

УДК 541.144 : 547.462.9

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Ю. А. Арбузов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1332
II. Реакция молекулярного кислорода с ациклическими и алициклическими 1,3-диенами	1333
III. Реакция молекулярного кислорода с ароматическими диенами	1349
IV. Реакция молекулярного кислорода с 1, 3-диенами, содержащими гетероатомы	1353
V. О механизме фотосенсибилизированного окисления. Окисление синглетным кислородом	1360

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей обзорной статье рассматриваются реакции диенов сопряженного строения с молекулярным кислородом, приводящие к образованию перекисей.

Установлено, что при фотосенсибилизированном окислении алициклических, ароматических и гетероциклических гомоаннулярных 1,3-диенов образуются трансаннулярные перекиси. Как известно, диены такого строения способны вступать в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом и другими диенофилами. Поэтому фотоокисление гомоаннулярных 1,3-диенов в трансаннулярные перекиси можно рассматривать как фотохимическую реакцию диенового синтеза, в которой кислород играет роль диенофилла.

Недавно найдено, что гомоаннулярные 1,3-диены окисляются в трансаннулярные перекиси молекулярным кислородом, находящимся в возбужденном синглетном состоянии. Эту реакцию следует рассматривать как реакцию диенового синтеза с синглетным кислородом. По-видимому, и при реакциях фотосенсибилизированного окисления молекулярным кислородом активным промежуточным продуктом является возбужденный синглетный кислород.

Способность гомоаннулярных 1,3-диенов образовывать трансаннулярные перекиси при низких температурах, а также легкость, с которой некоторые трансаннулярные перекиси перегруппировываются в более устойчивые кислородные соединения или претерпевают обратный распад с выделением свободного кислорода, позволяют предполагать, что некоторые биологические процессы окисления могут протекать через промежуточное образование трансаннулярных перекисей. В последнее время это предположение получило экспериментальное подтверждение.

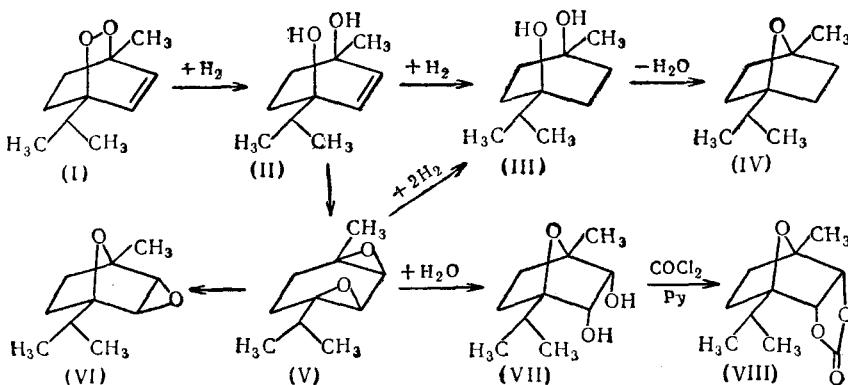
При составлении статьи была использована литература, опубликованная до 1 марта 1965 г.

II. РЕАКЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА С АЦИКЛИЧЕСКИМИ И АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ 1,3-ДИЕНАМИ

1. Аскаридол

В 1908 г. Гютиг¹ выделил из хеноподиевого масла (эфирного масла одного из видов полыни — *Chenopodium ambrosioides var. anhelminthicum*), обладающего антигельминтным (глистогонным) действием, маслообразное вещество с т. кип. 80—84° при 4—5 мм, имеющее состав $C_{10}H_{16}O_2$. Это вещество, являющееся действующим началом хеноподиевого масла, было названо аскаридолом. В 1912 г. Валлах^{2,3} установил, что аскаридол представляет собой 1,4-пероксидо-*p*-ментен-2 (I). Строение аскаридола Валлах доказал следующим путем. При каталитическом гидрировании аскаридола с коллоидальным палладием был получен ранее неизвестный *cis*-1,4-терпин (III), при дегидратации которого с помощью щавелевой кислоты образовался известный 1,4-цинеол (IV).

Следует отметить, что в то время аскаридол был единственным органическим соединением, имеющим строение трансаннулярной перекиси.



Изучение химических свойств аскаридола дало интересные результаты. При каталитическом гидрировании аскаридола с окисью платины⁴ или с никелем Ренея⁵ был получен *cis*-1,4-терпин (III). При восстановлении аскаридола алюмогидридом лития⁶ или сплавом калия и натрия в среде эфира⁵ образовался *p*-ментен-2-диол-1,4 (II). Непредельный гликоль (II) был получен и при каталитическом восстановлении аскаридола с малоактивными палладиевыми⁴ или никелевыми⁵ катализаторами. При нагревании до 130—150° аскаридол разлагается со взрывом^{2,3}. Нельсон⁷ нашел, что при нагревании в среде *p*-цимола при 150° аскаридол изомеризуется в диоксидо-*p*-ментан. Позднее было найдено^{6,8}, что термическую изомеризацию аскаридола удобнее проводить в кипящем ксиоле, а Шенк⁹ показал, что аскаридол превращается в диоксидо-*p*-ментан под действием УФ света. Нельсон⁷ предполагал, что аскаридол при нагревании сначала превращается в неустойчивый изомер (V) — 1,2,3,4-диоксидо-*p*-ментан —, который далее перегруппировывается в устойчивый изомер (VI) — 1,4,2,3-диоксидо-*p*-ментан. При действии разбавленной серной кислоты диоксидо-*p*-ментан присоединяет молекулу воды с образованием 1,4-оксидо-*p*-метандиола-2,3 (VII). При действии на последний фосгеном и пиридином был получен циклический карбонат (VIII)⁹. С целью выяснения строения продукта термической изомеризации аскаридола Матик и Саттон⁶ восстановили его алюмогидридом ли-

тия. Из продуктов реакции были выделены *цикло*-1,4-терпин (III) и триол $C_{10}H_{20}O_3$. Образование при алюмогидридном восстановлении продукта изомеризации аскаридола *цикло*-1,4-терпина (III) доказывало, что в нем присутствует 1-2,3,4-диоксид (V). Триол $C_{10}H_{20}O_3$ мог образоваться путем восстановления 1-4,2-3-диоксида (VI) в 1,4-оксидо-*p*-ментанол(-2 или -3) с последующей гидратацией его в *p*-ментантриол-1,(-2 или -3),4. Из приведенных данных следует, что продукт термической изомеризации аскаридола, по-видимому, представляет собой смесь диоксидов (V) и (VI)*. Следует отметить, что конфигурация 1,4-оксидо-*p*-ментандиола-2,3 (VII) строго не доказана.

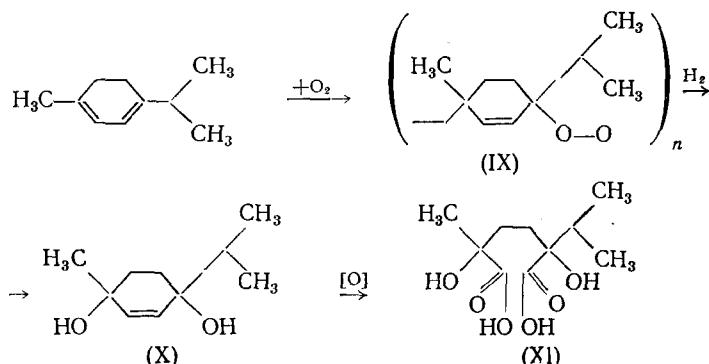
Аскаридол используется в медицинской практике для лечения кишечных гельминтозов как у взрослых, так и у детей. Химики применяют аскаридол в качестве инициатора радикальных реакций.

2. Самоокисление ациклических и алициклических 1,3-диенов

Аскаридол (I) можно рассматривать как внутреннюю перекись α -терпинена. В 1933 г. Бодендорф⁴ сделал предположение, что при самоокислении α -терпинена кислород будет присоединяться к сопряженной системе двойных связей α -терпинена в положение 1,4 с образованием аскаридола:



Однако проведенные с целью проверки этого предположения опыты показали, что молекулярный кислород реагирует при комнатной температуре с α -терпиненом с образованием не аскаридола, а низкомолекулярной непредельной полимерной перекиси. Бодендорф восстановил полипероксид катализическим путем, и продукт восстановления окислил перманганатом калия. Из продуктов окисления была выделена 2,5-диокси-2-метил-5-изопропиладипиновая кислота (XI). Отсюда следовало, что при самоокислении α -терпинена кислород присоединяется в положение 1,4 с образованием непредельной полимерной перекиси (IX), при катализическом восстановлении которой образовался непредельный гликоль (X), а последний был окислен в дикарбоновую кислоту (XI):

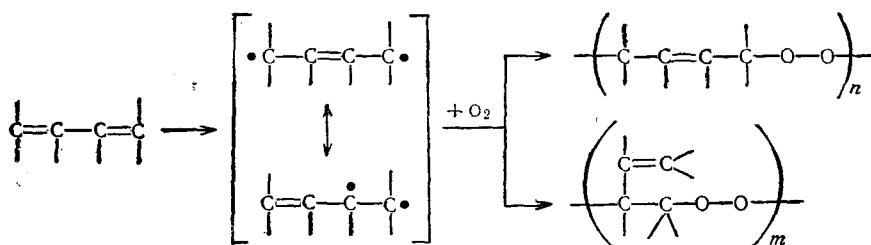


* В литературе приводятся и другие опытные данные, указывающие на возможность присутствия в продукте термической изомеризации аскаридола диоксидов (V) и (VI)¹⁰⁻¹².

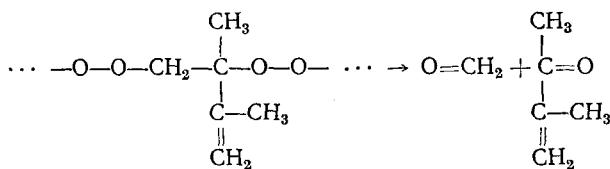
Бодендорф нашел, что и при окислении других диеновых углеводородов (α -фелландрена, циклогексадиена-1,3, изопрена, 2,3-диметилбутадиена-1,3) также получаются лишь полимерные перекиси.

В дальнейшем другие исследователи установили, что при самоокислении бутадиена-1,3^{13, 14}, изопрена¹⁵, 2-хлорбутадиена-1,3^{16, 17}, 2,3-диметилбутадиена-1,3^{15, 18-20}, 2,4-диметилпентадиена-1,3²¹, 2,5-диметилгексадиена-2,4^{22, 23}, 2,6-диметилоктатриена-2,4,6 (аллооцимена)²⁴⁻²⁸, циклопентадиена^{15, 29}, циклогексадиена-1,3^{15, 29, 30}, α -терпинена³¹, 1,1'-дициклогексенила³², метилового эфира 9,11-октадекадиеновой кислоты³³ образуются низкомолекулярные полимерные перекиси.

Изучение строения сополимеров 1,3-диенов с кислородом показало, что кислород может присоединяться к диенам как в 1,2-, так и в 1,4- положение:



Бодендорф⁴ и Керн^{15, 18} нашли, что при термическом разложении полиперекиси 2,3-диметилбутадиена-1,3 образуются формальдегид и изопропенилметилкетон, что служило доказательством наличия в полимерной цепи 1,2-звеньев:

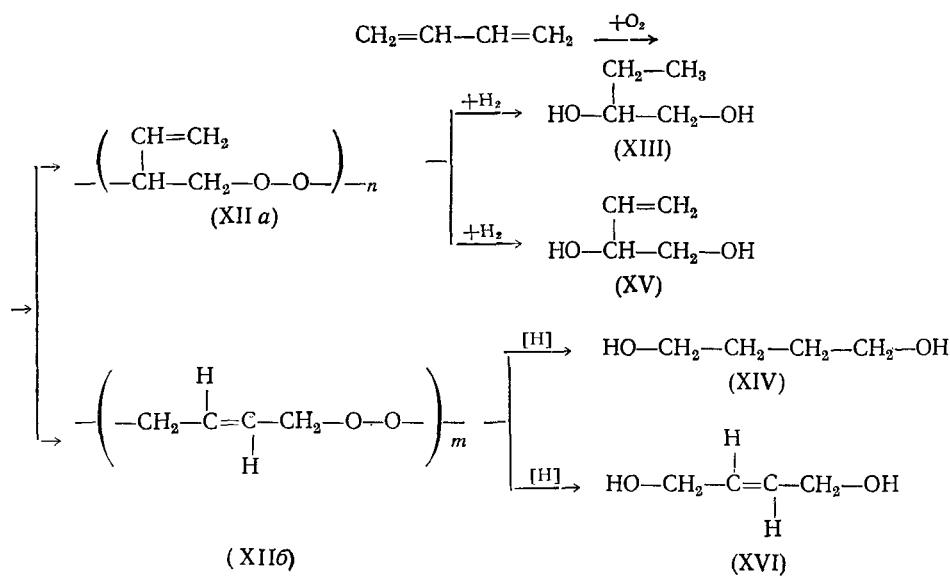


Позднее Кавахара²⁰ выделил из продуктов разложения этого сополимера формальдегид, изопропенилметилкетон, α -изопренилакролеин и диметилглиоксаль. Образование из сополимера последних двух соединений, возможно, объясняется присутствием в нем наряду с 1,2-звеньями и 1,4-звеньев.

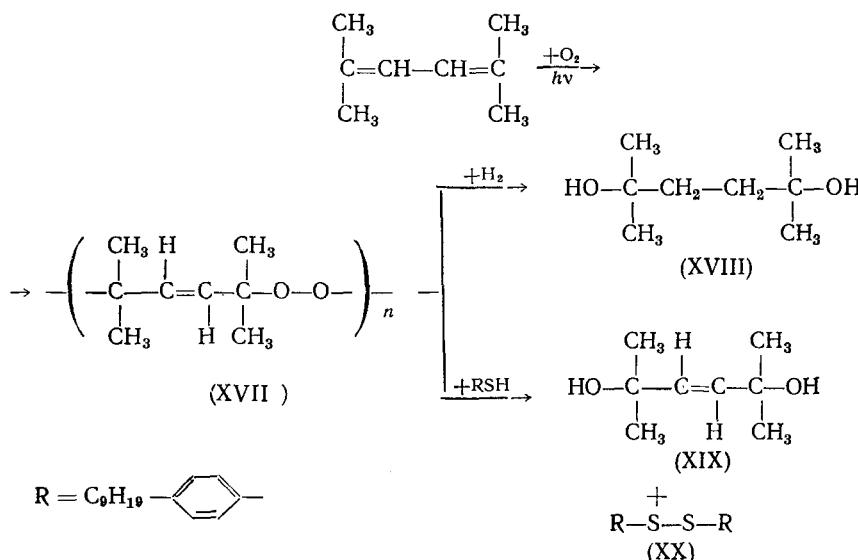
Ханди и Ротрок¹⁴ установили, что при сополимеризации кислорода и бутадиена-1,3 имеет место как 1,2-, так и 1,4-присоединение кислорода к диену, причем 1,4-присоединение преобладает. При катализитическом восстановлении полимерной перекиси (XIIa — XIIb) были получены бутандиол-1,2 (XIII) и в большем количестве бутандиол-1,4 (XIV), а при восстановлении полипероксида алюмогидридом лития образовались бутен-3-диол-1,2 (XV) и транс-бутен-2-диол-1,4 (XVI).

Анализ ИК спектра сополимера (XIIa) — (XIIb) подтвердил полученные химическим путем доказательства его строения.

Грисбаум и Освальд²³ показали, что самоокисление 2,5-диметилгексадиена-2,4 протекает строго селективно с образованием транс-1,4-полипероксида (XVII). Строение и конфигурация этого сополимера были доказаны с помощью анализа ЯМР и ИК спектров. В протонном резонансном спектре были обнаружены только сигналы от винильных и



метильных протонов с относительными интенсивностями 1:6. Отсюда следовало, что полипероксид имеет 1,4-строение. Анализ ИК спектра показал, что двойная связь в полипероксиде имеет *транс*-конфигурацию. *Транс*-1,4-строение сополимера было подтверждено и химическим путем. При катализитическом гидрировании полипероксида (XVII) образовался 2,5-диметилгександиол-2,5 (XVIII), а при восстановлении полипероксида с помощью 4-нонилтиофенола были получены *транс*-2,5-диметилгексен-3-диол-2,5 (XIX) и 4-нонилфенилдисульфид (XX) *:



3. Синтез аскаридола

Шенк и Циглер^{5, 34-36} предположили, что аскаридол образуется в растениях путем диеновой конденсации α -терпинена с молекулярным кислородом под фотосенсибилизирующим воздействием хлорофилла.

* О строении полимерной перекиси 2,5-диметилгексадиена-2,4 см. также ²¹.

Для проверки правильности этого предположения был проведен такой опыт. Разбавленный спиртовый раствор α -терпинена встряхивали в присутствии эозина в атмосфере кислорода при облучении 300-ваттной лампой. После окончания фотоокисления раствор подвергали катализитическому восстановлению с палладиевым катализатором. Из катализата был выделен *цис*-1,4-терпин (III). В параллельном опыте из остатка после отгонки растворителя Шенку удалось получить препарат с т. пл. 2,5°, смесь которого с природным аскаридолом не показала депрессии температуры плавления.

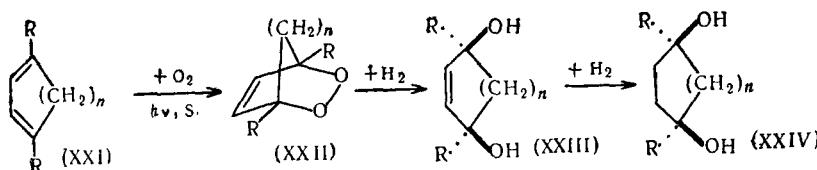
В дальнейших опытах фотохимический диеновый синтез аскаридола Шенк проводил в этиловом спирте, изопропиловом спирте, ацетоне, толуоле в присутствии различных фотосенсибилизаторов (хлорофилла, эозина, эритрозина, метиленовой синьки, флуоресцина, пиацианола и др.). При проведении фотоокисления α -терпинена в изопропиловом спирте в присутствии метиленовой синьки аскаридол был получен с выходом 25 %. Чистый синтетический аскаридол имел т. пл. 4,2°.

При катализитическом гидрировании синтетического аскаридола с никелем Ренея образовался с выходом 96 % *цис*-1,4-терпин (III), а при восстановлении аскаридола сплавом калия и натрия в среде эфира был получен с выходом 57 % *р*-ментен-2-диол-1,4 (II).

4. Эндоперекиси циклопентадиена, циклогексадиена-1,3-циклогептадиена-1,3 и их производных

Шенком и другими исследователями было изучено фотосенсибилизированное окисление 5-, 6-, 7-членных циклоалкадиенов-1,3 и их производных.

В 1952 г. Шенк^{35, 37, 38} получил очень нестойкую эндоперекись циклопентадиена (XXIIa) (5,6-диоксабицикло [1,2,2] гептен-2) путем фотосенсибилизированного окисления циклопентадиена (XXIa) при -80° . При нагревании до 0° эндоперекись циклопентадиена разлагается со взрывом. Катализитическое восстановление эндоперекиси (XXIIa) привело к *цис*-цикlopентандиолу-1,3 (XXIVa), а путем восстановления ее при -20° тиомочевиной был получен *цис*-цикlopентен-4-диол-1,3 (XXIIIa).



где S-сенсибилизатор.

a, $n = 1$; $R = H$

b, $n = 1$; $R = C_6H_5$

c, $n = 2$; $R = H$

d, $n = 3$; $R = H$

d, $n = 3$; $R = C_6H_5$

При фотосенсибилизированном окислении 1,4-дифенилцикlopентадиена (XXIb), Шенк^{39, 40} получил эндоперекись (XXIIb), которая была восстановлена катализитическим путем в *цис*-1,3-диол (XXIIIb). Оказалось, что 1,4-дифенилцикlopентадиен (XXIb) может служить фотосен-

сибилизатором как своей реакции с кислородом, так и других реакций диенового синтеза трансаннулярных перекисей (например, синтеза аскаридола из α -терпинена). При нагревании эндоперекись 1,4-дифенилцикlopентадиена (XXI δ) распадается на кислород и исходный углеводород (XXI δ).

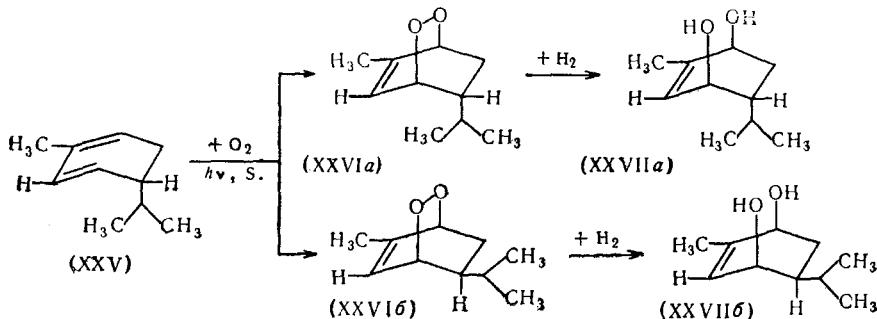
Путем фотосенсибилизированного окисления трифенилцикlopентадиенилолова при -20° также была получена эндоперекись, при восстановлении которой при -20° тиомочевиной, натрийборгидридом или катализитическим путем образовался непредельный *цик-1,3-диол*⁴¹.

Далее Шенк^{5, 35, 37, 38, 42} нашел, что при фотосенсибилизированном окислении циклогексадиена-1,3 (XXI δ) образуется кристаллическая эндоперекись циклогексадиена-1,3 (XXII δ) (5,6-диоксабицикло[2,2,2]октен-2) *.

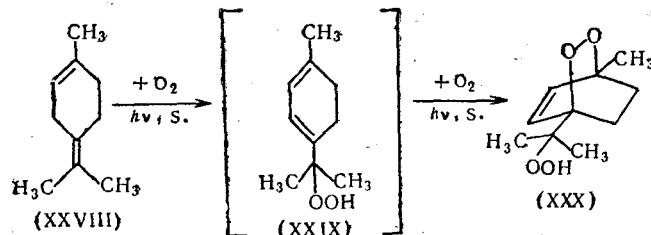
В 1957 г. Коп⁴³ показал, что при фотосенсибилизированном окислении циклогептадиена-1,3 (XXI ε) образуется кристаллическая эндоперекись циклогептадиена-1,3 (XXII ε). Катализитическое восстановление эндоперекиси (XXII ε) привело к *цик-1,4-диолу* (XXIV ε).

Позднее Курто^{44, 45} установил, что при фотосенсибилизированном окислении 1,4-дифенилцикlopентадиена-1,3 (XXI δ) образуется кристаллическая трансаннулярная перекись (XXII δ). Последняя была восстановлена катализитическим путем в *цик-1,4-диол* (XXIV δ).

При фотосенсибилизированном окислении α -фелландрена (XXV) Шенк^{5, 35, 38, 42} получил две стереоизомерные кристаллические эндоперекиси (XXVI a) и (XXVI b), которые были восстановлены в стереоизомерные ненасыщенные *цик-1,4-диолы* (XXVII a) и (XXVII b):



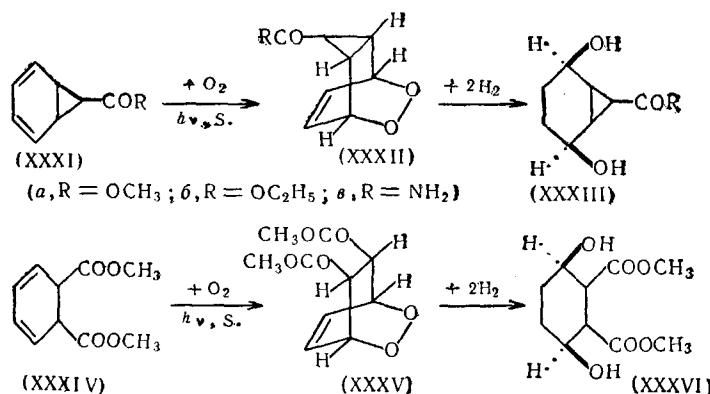
Далее Шенк³⁸ показал, что при фотосенсибилизированном окислении терпинолена (XXVIII) сначала с перемещением двойной связи образуется 8-гидроперекись α -терпинена (XXIX), которая затем конденсируется со второй молекулой кислорода по схеме диенового синтеза с образованием крайне нестойкой 8-гидроперекиси аскаридола (XXX):



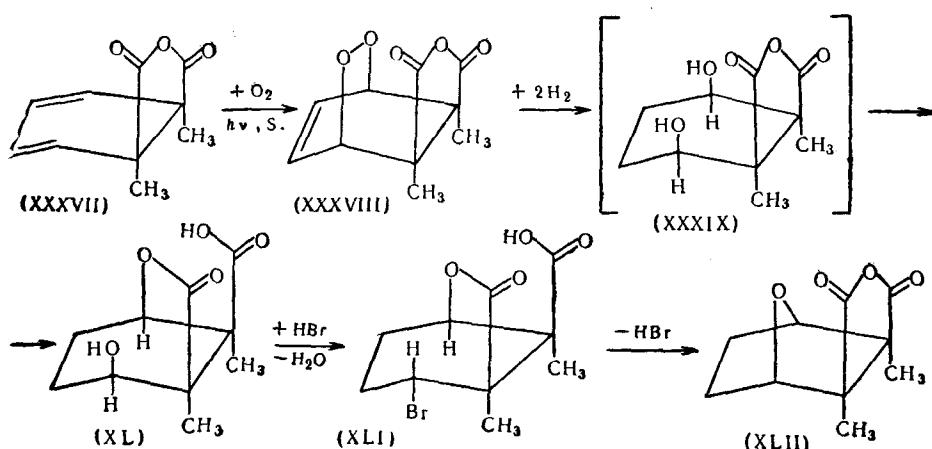
* В 1951 г. Хок^{29, 30} установил, что при самоокислении циклогексадиена-1,3 образуется с незначительным выходом эндоперекись циклогексадиена-1,3 (XXII ε).

Шенк^{35, 38, 46} изучил фотосенсибилизированное окисление метилового и этилового эфиров норкарадиенкарбоновой кислоты (XXXI a) и (XXXI b) и диметилового эфира 1,2-дигидрофталевой кислоты (XXXIV). При окислении эфиров (XXXI a) и (XXXI b) были получены эндоперекиси (XXXII a) и (XXXII b), которые при катализитическом восстановлении превратились в насыщенные 1,4-диолы (XXXIII a и XXXIII b). Эндоперекиси (XXXII a) и (XXXII b) действием аммиака были превращены в амид (XXXII c). Этот же амид был получен путем фотоокисления амида норкарадиенкарбоновой кислоты (XXXI c).

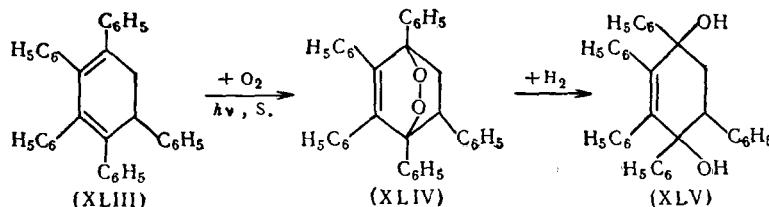
При фотоокислении эфира (XXXIV) Шенк получил эндоперекись (XXXV), катализитическое восстановление которой привело к насыщенному 1,4-диолу (XXXVI):



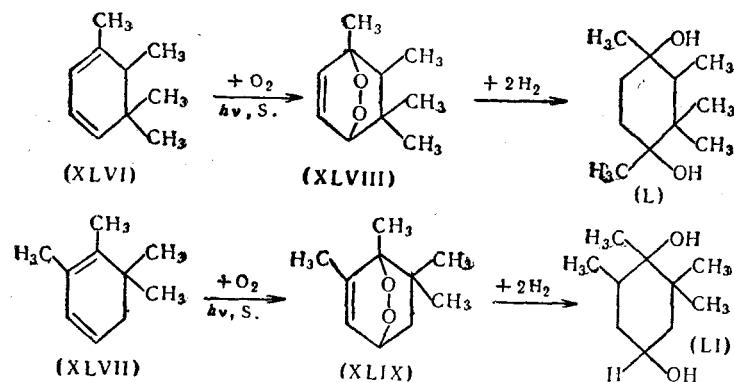
В 1953 г. Шенк^{38, 47} осуществил стереоспецифический синтез кантарицина. Путем фотохимической диеновой конденсации синтетического дегидрокантарицина (XXXVII) с кислородом была получена эндоперекись дегидрокантарицина (XXXVIII), в которой перекисный мостик занимает то же пространственное положение, что и эфирный мостик в природном кантарицине. При катализитическом гидрировании эндоперекиси (XXXVIII) образовался диол (XXXIX), который в условиях опыта лактонизовался в гидрооксикантаровую кислоту (XL). Действием на последнюю бромистым водородом была получена гидробромкантаровая кислота (XLI), при термическом разложении которой образовался кантарицин (XLII).



Бергман⁴⁸ изучил фотосенсибилизированное окисление 1,2,3,4,5-пентафенилциклогексадиена (XLIII). Была получена эндоперекись (XLIV), при катализитическом восстановлении которой образовался непредельный 1,4-диол (XLV):

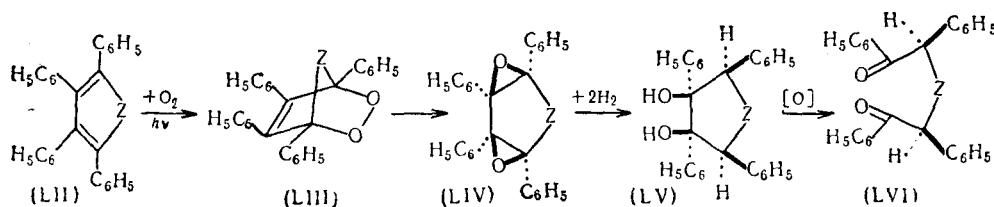


Шенк^{35, 42} исследовал фотосенсибилизированное окисление α -пирона (XLVI) и β -пиронена (XLVII). Были получены соответствующие трансаннулярные перекиси (XLVIII) и (XLIX), при катализитическом гидрировании которых образовались насыщенные 1,4-диолы (L) и (LI):



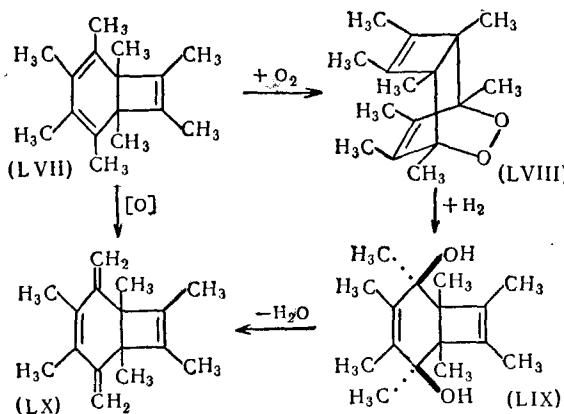
Дюфресс⁴⁹ показал, что при фотохимическом окислении 2,3,4,5-тетрафенилцикlopентадиена (LIIa) образуется эндоперекись (LIIIa), которая при нагревании изомеризуется в диэпоксид (LIVa). Строение последнего было доказано путем восстановления его в *cis*-1,2-диол (LVa), при окислении которого иодной кислотой или тетраацетатом свинца был получен дидезилметан (LVIa).

Далее Дюфресс⁵⁰ нашел, что при фотоокислении 2,3,4,5-тетрафенилфульвена (LIIb) образуется эндоперекись (LIIIb), которая в условиях опыта изомеризуется в диэпоксид (LIVb). Последний был восстановлен алюмогидридом лития в *cis*-1,2-диол (LVb), который был окислен тетраацетатом свинца в 1,1-дидезилэтилен (LVIb):

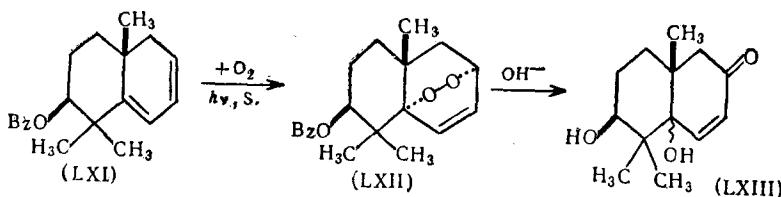


a, $\text{Z} = >\text{CH}_2$; *b*, $\text{Z} = >\text{C}=\text{CH}_2$.

В 1962 г. Криге^{51, 52} сообщил, что синтезированный им 1,2,3,4,5,6,7,8-октаметилбицикло[0,2,4]октатриен-2,4,7 (LVII) настолько легко окисляется, что его можно приготовить лишь при полном исключении кислорода. На воздухе этот углеводород в течение нескольких часов количественно окисляется в кристаллическую перекись. Исследование ИК, УФ и ЯМР спектров полученной перекиси показало, что она представляет собой трансаннулярную перекись (LVIII). При встряхивании метанольного раствора углеводорода (LVII) с кислородом в течение 20 минут поглотился точно один моль-эквивалент кислорода, причем на свету и в темноте перекись образовывалась с одинаковой скоростью. Это — первый случай образования эндоперекиси при темновой реакции. Добавление ингибиторов также не изменяло скорость окисления углеводорода (LVII) *. Эндоперекись (LVIII) была восстановлена в диол (LIX), при дегидратации которого образовался углеводород (LX). Этот же углеводород был получен при окислении 1,2,3,4,5,6,7,8-октаметилбицикло[0,2,4]октатриена-2,4,7 (LVII) азотнокислым серебром, хлоранилом, бензохиноном. Криге нашел, что октаметилбициклооктатриен (LVII) образует диеновые аддукты с тетрацианэтиленом и азодикарбоновым эфиром, но не реагирует даже при 140° с малеиновым ангидридом и ацетилендикарбоновым эфиром.



Холсалл^{53, 54} установил, что при облучении 500-ваттной лампой разбавленного спиртового раствора 2β-бензоилокси-1,2,3,4,5,10-гексагидро-1,1,10β- trimетилнафтилина (LXI) в присутствии эозина и кислорода образуется 6α, 9α-эпидиоксид (LXII), который в щелочной среде превращается в α,β-непредельный кетон (LXIII). Кислородному мостику в эндоперекиси (LXII) следует приписать α-конфигурацию, так как 1- и 10-метильные группы препятствуют атаке диена (LXI) из β-области.



* Синтезированный для сравнения 1,2,3,4,5,6-гексаметилциклогексадиен-1,3 в темноте не окисляется.

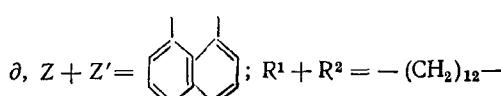
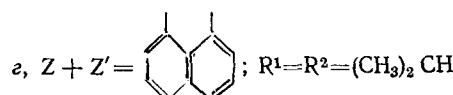
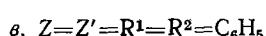
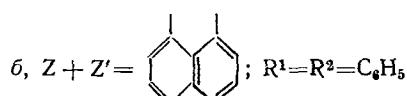
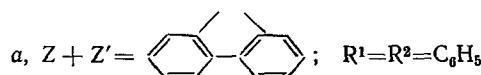
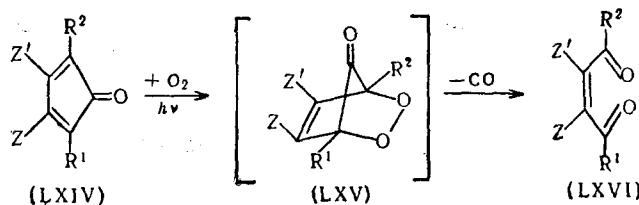
5. Фотоокисление арилированных циклопентадиенов (циклонов) и арилированных циклопентадиенолов

В 1938 г. Дильтей⁵⁵ нашел, что при облучении солнечным светом в присутствии воздуха растворов фенциклона (LXIVa) в пиридине или толуоле образуется 9,10-дibenзоилфенантрен (LVIa). При фотохимическом окислении ацециклона (LXIVb) в среде хлорбензола кислородом воздуха получается 1,2-дibenзоилаценафтилен (LVIb)⁵⁵.

Шенк⁵⁶, Дюфресс^{57, 58}, Беккер⁵⁹ и Уилкокс⁶⁰ установили, что при фотоокислении тетрациклона (LXIVc) образуются *цис*-дibenзоилстильбен (LVIc) и окись углерода.

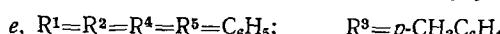
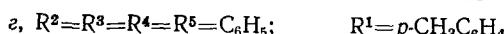
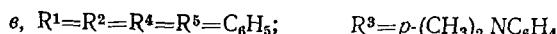
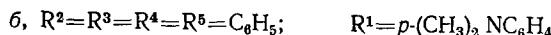
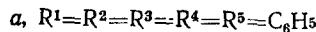
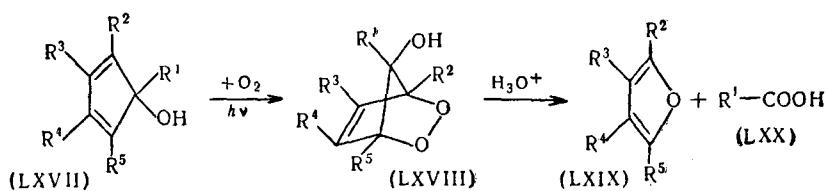
В 1953 г. Аллен⁶¹ сообщил, что при фотоокислении циклонов (LXIVc) и (LXIVd) получаются 1,4-дикетоны (LVIc и LXVId).

Следует полагать, что при фотоокислении циклонов (LXIVa—LXIVd) в начале образуются нестойкие диеновые аддукты с эндокарбонильным мостиком (LXVa—LXVd), которые в условиях опыта распадаются на окись углерода и 1,4-дикарбонильные соединения (LVIa—LVId)*.

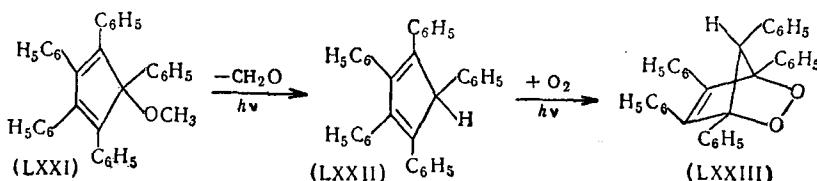


Дюфресс^{57, 58} и Рио⁶³ установили, что при фотоокислении пентаарилцикlopентадиенолов (LXVIIa—LXVIIe) образуются соответствующие фотоперекиси (LXVIIIa—LXVIIIe), которые при нагревании с уксусной кислотой расщепляются с образованием тетраарилфуранов (LXIXa—LXIXe) и ароматических кислот (LXXa—LXXe):

* Вопрос о механизме фотоокисления циклонов рассмотрен Сыркиным и Моисеевым⁶².



При фотоокислении 1-метоксипентафенилцикlopентадиена (LXXI) сначала происходит фотолиз (LXXI) с образованием формальдегида и пентафенилцикlopентадиена (LXXII), а последний подвергается фотоокислению с образованием эндоперекиси (LXXIII)⁵⁷:



6. Эндоперекиси стероидных соединений

В 1928 г. Виндаус⁶⁴, изучая превращение эргостерина в витамин D₂, нашел, что при облучении 200-ваттной лампой разбавленных спиртовых растворов эргостерина в присутствии фотосенсибилизаторов (эозина, эритрозина) и воздуха образуется продукт присоединения молекулы кислорода к молекуле эргостерина, обладающий свойствами перекисей. Этот аддукт был назван перекисью эргостерина. При фотосенсибилизированном окислении в тех же условиях 9(11)-дегидроэргостерина⁶⁵⁻⁶⁷ образовалась перекись 9(11)-дегидроэргостерина.

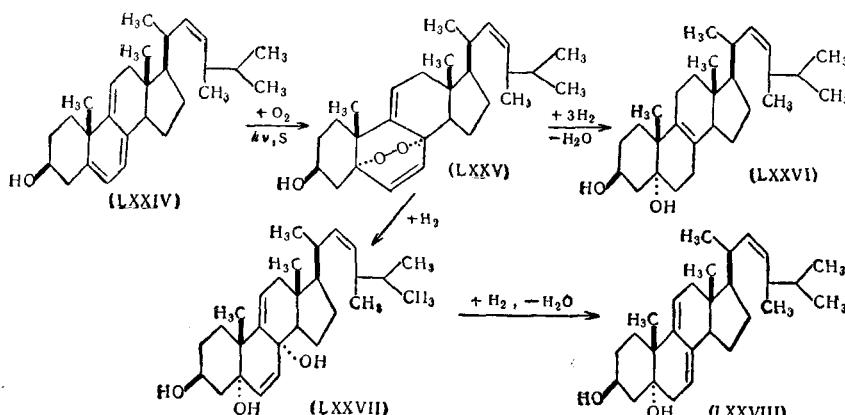
В дальнейшем было найдено, что и другие гомоаннулярные стероидные 1,3-диены легко превращаются в перекиси. Были получены перекиси из 22-дигидроэргостерина⁶⁸, 3 β -ацетоксиэргостатетраена-6,8(14), 9(11),22⁶⁹⁻⁷², 31ацетоксиэргостатетраена-3,5,7,22⁷³, 3-ацетоксиэргостапентаэна-3,5,7,9(11),22⁷³, 3-ацетоксиаллопрегнатриен-6,8(14),9(11)-она-20^{71,72}, 3 β ,21-диацетоксиаллопрегнатриен-6,8(14),9(11)-она-20⁷¹, люмистерилацетата⁷⁴, 9(11)-дегидролюмистерилацетата⁷⁴, 7-дегидрохолестерина^{75,77}, 7-дегидрохолестерилацетата⁷⁶, холестатриен-5,7,24-ола-3 β ⁷⁷, холестадиена-2,4⁷⁸⁻⁸⁰, холестатриен-1,3,5-она-7⁸¹, андростадиен-5,7-диола-3,17⁸².

Исследование УФ спектра перекиси, полученной из 9(11)-дегидроэргостерина (LXXIV), показало, что в ней не содержится сопряженной системы двойных связей, а при катализитическом восстановлении перекиси 9(11)-дегидроэргостерина образовался эргостендиол, для которого

было установлено строение (LXXVI)⁶⁷. На основании этих данных было сделано заключение, что перекись 9(11)-дегидроэргостерина имеет строение (LXXV)⁶⁷. Образование при катализитическом гидрировании трансаннулярной перекиси (LXXV) эргостендиола (LXXVI) объясняется следующим образом: сначала из перекиси (LXXV) образуется 3,5,8-триол, который дегидратируется с образованием двойной связи между C₈ и C₉.

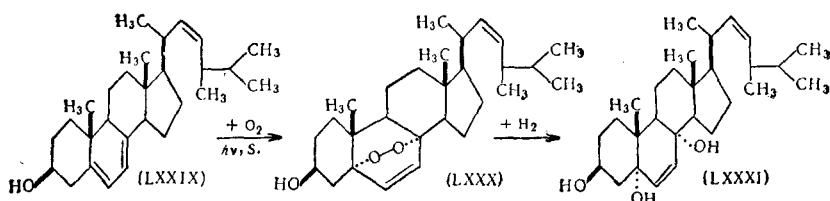
При восстановлении эндоперекиси (LXXV) цинком и спиртовой щелочью был получен триендиол^{67, 83}, исследование УФ спектра которого показало, что две кольцевые двойные связи находятся в нем в сопряженном положении. Триендиол не давал диенового аддукта с малеиновым ангидридом. Следовательно, сопряженные двойные связи в триендиоле находятся в разных кольцах. На основании этих данных, триендиолу было приписано строение (LXXIII). Его образование, по-видимому, происходит путем восстановления эндоперекиси (LXXV) в триентриол (LXXVII) с последующим элиминированием гидроксильной группы, находящейся при C₈, и смещением кольцевой двойной связи в сопряженное положение.

В 1950 г. Физер^{84, 85} привел веские доводы в пользу того, что кислородный мостик в эндоперекисях стероидных соединений должен иметь α -конфигурацию. В 1952—1954 гг. Блейдон, Хенбест и Джонс^{86—89} установили, что кислородный мостик в перекиси 9(11)-дегидроэргостерина (LXXV) имеет α -конфигурацию, и описали метод получения из нее кортизона.



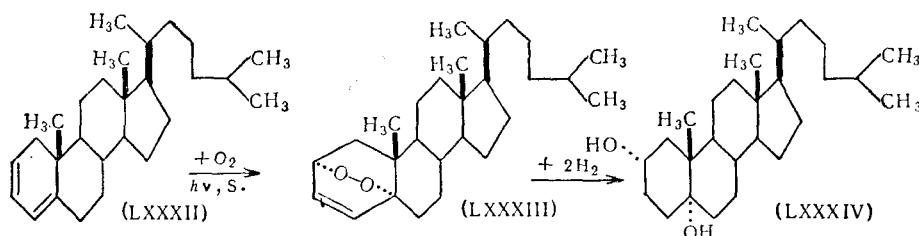
При фотосенсибилизированном окислении эргостерина (LXXIX) Виндаус^{64—66} получил перекись эргостерина, которая была восстановлена цинком и спиртовой щелочью в эргостадиентриол. Изучение химических превращений эргостадиентриола привело Ахтермана⁹⁰, Мюллера⁶⁷ и Хейльброна⁹¹ к заключению, что в перекиси эргостерина перекисный мостик присоединен к C₅ и C₆. Однако в 1936 г. Физер⁹² привел убедительные данные* в пользу того, что эргостадиентриол представляет собой 3,5,8-триол (LXXXI), который мог образоваться лишь из трансаннулярной перекиси (LXXX). В 1939 г. Бергман⁹³ присоединился к мнению Физера, что перекись эргостерина имеет строение (LXXX). В 1950 г. Физер⁸⁴ и в 1953 г. Хенбест и Джонс⁹⁴ показали, что кислородный мостик в эндоперекиси эргостерина имеет α -конфигурацию.

* См. также⁸⁵, стр. 96.

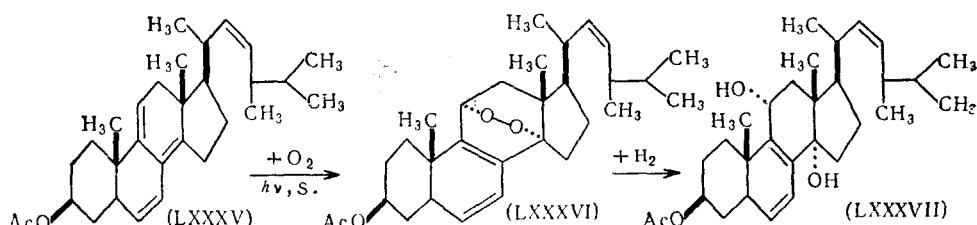


В 1947 г. Виланд и Прелог⁹⁵ выделили из мицелий плесневого гриба *Aspergillus fumigatus* перекись эргостерина (LXXX), а в 1964 г. Бослаф, Юст и Бланк⁹⁶ выделили перекись эргостерина (LXXX) из мицелий *Trichophyton schönenleini*. Эндоперекись (LXXX) была идентифицирована путем определения температуры плавления смешанной пробы с синтетическим образцом^{95, 96}. Анализ ИК, ЯМР и масс-спектров обоих образцов подтвердил их идентичность⁹⁶.

При катализитическом восстановлении перекиси холестадиена-2,4 Бергман^{79, 80, 93} получил насыщенный диол, для которого им было установлено строение (LXXXIV). Следовательно, продукт фотосенсибилизированного окисления холестадиена-2,4 (LXXXII) представляет собой эндоперекись (LXXXIII). В 1953 г. Бергман⁹⁷ показал, что кислородный мостик в эндопероксиде (LXXXIII) имеет α -конфигурацию.

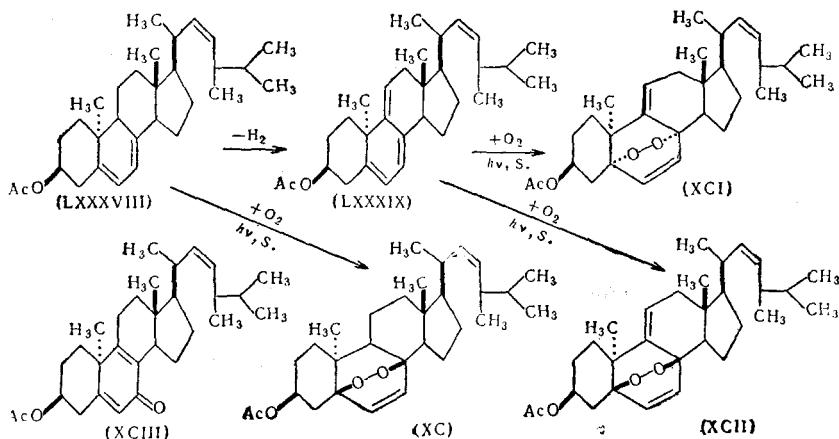


В 1953—1956 гг. Лаубах^{69, 70} установил, что при фотосенсибилизированном окислении 3β -ацетоксиэргостатетраена-6,8(14),9(11),22 (LXXXV) образуется 11α , 14α -эпидиоксид (LXXXVI), при катализитическом гидрировании которого с катализатором Линнлара был получен 3 -ацетат эргостатриен-6,8,22-триола- 3β , 11α , 14α (LXXXVII). Лаубах^{98, 70} разработал метод получения из эндоперекиси (LXXXVI) 3 -ацетоксиэргостадиен-8(9),22-она-11, из которого может быть получен кортизон.

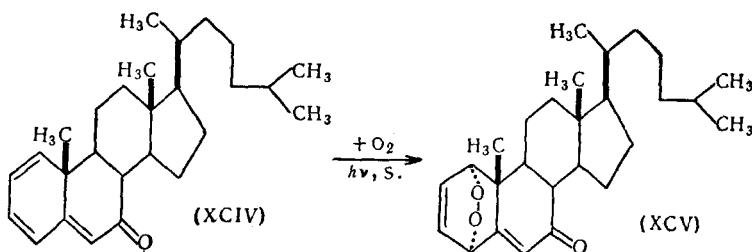


В 1955 г. Блейдон⁷⁴ нашел, что при фотосенсибилизированном окислении люмистерилацетата (LXXXVIII) образуются $9(11)$ -дегидролюмистерилацетат (LXXXIX), β -эндоперекись люмистерилацетата (XC), α -эндоперекись $9(11)$ -дегидролюмистерилацетата (XCI), β -эндоперекись $9(11)$ -дегидролюмистерилацетата (XCI) и 3β -ацетоксилюмистатриен-

5,8(9), 20-он-7 (ХСIII). При фотоокислении 9(11)-дегидролюмистерил-ацетата (LXXXIX) были получены α -эндоперекись (ХСI) и β -эндоперекись (ХСII).



В 1956 г. Хенбест⁸¹ сообщил, что при фотосенсибилизированном окислении холестатриен-1,3,5-она-7 (ХСIV) образуется α -эндоперекись (ХСV).



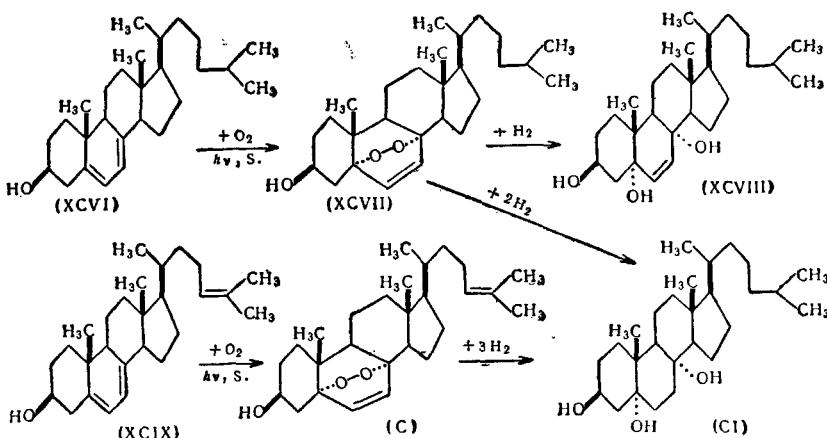
В 1936 г. Шенк⁷⁵ нашел, что при фотосенсибилизированном окислении 7-дегидрохолестерина (ХСVI) образуется перекись 7-дегидрохолестерина. При восстановлении этой перекиси цинком и спиртовой щелочью Шенк получил холестентриол. На основании результатов изучения строения и химических превращений эндоперекисей других стероидных соединений перекиси 7-дегидрохолестерина следовало приписать строение 5 α , 8 α -пероксида (ХСVII), и продукту ее восстановления — строение холестен-6-триола-3 β , 5 α , 8 α (ХСVIII). В 1963—1964 гг. Дворник и Крамл^{77, 99} получили перекиси из 7-дегидрохолестерина (ХСVI) и холестатриен-5,7,24-она-3 β (ХСIX) и провели их каталитическое восстановление.

Дворник и Крамл изучали вопрос о механизме превращения ланостерина в холестерин в процессе биохимического синтеза холестерина в холестериногенных тканях. В этом исследовании был применен метод ингибирования ферментов, ответственных за отдельные стадии биосинтеза холестерина. Авторам удалось обнаружить в сыворотке крови крысы стероидное соединение, анализ УФ спектра которого показал, что оно является гомоаннулярным стероидным диеном сопряженного строения. Из печени крысы Дворник и Крамл выделили стероидное соединение, которое ими было идентифицировано, как трансаннулярная пере-

кись 7-дегидрохолестерина (XCVII). В печени свиньи было обнаружено стероидное соединение, УФ спектр которого был типичен для стероидных гомоаннулярных сопряженных диенов. С целью идентификации это стероидное вещество было превращено в трансаннулярную перекись, которая была выделена в аналитически чистом виде и идентифицирована как 5α , 8α -пероксиохолестадиен-6,24-ол-3 β (C). Строение перекиси (C) устанавливалось следующим путем. При катализитическом восстановлении ее с окисью платины образовался холестантриол-3 β , 5α , 8α (CI), который оказался идентичным с заведомым образцом 3 β , 5α , 8α -триола (CI), приготовленным путем фотосенсибилизированного трансаннулярного присоединения кислорода к 7-дегидрохолестерину (XCVI) с последующим катализитическим восстановлением полученной эндоперекиси (XCVII) в триол (CI). Анализ ЯМР спектра эндоперекиси (C) подтвердил доказательство ее строения, полученное химическим путем.

Исследование Дворника и Крамла показало, что 7-дегидрохолестерин (XCVI) является промежуточным продуктом в процессе биосинтеза холестерина, а холестетриен-5,7,24-ол-3 β (XCIX), по-видимому, является предшественником 7-дегидрохолестерина в этом процессе.

В 1964 г. Блондин, Кулкарни и Нес¹⁰⁰ сообщили, что 4-С¹⁴-7-дегидрохолестерин превращается в радиоактивный витамин D₃ в гомогенате печени морского окуня, инкубируемом в темноте. Авторы сделали предположение, что при таком нефотохимическом превращении 7-дегидрохолестерина в витамин D₃ промежуточным продуктом может являться 5α , 8α -пероксид 7-дегидрохолестерина (XCVII). Поставленный с целью проверки этого предположения эксперимент показал, что 7-дегидрохолестерин (XCVI) превращается в 5α , 8α -пероксид (XCVII) в гомогенате печени рыб, инкубируемом в темноте.

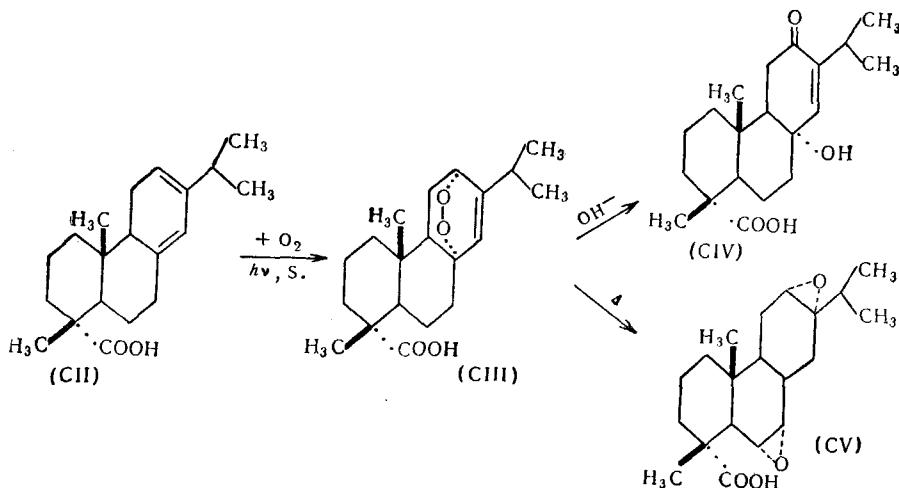


7. Эндоперекиси смоляных кислот

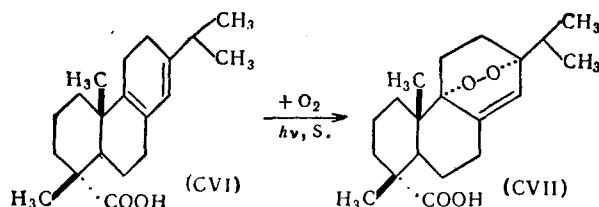
В 1958 г. Мур и Лауренс¹⁰¹⁻¹⁰⁴ нашли, что при фотосенсибилизированном окислении левопимаровой кислоты (CII) образуется кристаллическая трансаннулярная перекись — 6α , 14α -пероксио-9,14-дигидроабиетиновая кислота (CIII) *. Эндоперекись (CIII) в щелочной среде пере-

* Кислородному мостику в эндоперекисях смоляных кислот Лауренс¹⁰⁶ приписывает α -конфигурацию, так как β -метильные группы препятствуют атаке 1,3-диеновой системы смоляных кислот из β -области, как это имеет место и в случае стероидных соединений.

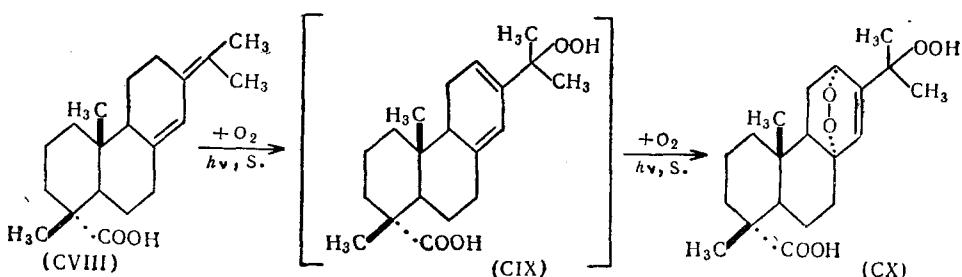
группировывается в 14-окси-6-кето-9,14-дигидроабиетиновую кислоту (CIV). При кипячении ксилольного раствора эндоперекиси происходит перегруппировка ее в 6-7(α), 8-14(α)-диэпокситетрагидробиетиновую кислоту (CV) ¹⁰⁴:



В 1960 г. Шуллер, Мур и Лауренс ^{103, 104, 107} сообщили, что при фотосенсибилизированном окислении пальмовой кислоты (CVI) образовалась кристаллическая эндоперекись — 7α, 13α-перокси-7,9-дигидроабиетиновая кислота (CVII):

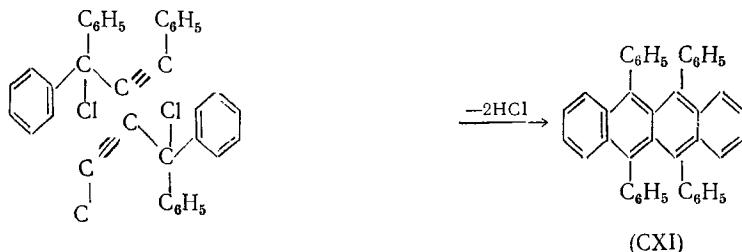


Далее Шуллер и Лауренс ^{104—106} установили, что при фотосенсибилизированном окислении неабиетиновой кислоты (CVIII) сначала протекает моноеновый синтез и с перемещением двойной связи образуется 18-гидропероксилевопимаровая кислота (CIX), которая далее реагирует со второй молекулой кислорода по схеме диенового синтеза с образованием дипероксида — 18-гидроперокси-6α, 14α-перокси-9,14-дигидроабиетиновой кислоты (CX):

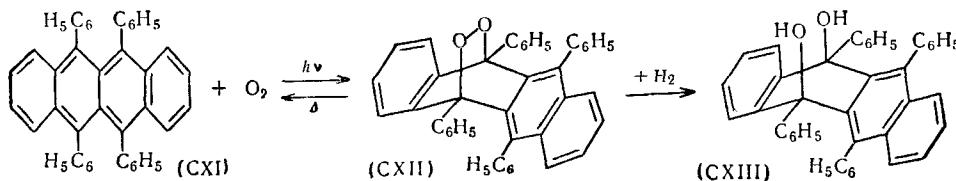


III. РЕАКЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА С АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИЕНАМИ

В 1926 г. Мурё и Дюфресс¹⁰⁸ нашли, что при нагревании 3-хлор-1,3,3-трифенилпропина-1 в вакууме до 100—120° выделяется хлористый водород и образуется красный углеводород, имеющий состав $C_{42}H_{28}$. Этот углеводород был назван рубреном. Мурё и Дюфресс¹⁰⁸ установили, что разбавленные растворы рубрена в бензоле, сероуглероде, хлороформе и других растворителях быстро теряют свою окраску при облучении солнечным или искусственным светом в присутствии воздуха. Из обесцвеченных растворов было выделено соединение состава $C_{42}H_{28}O_2$, обладающее свойствами перекисей. При нагревании перекиси рубрена в вакууме до 140—150° происходит распад ее на исходный углеводород и кислород. Этот распад сопровождается люминесценцией. В 1936 г. было установлено^{109, 110}, что рубрен представляет собой 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен (CXI) *.



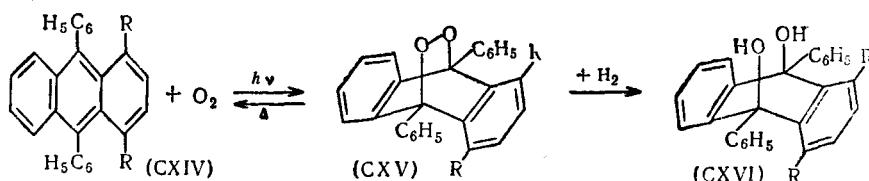
В 1937 г. Дюфреc¹¹² нашел, что при каталитическом восстановлении перекиси рубрена образуется 5,12-диол (СXIII), который был ранее получен действием фениллития на 6,11-дифенил-5,12-нафтаценхинон¹¹⁰ и действием перманганатом калия на рубрен¹¹³. Из образования при восстановлении перекиси рубрена 5,12-диола (СXIII) следовало, что она представляет собой трансаннулярную перекись (СXII):



При облучении растворов 9,10-дифенилантрацена (СXIVa) в присутствии воздуха Дюфресс^{114, 115} получил перекись 9,10-дифенилантрацена, при восстановлении которой образовался 9,10-диол (СXVIa). Следовательно, перекись 9,10-дифенилантрацена имеет трансаннулярное строение (СXVa). При нагревании в вакууме до 180° перекись 9,10-дифенилантрацена (СXVa) распадается на кислород и исходный углеводород (СXIVa).

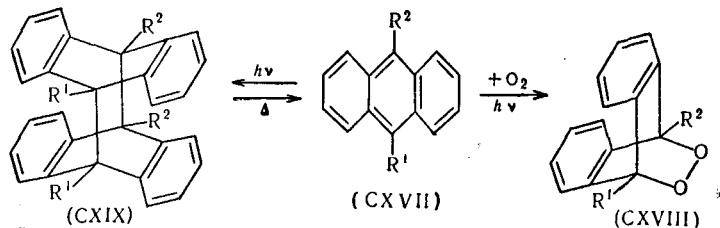
При фотоокислении 9,10-дифенил-1,4-диметоксиантрацена (CXIV δ) Дюфресс^{116, 117} получил трансаннулярную перекись (CXV δ), которая медленно диссоциирует на исходные компоненты уже при комнатной температуре.

* О механизме образования рубрена из 3-хлор-1,3,3-трифенилпропина-1 см. ¹¹¹.



a, R=H; *b*, R=OCH₃.

Далее было найдено¹¹⁸⁻¹²¹, что при облучении в присутствии воздуха разбавленных сероуглеродных растворов антрацена (CXVIIa), 9-метилантрацена (CXVIIb), 9-этилантрацена (CXVIIc), 9,10-диметилантрацена (CXVIIg), 9-метил-10-этилантрацена (CXVIId) образуются трансаннулярные перекиси (CXVIIIa-CXVIIId), которые при нагревании в вакууме бурно разлагаются без выделения свободного кислорода:



a, R¹=R²=H

b, R¹=H; R²=CH₃

c, R¹=H; R²=C₂H₅

d, R¹=R²=CH₃

δ, R¹=CH₃; R²=C₂H₅

При облучении растворов антрацена (CXVIIa), 9-метилантрацена (CXVIIb), 9,10-диметилантрацена (CXVIIg) в бензole, ксиоле, ледяной уксусной кислоте и других растворителях при комнатной температуре в отсутствие воздуха образуются фотодимеры (CXIXa, CXIXb, CXIXg). Эта реакция обратима: при повышенной температуре в темноте антрацены регенирируются. Фотодимеры образуют и другие производные антрацена. Однако 9,10-дифенилантрацен (CXIVa) и рубрен (CXI) не вступают в реакцию фотохимической димеризации. Причиной этого могут являться либо пространственные препятствия, либо термическая нестабильность фотодимеров в условиях опыта¹²².

Дюфресс, Клар, Этьен и другие исследователи установили, что трансаннулярные перекиси образуют различные линейные и ангуллярные бензологи антрацена, ряд их производных и азотистых аналогов¹²³⁻¹²⁶. Все попытки получить фотоперекиси нафталина, фенантрена, акридина были безуспешны^{127, 128}.

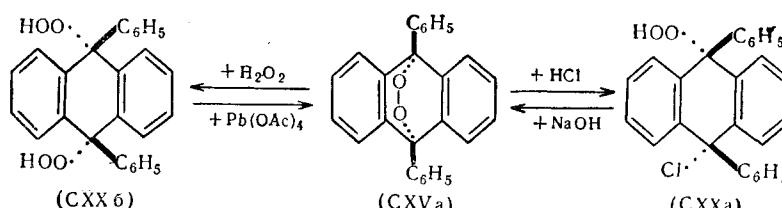
Следовательно, трансаннулярные фотоперекиси образуются только из таких полициклических ароматических соединений, в которых имеется антраценовое ядро (аценов). Эти соединения содержат активную ароматическую диеновую систему (ортогоинидную группировку) и способны вступать в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом, 1,4-бензохиноном, азодикарбоновым эфиром и другими диенофилами. Поэтому фотоокисление аценов можно рассматривать как фотохимический диеновый синтез с молекулярным кислородом.

Антрацен, 9,10-дифенилантрацен, рубрен и другие ацены обладают свойствами сенсибилизаторов; поэтому при их фотоокислении добавления других фотосенсибилизаторов не требуется. Ацены могут быть использованы и в качестве фотосенсибилизаторов при окислении других органических соединений. Например, в присутствии рубрена α -терпинен окисляется в аскаридол^{39, 40}.

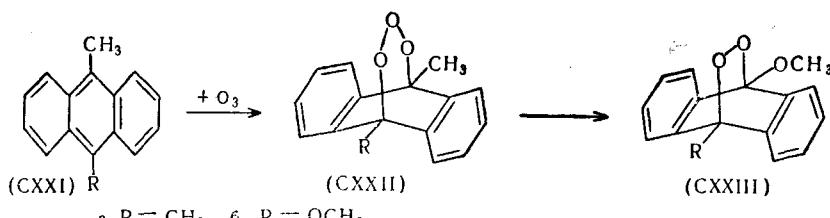
Скорость образования эндоперекисей аценов сильно зависит от природы растворителя. Так, Дюфресс¹²⁹ нашел следующие относительные скорости фотоокисления рубрена в различных растворителях:

Растворитель	Относительная скорость фотоокисления рубрена (бензол-1)
Сероуглерод	9
Хлороформ	3
Иодистый этил	1
Бензол	1
Ацетон	1
Эфир	0,5
Анисол	0,4
Пиридин	0,25
Нитробензол	0,10

Изучение химических превращений фотоперекисей аценов дало интересные результаты. Например, Пинацци¹³⁰ установил, что фотоперекись 9,10-дифенилантрацена (CXXa) взаимодействует с хлористым водородом с образованием хлоргидроперекиси (CXXa), при действии на которую щелочью получается исходная перекись (CXXa). Далее, Пинацци¹³¹ нашел, что перекись (CXXa) реагирует с перекисью водорода с образованием бис-гидроперекиси (CXXb). Действием на последнюю тетраacetатом свинца Криге¹³² получил исходную перекись 9,10-дифенилантрацена (CXXa):

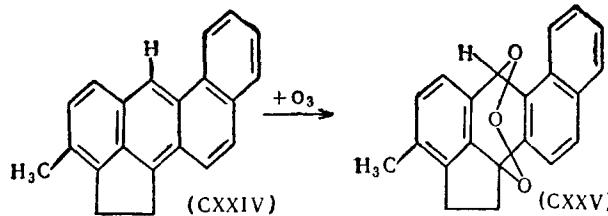


Недавно найдено^{133, 134}, что 9,10-диметилантрацен (CXXIa) и 9-метокси-10-метилантрацен (CXXIb) реагируют при -78° в хлористом метилене с озоном с образованием моноозонидов. Исследование ЯМР спектров полученных озонидов показало, что они представляют собой 9,10-трансаннулярные аддукты (CXXIIa) и (CXXIIb). Аддукты (CXXIIa) и (CXXIIb) в растворах уже при комнатной температуре быстро превращаются в 9,10-трансаннулярные эпидиоксиды (CXXIIIa) и (CXXIIIb):

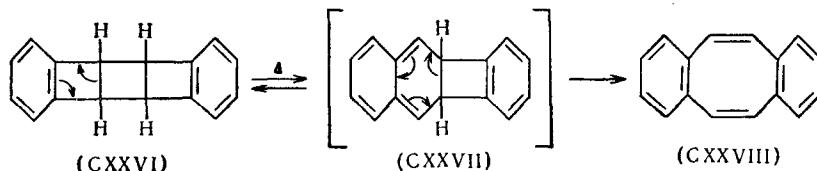


a, $R = CH_3$; b, $R = OCH_3$.

При озонировании 3-метилхолантрена (CXXIV) в хлористом метилене при -78° была получена смесь пероксидов, в которой, по-видимому, присутствует 6,12-*b*-трансаннулярный озонид (CXXV) ¹³⁵.

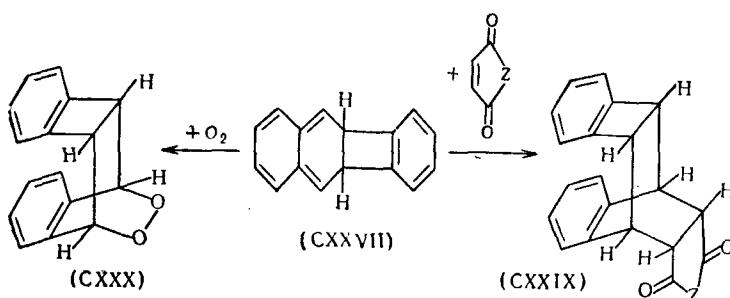


Неницеску ¹³⁶⁻¹³⁸ показал, что линейный димер бензоциклоутадиена (CXXVI) при нагревании перегруппировывается в 1,2,5,6-дibenзоциклооктатетраен (CXXVIII). Неницеску ^{137, 138} и Кава ¹³⁹ сделали предположение, что при этом превращении протекают две консективные реакции: 1) обратимая изомеризация (CXXVI) в неустойчивый углеводород ортохиноидного строения (CXXVII); 2) перегруппировка (CXXVII) в дibenзоциклооктатетраен (CXXVIII):



Подтверждение такого механизма перегруппировки было получено путем улавливания промежуточного ортохиноидного соединения (CXXVII) различными диенофилами. При нагревании углеводорода (CXXVI) с малеиновым ангидридом, N-фенилмалеинимидом и 1,4-бензохиноном были получены соответствующие диеновые аддукты (CXXIX α), (CXXIX β) и (CXXIX γ) ¹³⁷⁻¹³⁹.

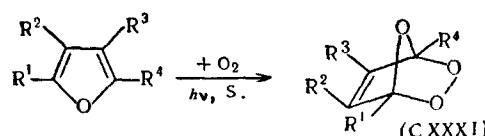
Далее Неницеску ^{137, 138} нашел, что при проведении тока кислорода через эфирный раствор дibenзотрициклооктадиена (CXXVI) образуется кристаллическая перекись, которой он приписал трансаннулярное строение (CXXX). Эта перекись трудно растворима в обычных растворителях, и Неницеску не исключает возможности того, что она представляет собой полимерное соединение. При катализитическом восстановлении перекиси вместо ожидаемого диола образовался углеводород, имеющий состав $C_{16}H_{16}$.



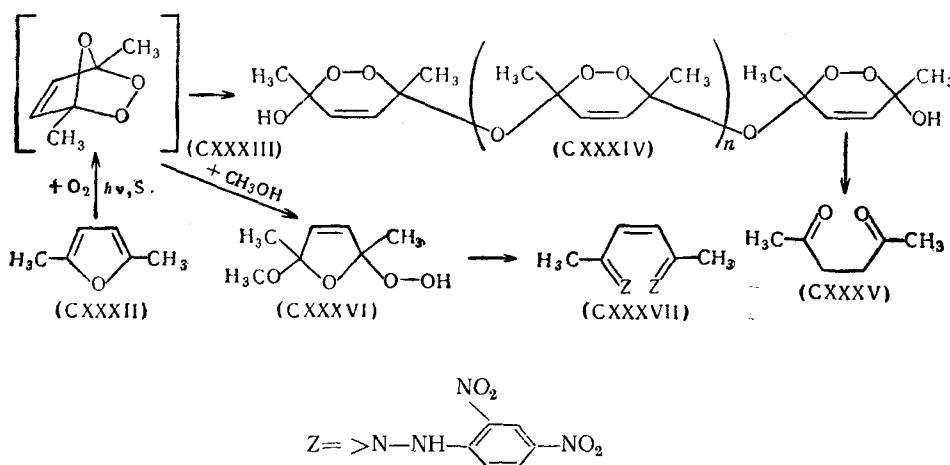
$\alpha, Z=>O, \beta, Z=>N-C_6, Z=-CH=CH-$

IV. РЕАКЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА С 1,3-ДИЕНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОАТОМЫ

В 1952 г. Шенк^{35, 38, 140-142} сообщил, что фуран и его производные реагируют на свету в присутствии фотосенсибилизаторов с молекулярным кислородом по схеме диенового синтеза с образованием крайне нестойких аддуктов озонидной структуры (CXXXI), которые не удается выделить*.



Первый опыт фотосенсибилизированного окисления был проведен с 2,5-диметилфураном (CXXXII). Разбавленный спиртовый раствор 2,5-диметилфурана встряхивался в присутствии эозина в атмосфере кислорода в течение 10 суток при облучении 300-ваттной лампой. Из продукта фотоокисления, обладавшего свойствами перекисей, была выделена кристаллическая полимерная перекись, при катализитическом гидрировании которой с количественным выходом образовался ацетонилацетон (CXXXV). Следовательно, при фотосенсибилизированном окислении 2,5-диметилфурана кислород присоединился в положение 2,5 с образованием легкополимеризующегося диенового аддукта озонидного строения (CXXXIII). Шенк предполагает, что выделенная им полимерная перекись имеет строение (CXXXIV).

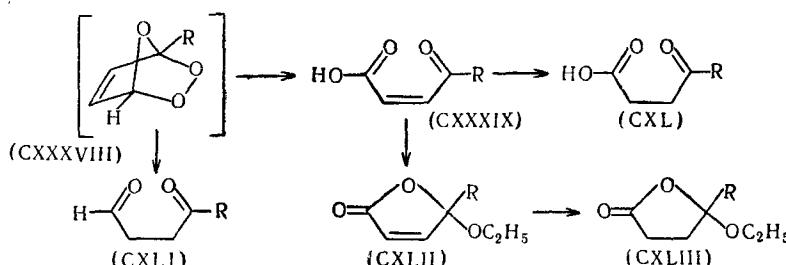


В 1964 г. Фут¹⁴⁷ установил, что при фотосенсибилизированном окислении 2,5-диметилфурана (CXXXII) в метаноле образуется с выходом 74% кристаллическая перекись, имеющая состав $C_7H_{12}O_4$. Исследование ИК и ЯМР спектров полученной перекиси показало, что она представляет собой 2,5-диметил-2-гидроперокси-5-метокси-2,5-дигидрофуран (CXXXVI). Гидроперекись (CXXXVI) была превращена в известный

* О самоокислении фурана и его производных в отсутствие фотосенсибилизаторов см. 140, 143-146.

бис-2,4-динитрофенилгидразон *цис*-1,2-диацетилэтилена (CXXXVII). Фут полагает, что при фотоокислении (CXXXII) сначала образуется диеновый аддукт озонидного строения (CXXXIII), который далее реагирует с метанолом с образованием гидроперекиси (CXXXVI).

При фотосенсибилизированном окислении 2-метилфурана Шенк¹⁴⁰ получил перекись озонидного строения (CXXXVIII α), при катализитическом гидрировании которой были получены левулиновый альдегид (CXL α) и левулиновая кислота (CXL α). Последняя образовалась путем перегруппировки перекиси (CXXXVIII α) в *цис*- β -ацетилакриловую кислоту (CXXXIX α) и последующего гидрирования последней. Перегруппировка аддукта (CXXXVIII α) в *цис*- β -ацетилакриловую кислоту легко протекает в спиртовом растворе в присутствии пятиокиси ванадия. В этих условиях из 2-метилфурана был получен с выходом 76% этиловый эфир лактольной формы *цис*- β -ацетилакриловой кислоты (CXL α), при катализитическом восстановлении которого образовался этиловый эфир лактольной формы левулиновой кислоты (CXLIII α) *:

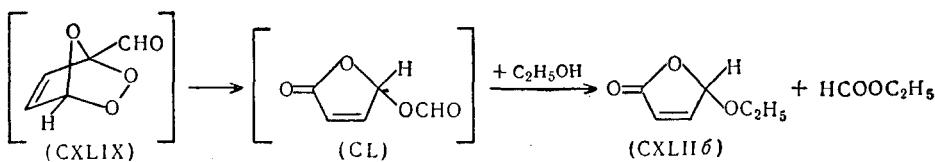


При фотосенсибилизированном окислении фурана Шенк¹⁴⁰ получил аддукт озонидного строения (CXXXVIII β), который быстро перегруппировался в *цис*- β -формилакриловую кислоту (CXXXIX β). При катализитическом восстановлении последней образовалась β -формилпропионовая кислота (CXL β). При проведении перегруппировки аддукта (CXXXVIII β) в среде этилового спирта был получен этиловый эфир лактольной формы *цис*- β -формилакриловой кислоты (CXLII β), который был восстановлен в этиловый эфир лактольной формы β -формилпропионовой кислоты (CXLIII β).

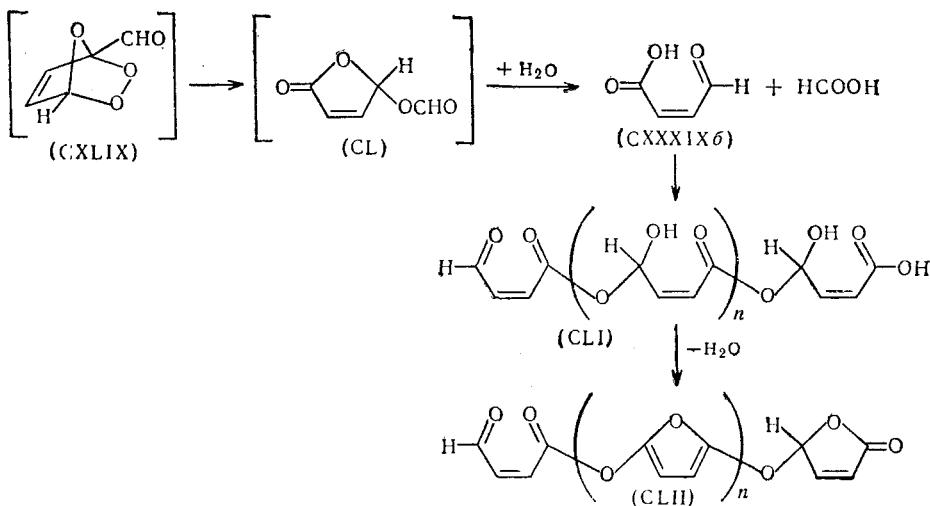
При фотосенсибилизированном окислении пирослизевой кислоты и фурфурола в среде этилового спирта Шенк¹⁴⁰ получил с высокими выходами этиловый эфир лактольной формы *цис*- β -формилакриловой кислоты (CXLII β). В первом случае промежуточно образующийся диеновый аддукт (CXXXVIII β) сразу декарбоксилируется с образованием аддукта (CXXXVIII β), который далее превращается в ф-эфир (CXLII β). Во втором случае реакция, по-видимому, протекает следующим путем: сначала образуется диеновый аддукт (CXLIX), который затем перегруппировывается в смешанный ангидрид лактольной формы *цис*- β -формилакриловой кислоты и муравьиной кислоты (CL), а последний под-

* Голечек и Горак¹⁴⁸ нашли, что при фотоокислении 2-метилфурана в среде ацетона в присутствии протопорфирина IX образуется β -ацетилакриловая кислота (CXXXIX α).

вергается алкоголизу с образованием ψ -эфира (CXLII β) и этилформиата *:



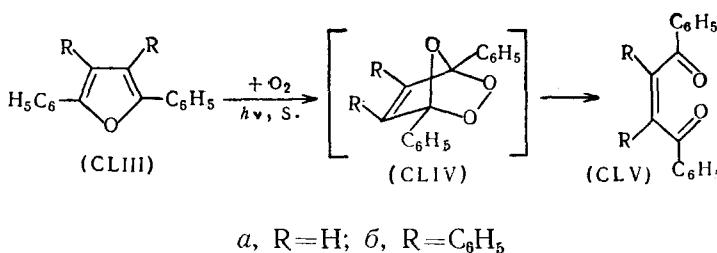
Данлоп^{153, 154} изучил реакцию самоокисления фурфурола. Известно, что фурфурол при хранении на воздухе темнеет и приобретает кислую реакцию. Исследование показало, что при самоокислении фурфурола образуются муравьиная кислота, β -формилакриловая кислота и ее полимер, а также небольшие количества пирослизевой кислоты. Данлоп полагает, что первой стадией реакции является образование 2,5-аддукта озонидной структуры (CXLIX), который гидролизуется с образованием муравьиной кислоты и нестойкой β -формилакриловой кислоты (CXXXIX β), а последняя превращается в полимерные кислоты (CLI) и (CLII), которые и обусловливают коричневую окраску окисленного фурфурола:



Мартель¹⁵⁵ сообщил, что при фотохимическом окислении 2,5-дифенилфурана (CLII α) образуется нестойкий аддукт озонидного строения (CLIV α), который не удается выделить. Строение аддукта (CLIV α) было установлено путем восстановления его иодистым калием и уксусной кислотой в *цикло*-1,2-дibenзоилэтилен (CLV α).

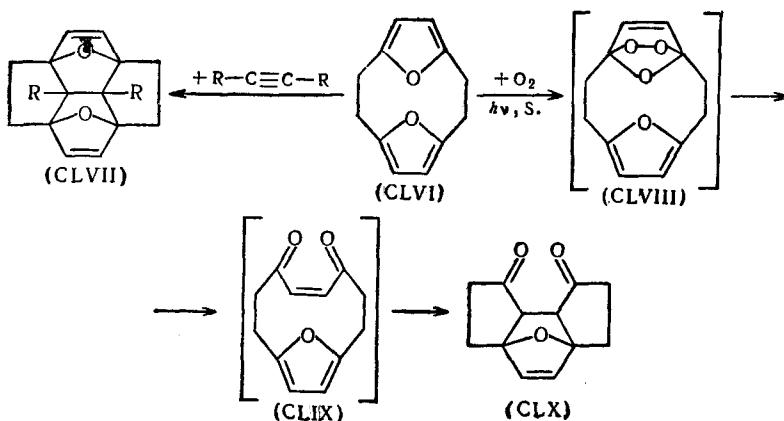
Мартель¹⁵⁵, Вассерман¹⁵⁶ и Луц¹⁵⁷ нашли, что при фотоокислении 2,3,4,5-тетрафенилфурана (CLII β) образуется нестойкая перекись (CLIV β), которая была восстановлена иодистым калием и уксусной кислотой в *цикло*-дibenзоилстильбен (CLV β).

* Шенк^{149, 150}, Огуря¹⁵¹ и Альдер¹⁵² разработали препаративный метод получения ψ -эфира (CXLII β) из фурфурола.



Крам¹⁵⁸ показал, что 5,5'-этилен-1,2-ди-(2-фурил)-этан (CLVI) взаимодействует с дикарбометоксиацетиленом по схеме диенового синтеза с образованием аддукта (CLVII), конфигурация которого не установлена.

Вассерман¹⁵⁹ установил, что при фотосенсибилизированном окислении гетероциклофана (CLVI) в спиртовом растворе получается 1,4-дикетон (CLX). Эта реакция, по-видимому, протекает через следующие стадии: а) окисление (CLVI) в моноэндоперекись (CLVIII); б) восстановление (CLVIII) в непредельный 1,4-дикетон (CLIX); в) внутримолекулярная диеновая конденсация, приводящая к образованию 1,4-дикетона (CLX).

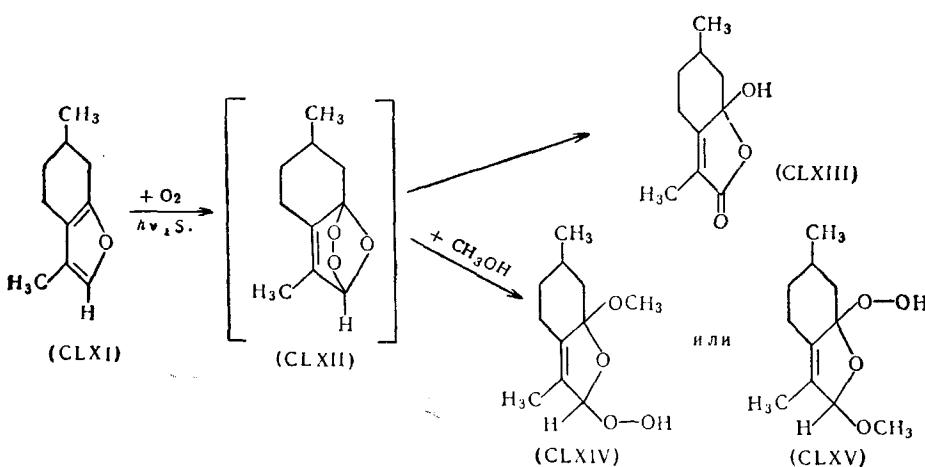


$\text{R} = -\text{COOCH}_3$.

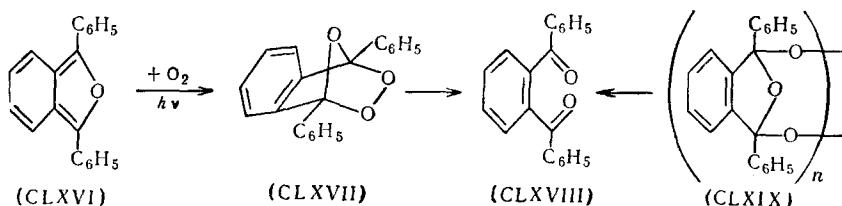
В 1958 г. Шенк и Фут¹⁶⁰ нашли, что при фотосенсибилизированном окислении ментофурана (CLXI) образуется с выходом 40% ф-кислота (CLXIII). Промежуточно образующийся в этой реакции нестойкий диеновый аддукт озонидной структуры (CLXII) не удалось выделить даже в опыте, проведенном при -20° *.

В опыте фотоокисления ментофурана в среде метанола был получен продукт присоединения молекулы метанола к эндоперекиси (CLXII), строение которого не было установлено. В 1964 г. Фут¹⁴⁷ сообщил, что продукт метанолиза эндоперекиси (CLXII) представляет собой гидроперекись (CLXIV) или (CLXV).

* В 1950 г. Вудворд¹⁶¹ исследовал реакцию самоокисления ментофурана. Из продуктов окисления была выделена с выходом 15% ф-кислота (CLXIII).



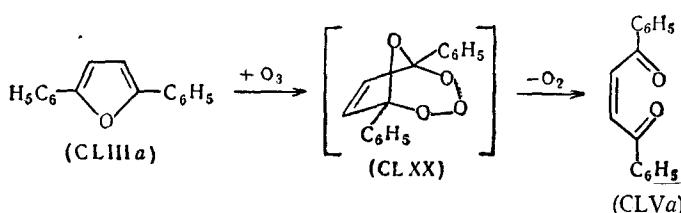
В 1946 г. Дюфресс¹⁶² показал, что при фотоокислении разбавленных растворов 1,3-дифенилизобензофурана (CLXVI) * при -40° образуется крайне нестойкий диеновый аддукт озонидного строения (CXVII), имеющий температуру взрыва $\sim 18^\circ$. В растворах аддукт (CLXVII) быстро превращается при комнатной температуре в *o*-дibenzoилбензол (CLXVIII). В 1963 г. Ле-Берр¹⁶⁴ нашел, что при встряхивании бензольного раствора 1,3-дифенилизобензофурана (CLXVI) в темноте в атмосфере кислорода образуется полимерная перекись (CLXIX), которая при нагревании выше 100° разлагается со взрывом; гидрохинон ингибирует самоокисление 1,3-дифенилизобензофурана. При восстановлении полипероксида (CLXIX) иодистым калием и уксусной кислотой был получен *o*-дibenzoилбензол (CLXVIII) **:



В 1957 г. было установлено¹⁶⁶, что при озонировании 2,5-дифенилфурана (CLIIIa) в ацетоне или метиловом спирте при -40° образуется цис-1,2-дibenzoилэтилен (CLVa). По-видимому, и в этом случае первой стадией процесса является 2,5-присоединение молекулы озона к 2,5-дифенилфурану, приводящее кmonoозониду (CLXX); второй стадией процесса является превращение O_3 -аддукта (CLXX) в цис-1,2-дibenzoилэтилен (CLVa):

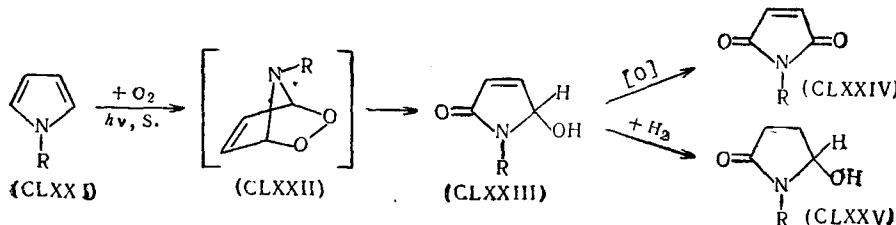
* 1,3-Дифенилизобензофуран, в котором имеется активная ароматическая 1,3-диеновая система (ортогохиноидная группировка), легко вступает в диеновую конденсацию с маленовым ангидридом, акролеином, 1,4-бензохиноном и другими диенофилами¹⁶³.

** Еще в 1906 г. Гио и Катель¹⁶⁵ наблюдали, что при контактировании с воздухом бензольных или спиртовых растворов 1,3-дифенилизобензофурана образуется *o*-дibenzoилбензол. Гио и Катель заметили также, что окисление 1,3-дифенилизобензофурана проходит быстрее на свету, чем в темноте.



В 1939 г. Бернхейм и Морган¹⁶⁷ показали, что при облучении водного, спиртового или ацетонового раствора пиррола в присутствии фотосенсибилизаторов (метиленовой синьки, эозина) и кислорода образуется кристаллическое вещество с т. пл. 102°. Строение этого вещества не было установлено.

В 1962 г. Мейо и Рид¹⁶⁸ повторили эти опыты. Оказалось, что если 0,1%-ный водный раствор пиррола (CLXXIa) встряхивать в присутствии эозина в атмосфере кислорода при облучении 100-ваттной лампой, то быстро поглощается один моль-эквивалент кислорода. Из реакционной смеси был выделен с выходом 32% продукт фотоокисления с т. пл. 102°, имеющий состав $C_4H_5NO_2$. В этих же условиях из 1-метилпиррола (CLXXIb) получилось с выходом 48% кристаллическое вещество с т. пл. 85°, имеющее состав $C_5H_7NO_2$. Мейо и Рид полагают, что при фотосенсибилизированном окислении пиррола (CLXXIa) и 1-метилпиррола (CLXXIb) сначала образуются нестойкие диеновые аддукты (CLXXIIa и CLXXIIb), которые затем перегруппировываются в соединения с т. пл. 102° и 85°. Для последних авторы предположили формулы (CLXXIIIa) и соответственно (CLXXIIIb). Исследование ИК спектра вещества с т. пл. 102° и ЯМР спектра вещества с т. пл. 85° подтвердило предложенные для этих веществ формулы строения. При окислении продуктов фотоокисления (CLXXIIIa) и (CLXXIIIb) активной двуокисью марганца были получены, соответственно, малеинимид (CLXXIVa) и N-метилмалеинимид (CLXXIVb), а при катализитическом гидрировании продукта фотоокисления пиррола (CLXXIIIa) образовалось дигидропроизводное (CLXXVa).

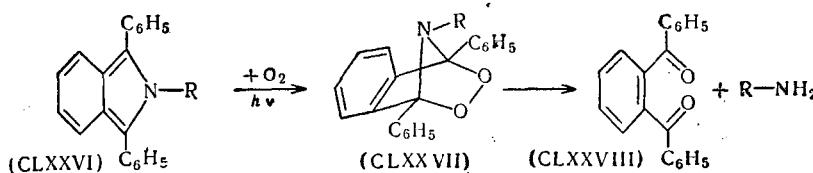


а, R=H; б, R=CH₃.

В 1955—1957 гг. Тейлаккер и Шмидт¹⁶⁹ изучили окисление некоторых производных изоиндола. Они нашли, что 1,3-дифенил-2-метилизоиндол (CLXXVIa) легко образует диеновый аддукт с малеиновым ангидрилом*. При пропускании тока воздуха через кипящий раствор 1,3-дифенил-2-метилизоиндола (CLXXVIa) в водном бутаноле образовался *o*-дibenzoилбензол (CLXVIII). Авторы предполагают, что при этой реакции образуется эндоперекись (CLXXVIIa), которая затем гидролизуется с образованием *o*-дibenzoилбензола, метиламина и перекиси водорода.

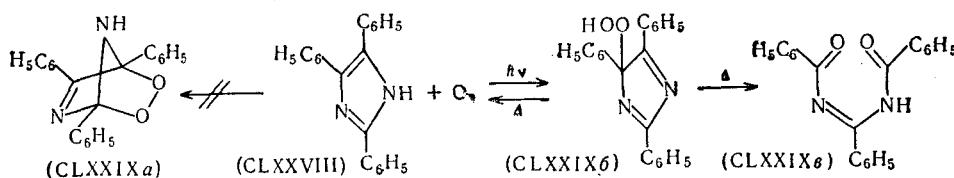
* О диеновом синтезе с изоиндолами см. ¹⁶³, стр. 554.

При фотоокислении разбавленных сероуглеродных растворов 1,2,3-трифенилизоиндола (CLXXVI β), являющегося азотистым аналогом 1,3-дифенилизобензоурана (CLXVI), образуется с хорошим выходом диеновый аддукт (CLXXVII β), имеющий т. разл. 80—90°. При восстановлении аддукта (CLXXVII β) цинком и уксусной кислотой получился с высоким выходом 1,2,3-трифенилизоиндол (CLXXVI β), а при восстановлении (CLXXVII β) сульфитом натрия образовались *o*-дibenзоилбензол и анилин.



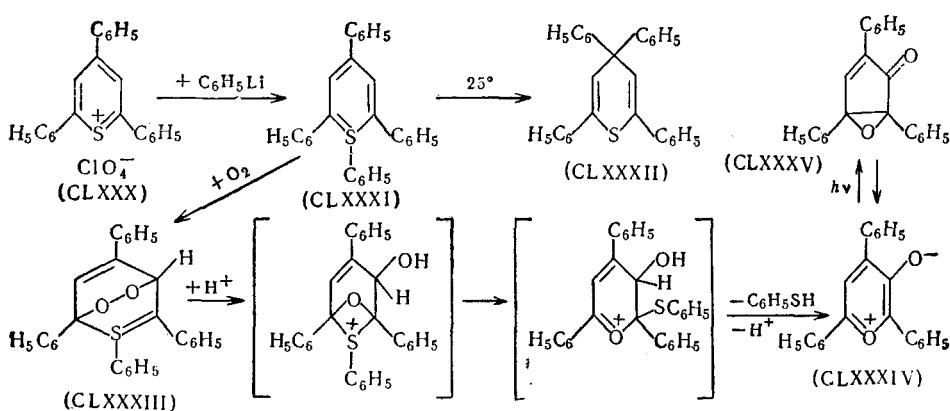
a, R=CH₃; *b*, R=C₆H₅.

В 1957 г. Дюфресс^{170—172} сообщил, что при фотоокислении разбавленных растворов лофина 2,4,5-трифенилимиазола (CLXXVIII) в сероуглероде при 18° образуется кристаллическая перекись, которая при нагревании до 170° разлагается с образованием лофина (CLXXVIII), кислорода и N,N'-дibenзоилбензамидина (CLXXIX α). Дюфресс полагал, что полученная им перекись лофина представляет собой диеновый аддукт (CLXXIX α). Однако проведенное в 1964 г. исследование УФ, ИК и ЯМР спектров перекиси лофина показало, что она имеет строение гидроперекиси (CLXXIX β)^{173, 174}

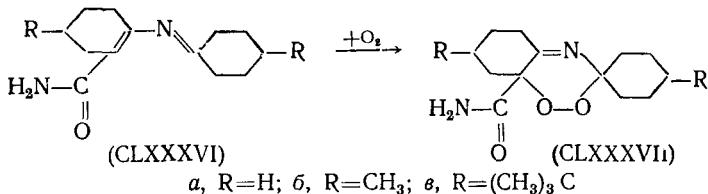


В 1962 г. Селд и Прайс¹⁷⁵ сообщили, что фениллитий реагирует в эфире с перхлоратом 2,4,6-трифенилиопирилия (CLXXX) с образованием нестойкого 1,2,4,6-тетрафенилтиабензола (CLXXXI), который был выделен в виде эфирата, представляющего собой аморфную массу пурпурного цвета. При комнатной температуре (CLXXXI) изомеризуется в бесцветный кристаллический 2,4,4,6-тетрафенилтиопиран (CLXXXII). Если в красно-фиолетовый эфирный раствор тетрафенилтиабензола (CLXXXI) вводить кислород, то раствор быстро обесцвечивается и образуется крайне нестойкая «трансаннулярная перекись» 1,2,4,6-тетрафенилтиабензола (CLXXXIII), которую не удалось выделить в индивидуальном состоянии. В эфирном растворе «перекись» (CLXXXIII) быстро реагирует с хлористым водородом с образованием тиофенола и 2,4,6-трифенилпирилий-3-оксида (CLXXXIV), представляющего собой кристаллы темно-красного цвета. В 1963 г. Ульман¹⁷⁶ показал, что при облучении ацетонитрильного раствора (CLXXXIV) наступает обратимое фотохимическое превращение его в валентный таутомер — 2,4,5-трифенил-4,5-эпоксицикlopентен-2-он-1 (CLXXXV) *.

* В 1964 г. Данстон и Ийтс¹⁷⁷ установили, что 2,3,4,5-тетрафенил-4,5-эпоксицикlopентен-2-он-1 и 2,4,5,6-тетрафенилпирилий-3-оксид также являются фотохимическими валентными таутомерами.



В 1961—1964 гг. Мак-Кей^{178—180} исследовал конденсацию алициклических кетонов с мочевиной. Оказалось, что при нагревании мочевины с циклогексаноном, 4-метилциклогексаноном и 4-*трит*-бутилциклогексаноном образуются соответственно продукты конденсации (CLXXXVI a), (CLXXXVI b) и (CLXXXVI c). При очистке этих продуктов конденсации было замечено, что они очень легко абсорбируют кислород. При перемешивании хлороформных растворов соединений (CLXXXVI a —CLXXXVI c) при комнатной температуре и обычном давлении в атмосфере чистого кислорода в течение 1 часа абсорбировался 1 моль-экв. кислорода, а в присутствии 0,1% нафтената кобальта 1 моль-экв. кислорода поглотился менее чем за 5 мин. Продукты окисления представляли собой кристаллические перекиси, изучение которых показало, что они имеют строение (CLXXXVII a —CLXXXVII c). Следовательно, перекиси образовались путем 1,4-присоединения кислорода к сопряженной «диеновой» системе продуктов конденсации (CLXXXVI a —CLXXXVI c).

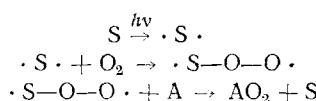


V. О МЕХАНИЗМЕ ФОТОСЕНСИЛИЗИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ. ОКИСЛЕНИЕ СИНГЛЕТНЫМ КИСЛОРОДОМ

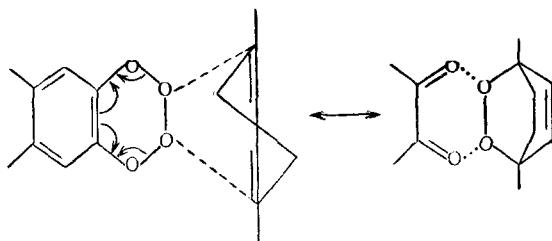
При поглощении излучения молекулы переходят в возбужденное электронное состояние, из которого они возвращаются в нормальное состояние с испусканием излучения (флуоресценция). Эту энергию возбуждения можно использовать для химических реакций. Возбужденная молекула либо может вступить в реакцию со сталкивающейся с ней молекулой, либо может передать свою энергию другой молекуле, которая явится затем начальным центром фотохимической реакции. В последнем случае молекула, поглощающая излучение, действует только как сенсилизатор и не претерпевает изменения при реакции (сенсилизированная фотохимическая реакция)¹⁸¹.

Вопрос о природе промежуточных продуктов фотосенсилизированного окисления олефинов и сопряженных диенов обсуждался рядом исследователей.

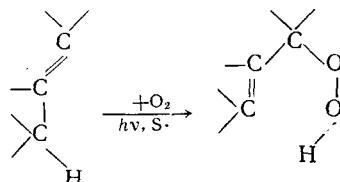
Согласно представлениям, развивающимся Шёнбергом^{182, 183}, Шенком^{38, 40, 184–188} и Боузном^{189, 190}, сенсибилизатор (S), поглощая световую энергию, переходит в дирадикал ($\cdot S \cdot$), который присоединяет молекулу кислорода с образованием перекисного радикала ($\cdot S—O—O \cdot$). Непрочно связанный в перекисном радикале кислород затем передается акцептору A с образованием перекиси AO_2 и исходного сенсибилизатора. Шёнберг¹⁸³ полагает, что передача кислорода акцептору происходит либо в реакционном клубке, либо перекисный радикал распадается на исходный сенсибилизатор и активный кислород (окисляющее действие *«in statu nascendi»*).



Основываясь на развивающихся Шенком представлениях, Шуллер, Мур и Лауренс¹⁰⁷ высказали предположение, что в случае фотосенсибилизированного окисления левопимаровой кислоты (СII) и палюстревой кислоты (CVI) (см. стр. 1348) переходное состояние может быть представлено следующим образом *:



Шенк^{35, 38, 184, 191–200} и другие исследователи^{201–203} установили, что фотосенсибилизированное окисление олефинов протекает с миграцией аллильного атома водорода к кислороду и перемещением двойной связи в соседнее положение, т. е. по схеме моноенового синтеза. Продуктами реакции являются аллильные гидроперекиси (CLXXXVIII) **:



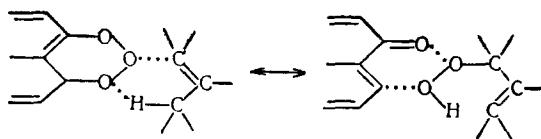
(CLXXXVIII)

Так, первой ступенью фотосенсибилизированного окисления терпинолена (ХVIII) и неоабиэтиновой кислоты (CVIII) является превращение их в аллильные гидроперекиси (ХХIX) и (СIX) (см. стр. 1338 и 1348). Шуллер и Лауренс^{105, 106} полагают, что в этом случае переходное состояние может быть представлено так ***:

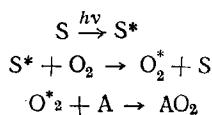
** Сенсибилизатор — производное 1,2-бензохинона.

** В случае конденсированных циклических систем реакция протекает стереоселективно: мигрирует квазиаксиальный аллильный H-атом, находящийся в *cis*-положении по отношению к вновь образующейся C—O-связи.

*** Сенсибилизатор — производное 1,4-нафтохинона.



Иной механизм реакции фотосенсибилизированного окисления был предложен Каутским²⁰⁴⁻²⁰⁶. Он считал, что причиной фотосенсибилизированного окисления является фотоактивация кислорода. По Каутскому, процесс сенсибилизированного окисления состоит из двух стадий: световой и темновой. Сначала адсорбированная молекулой сенсибилизатора световая энергия переносится на молекулу кислорода. Во второй стадии, для которой освещение не требуется, образовавшаяся возбужденная молекула кислорода реагирует в одном из двух теоретически возможных метастабильных синглетных состояний ${}^1\Delta_g$ или ${}^1\Sigma_g$ с акцептором A с образованием перекисного продукта AO₂.



Каутский привел следующее экспериментальное доказательство правильности предложенного им механизма реакции фотосенсибилизированного окисления. Он приготовил отдельно адсорбаты сенсибилизатора (трипафлавина) и акцептора (лейкооснования малахитового зеленого) и облучал смеси обоих адсорбатов (опыты проводились при низких давлениях кислорода). Оказалось, что в этих условиях происходило окисление лейкооснования в краситель. Такой результат являлся убедительным доказательством правильности предложенного Каутским механизма реакции.

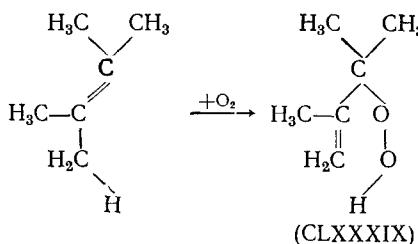
Подобное же явление наблюдал Розенберг²⁰⁷ при изучении взаимодействия кислорода с возбужденным светом акрифлавином, нанесенным на силикагель.

В 1964 г. Фут¹⁴⁷ и Кори²⁰⁸ одновременно опубликовали краткие сообщения, в которых они описывают новые методы окисления циклических 1,3-диенов в трансаннулярные перекиси молекулярным кислородом, находящимся в возбужденном синглетном состоянии.

Фут¹⁴⁷ получал синглетный кислород *in situ* действием гипохлоритом натрия на перекись водорода. Методика окисления по Футу очень проста. К раствору окисляемого вещества в метаноле прибавляют 30%-ную перекись водорода, и затем при перемешивании и охлаждении добавляют одномолярный раствор гипохлорита натрия. Метод Фута пригоден для препаративного получения эндоперекисей из циклических 1,3-диенов и аллильных гидроперекисей из олефинов. При окислении циклогексадиена-1,3 (XXI ν) была получена эндоперекись (XXII ν , выход 20%), ранее синтезированная Шенком (см. стр. 1338). Окисление тетрациклона (LXIV ν) дало *цис*-дибензоилстильбен (LXVI ν , выход 50%), ранее полученный путем фотоокисления тетрациклона (см. стр. 1342). Окисление 2,5-диметилфурана (CXXXII ν) в среде метанола привело к гидроперекиси (CXXXVI, выход 84%), идентичной с гидроперекисью, полученной Футом при фотосенсибилизированном окислении 2,5-диметилфурана в метаноле (см. стр. 1353).

Фут сообщил, что по предварительным данным рубрен и другие ацены также окисляются синглетным кислородом в трансаннулярные пе-

рекиси. При окислении синглетным кислородом олефинов, содержащих аллильные атомы водорода, образуются с перемещением двойной связи аллильные гидроперекиси. Так, окисление 2,3-диметилбутена-2 привело к 2,3-диметил-3-гидропероксигидро-1 (CLXXXIX, выход 63%), ранее полученному Шенком¹⁹⁶ путем фотосенсибилизированного окисления 2,3-диметилбутена-2.



Фут²⁰⁹ полагает, что из результатов его исследования следует, что и при фотосенсибилизированном окислении активным промежуточным продуктом может являться синглетный кислород.

Кори²⁰⁸ применил метод переведения молекулярного кислорода в синглетное состояние с помощью электрического разряда, впервые описанный в 1956 г. Фонером и Хадсоном²¹⁰. По этому методу ~10% молекулярного кислорода превращается в метастабильное состояние $^1\Delta_g$ и лишь ~0,01% переходит в метастабильное состояние $^1\Sigma_g$. Кори проводил окисление 1,3-диенов при 0° в среде бромбензола, хлорбензола, нитробензола и в других растворителях. Окисление α -терпинена привело к аскаридолу (I), ранее синтезированному Шенком (см. стр. 1336). При окислении 1,3-дифенилизобензофурана (CLXV) образовался с высоким выходом α -дibenзоилбензол (CLXVIII). 9,10-Дифенилантрацен (CXIVa), антрацен (CXVIIa) и 9,10-диметилантрацен (CXVIIg) были превращены в соответствующие эндоперекиси (CXVa, CXVIIa и CXVIIg), идентичные с образцами, полученными путем фотоокисления этих углеводородов (см. стр. 1349).

Попытки осуществить окисление 2,3-диметилбутена-2, 1-фенилциклогексена-1, α -пинена и холестен-4-ола-3 β в аллильные гидроперекиси не дали положительных результатов.

Метод Кори пока не может быть применен для препаративного получения трансантенулярных перекисей из циклических 1,3-диенов. Использованный им генератор метастабильного кислорода позволял проводить окисление лишь нескольких миллимоляр веществ, причем, например, окисление 100 мг 9,10-диметилантрацена в 9,10-перексид длилось 19 часов*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berichte von Schimmel. u. Co., 1908, April, стр. 108; C. 1908, I, 1839.
2. O. Wallach, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, 1912, 422.
3. O. Wallach, Lieb. Ann., 392, 59 (1912).
4. K. Bodendorf, Arch. Pharm., 271, 1 (1933).

* Дополнение при корректуре. Недавно Фут²¹² провел сравнительное изучение стереохимии реакции лимонена с синглетным кислородом и стереохимии реакции фотосенсибилизированного окисления лимонена. Из результатов этого исследования вытекает, что в обоих случаях образуются идентичные промежуточные продукты реакции. Таким образом, высказанное ранее Футом²⁰⁹ предположение, что при реакциях фотоокисления алканов и диеноидных соединений промежуточно образуется синглетный кислород, получило экспериментальное подтверждение.

5. G. O. Schenck, K. G. Kinkel, H. J. Mertens, Lieb. Ann., **584**, 125 (1953).
6. M. Matic, D. A. Sutton, J. Chem. Soc., **1953**, 349.
7. E. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **33**, 1404 (1911); **35**, 84 (1913).
8. T. A. Henry, H. Paget, J. Chem. Soc., **119**, 1714 (1921).
9. G. Jacob, G. Ourisson, Bull. Soc. chim., **1958**, 734.
10. H. Thomas, W. Dobke, Arch. Pharm., **268**, 128 (1930).
11. А. С. Данилова, Г. В. Пигуловский, ЖХХ, **33**, 2076 (1963).
12. А. С. Данилова, Ж. орг. химии, **1**, 521 (1965).
13. D. A. Scott, Chem. Eng. News, **18**, 404 (1940).
14. C. T. Handy, H. S. Rothrock, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5306 (1958).
15. W. Kern, A. R. Heinz, Makromol. Chem., **16**, 81 (1955).
16. W. Kern, K. Jockusch, A. Wofrom, Macromol. Chem., **3**, 223 (1949).
17. А. Л. Клебанский, Р. М. Сорокина, ЖПХ, **35**, 2735 (1962).
18. W. Kern, J. Stallmann, Makromol. Chem., **7**, 199 (1951).
19. W. Kern, A. R. Heinz, J. Stallmann, Makromol. Chem., **16**, 21 (1955).
20. F. K. Kawahara, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1447 (1957).
21. R. Jacquemain, C. r., **215**, 200 (1942).
22. S. H. Harper, H. W. B. Reed, R. A. Thompson, J. Sci. Food Agr., **2**, 94 (1951); C. A., **45**, 7531 (1951).
23. K. Griesbaum, A. A. Oswald, W. Naegle, J. Org. Chem., **29**, 1887 (1964).
24. Б. А. Арбузов, ЖХХ, **3**, 28 (1933).
25. В. М. Никитин, ЖХХ, **11**, 209 (1948).
26. L. Desalbres, Bull. Soc. chim., **1950**, 1245.
27. Г. Л. Драницников, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 470.
28. L. Desalbres, B. Lahourcade, J. Rache, Bull. Soc. chim., **1956**, 761.
29. H. Hock, F. Depke, Chem. Ber., **84**, 349 (1951).
30. H. Hock, F. Depke, Angew. Chem., **63**, 243 (1951).
31. E. H. Farmer, Trans. Faraday Soc., **21**, 122 (1946).
32. H. Hock, M. Siebert, Chem. Ber., **87**, 554 (1956).
33. W. Kern, A. R. Heinz, D. Höhr, Makromol. Chem., **18—19**, 406 (1956).
34. G. O. Schenck, K. Ziegler, Naturwiss., **32**, 157 (1944).
35. G. O. Schenck, Angew. Chem., **64**, 12 (1952).
36. Schering Akt.—Ges., Герм. пат. 752437 (1941); C., **1955**, 11048.
37. G. O. Schenck, D. E. Dunlap, Angew. Chem., **68**, 248 (1956).
38. G. O. Schenck, Angew. Chem., **69**, 579 (1957).
39. G. O. Schenck, W. Müller, H. Pfenig, Naturwiss., **41**, 374 (1954).
40. G. O. Schenck, Там же, **41**, 452 (1954).
41. G. O. Schenck, E. Koerner, V. Gustorf, H. Köller, Angew. Chem. **73**, 707 (1961).
42. G. O. Schenck, Пат. ФРГ 913892 (1954); C. A., **52**, 14704 (1958).
43. A. C. Cope, T. A. Liss, G. W. Wood, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6287 (1957).
44. J. Rigaudy, P. Courtot, Tetrahedron Letters, **1961**, 95.
45. P. Courtot, Ann. chim., (13), **8**, 197 (1963).
46. G. O. Schenck, H. Ziegler, Naturwiss., **38**, 356 (1951).
47. G. O. Schenck, R. Wirtz, Там же, **40**, 581 (1953).
48. G. R. Evans, W. Bergmann, J. English, J. Org. Chem., **27**, 13 (1962).
49. C. Dufraisse, G. Rio, J.-J. Basselier, C. r., **246**, 1640 (1958).
50. C. Dufraisse, A. Étienne, J.-J. Basselier, C. r., **244**, 2209 (1957).
51. R. Criegee, Angew. Chem., **74**, 703 (1962).
52. R. Criegee, W.-D. Wirth, W. Engel, H. A. Brune, Chem. Ber., **96**, 2230 (1963).
53. T. G. Halsall, W. J. Rodewald, D. Willis, Proc. Chem. Soc., **1958**, 231.
54. T. G. Halsall, W. J. Rodewald, D. Willis, J. Chem. Soc., **1959**, 2798.
55. W. Dilthey, S. Henkels, M. Leonhard, J. prakt. chem., **151**, 97 (1938).
56. G. O. Schenck, Ztschr. Elektrochem., **56**, 855 (1952).
57. C. Dufraisse, A. Étienne, J. Aubry, C. r., **239**, 1170 (1954).
58. C. Dufraisse, A. Étienne, J. Aubry, Bull. Soc. chim., **1954**, 1201.
59. N. M. Bikales, E. I. Becker, J. Org. chem., **21**, 1405 (1956).
60. C. F. Wilcox, M. P. Stevens, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1258 (1962).
61. C. F. H. Allen, J. A. Van Allan, J. Org. Chem., **18**, 882 (1953).
62. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. химии, **29**, 442 (1960).
63. G. Rio, A. Ranjon, C. r., **248**, 111 (1959).
64. A. Windaus, J. Brunkens, Lieb. Ann., **460**, 225 (1928).
65. A. Windaus, O. Linsert, Там же, **465**, 157 (1928).
66. A. Windaus, W. Bergmann, A. Lüttringhaus, Там же, **472**, 195 (1929).
67. M. Müller, Ztschr. physiol. Chem., **231**, 75 (1931).
68. A. Windaus, R. Langer, Lieb. Ann., **508**, 105 (1934).

69. G. D. Laubach, E. C. Schreiber, E. J. Agnello, E. N. Lightfoot, K. J. Brunings, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1514 (1953).
70. G. D. Laubach, E. C. Schreiber, E. J. Agnello, K. J. Brunings, Там же, **78**, 4746 (1956).
71. G. D. Laubach, Ам. пат. 2877221 (1959); C. A., **53**, 14155 (1959).
72. G. D. Laubach, Ам. пат. 2897128 (1959); C. A., **54**, 643 (1960).
73. P. Bladon, T. Sleigh, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 183.
74. P. Bladon, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2176.
75. F. Schenck, K. Buchholz, O. Wiese, *Ber.*, **69**, 2696 (1936).
76. K. Hsude, J. Suzuki, S. Iwasaki, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **11**, 405 (1963); C. A., **59**, 4006 (1963).
77. D. Dvornik, M. Kraml, J. F. Bagli, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2739 (1964).
78. A. Butenandt, H. Kudszus, *Ztschr. physiol. Chem.*, **253**, 224 (1938).
79. E. L. Skau, W. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 986 (1938).
80. E. L. Skau, W. Bergmann, *J. Org. Chem.*, **3**, 166 (1938).
81. H. B. Henbest, R. A. L. Wilson, *Chem. a. Ind.*, **1956**, 86.
82. A. Butenandt, J. Paland, *Ber.*, **72**, 424 (1939).
83. A. Windaus, E. Auchagen, W. Bergmann, H. Butte, *Lieb. Ann.*, **477**, 268 (1930).
84. L. F. Fieser, *Experientia*, **6**, 312 (1950).
85. L. F. Fieser, M. Fieser, *Steroids*, N. Y., Reinhold, 1959, стр. 14, 98.
86. P. Bladon, R. B. Clayton, C. W. Greenhalgh, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. Silverstone, G. W. Wood, G. F. Woods, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4883.
87. P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, G. W. Wood, G. F. Woods, Там же, **1952**, 4890.
88. P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, G. W. Wood, D. C. Eaton, A. A. Wagland, Там же, **1953**, 2916.
89. P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. F. Woods, Там же, **1954**, 125.
90. T. Achtermann, *Ztschr. physiol. Chem.*, **217**, 281 (1933).
91. J. L. Dunn, J. M. Heilbron, R. F. Phipps, K. M. Samant, F. S. Spring, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1576.
92. L. F. Fieser, *The Chemistry of Natural Products Related to Phenanthrene*, N. Y., Reinhold, 1936, стр. 174.
93. W. Bergmann, F. B. Hirschmann, E. L. Skau, *J. Org. Chem.*, **4**, 29 (1939).
94. R. B. Clayton, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2015.
95. P. Wieland, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1028 (1947).
96. G. Bauslaugh, G. Just, F. Blank, *Nature*, **202**, 1218 (1964).
97. R. J. Conca, W. Bergmann, *J. Org. Chem.*, **18**, 1104 (1953).
98. E. J. Agnello, R. Pinson, G. D. Laubach, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4756 (1956).
99. D. Dvornik, M. Kraml, J. Dubuc, M. Givner, R. Gaudry, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3309 (1963).
100. G. A. Blondin, B. D. Kulkarni, W. R. Nes, Там же, **86**, 2528 (1964).
101. R. N. Moore, R. V. Lawrence, Там же, **80**, 1438 (1958); **81**, 458 (1959).
102. R. N. Moore, R. V. Lawrence, Ам. пат. 2899463 (1959); РЖХим., **1961**, 6Л128.
103. R. N. Moore, R. V. Lawrence, Ам. пат. 2996515 (1961); РЖХим., **1962**, 24Л122.
104. W. H. Schuller, J. C. Minor, R. V. Lawrence, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. a. Development*, **3**, 97 (1964).
105. W. H. Schuller, R. V. Lawrence, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 105.
106. W. H. Schuller, R. V. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2563 (1961).
107. W. H. Schuller, R. N. Moore, R. V. Lawrence, Там же, **82**, 1734 (1960).
108. C. Moureu, C. Dufraisse, P. M. Dean, *C. r.*, **182**, 1440, 1584 (1926).
109. C. Dufraisse, *Bull. Soc. chim.*, (5), **3**, 1857 (1936).
110. C. F. H. Allen, L. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 937 (1936).
111. A. Willemart, *Groupe du naphtacene et du rubène*, в книге V. Grignard, G. Dupont, R. Locquin, *«Traité de Chimie Organique»*, Т. XVII, Paris, Masson, 1949, стр. 1270.
112. C. Dufraisse, J. Houillart, *C. r.*, **205**, 740 (1937).
113. C. Dufraisse, M. Badoche, *C. r.*, **193**, 63 (1931).
114. C. Dufraisse, A. Etienne, *C. r.*, **201**, 280 (1935).
115. C. Dufraisse, Le Bras, *Bull. Soc. chim.*, (5), **4**, 349 (1937).
116. C. Dufraisse, L. Velluz, *C. r.*, **208**, 1822 (1939).
117. C. Dufraisse, L. Velluz, *Bull. Soc. chim.*, (5), **9**, 171 (1942).
118. C. Dufraisse, M. Gergard, *C. r.*, **201**, 428 (1935); **202**, 1859 (1936).
119. C. Dufraisse, M. Gergard, *Bull. Soc. chim.*, (5), **4**, 2052 (1937).
120. A. Willemart, *C. r.*, **205**, 866 (1937).

121. A. Willemarc, Bull. Soc. chim. (5), **5**, 556 (1938).
122. A. Mustafa, Chem. Rev., **51**, 18 (1952).
123. C. Dufraisse, Bull. Soc. chim., (5), **6**, 422 (1939).
124. W. Bergmann, M. J. McLellan, Chem. Rev., **28**, 367 (1941).
125. A. Etienne, Photo-oxydes d'acènes. Union labile de l'oxygène au carbone, в книге V. Grignard, G. Dupont, R. Locquin, «Traité de Chimie Organique», т. XVII, Paris, Masson, 1949, стр. 1299.
126. E. G. E. Hawkins, Organic Peroxides, London, Spon, 1961, стр. 236.
127. C. Dufraisse, R. Priou, Bull. Soc. chim. France, (5), **5**, 611 (1938).
128. C. Dufraisse, J. Houppillart, Там же, (5), **5**, 626 (1938).
129. C. Dufraisse, M. Badosche, C. r., **200**, 929, 1103 (1935).
130. C. Pinazzi, C. r., **225**, 1012 (1947).
131. C. Pinazzi, C. r., **226**, 929 (1948).
132. R. Criegee, Herstellung und Umwandlung von Peroxyden, в книге Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», 4 Aufl., Bd. VIII/3, Stuttgart, Georg Thieme, 1952, стр. 61.
133. P. de Bruyn, Bull. Soc. chim. Belges, **69**, 328 (1960).
134. R. E. Erickson, P. S. Bailey, J. C. Davis, Tetrahedron, **18**, 389 (1962).
135. E. J. Moriconi, L. B. Taranko, J. Org. Chem., **28**, 2526 (1963).
136. M. Avram, D. Dinu, C. D. Nenitzescu, Chem. a. Ind., **1959**, 257.
137. M. Avram, D. Dinu, D. Mateescu, C. D. Nenitzescu, Chem. Ber., **93**, 1789 (1960).
138. M. Avram, J. G. Dinulescu, D. Dinu, G. Mateescu, C. D. Nenitzescu, Tetrahedron, **19**, 309 (1963).
139. M. P. Cava, R. Pohlke, J. Org. Chem., **28**, 1012 (1963).
140. G. O. Schenck, Lieb. Ann., **584**, 156 (1953).
141. G. O. Schenck, Герм. пат. 879650 (1942); C., **1954**, 6345.
142. G. O. Schenck, Герм. пат. 881193 (1941); C., **1955**, 5415.
143. G. O. Schenck, Naturwiss., **31**, 387 (1943).
144. G. O. Schenck, Ber., **77**, 661 (1944).
145. G. O. Schenck, Chem. Ber., **80**, 289 (1947).
146. G. O. Schenck, Naturwiss., **35**, 28 (1948).
147. C. Foote, S. Wexler, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3879 (1964).
148. V. Holeček, V. Horák, Coll. Trav. chim. Tchéchosl., **27**, 2717 (1962).
149. FIAT-Rev. Germ. Sci. 1939—1946. «Präparative organische Chemie», Hrsg. von K. Ziegler, Teil 2, Weinheim, Chemie, 1953, стр. 195.
150. Houben-Weyl, «Methoden der Organischen Chemie», 4 Aufl., Bd. VIII/3, Stuttgart, Georg Thieme, 1952, стр. 402.
151. I. Ogura, Япон. пат. 6314 (1956); C. A., **52**, 11910 (1958).
152. K. Alder, F. Farina, Anales real soc. españ. fis. y quim. (Madrid), **54B**, 689 (1958); C. A., **54**, 16403 (1960).
153. A. P. Dunlop, P. R. Stout, S. Swadesh, Ind. Eng. Chem., **38**, 705 (1946).
154. A. P. Dunlop, Ind. Eng. Chem., **40**, 204 (1948).
155. J. Martel, C. r., **244**, 626 (1957).
156. H. H. Wassermann, A. Libertes, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2086 (1960).
157. R. E. Lutz, W. J. Welstead, R. G. Bass, J. J. Dale, J. Org. Chem., **27**, 1111 (1962).
158. D. J. Cram, G. R. Knox, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2204 (1961).
159. H. H. Wassermann, A. R. Dumaux, Там же, **84**, 2611 (1962).
160. G. O. Schenck, C. Foote, Angew. Chem., **70**, 505 (1958).
161. R. B. Woodward, R. H. Eastman, J. Am. Chem. Soc., **72**, 399 (1950).
162. C. Dufraisse, S. Ecary, C. r., **223**, 735 (1946).
163. См. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, М., Изд. АН СССР, 1963, стр. 544.
164. A. Le Berre, R. Ratsimbazafy, Bull. Soc. chim., **1963**, 229.
165. A. Guiot, J. Catel, Bull. Soc. chim., **35**, 1124 (1906).
166. P. S. Bailey, H. O. Colomb, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4238 (1957).
167. F. Bernheim, J. E. Morgan, Nature, **144**, 290 (1939).
168. P. de Mayo, S. T. Reid, Chem. a. Ind., **1962**, 1576.
169. W. Theilacker, W. Schmidt, Lieb. Ann., **597**, 95 (1955); **605**, 43 (1957).
170. C. Dufraisse, A. Etienne, J. Martel, C. r., **244**, 970 (1957).
171. C. Dufraisse, J. Martel, C. r., **244**, 3106 (1957).
172. C. Dufraisse, J. Martel, C. r., **245**, 457 (1957).
173. J. Sonnenberg, D. M. White, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5685 (1964).
174. E. H. White, M. J. C. Harding, Там же, **86**, 5686 (1964).
175. G. Suld, C. C. Price, Там же, **84**, 2094 (1962).
176. E. F. Ullman, Там же, **85**, 3529 (1963).
177. J. M. Dunston, P. Yates, Tetrahedron Letters, **1964**, 505.
178. A. F. McKay, E. J. Tarlton, C. Podlesva, J. Org. Chem., **26**, 76 (1961).

179. A. F. McKay, C. Podesva, E. J. Tarlton, J.-M. Billy, Canad. J. Chem., **42**, 10 (1964).
180. A. F. McKay, J.-M. Billy, E. J. Tarlton, J. Org. Chem., **29**, 291 (1964).
181. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules, 2 Edit, New York, Van Nostrand Co., 1950, стр. 560.
182. A. Schönberg, Lieb. Ann., **518**, 299 (1935).
183. A. Шёнберг, Препартивная органическая фотохимия, ИЛ, М., 1963, стр. 99.
184. G. O. Schenck, Naturwiss., **35**, 28 (1948).
185. G. O. Schenck, K. G. Kinkel, Там же, **38**, 355, 503 (1951).
186. G. O. Schenck, Там же, **40**, 205, 229 (1953).
187. G. O. Schenck, E. Koch, Ztschr. Elektrochem., **64**, 170 (1960).
188. G. O. Schenck, Там же, **64**, 997 (1960).
189. E. J. Bowen, D. W. Tanner, Trans. Faraday Soc., **51**, 475 (1955).
190. E. J. Bowen, The Potochemistry of Aromatic Hydrocarbon Solutions, в книге «Advances in Photochemistry», Vol. I, Interscience Publishers, N. Y., 1963, стр. 23.
191. G. O. Schenck, H. Egger, W. Denk, Lieb. Ann., **584**, 177 (1953).
192. G. O. Schenck, Герм. пат. 933925 (1943); C., **1956**, 3998.
193. G. O. Schenck, K. Gollnick, O.-A. Neumüller, Lieb. Ann., **603**, 46 (1957).
194. G. O. Schenck, O. A. Neumüller, W. Eisfeld, Там же, **618**, 202 (1958).
195. G. O. Schenck, O. A. Neumüller, Там же, **618**, 194 (1958).
196. G. O. Schenck, K. H. Schulte-Elte, Там же, **618**, 185 (1958).
197. G. O. Schenck, S. Schroeter, G. Ohloff, Chem. a. Ind., **1962**, 459.
198. G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, G. Ohloff, G. Schade, S. Schroeter, Angew. Chem., **76**, 582 (1964).
199. G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter, G. Ohloff, Lieb. Ann., **674**, 93 (1964).
200. K. Gollnick, G. O. Schenck, Pure a. Appl. Chem., **9**, 507 (1964).
201. A. Nickon, J. F. Bagli, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6330 (1959); **83**, 1498 (1961).
202. R. L. Kenney, G. S. Fischer, Там же, **81**, 4288 (1959).
203. R. L. Kenney, G. S. Fischer, J. Org. Chem., **28**, 3509 (1963).
204. H. Kautsky, H. de Brujin, Naturwiss., **19**, 1043 (1931).
205. H. Kautsky, H. de Brujin, R. Neuwirth, W. Baumeister, Ber., **66**, 1588 (1933).
206. H. Kautsky, Biochem. Ztschr., **291**, 271 (1937).
207. J. L. Rosenberg, D. J. Shombert, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3257 (1960).
208. J. Corey, W. C. Taylor, Там же, **86**, 3881 (1964).
209. C. S. Foote, S. Wexler, Там же, **86**, 3880 (1964).
210. S. N. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys., **25**, 601 (1956).
211. G. Bernhardt, F. Korte, Angew. Chem., **77**, 133 (1965).
212. См. Chem. Eng. News, **43**, № 16, 41 (1965).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова