2-метил- или 3-метилпентанов. Получаемые при этом третичные спирты крекируют в изопрен ¹³⁷:



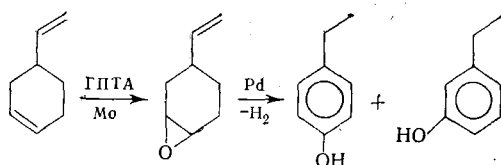
Производство изопрена можно совместить с получением циклотексаноноксида, который образуется при окислении циклогексиламина гидроперекисями в присутствии солей титана^{137, 138}:



Весьма интересен способ получения изопрена и окиси пропилена на основе непредельных гидроперекисей, образующихся при фотосенсибилизированном окислении изоамилена¹³⁹:

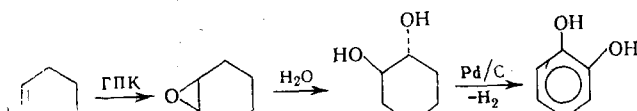


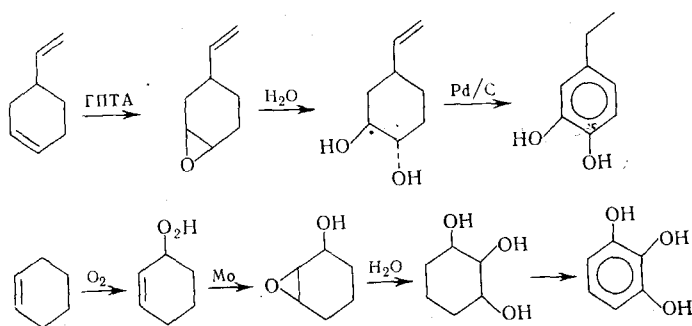
Гидроперекисное эпоксирирование предложено использовать в качестве одной из стадий при получении фенолов. В частности, смесь 3- и 4-этилфенолов получается по следующей схеме¹⁴⁰:



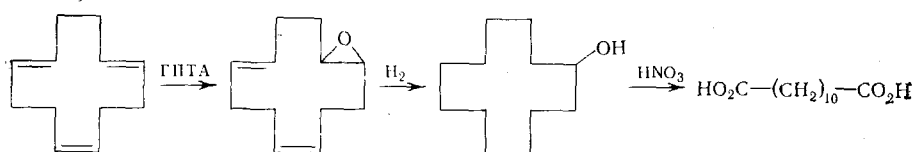
Разработаны методы получения пирокатехина^{141, 142}, этилпирокатехина¹⁴³ и пирагаллола¹⁴⁴, сущность которых понятна из схемы 4.

Схема 4





Предложен способ получения додекандикарбоновой кислоты, включающей стадии, изображенные на схеме ¹⁴⁵:



Применение гидроперекисного эпексидирования для получения различных кислородсодержащих соединений рассматривается в работах ¹⁴⁶⁻¹⁵² и патентах ¹⁵³⁻¹⁵⁷.

За время подготовки обзора к печати опубликовано несколько работ, посвященных исследованию кинетики и механизма реакции гидроперекисного эпексидирования ¹⁵⁸⁻¹⁶³. Особый интерес представляют статьи ^{158, 159}, в которых впервые четко показано, что реакция катализируется комплексами шестивалентного молибдена. Стереохимия окисления рассмотрена в работах ¹⁶⁴⁻¹⁶⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Дж. Э. Хавкинс, Органические перекиси, «Химия», М.—Л., 1964.
2. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
3. A. Davies, Organic Peroxides, Butterworths, London, 1961.
4. Е. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко, Совместное получение фенола и ацетона, ГХИ, М., 1963.
5. A. Tobolsky, K. Mesrobian, Organic Peroxides, Interscience, N. Y., 1954.
6. Organic Peroxides, Ed. D. Swern, Interscience, N. Y., 1970.
7. J. O. Edwards, Peroxide Reaction Mechanisms, Interscience, N. Y., 1962.
8. E. Hawkins, J. Chem. Soc., 1950, 2169.
9. M. Kharash, A. Fono, J. Org. Chem., 18, 322 (1953).
10. W. Brill, J. Am. Chem. Soc., 85, 141 (1963).
11. N. Indictor, W. Brill, Там же, 86, 710 (1964).
12. N. Indictor, W. Brill, J. Org. Chem. Soc., 30, 2074 (1965).
13. Англ. пат. 1104821 (1964 г.): С. А., 65, 9116 (1966).
14. M. N. Sheng, J. Zajacek, International Oxidation Symposium, San-Francisco, 1967, стр. 243.
15. Пат. США 3351635 (1966); РЖХим., 1969, 16Н51П.
16. Авт. свид. СССР 252306 (29.04.1968); РЖХим., 1970, 22Н42П.
17. Пат. США 3480563 (1967); РЖХим., 1971, 2Н189П.
18. Франц. пат. 1550166 (1967); РЖХим., 1970, 6Н77П.
19. Франц. пат. 1506286 (1966); РЖХим., 1969, 7Н53П.
20. Японск. пат. 24123 (28.04.1966); РЖХим., 1971, 13Н46П.
21. Англ. пат. 1146202 (1965); С. А., 67, 32577 (1967).
22. Англ. пат. 1137241 (1965); С. А., 66, 64383 (1967).

23. Англ. пат. 1136923 (1965); РЖХим., 1970, 1Н59П.
24. Англ. пат. 1148392 (1966); реф. пат. заяв. серия 1125001—115000, гр. XI-35.
25. Пат. ФРГ 1251298 (1965); С. А., 67, 116812 (1967).
26. М. N. Sheng, J. Zajacek, J. Org. Chem., 35, 1839 (1970).
27. Японск. пат. 3082 (30.03.1963); РЖХим., 1970, 24Н45П.
28. Англ. пат. 1104821 (1964); С. А., 64, 11174 (1966).
29. Англ. пат. 1115220 (1964); С. А., 64, 19558 (1966).
30. Пат. СССР 212150 (14.06.1966); РЖХим., 1969, 9Н159.
31. Пат. США 3391213 (1967); РЖХим., 1969, 21Н16П.
32. Ph. Wolf, J. Org. Chem., 34, 3441 (1969).
33. J. E. Lyons, J. O. Turner, Tetrahedron Letters, 1972, 2903.
34. Англ. пат. 1136923 (1965); С. А., 70, 8754 (1969).
35. М. И. Фарберов, Г. А. Стожкова, А. В. Бондаренко, А. Л. Глускер, Нефтехимия, 10, 220 (1970).
36. М. И. Фарберов, В. М. Обухов, А. В. Бондаренко, В. А. Лысаков, Нефтехимия, 11, 410 (1971).
37. П. М. Дарманьян, М. Паушкин, С. А. Низова, в сб. Нефть и газ, ЦНИИТЭНефтехим., М., 1971, 101.
38. У. М. Джемилев, кандид. диссерт., Уфа, БГУ, 1972 г.
39. Англ. пат. 1195504 (1968); С. А., 72, 90253 (1970).
40. Пат. США 3538124 (1969); РЖХим., 1971, 15Н46П.
41. В. П. Юрьев, Г. А. Гайлюнас, Г. А. Толстиков, Ф. Г. Валямова, Нефтехимия, 12, 353 (1972).
42. Пат. ФРГ 1914572 (1969); С. А., 72, 54773 (1970).
43. В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков, И. А. Гайлюнас, А. А. Поздеева, Депонировано ВИНТИ, № 4837-72, 2.10.1972 г.
44. Японск. пат. 18852 (22.6.1967); РЖХим., 1970, 12Н228П.
45. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, В. П. Юрьев, ЖОрХ, 7, 1186 (1972).
46. Англ. пат. 1108043 (1964); С. А., 64, 19558 (1966).
47. В. П. Юрьев, И. А. Гайлюнас, Г. А. Толстиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1428.
48. М. И. Фарберов, Г. А. Стожкова, А. В. Бондаренко, Г. М. Кирик, Н. А. Огневская, Нефтехимия, 11, 404 (1971).
49. J. Kalustian, L. Lena, J. Metzger, Bull. soc. chim. France, 1971, 4411.
50. J. Kalustian, L. Lena, J. Metzger, Там же, 1971, 4415.
51. И. Е. Покровская, И. К. Алферова, Х. Е. Хчеян, Нефтехимия, 13, 247 (1973).
52. Англ. пат. 1023446 (1966); РЖХим., 1967, 6Н29П.
53. М. И. Фарберов, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 1970, 672.
54. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, Б. Т. Щербаненко, ДАН, 198, 1354 (1971).
55. Авт. свид. СССР 259856 (1970); РЖХим., 1970, 24Н12П.
56. Д. И. Метелица, Усп. химии, 41, 1737 (1972).
57. E. Gould, R. Hiatt, K. Irwin, J. Am. Chem. Soc., 90, 4573 (1968).
58. М. И. Фарберов, Г. И. Стожкова, А. В. Бондаренко, Нефтехимия, 11, 578 (1971).
59. G. Howe, R. Hiatt, J. Org. Chem., 36, 2493 (1971).
60. С. И. Крюков, И. А. Симанов, М. И. Фарберов, Нефтехимия, 11, 224 (1971).
61. М. А. Далин, Б. Р. Серебряков, А. Г. Коновальчук, Г. А. Рейтман, В. К. Цыковский, Т. Б. Дадашев, ДАН, 199, 91 (1971).
62. В. С. Маркевич, Н. Х. Шгивель, Нефтехимия, 13, 240 (1973).
63. G. Deskotes, P. Legrand, Bull. soc. chim. France, 1972, 2942.
64. Л. Физер, М. Физер, Стероиды, «Мир», М., 1964, стр. 203.
65. K. Bingham, T. Blaikock, R. Coleman, G. Meakins, J. Chem. Soc. (C), 1970, 2330.
66. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, В. П. Юрьев, Ф. Б. Гершанов, С. Р. Рафиков, ДАН, 196, 588 (1971).
67. Б. А. Арбузов, ЖОХ, 6, 417 (1936).
68. J. M. Coxon, E. Dausted, M. Richards, Tetrahedron Letters, 1969, 1149.
69. G. Filliatre, R. Lalande, Bull. soc. chim. France, 1968, 4141.
70. Б. А. Арбузов, Э. Г. Исаева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2163.
71. H. Mitoun, J. Seree de Roch, L. Sajus, Bull. soc. chim. France, 1969, 1481.
72. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, В. П. Юрьев, ЖОрХ, 8, 2204 (1972).
73. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, В. П. Юрьев, С. Р. Рафиков, ДАН, 208, 376 (1973).
74. В. П. Юрьев, Г. А. Толстиков, И. А. Гайлюнас, У. М. Джемилев, 3-й Советско-Индийский симпозиум по химии природных соединений, Ташкент, ФАН 1973, стр. 160.
75. H. Mitoun, J. Seree de Roch, L. Sajus, Tetrahedron, 26, 37 (1970).
76. K. Scharpless, J. Townsend, D. Williams, J. Am. Chem. Soc., 94, 296 (1972).
77. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, В. П. Юрьев, ЖОрХ, 7, 1190 (1972).
78. У. М. Джемилев, Г. А. Толстиков, В. П. Юрьев, ЖОХ, 43, 2076 (1973).
79. М. И. Горяев, Г. А. Толстиков, Там же, 31, 644 (1961).
80. M. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 15, 753 (1950).

81. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, В. П. Юрьев, ЖОХ, 41, 1611 (1972).
82. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, В. П. Юрьев, Авт. свид. СССР 335232; Бюлл. изобр., 1972, № 13.
83. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, В. П. Юрьев, ЖОХ, 41, 935 (1971).
84. L. Kuhnert, Chem. Ber., 99, 3384 (1966).
85. M. Sheng, J. Zajacek, J. Org. Chem., 33, 588 (1968).
86. Пат. США, 6503548 (1965); С. А., 64, 6527 (1966).
87. М. И. Фарберов, Г. Н. Кошель, Л. М. Залыгин, Г. А. Крушинская, Уч. зап. Ярославского технол. ин-та, 27, 45 (1971); РЖХим., 1972, 10Ж180.
88. G. A. Tolstikov, U. M. Dzhemilev, V. P. Jurjev, F. B. Gershpanov, S. R. Rafikov, Tetrahedron Letters, 1971, 2607.
89. K. Kosswig, Lieb. Ann., 749, 206 (1971).
90. G. Howe, R. Hiatt, J. Org. Chem., 35, 4007 (1970).
91. K. Ibne-Rasa, J. Edwards, J. Am. Chem. Soc., 84, 763, (1962).
92. D. Bowman, B. Middleton, K. Ingold, J. Org. Chem., 35, 3456 (1969).
93. G. Boozer, R. Hamilton, G. Hammond, J. Sen, J. Am. Chem. Soc., 77, 3233 (1955).
94. У. М. Джемилев, Г. А. Толстиков, В. П. Юрьев, М. Г. Гайсина, ХГС, 1971, 1005.
95. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, В. П. Юрьев, А. А. Поздеева, Ф. Г. Герчикова, ЖОХ, 43, 1360 (1973).
96. Э. Шмитц, Трехчленные циклы с двумя гетероатомами, «Мир», М., 1970.
97. В. Лоев, K. Snader, J. Org. Chem., 30, 1914 (1965).
98. Г. Я. Дубур, Я. Р. Уадрикус, ХГС, 1970, 83.
99. У. М. Джемилев, Г. А. Толстиков, В. П. Юрьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 670.
100. Пат. США, 3634346 (1972); РЖХим., 1972, 21Н136П.
101. A. Doumaux, D. Trecker, J. Org. Chem., 35, 2124 (1970).
102. В. П. Юрьев, И. А. Гайлюнас, Г. А. Толстиков, ЖОХ, 43, 215 (1973).
103. Е. Н. Караулова, «Итоги науки», т. 2, Химия нефти и газа, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 130.
104. Е. Н. Караулова, Химия сульфидов нефти, «Наука», М., 1970, стр. 121.
105. G. Agrey, D. Barnard, C. Moore, J. Chem. Soc., 1954, 3179.
106. L. Kuhnert, Angew. Chem., 20, 957 (1966).
107. Франц. пат. 1540284 (1967); РЖХим., 1969, 18Н128П.
108. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, Н. Н. Новицкая, В. П. Юрьев, Р. Г. Кантюкова, ЖОХ, 41, 1883 (1971).
109. Г. А. Толстиков, У. М. Джемилев, Н. Н. Новицкая, В. П. Юрьев, Изв. АН СССР сер. хим., 1972, 2744.
110. S. Lewis, W. Emmons, J. Org. Chem., 31, 3572 (1966).
111. М. Г. Воронков, В. Э. Удрэ, ХГС, 1968, 43.
112. Англ. пат. 1097132 (1967); С. А., 64, 2052 (1966).
113. Пат. США, 3507809 (1967); РЖХим., 1971, 3Н232П.
114. Пат. США 3418340 (1966); РЖХим., 1970, 10Н46П.
115. Англ. пат. 1133313 (1964); С. А., 65, 15321 (1966).
116. Англ. пат. 1130231 (1964); С. А., 65, 10565 (1966).
117. Англ. пат. 1127987 (1965); С. А., 67, 32578 (1967).
118. Chemische Industrie, 24, 444 (1972).
119. Англ. пат. 1112887 (1965); С. А., 64, 19558 (1966).
120. Англ. пат. 1126783 (1966); С. А., 67, 108418 (1967).
121. Англ. пат. 1114563 (1965); С. А., 64, 17541 (1966).
122. Англ. пат. 1114896 (1965); С. А., 65, 22221 (1966).
123. Пат. США 3452055 (1969); РЖХим., 1970, 12Н263П.
124. Пат. США 3459810 (1969); РЖХим., 1970, 16Н192П.
125. Англ. пат. 1107320 (1965); С. А., 64, 11174 (1966).
126. Англ. пат. 1114901 (1965); С. А., 64, 17541 (1966).
127. Англ. пат. 1170909 (1966); С. А., 70, 11556 (1969).
128. Пат. США 3639486 (1967); РЖХим., 1972, 20Н137П.
129. Англ. пат. 1074330 (1967); С. А., 62, 16192 (1965).
130. Пат. США 3391214 (1967); С. А., 69, 43397 (1968).
131. Пат. США, 3391213 (1968); С. А., 69, 51510 (1968).
132. Пат. США 3360585; С. А., 68, 39070 (1968).
133. Е. Л. Белороссов, Г. Д. Мамтюков, Л. М. Ажбирева, С. И. Крюков, М. И. Фарберов, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 13, 572 (1970).
134. Пат. США 3350422 (1967); С. А., 68, 2922 (1968).
135. Пат. США 3403193; С. А., 67, 108418 (1967).
136. Франц. пат. 2045074; РЖХим., 1972, 3Н23П.
137. Пат. США 3360585 (1967); РЖХим., 1969, 4Н18П.
138. Пат. США 3360584 (1967); РЖХим., 1969, 7Н21П.
139. Пат. США 3502740 (1965); РЖХим., 1971, 12Н21П.

140. Л. Н. Хабибуллина, А. Р. Кузиев, Л. Д. Яковцева, А. Х. Янгуразов, Г. А. Толстиков, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 711.
141. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, Б. Т. Щербаненко, Нефтехимия, 10, 698 (1970).
142. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, Б. Т. Щербаненко, сб. Методы получения мономеров, промежуточных продуктов и полимеров из нефтехимического сырья, М., 1970, стр. 17.
143. П. М. Дарманьян, Я. М. Паушкин, С. А. Низова, Нефтепереработка и нефтехимия, 1970, № 10, 25.
144. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, Б. Т. Щербаненко, ДАН, 198, 1354 (1971).
145. Пат. США 3607923 (1963); РЖХим., 1972, 14Н47П.
146. И. И. Юкельсон, А. Б. Назарова, В. И. Гарманов, М. Б. Назаров, Исследования в области химии и технол. орган. синтеза, Воронеж, 1972, стр. 3.
147. Е. Л. Белороссов, С. И. Крюков, М. И. Фарберов, Уч. зап. Ярославского технол. ин-та, 27, 64 (1971).
148. М. И. Фарберов, Б. И. Бобылев, В. А. Подгорнова, Л. В. Мельник, 22-я научн. конф. Ярославск. технол. ин-та, Ярославль, 1971, стр. 133.
149. В. М. Обухов, В. А. Лысанов, М. И. Фарберов, А. В. Бондаренко, Там же, стр. 119.
150. Г. А. Терехова, В. И. Пономаренко, В. И. Шоноров, С. А. Низова, Нефтепереработка и нефтехимия, 1972, № 4, 44.
151. Я. М. Паушкин, Г. А. Терехова, С. А. Низова, В. И. Пономаренко, В. И. Шоноров, ДАН, 16, 237 (1972).
152. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, Б. Т. Щербаненко, ДАН БССР, 16, 45 (1972).
153. Пат. США 3636051 (1969); РЖХим., 1972, 19Н90П.
154. Пат. США 3631072 (1970); РЖХим., 1972, 20Н105П.
155. Пат. США 3654317 (1970); РЖХим., 1973, 3Н40П.
156. Пат. США, 3634464 (1969); РЖХим., 1972, 20Н34П.
157. Пат. США, 3642833 (1969); РЖХим., 1972, 23Н34П.
158. R. Sheldon, Rec. trav. chim., 92, 253 (1973).
159. R. Sheldon, Там же, 92, 367 (1973).
160. В. С. Маркевич, И. Х. Штивель, Нефтехимия, 13, 240 (1973).
161. T. Baker, G. Mains, M. Sheng, J. Zajacek, J. Org. Chem., 38, 1145 (1973).
162. Chan-Cheng Su, J. Reed, E. Gould, Inorg. Chem., 12, 337 (1973).
163. В. С. Гумерова, А. Г. Ликумович, Б. И. Попов, Ф. Б. Гершанов, Г. А. Толстиков, Нефтехимия, 13, 683 (1973).
164. K. K. Sharpless, R. Michaelson, J. Am. Chem. Soc., 95, 6136 (1973).
165. В. П. Юрьев, И. А. Гайлюнас, Э. Г. Исаева, Г. А. Толстиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 853.
166. Г. А. Толстиков, В. П. Юрьев, И. А. Гайлюнас, У. М. Джемилев, ЖОХ, 44, 215 (1974).

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР, Уфа