

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 алkenов гидроперекисями, катализированное металлами	646
III. Реакция «окисикетонирования» 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 катализированного металла-ми гидроперекисного окисления	665

I. ВВЕДЕНИЕ

Окислительные свойства гидроперекисей давно привлекают внимание исследователей. Высокая реакционная способность гидроперекисей позволяет надеяться на разработку высокоэффективных методов промышленной 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-оксидирование аминов, получение оксазиридинов из азометинов, 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-эпоксиоктан. 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 эпоксидирование 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 эпоксидирования 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 эпоксидирования 2-метил-2-пентена ГПК от типа катализатора¹⁴.

Наиболее активными катализаторами процесса являются растворимые в углеводородах соединения молибдена, например, октоат, нафтенинат¹⁵, ди-трет.-бутилбеноат¹⁶, 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 гетерополикислоты²³, молибдат кобальта²⁴ и др.

Однако к некоторым патентам следует подходить с осторожностью. В частности, утверждение, что для успешного эпоксидирования 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 эпоксидировании аллильных спиртов. В этих случаях соединения ванадия наиболее активны²⁶.

ТАБЛИЦА 1
Эпоксидирование 2-метил-2-пентена ГПК

Катализатор	Время, мин	Выход окиси, %
Без катализатора	930	29
NaMoO ₃	930	70
NaVO ₃	930	52
MoO ₂	90	88
NaSiMo ₁₂ O ₄₀ + NaMoO ₃	45	85
MoO ₂ (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 окиси, %
Этилацетат	100	89,3
Дизопропилкетон	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 метаборатов³².

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

3. Растворители

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

Согласно данным³⁵, при окислении пропилена ГПЭБ конверсия гидроперекиси (%) в приведном 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 ₃ H ₇ —C=CH ₂ CH ₃	63,2
C ₆ H ₁₁ —CH=CH—CH ₃	72,7
	76
(CH ₃) ₂ C=CH—CH ₃	80,5

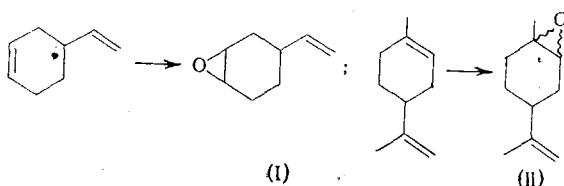
4. Влияние структуры олефина и гидроперекиси

Исследования реакции эпоксидирования большей частью оформлены в виде патентов и касаются олефинов сравнительно простого строения. Лишь в последние 3—4 года стали появляться публикации в журналах.

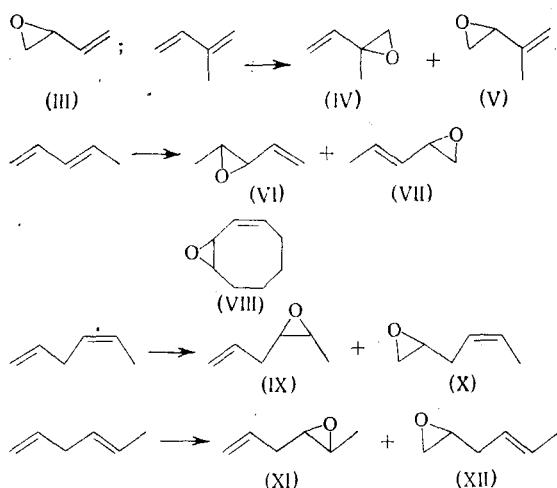
Установлено, что скорость эпоксидирования возрастает с увеличением числа электронодонорных заместителей у двойной связи. Данные, приводимые в табл. 3, иллюстрируют зависимости скорости окисления от степени разветвленности олефина^{14, 34}.

Различие в реакционной способности проявляют как структурные, так и геометрические изомеры. Например, соотношение реакционно-способностей *цис*-2-бутена, *транс*-2-бутена и 1-бутена равно 36,6 : 14,2 : 1,0^{35, 36}.

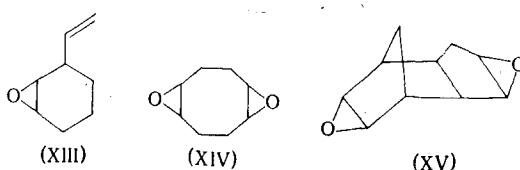
Двойная связь в цикле реагирует, как правило, легче, что видно на примерах эпоксидирования алкенилциклогексенов. Так, 4-винилциклогексен при окислении с помощью ГПТБ³⁴, ГПТА или ГПК³⁷ количественно образует 4-винилэпоксициклогексан (I). В этих же условиях дипентен и лимонен дают моноокиси (II)³⁸.



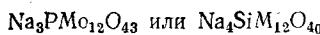
Окисление диенов позволило установить некоторые эмпирические закономерности, связывающие полноту окисления со строением алкена. Было найдено, что сопряженные диены образуют только монооксины²⁶. Так, бутадиен дает (III)^{28, 39}, а изопрен и пиперилен образуют смеси структурных изомеров (IV—VII)^{28, 40}. Сообщается о получении монооксины (VIII) на основе 1,3-циклооктадиена³⁴:



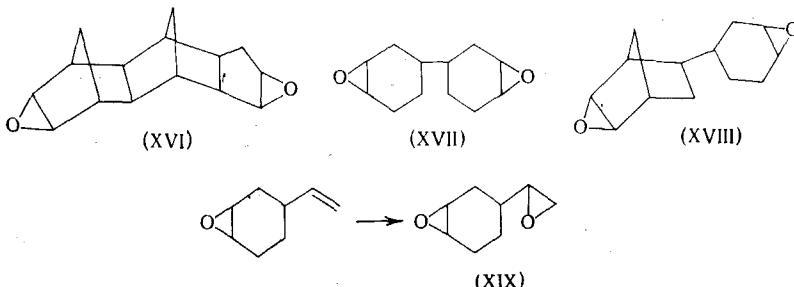
Алифатические 1,4-диены, например *цис*- и *транс*-1,4-гексадиены, способны давать только изомерные моноокиси (IX—XII). Не удалось получить диокись из 3-винилциклогексена, так как реакция останавливается на стадии моноокиси (XIII).



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

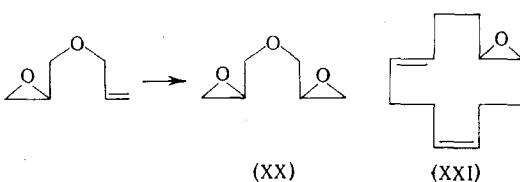


Чем большее расстояние отделяет двойные связи, тем полнее протекает эпоксидирование. Это хорошо видно на примерах ди- и трициклических пентадиенов, дициклогексенила и циклогексенилнорбориена, которые практически количественно дают диокиси (XV—XVIII) при окислении ГПТА в присутствии MoCl_5 ⁴¹.

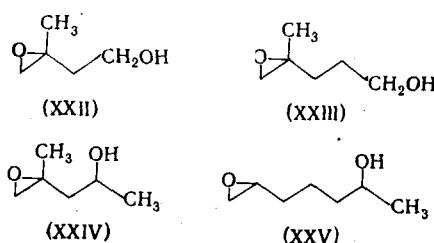


Диокись 4-винилциклогексена (XIX) не удается получить прямой реакцией двух молей гидроперекиси с одним молем диена, так как процесс полностью тормозится после образованияmonoокиси. Однако, если эпоксидировать monoокись, очищенную перегонкой от ингибирующих примесей, то можно получить диокись с удовлетворительным 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-циклогексадекатриен образует monoокись (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).



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

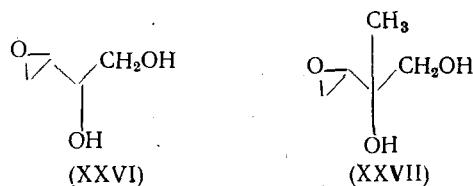
ТАБЛИЦА 4

Окисление аллильных спиртов и эфиров

Вещество	Катализатор	Температура, °С	Время, мин.	Конверсия ГПТБ, %	Выход окиси, %
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 ₂ =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.



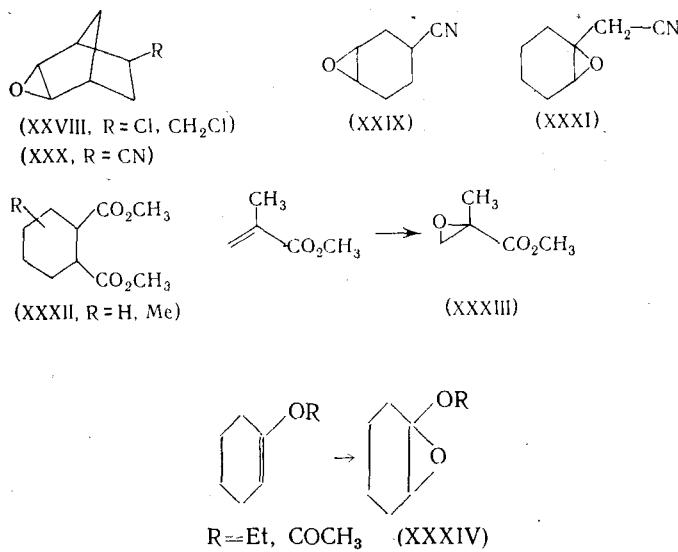
Выход окисей при окислении хлорсодержащих олефинов зависит от расположения атома хлора относительно двойной связи. Так, аллил- и металлилхлориды превращаются в α -окиси с умеренным выходом. Очень трудно окисляется транс-1,4-дихлорбутен-2, давая окись с выходом 20%²⁶. Однако 2-хлор- и 2-хлорметилнорборнены образуют окиси (XXVIII) с высоким выходом⁴³.

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 эпоксидируется акрилонитрил²⁶.

Что касается эпоксидирования непредельных кислот и их производных, то данных на этот счет пока что мало. Известно, однако, что производные Δ^4 -тетрагидрофталевой кислоты (XXXII) были получены с количественными выходами с помощью ГПТА в присутствии MoCl₅ или Mo(CO)₆^{39,45}. Запатентован способ эпоксидирования растительных масел, однако подробности не сообщаются⁴⁶.

Нельзя обойти вниманием факт образования метилглицидного эфира (XXXIII) на основе метилметакрилата²⁸. 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 трифтормонадуксусная и мета-хлорнадбензойная кислоты.

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

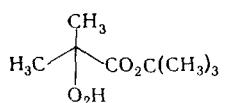


В меньшей степени изучено влияние строения гидроперекиси на скорость и полноту эпоксидирования олефинов. Так, на примере эпоксидирования 2-октена в бензольном растворе при катализе $\text{Mo}(\text{CO})_6$ обнаружена более высокая активность алкилароматических гидроперекисей⁴⁴. В частности, конверсия гидроперекисей пара-нитрокумила, кумила и трет.-бутила составила 83, 60 и 54% соответственно. Следовательно, электроноакцепторный заместитель в бензольном ядре способствует увеличению скорости окисления.

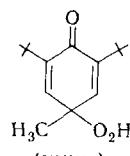
Согласно⁴⁸, реакционная способность гидроперекисей при эпоксидировании пропилена выражается отношением ГПЭБ:ГПТБ:ГПК = 2,4 : 1,3 : 1. Трет.-бутилгидропероксизобутират (XXXIV), полученный окислением трет.-бутилизобутират⁴⁹, является превосходным реагентом для получения окиси пропилена⁵⁰. Реакция проводится в присутствии нафтенатов молибдена и натрия с выходом окиси 78—84%.

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

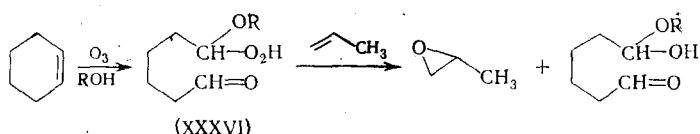
Недавно было установлено, что эпоксидирование пропилена и циклогексена гладко протекает с помощью альдегидоалкоксигидроперекисей (XXXVI), которые образуются при озонировании циклогексена в растворах первичных спиртов⁵¹:



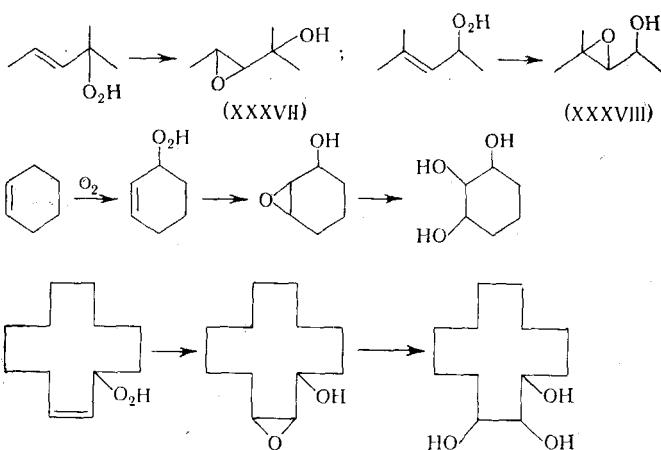
(XXXIV)



(XXXV)



Интересной разновидностью гидроперекисного окисления является реакция, в основу которой положен принцип «самоэпоксидирования» алкенилгидроперекисей. В частности, описано получение эпоксициртов (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 эпоксидирования. Для связи с излагаемым далее материалом уместно напомнить некоторые основные положения.

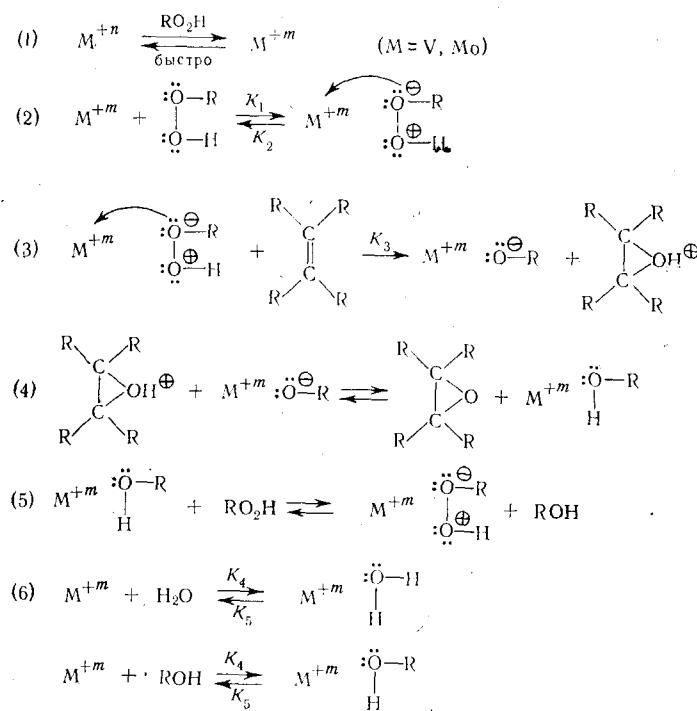
Найдено⁵⁷, что реакция между циклогексеном и ГПТБ в присутствии ацетилацетоната молибдена имеет на начальной стадии первый порядок по субстрату и ГПТБ в пределах концентрации циклогексена 0,087—1,79 M. В отличие от работы¹², установлен первый порядок по катализатору. Параметры активации в интервале температур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

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

Согласно⁵⁷⁻⁶⁰, реакция эпоксидирования 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 О—О с перемещением электронной плотности к металлу в результате координации. При этом повышение электрофильности гидроперекиси облегчает разрыв связи О—O в результате нуклеофильной атаки олефина; 4) перераспределение протона; 5) обмен лигандами; 6) конкурентное ингибирирование за счет образования каталитически неактивных комплексов Mo — ингибитор.

Ингибиторами эпоксидирования 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).

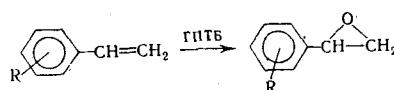
Sхема 1



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 $\times 10^4 M^{-1} \text{мин}^{-1}$	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 эндо	CN экзо	CH ₂ OH	CH ₂ OAc	CO ₂ CH ₃	Cl
$W \cdot 10^7, M/\text{л}\cdot\text{сек}$	35	116	7	6	9	8	23	5	2	15

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

Энергия активации процесса эпоксидирования 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 электроакцепторной 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 эпоксидирования обсуждаются также в ряде других работ^{61—63}.

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

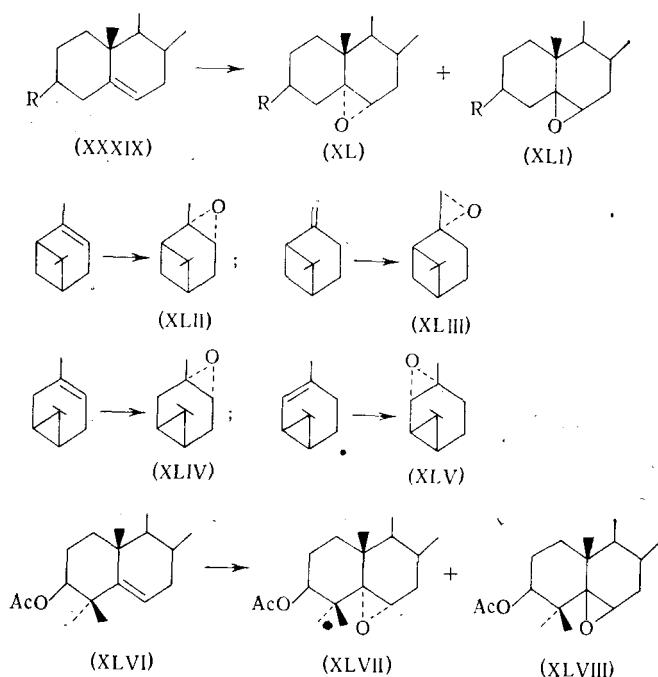
ния, то наиболее широко исследована стереохимия эпоксидирования надкислотами. Надежно установлено, что надкислоты атакуют олефин преимущественно с менее экранированной стороны. Конфигурация образующейся окиси совпадает с направлением атаки реагента.

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

О стереохимии эпоксидирования с помощью гидроперекисей до последнего времени практически ничего не было известно. Сообщалось лишь, что *цик*- и *транс*-бутены-2 образуют соответствующие окиси¹⁴.

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^5 -стериолов (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 $5\alpha, 6\alpha$ -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, эпоксидирование гидроперекисью включает стадию, предусматривающую атаку двойной связи комплексом «мolibден—гидроперекись», размеры которого определяют контроль реакции только стерическими факторами.

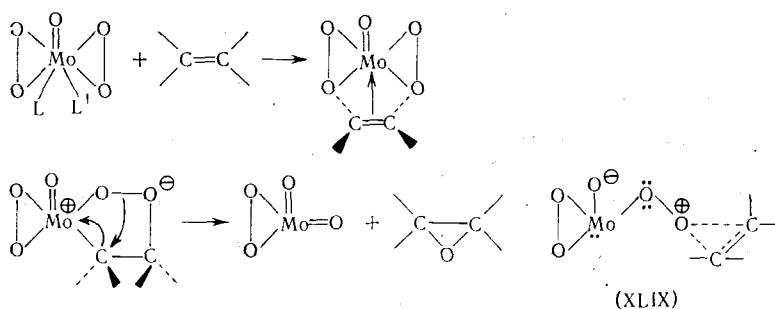
Эта стадия, как нам кажется, может быть моделирована на примере окисления циклических олефинов с помощью комплекса $\text{MoO}_5 \cdot \text{ГМФТА}$ (ГМФТА — гексаметилфосфотриамид)⁷¹.

Выяснилось, что этот реагент количественно эпоксирует Δ^5 -стероиды (XXXIX, R=H, Cl, OH, 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, эпоксидирование 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-диметилстериоидами (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 эпоксидирования 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).



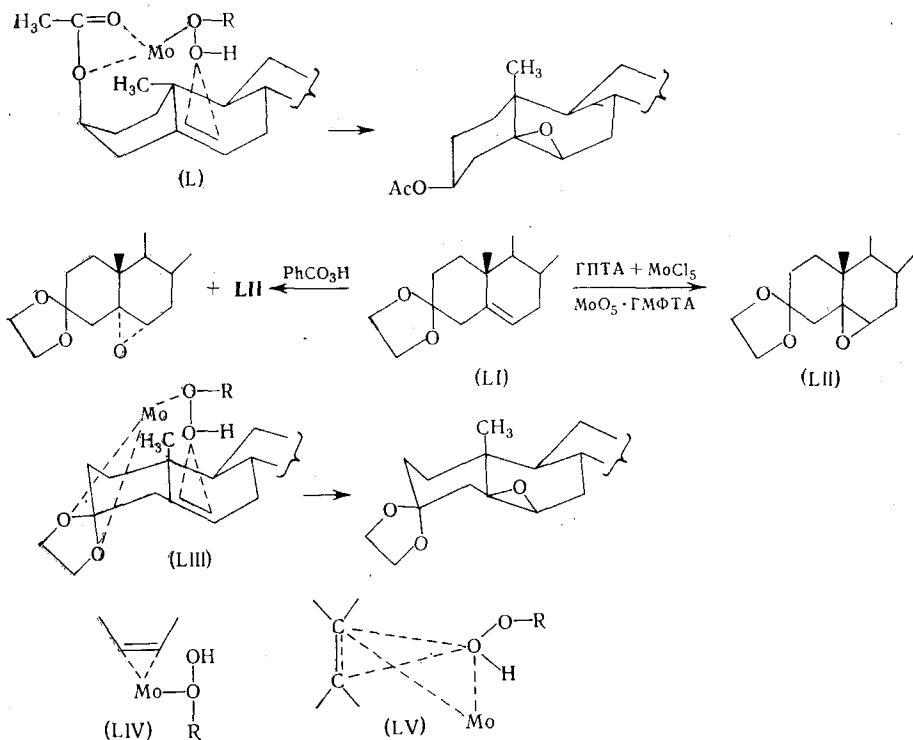
При окислении Δ^5 -стериоидов с кислородсодержащими группировками при C_3 с помощью ГПТА+ MoCl_5 ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) были получены аномальные результаты. Так, 3β -ацетокси- Δ^5 -стериоиды (L) преимущественно (55—80%) превращаются в 5β , 6β -окиси.

Двойная связь в 3 -этилендиокси- Δ^5 -стериоидах (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 -эпоксидирование 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 эпоксидирования с помощью $\text{MoO}_5 \cdot \text{ГМФТА}$ можно объяснить стереоспецифичностью действия реагента, то исход опытов с ГПТА + 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 эпоксидировании 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 эпоксидирования циклических непредельных углеводородов и соединений, не содержащих группировок, комплексующихся 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 -оксикетоны действием избытка гидроперекиси в присутствии соединений Mo, W, V. Выходы α -оксикетонов, 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- δ -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)

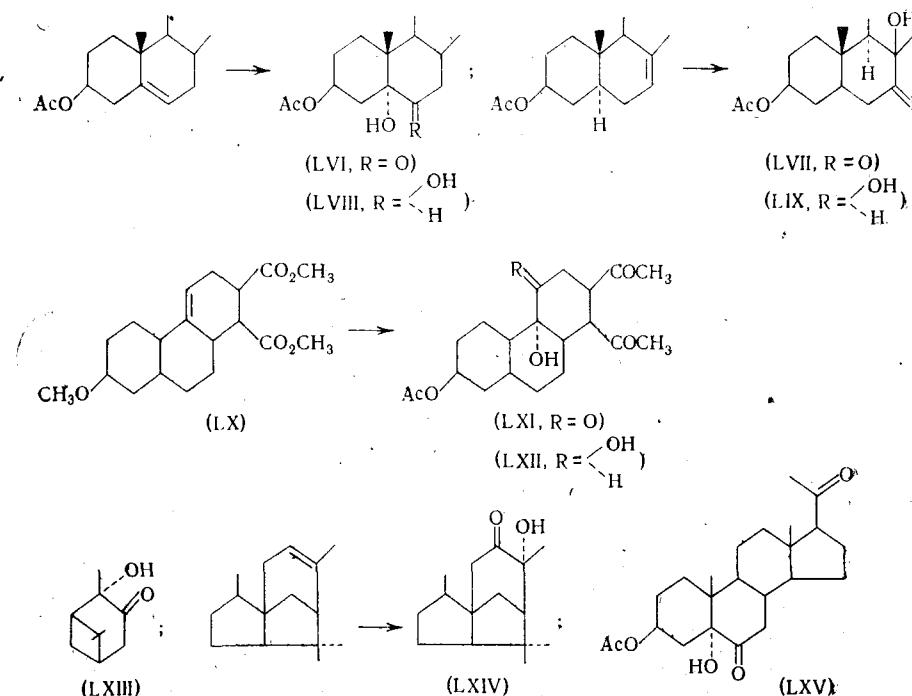
ТАБЛИЦА 7

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

Δ^5 -Стеронд	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 -Ацетоксиспиростен-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-диметилхолестен-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 -Оксиспиростен-5	90	10	55	45	90	10
3-Этилендиоксиспиростен	35	65	0	100	0	100

дает смесь оксикетона (LXI) и гликоля (LXII). Характерно, что с помощью нового метода удается 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.

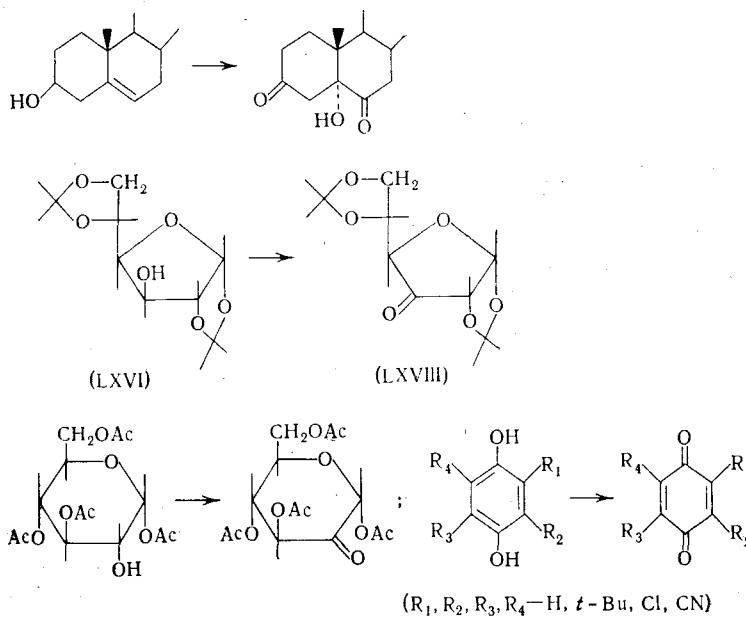
Окисление не затрагивает двойную связь α , β -ненасыщенных кетонов, что видно на примере превращения ацетата дегидропрегненолона в 3 β -ацетоксипрегнен-16-ол-5 β -диен-6,20 (LXV).



IV. ОКИСЛЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ И ГИДРОХИНОНОВ

Хотя образование кетонов из вторичных спиртов под действием гидроперекисей является известным фактом⁸⁰, препаративного значения этот метод не имеет. Однако недавно было установлено^{88, 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), холестанол — холестанон (85), тигогенин — тигогенон (85), 18β -метилглицирретат — 3-кетометилглицирретат (40), холестен-4-ол-3 β -холестено-3 (60), *транс*-циклогександиол — оксициклогексанон (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 -стериоиды 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 глукопиранозы (LXVII) гладко превращаются в кетоны (LXVIII — LXIX). С высокими выходами (70—95%) протекает окисление гидрохинонов в хиноны⁸⁸.

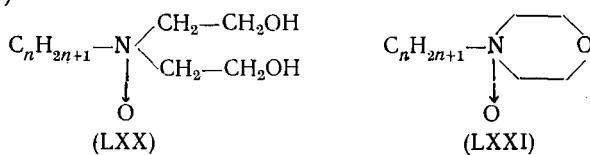


V. ОКИСЛЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

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-оксидирование

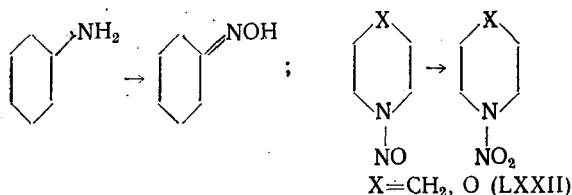
гладко проходит для производных диэтаноламина и морфолина типа (LXX—LXXI)



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%.

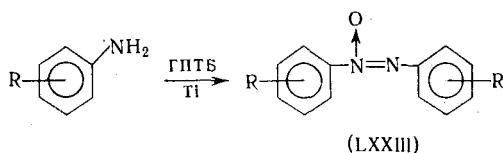
Реакция окисления третичных аминов менее требовательна к выбору растворителя. Так, в присутствии соединений ванадия высокие выходы (84—96%) N-окисей были получены с использованием в качестве растворителей трет.-бутанола, метанола, ТГФ, эфира и ацетона.

Согласно патентным данным⁸⁶, первичные амины под действием гидроперекисей в присутствии Mo, V и Ti превращаются в кетоксими. 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

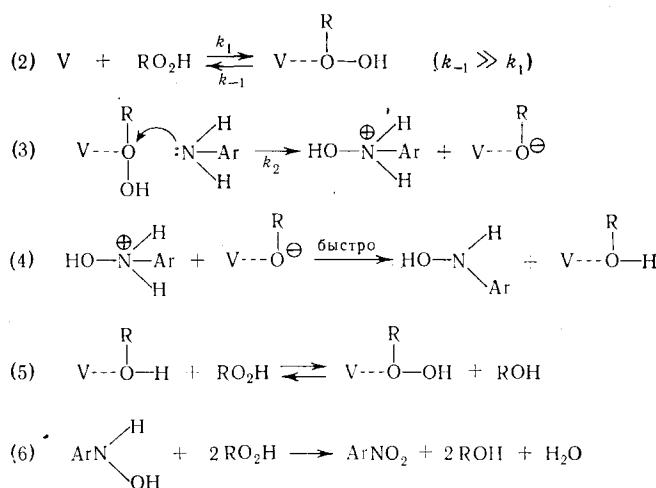
Первичные ароматические амины в зависимости от дозировки окислителя могут быть превращены в азоксисоединения или нитропроизводные. Установлено⁸⁹, что анилин, *o*- и *p*-толуидины и *m*-нитроанилин под действием ГПТБ в присутствии соединений титана практически количественно превращаются в соответствующие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



Исследование кинетики окисления пара- и мета-замещенных анилинов в нитробензолы показало⁹⁰, что лучшими катализаторами являются соединения ванадия. Менее активен Mo, и совершенно не катализируют процесс соли W и Co. 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

(I) Активирование катализатора (быстро)



Окисление вторичных ароматических аминов было исследовано с использованием солей кобальта в качестве катализатора. Как известно, в этих условиях окислителем является $\text{RO}_2\cdot$, что делает подобные реакции принципиально отличными от ионного окисления^{92–93}.

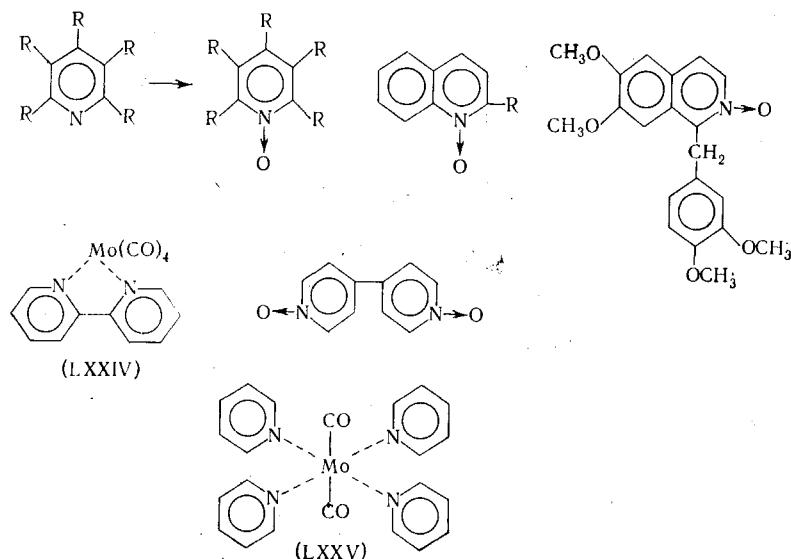
3. N-Оксидирование ароматических азотгетероциклов

Было исследовано окисление разнообразных соединений указанного класса^{38, 45, 88, 94}. Установлена возможность практически количественного N-оксидированияmono-, ди-, три-, тетра- и пентазамещенных пиридинов, в том числе и таких трудно окисляемых соединений, как 3,5-дигидро- 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 диокисей с выходом не менее 85% была показана на примерах окисления 4,4'-дипиридила, 2,3,5,6-тетраметилпиразина и феназина.

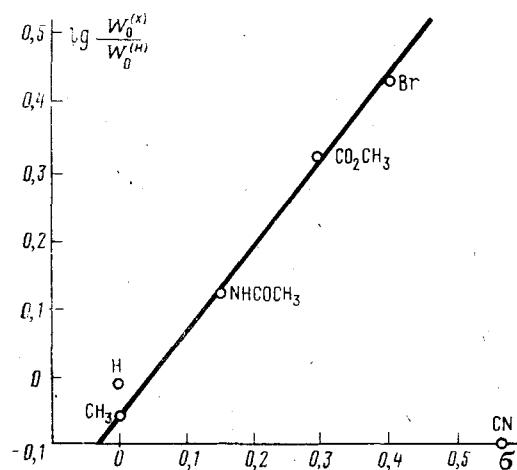
Особняком стоят 2,2'-дипиридил, *o*-фенантролин и 8-оксихинолин, которые совершенно не окисляются. Катализатор прочно связывается этими реагентами и не вступает в комплексообразование, активирующее

гидроперекись. В этой связи была исследована зависимость скорости окисления олефинов и пиридина от степени связанности молибдена. Окисление проводили в присутствии комплексов $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_4$ ·ди-пиридин и $\text{Mo}(\text{CO})_2 \cdot 2$ ди-пиридин. Оказалось, что в указанном ряду катализическая активность молибдена резко падает. Если тетракарбонилди-пиридиномолибден (LXXIV) еще проявляет катализическое действие, то комплекс (LXXV) таковым совершенно не обладает. Нетрудно видеть, что замещение четырех координационных мест таким активным лигандом, как 2,2'-ди-пиридин, 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 соответст-



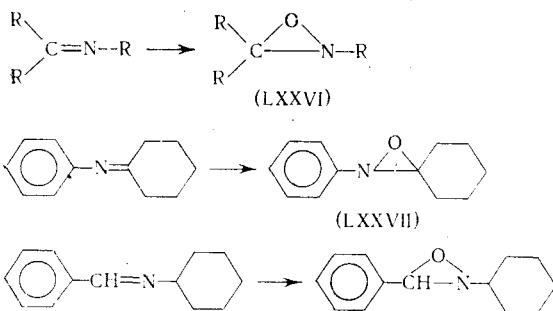
Зависимость скорости окисления замещенных пиридинов от α -констант.

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

Известно⁹⁶, 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}. Особенno легко реагируют азины, полученные из алифатических альдегидов или кетонов и аминов. Реакция протекает очень гладко, выходы оксазиридинов (LXXVI) не менее 80%.

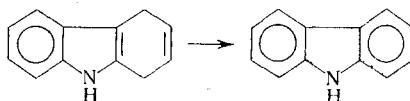
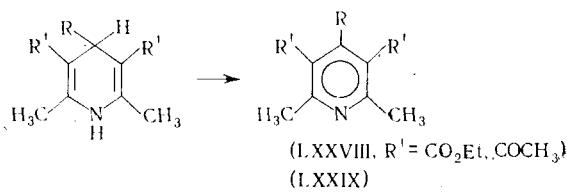
Гладко образуются оксазиридины (LXXVII), содержащие ароматические и алифатические заместители. Совершенно безуспешными оказались попытки получения чисто ароматических оксазиридинов. Так, окисление анила бензальдегида сопровождается бурно протекающей перегруппировкой в бензанилид.



5. Дегидрирование 1,4-дигидропиридинов

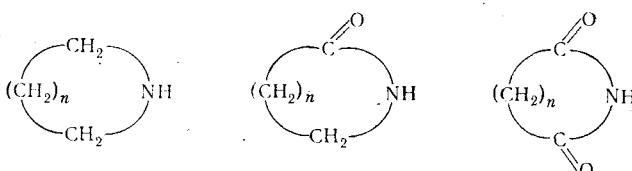
Одной из стадий при получении пиридинов по методу Ганча является дегидрирование 1,4-дигидропиридинов, осуществляющееся действием разнообразных окислителей^{97, 98}. Недавно установлено⁹⁹, что гораздо более удобно проводить дегидрирование действием ГПТА в присутствии $MoCl_5$. Например, 2,6-диметил-3,5-дикарбэтооксидигидропиридин 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-окисей. 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.



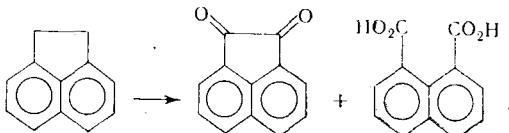
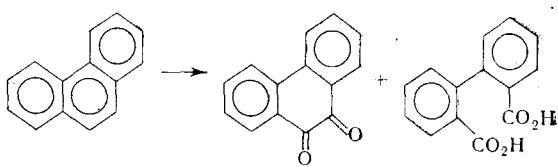
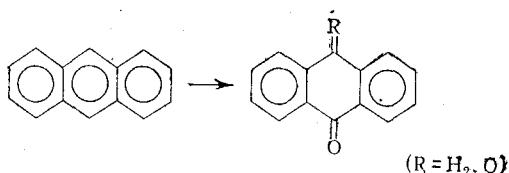
6. ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ И ИМИДОВ

Опубликованные недавно данные позволили раскрыть новые интересные возможности гидроперекисного окисления. Так, в частности, показано, что пиперидин может быть превращен в пиперидон-2¹⁰⁰, а капролактам, 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 антрона и антрахинона, фенантрен и аценафтен наряду с фенантрихиноном и аценафтенхиноном дают дифеновую и нафталевую кислоты. Таким образом, реакция протекает с разрывом связи C—C. Конверсия угле-

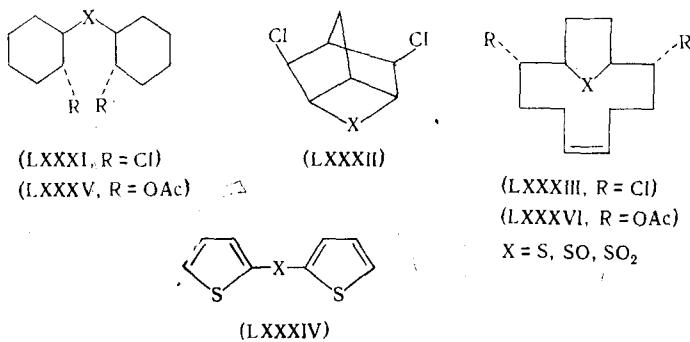


водородов может быть доведена до 90% применением избытка гидроперекиси. Если в качестве катализатора использовать соединения ванадия, то образуются те же продукты окисления, однако конверсия исходных соединений не превышает 25%.

VII. ОКИСЛЕНИЕ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

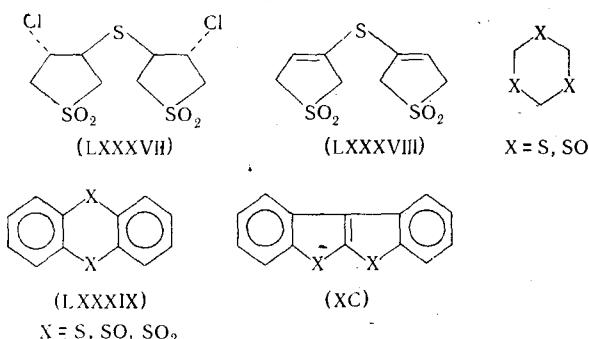
Для окисления атома серы в серусодержащих соединениях обычно используют неорганические окислители и надкислоты^{103, 104}. О взаимодействии сульфидов с гидроперекисями известно, что в отсутствие катализаторов реакция протекает очень медленно. Например, метилциклогексилсульфид превращается в сульфоксид при действии ГПТБ в течение 64 часов при 60°¹⁰³. Несколько лет назад была показана возможность количественного окисления алифатических сульфидов в сульфоны при действии гидроперекисей в присутствии ацетилацетоната молибдена¹⁰⁵. 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 препартивная простота. Гидроперекисное окисление сочетает в себе мягкость действия, позволяющую окислять соединения, подверженные изменениям в присутствии такого реагента, как H₂O₂, с высокой окислительной способностью, дающей возможность окисления сульфидов и ароматических серусодержащих гетероциклов, не реагирующих с другими окислителями. Например, дихлорсульфиды (LXXXI—LXXXIII), имеющие весьма лабильные атомы хлора, и дитиенилсульфид (LXXXIV), при действии H₂O₂ дают очень низкие выходы сульфоксидов и сульфонов. Окисление с помощью ГПТА и MoCl₅ в бензольном растворе приводит практически к количественным выходам окисленных продуктов.



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 MoCl₅ 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 тианафтено-2,3-*b*-тианафтен (ХС) количественно дает моносульфоксид, моно- и дисульфоны. Действием H_2O_2 дисульфон получить не удалось¹¹¹.

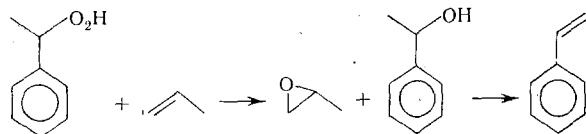


С помощью гидроперекисного метода было проведено селективное окисление сераорганических соединений, относящихся к ряду дициклогексилсульфида, тиадекалина, 13-тиабицикл[8,2,1]тридекана, бензотиофена, фенокстинна, феназина и др.

VIII. ВОЗМОЖНОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИЗИРОВАННОГО МЕТАЛЛАМИ ГИДРБРЕКСИСНОГО 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 эпоксидирования 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 из окиси пропилена основано на следующих превращениях.



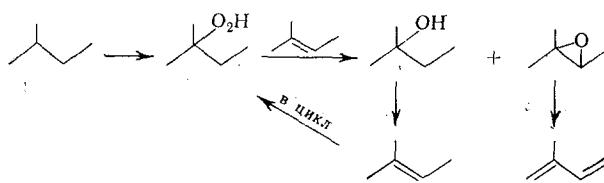
Считается, что процесс может конкурировать с классическим методом получения стирола дегидрированием этилбензола. Недавнее сообщение о пуске завода на основе «Халкон-процесса»¹¹⁸, говорит о том, что трудности технологического плана успешно преодолены. Сведения о полу-

чении и очистке ГПЭБ, подбору оптимальных условий окисления содержатся в патентах¹¹⁹⁻¹²⁷.

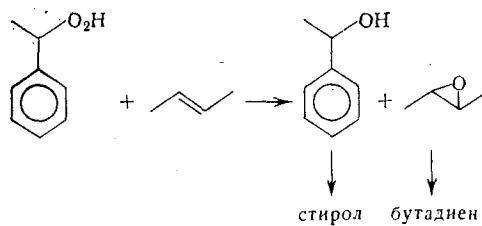
Использование гидроперекиси кумила позволяет совместить получение окиси пропилена и α -метилстирола^{128, 129}. Предложен интересный путь совместного получения эфиров метакриловой кислоты и окиси пропилена⁵⁰.

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 изопентана¹³⁰⁻¹³⁴. Принцип процесса ясен из схемы 3.

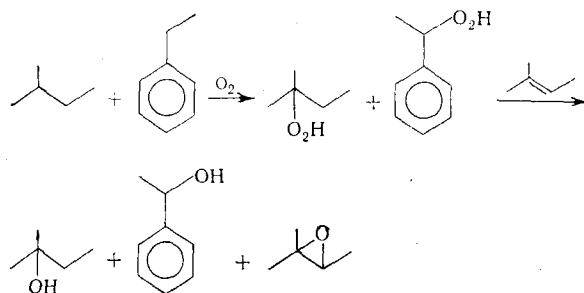
Схема 3



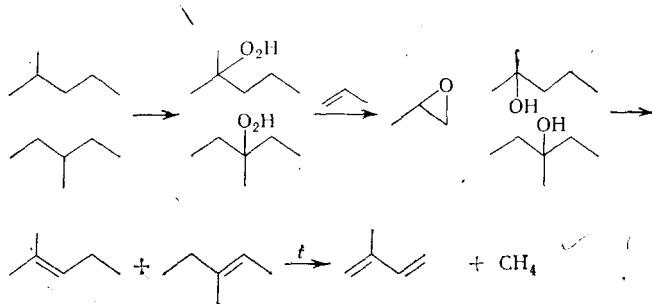
Запатентованы процессы совместного получения стирола и диенов — бутадиена и изопрена. Первый процесс предполагает окисление бутена-2 ГПЭБ с последующими превращениями по схеме¹³⁵:



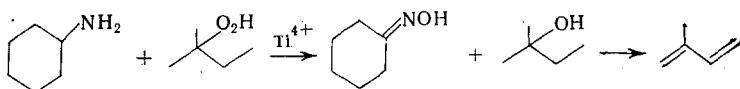
Согласно патенту¹³⁶, окисление смеси изопентана и этилбензола приводит к соответствующим гидроперекисям, которые далее используются для окисления изоамилена в окись. Последующие превращения аналогичны описанным выше.



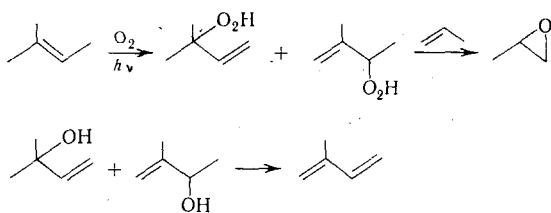
Заслуживает рассмотрения совместный процесс получения изопрена и окиси пропилена на основе гидроперекисей 2-метил- или 3-метилпентанов. Получаемые при этом третичные спирты крекируют в изопрен¹³⁷:



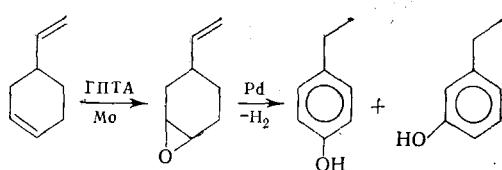
Производство изопрена можно совместить с получением циклотексаноноксима, который образуется при окислении циклогексиламина гидроперекисями в присутствии солей титана^{137, 138}:



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

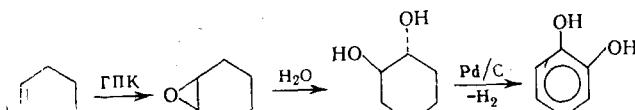


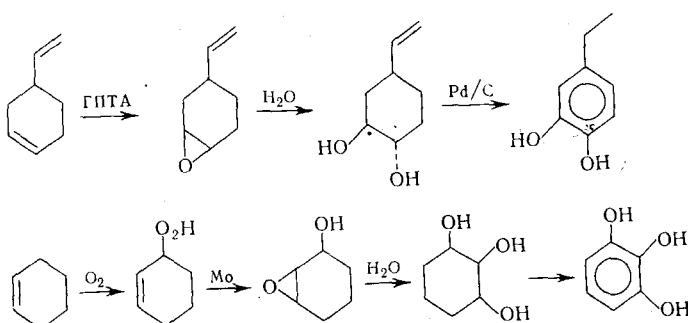
Гидроперекисное эпоксидирование предложено использовать в качестве одной из стадий при получении фенолов. В частности, смесь 3- и 4- этилфенолов получается по следующей схеме¹⁴⁰:



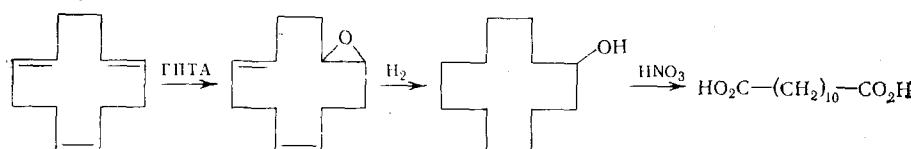
Разработаны методы получения пирокатехина^{141, 142}, этилпирокатехина¹⁴³ и пирагаллола¹⁴⁴, сущность которых понятна из схемы 4.

Схема 4





Предложен способ получения додекандикарбоновой кислоты, включающей стадии, изображенные на схеме¹⁴⁵:



Применение гидроперекисного эпоксидирования 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 эпоксидирования^{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. Хаукинг, 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.); C. A., 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); C. A., 67, 32577 (1967).
22. Англ. пат. 1137241 (1965); C. A., 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. M. 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. Дарманджян, 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 ВИНИТИ, № 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. Хчаян, 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. Далик, Б. Р. Серебряков, А. Г. Коновалчук, Г. А. Рейтман, В. К. Цыковский, Т. Б. Дадашев, ДАН, 199, 91 (1971).
62. В. С. Маркевич, Н. Х. Штивель, 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. Blaikcock, 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, З. Г. Исаева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2163.
71. H. Mimoun, J. Serey 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, З-й Советско-Индийский симпозиум по химии природных соединений, Ташкент, ФАН 1973, стр. 160.
75. H. Mimoun, J. Serey 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, ЖХХ, 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, ЖХХ, 41, 935 (1971).
84. L. Kuhn, 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. Кошелев, 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. Gershman, 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, ЖХХ, 43, 1360 (1973).
96. Э. Шмитц, Трехчленные циклы с двумя гетероатомами, «Мир», М., 1970.
97. B. Loev, K. Snader, J. Org. Chem., 30, 1914 (1965).
98. Г. Я. Дубур, Я. Р. Улдрикис, 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. Гайлонас, Г. А. Толстиков, ЖХХ, 43, 215 (1973).
103. Е. Н. Караполова, «Итоги науки», т. 2, Химия нефти и газа, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 130.
104. Е. Н. Караполова, Химия сульфидов нефти, «Наука», М., 1970, стр. 121.
105. G. Autrey, D. Barnard, C. Moore, J. Chem. Soc., 1954, 3179.
106. L. Kuhn, 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, ЖХХ, 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. Мантуков, Л. М. Ажбирова, 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. Кузыев, 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, ЗН40П.
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. Лиакумович, 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. Гайлонас, З. Г. Исаева, Г. А. Толстиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 853.
166. Г. А. Толстиков, В. П. Юрьев, И. А. Гайлонас, У. М. Джемилев, ЖОХ, 44, 215 (1974).

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР, Уфа