

УДК 547.216.

ОКИСЛЕНИЕ КЕТОНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Карножицкий В. Я.

Представлены результаты основных работ по различным способам окисления альдегидов и кетонов кислородом. Рассмотрены чисто термическое окисление, фотоокисление, а также окисление при низкой температуре в щелочных средах. Изложены общие положения механизма процессов, приведен обзор частных случаев для алифатических, алициклических, насыщенных, ароматических и алициклических кетонов и механизмы разложения гидроперекисей α -кетонров.

Библиография — 101 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1693
II. Общие положения	1695
III. Окисление насыщенных алифатических и ароматических кетонов	1698
IV. Синтез и исследование разложения α -кетогидроперекисей	1704
V. Реакции окисления алициклических кетонов	1708
VI. Окисление α,β -непредельных кетонов	1714
VII. Взаимодействие стероидных кетонов с кислородом	1715

I. ВВЕДЕНИЕ

Наши две предыдущие статьи посвящены различным способам окисления спиртов [1] и фенолов [2]; логично рассмотреть с этой точки зрения и карбонильные соединения. Действительно, они являются промежуточными продуктами в окислении углеводов и образуются в ходе аэробного термического воздействия на липиды животного или растительного происхождения. Известно, что при окислении углеводов одновременно образуются, через промежуточные гидроперекиси, спирты и карбонильные соединения (альдегиды или кетоны, в зависимости от структуры углеводов); другая часть карбонильных соединений образуется при последующем окислении спиртов.

Механизм образования карбонильных соединений в ходе окисления углеводов подробно изложен в обзорных статьях [1—3].

Основными продуктами окисления карбонильных соединений являются карбоновые кислоты, образующиеся путем разрыва цепи или без него, в зависимости от исходного соединения — кетона или альдегида. Различные способы окисления карбонильных соединений представляют не только теоретический, но и значительный практический интерес для синтеза карбоновых кислот и их производных методом окисления углеводов, в частности для синтеза двухосновных кислот из алициклических углеводов.

В обзорных статьях [4—6] подробно описано образование моно- и полифункциональных предельных и непредельных карбонильных соединений из производных олеиновой, линоленовой и линолевой кислот. Кроме того, многочисленные карбонильные соединения входят в состав природных соединений и являются важным сырьем для различных отраслей производства химических продуктов — растворителей, фармацевтических продуктов, парфюмерии, красителей, пластмасс.

Следует отметить, что в настоящее время имеются достаточно подробно разработанные способы окисления альдегидов в жидкой или паровой фазе (самый последний обзор вышел в 1976 г.). Так, [7] описано окисление альдегидов в жидкой фазе; опубликован обзор [8], посвященный механизму и кинетике окисления альдегидов в жидкой и паровой фазе; фотоокисление альдегидов в жидкой или паровой фазе рассмотрено в [9]; авторы работы [10] подробно обсудили окисление альдегидов в жидкой фазе и их совместное окисление с олефинами. В [11] описан механизм окисления альдегидов в щелочной среде.

Кроме перечисленных выше обзорных работ темой очень подробных публикаций явились результаты отдельных исследований за последние 26 лет, причем во многих случаях приведены заслуживающие внимания выводы относительно кинетики процессов.

Так, опубликованы две статьи Комба с сотр. [12] по окислению ацетальдегида и пропионового альдегида в паровой фазе (в статьях приведены соображения по кинетике и подробное описание рабочих методик). В работе [13] исследовано фотоокисление альдегидов C_7 методом ИК-спектроскопии, а в работе [14] — фотоокисление кротонового альдегида. В статье [15], посвященной жидкофазному окислению бензойного альдегида, приведены выводы относительно кинетики процесса и критические замечания по поводу предшествующих работ. Автоокисление фурфуrolа рассмотрено в работе [16], где имеется также обширный исторический обзор и критическое рассмотрение ранних работ.

Следует отметить большие обзорные статьи, посвященные окислению альдегидов различных типов, в VII томе сборника Гриньяра [17—20]; там же рассмотрены реакции окисления алифатических [17], алициклических [18], ароматических [19] и непредельных (моно- и полиолефиновых, ацетиленовых) [20] альдегидов.

Итак, поскольку способы окисления альдегидов описаны и обсуждены в целом ряде обзорных статей (большая часть которых датирована 1976 г.) и оригинальных публикаций, мы считаем, что нет необходимости рассматривать их в рамках данного обзора.

Литература по окислению кетонов заметно отличается от работ по альдегидам. Насколько нам известно, есть лишь два обзора по их чисто термическому [21] и паровому [22] окислению; в последней работе рассмотрены различные реакции фотоокисления в паровой фазе и общие положения относительно механизма фотоокисления. Однако в обзорах [21, 22] не рассмотрены ни чисто термическое жидкофазное окисление кетонов в присутствии различных катализаторов или без них (имеются лишь краткие главы в общих обзорах по органическим перекисям [23—25] со ссылками до 1960 г.), ни их окисление в щелочной среде при низкой температуре, что является предметом многочисленных подробных исследований последнего десятилетия. Низкотемпературное окисление в щелочной среде оказалось высокоэффективным, так как позволяет не только синтезировать и выделять различные α -кето-*трет*-гидроперекиси, но и изучать их свойства, в частности, их радикальный (в жидкой и паровой фазе) и ионный распад, катализируемый щелочами.

Следует отметить, что отдельные кетоны входят в состав многих природных эфирных масел, половых гормонов и древесного дегтя. Известно образование метилкетонов CH_3COR (R — нечетное число атомов углерода от C_3 до C_{11}) при прогоркании насыщенных липидов под действием определенных плесеней на предельные жирные кислоты, их аммонийные соли и триглицериды, а также образование кетонов и альдегидов различных типов в ходе термического окисления липидов [4—6].

Данные по промышленному применению метилкетонов приведены в [26].

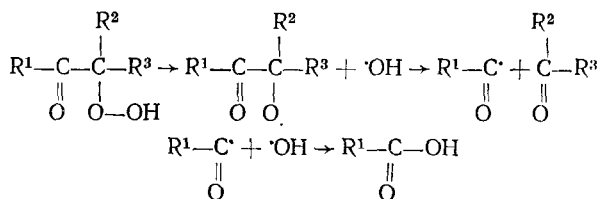
Различные химические и физические аспекты реакции окисления кетонов достаточно интересны, особенно исследования последнего десятилетия; поэтому, с нашей точки зрения, уместно обобщить литературные данные по способам окисления кетонов, в дополнение к уже имеющейся информации о реакциях этих соединений.

1. Термическое окисление под действием O_2 в нейтральной среде

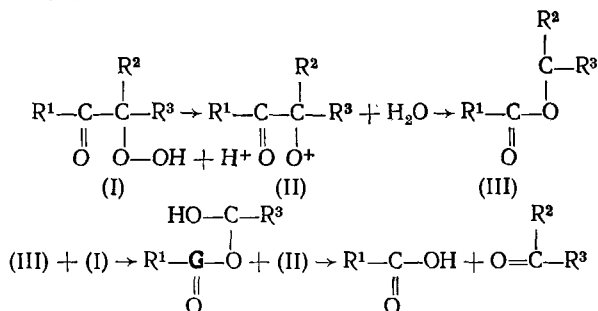
Шарп с сотр. [35] выделил масляную кислоту и пропионовый альдегид в ходе термического автоокисления дипропилкетона при 110—120° С. Кроме того, авторы констатировали образование перекиси, содержание которой возрастает (прежде всего в зависимости от продолжительности процесса), проходит через максимум, затем снижается (как в случае окисления углеводородов различных типов и других органических соединений); этого не наблюдается для постоянно увеличивающегося образования альдегида и кислоты. Эти же авторы в работе [36] выделили ацетон и изомасляную кислоту после термического автоокисления диизопропилкетона при 100 и 110° С. Интересно отметить, что в первом случае (в присутствии вторичного атома углерода, сопряженного с С=О) происходит образование небольшого количества воды и часть альдегида превращается в соответствующую кислоту.

Результаты экспериментов, полученные для нескольких алифатических, бензиловых и алициклических кетонов, показывают, что молекулярный кислород вначале действует (по крайней мере, в большей своей части) на атом углерода, расположенный в α -положении по отношению к группе $C=O$, что приводит к образованию кетогидроперекиси $R^1C(=O)C[OOH](R^2)(R^3)$, которая далее разлагается на альдегид и карбоновую кислоту с разрывом связей $O-O$ и $C-C$ в группе $C-C=O$.

Разложение гидроперекиси протекает прежде всего по радикальному механизму



а далее — по ионному механизму, причем процесс катализируется образовавшейся кислотой:



Действительно, в [38] показано, что в случае циклогексанона скорость разложения образовавшейся гидроперекиси значительно возрастает при введении уксусной кислоты. При этом процесс образования кислоты явно автокаталитический, как и в случае дипропилкетона при 120°С; содержание кислоты в первые 5 ч после начала реакции невелико, затем оно составляет 0,022 и 0,080 моль на моль кетона через 8 и 12 ч соответственно [39].

В табл. 1 приведены количественные данные для случая образования гидроперекисей и кислот из трех кетонов при разных температурах.

ТАБЛИЦА 1

Автоокисление кетонов

Кетон	t, °С	Время, ч	Содержание продуктов окисления, молей на моль исходного кетона		τ*, г	Ссылки
			перекись	кислота		
Диизопропилкетон	85	8	0,022	0,0148	—	[40]
Диизопропилкетон	100	36	0,05	0,05	6	[36]
Диизопропилкетон	110	16	0,040	0,040	0	[36]
Дипропилкетон	110	24	0,005	0,05	8	[35]
Дипропилкетон	120	6	0,01	0,02	—	[35]
Метилэтилкетон	120	10	0,003	0,003	—	[39]

* τ — Индукционный период образования кислоты.

Способ катализируемого кислотами ионного разложения гидроперекисей впервые разработан в [40] на примере разложения гидроперекиси декалина в присутствии H₂SO₄; по этому же механизму идет разложение гидроперекиси кумола на фенол и ацетон [41], что подробно обсуждается в статье [42].

Заметим, что кроме основного разрыва связи в α-положении к группе С=О может происходить (в значительно меньшей степени) разрыв связи в β-положении, особенно если группа в β-положении к С=О представляет собой Н (образование Н₂O) или Н₂СС₆Н₄Х. Таким же образом действие О₂ на атом углерода в α-положении к группе С=О, хотя оно и основное, не является единственным: воздействие кислорода могут испытывать и атомы С, находящиеся в других положениях, что доказано для кетонов с длинной цепью.

Действительно, Риф с сотр. на примере окисления октанона-2 [43] и ундеканона-6 [44, 45] показали, что кроме соединений, образующихся в результате разрыва цепи в α-положении, получают и несколько других веществ, образующихся вследствие разрыва цепи в иных положениях.

2. Действие O_2 в присутствии ионизирующего излучения в нейтральной среде

Фотоокисление ацетона и диэтилкетона под действием света длинной волны $267 < \lambda < 313$ нм при разных температурах является темой многочисленных работ, проанализированных в [21]. Показано, что первичный акт реакции состоит в образовании радикалов $R^2-\dot{C}=O$ (или $R^1-\dot{C}=O$ и \dot{R}^2), окисляющихся в соответствующие перокси-радикалы.

Конечные продукты образуются из радикалов $R^1O-\dot{O}$, $R^1-\dot{O}$, $R^2-C(=O)OO\cdot$ и $R^2-(C=O)-O\cdot$ и представляют собой смесь, которая состоит из CO , CO_2 , кислот R^1-COOH , R^2-COOH , а также из спиртов и альдегидов, получающихся вследствие диспропорционирования радикалов $R^1O\cdot$ и $R^2O\cdot$.

3. Действие O_2 в щелочной среде

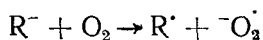
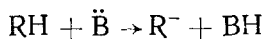
Кетоны могут реагировать с молекулярным кислородом и при очень низкой температуре в сильно щелочной среде в апротонных растворителях с образованием (как и в нейтральной среде) α -кетогидроперекиси в качестве первичного продукта. Скорость реакции чрезвычайно сильно зависит от конфигурации атома углерода в α -положении к группе $C=O$. Так, она очень низка для первичного атома углерода и очень высока для вторичных и третичных атомов углерода. Однако в первом случае выход гидроперекисей невелик, так как они быстро разлагаются в щелочной среде; в случае третичного атома углерода можно выделять гидроперекиси высокой степени чистоты с большим выходом.

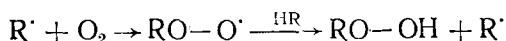
Для получения максимального выхода большое значение имеет подбор температуры и продолжительности реакции. (*трет*-Гидроперекиси также разлагаются под действием щелочей по общей схеме $2ROOH \rightarrow 2ROH + O_2$, но со скоростью значительно меньшей, чем вторичные гидроперекиси [23]). Следует отметить, что в несимметричных кетонах типа $H_3C-(C=O)CH(CH_3)_2$ затрагивается только третичная группа. Заметим, что окисление в сильно щелочной среде применимо не только для кетонов, но и для многочисленных других органических соединений с *трет*- C_α -атомом, например для простых и сложных эфиров, нитрилов, гидроксилламинов, гидразинов, меркаптанов и фенолов.

Влияние природы растворителя на выход гидроперекиси изучалось в работе [46] на примере метилизопропилкетона в присутствии системы $(CH_3)_3COK/(CH_3)_3CON$ при температуре $-8^\circ C$ и продолжительности процесса от 4 до 10 мин. Показано, что выход гидроперекиси уменьшается в ряду: диметилформамид > диметоксиэтан > гексаметилфосфамид > тетрагидрофуран > ацетонитрил > толуол > уксусная кислота, составляя 87, 80, 72, 66, 56, 48 и 38% соответственно.

Очевидно, что в двух первых растворителях реакция идет уже в присутствии водных растворов щелочей, а в других необходимо брать более сильные основания (типа алколюлятов), причем в апротонных растворителях типа диглима и гексаметилформамида скорость реакции значительно выше, чем в $(CH_3)_3CON$.

Первая стадия реакции — это ионизация исходного соединения (обозначенного RH) основанием \ddot{B} , с образованием аниона R^- , который затем реагирует с молекулярным кислородом:



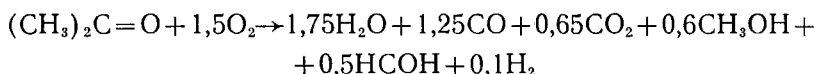


Следовательно, эта реакция включает образование ион-радикала O_2^{\cdot} , свойства и возникновение которого в ходе различных химических реакций описаны в недавно опубликованной обзорной статье [47].

В литературе подробно обсуждаются кинетические данные и механизм окисления в щелочной среде, применимый кроме кетонов к другим органическим соединениям, в частности к сложным эфирам [48] и алкилгалогенидам [49].

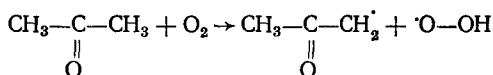
III. ОКИСЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Термическое окисление ацетона явилось предметом многочисленных исследований. Ацетон имеет только первичные С-атомы в α -положении к группе $C=O$; он достаточно устойчив к действию кислорода воздуха и вступает с ним в реакцию (в отсутствие каких-либо инициаторов окисления) лишь при температуре выше $250^\circ C$, поэтому его термическое окисление можно изучать только в паровой фазе. Такое окисление явилось темой двух серьезных исследований [50, 51], проводимых со специально очищенным ацетоном в интервале температур $250-500^\circ C$ при давлениях ацетона и кислорода 60 и 30 мм рт. ст. соответственно. Осуществлялось количественное и качественное определение продуктов реакций при 284 и $498^\circ C$. Показано, что при этих температурах происходит образование значительных количеств H_2O и CO . Содержание CO_2 и $HCON$, напротив, при $284^\circ C$ значительно, а при $498^\circ C$ — очень мало, и кроме того, только при последней температуре образуются метан (в довольно больших количествах) и метилэтилкетон (в гораздо меньших количествах). При $284^\circ C$ присутствует заметное количество гидроперекиси мезитила (которой не обнаружено при $498^\circ C$), а также очень немного H_2O_2 , H_2 , CH_3CON и $OSN-CHO$. Образование этих соединений происходит согласно приведенным ниже уравнениям, первое из которых описывает протекание реакции при 284° , второе — при $498^\circ C$ [50, 51]:

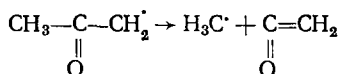


Отношение содержания одних и тех же соединений (r), образовавшихся при 284 и 498° составляет 2 для H_2O , 0,8 — для CO , 9,3 — для CO_2 .

Полученные результаты позволяют предположить следующий механизм процесса: прежде всего, как и в случае жидкофазного автоокисления кетонов, при $498^\circ C$ от ацетона отщепляется водород с образованием радикала:

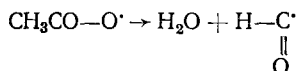


Период его существования очень короток; он разлагается на кетен и радикал H_3C^{\cdot} прежде, чем произойдет реакция с O_2 :

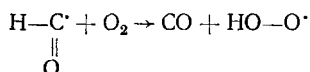


В присутствии O_2 кетен разлагается почти исключительно на H_2O и CO , со следами $CO_2 + C_2H_4$, а из радикала H_3C^{\cdot} образуется H_3CCO-O^{\cdot} . Поведение этого радикала также зависит от температуры: при повышен-

ной температуре (498° С) он разлагается в основном на H_2O и радикал $\cdot\text{CHO}$

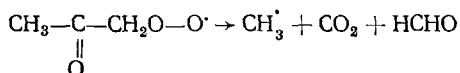


который, в свою очередь, может либо рекомбинировать с образованием глиоксаля, либо реагировать с O_2 ; в последнем случае образуются CO и радикал $\text{HO}\cdot$:



Радикал $\text{HO}\cdot$ может отщеплять водород от ацетона, образуя радикал $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$ и H_2O_2 .

При 284° С радикал $\text{H}_3\text{CCO}\cdot$ в основном отщепляет водород от ацетона или от НСОН , образуя $\text{CH}_3\text{СОН}$, при частичном разложении которого получают НСОН и H_2O ; радикал $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$, время существования которого при 284° больше, чем при 498° С, в основном будет реагировать с CO_2 , образуя радикал, который далее разлагается по схеме:



Фотоокисление ацетона (в частности, при $\lambda = 313$ нм) в паровой фазе при температурах от комнатной до 250° С и разных давлениях кислорода и ацетона описано в обширных работах [52—65], выводы из которых подробно проанализированы в обзорной статье [22]. Работа [64] относится к жидкофазному фотоокислению ацетона при 30° С.

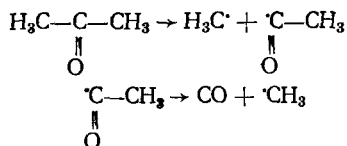
В этих работах показано, что основные соединения, образующиеся в различных условиях — это CO , CO_2 , $\text{CH}_3\text{ОН}$, AcОН , H_2O и CH_3COOH , с небольшими добавками НСООН , CH_4 и C_2H_6 .

Следует заметить, что соединения вида RH получают только при низких давлениях O_2 (< 1 мм рт. ст.), и для того, чтобы подавить их образование, необходимо несколько увеличить давление кислорода, одновременно повышая температуру (например, 0,0625 и 0,360 мм рт. ст. при 36 и 100° С соответственно).

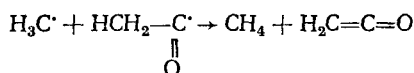
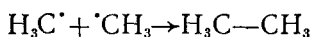
Если по природе своей образующиеся продукты аналогичны соединениям, получающимся при термическом окислении ацетона в паровой фазе при 280—320° С, то относительный состав и кинетика их образования различны и зависят от продолжительности процесса: при фотоокислении количество $\text{CH}_3\text{ОН}$ значительно больше и ОН образуется с самого начала реакции, одновременно с НСНО .

При постоянной определенной температуре общее количество продуктов окисления увеличивается по мере повышения давления кислорода (за исключением CO , количество которого уменьшается). Интересно отметить, что CO_2 более чем на 90% образуется из групп $\text{C}=\text{O}$, а CO — одновременно из групп CH_3 и $\text{C}=\text{O}$, и из последней группы тем меньше, чем больше давление O_2 ; НСНО и $\text{CH}_3\text{ОН}$ более чем на 90% получают из CH_3 . Действительно, исследование [61] с применением ^{14}C в группе CH_3 показало, что при 120° С количество радиоактивной CO_2 менее 10%. Этот результат подтвержден в [59] и [63], где применяли метку ^{18}O для большого интервала температур от 36 до 175° С; количество $^{18}\text{O}=\text{C}=\text{O}$ достигало 92%. Кроме того, в работе [63] доказано, что количество CH_3OH и $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ больше 90%. На первой стадии реакции происходит разложение ацетона на метильный и ацетильный радикалы, затем —

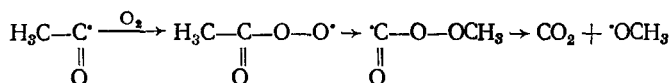
частичное декарбонилирование последнего, причем степень его возрастает с повышением температуры и уменьшается с увеличением давления кислорода.



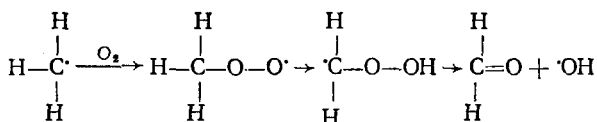
В отсутствие O_2 реакция рекомбинации идет между двумя радикалами $\text{H}_3\text{C}\cdot$, а диспропорционирование — между радикалами $\text{H}_3\text{C}\cdot$ и $\text{O}=\dot{\text{C}}-\text{CH}_3$, что приводит к образованию C_2H_6 , CH_4 и $\text{O}=\text{C}=\text{CH}_2$ соответственно:



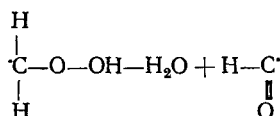
В присутствии O_2 радикал $\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}=\text{O}$ дает CO_2 и радикал $\text{H}_3\text{CO}\cdot$



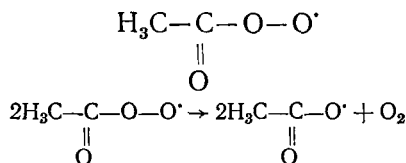
а из радикала $\text{H}_3\text{C}\cdot$ образуются HCHO и радикал $\cdot\text{OH}$



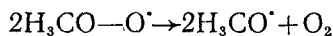
или же H_2O и радикал $\text{H}-\dot{\text{C}}=\text{O}$:



Радикалы $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}\cdot$ могут образоваться из радикалов

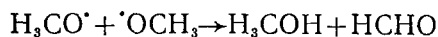


а радикалы $\text{H}_3\text{CO}\cdot$ — из радикалов $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{O}\cdot$:



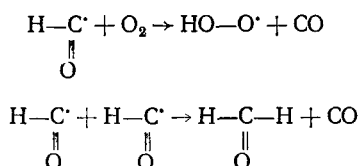
Вероятность последней реакции подробно обсуждается в статье [66].

Продукты HCHO и H_3COH (последний, по крайней мере, в начале реакции) образуются вследствие реакции диспропорционирования между двумя метокси-радикалами:



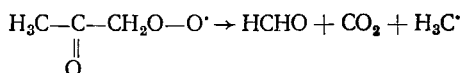
Эта реакция также обсуждается в [66].

Из формил-радикала, получающегося из радикала $\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{OOH}$, может образоваться CO по двум приведенным ниже реакциям, причем по второй — при низких давлениях кислорода:



Роль реакций отщепления водорода радикалами $\text{H}_3\text{CO}\cdot$, $\text{H}_3\text{CO}-\text{O}\cdot$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}\cdot$ и $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}\cdot$ возрастает с повышением температуры, по крайней мере до 200°C . Следует отметить, что отщепление H от формальдегида идет намного легче, чем от ацетона. Действительно, в зависимости от продолжительности процесса количество HCHO проходит через максимум, и отношение $\text{H}_3\text{COH}/\text{HCHO}$ постоянно увеличивается; кроме того, при введении HCHO содержание H_3COH , а также скорость реакции возрастают. Возникает новый источник радикалов $\text{H}-\dot{\text{C}}=\text{O}$, а отсюда — и образование CO .

При температуре 250°C реакции дегидрирования ацетона указанными радикалами становятся преобладающими, и скорость образования всех соединений быстро увеличивается. Образовавшиеся радикалы $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ окисляются в соответствующие перокси-радикалы, которые вследствие разложения по схеме



становятся новым источником HCHO и радикалов $\text{H}_3\text{C}\cdot$, а также всех их производных.

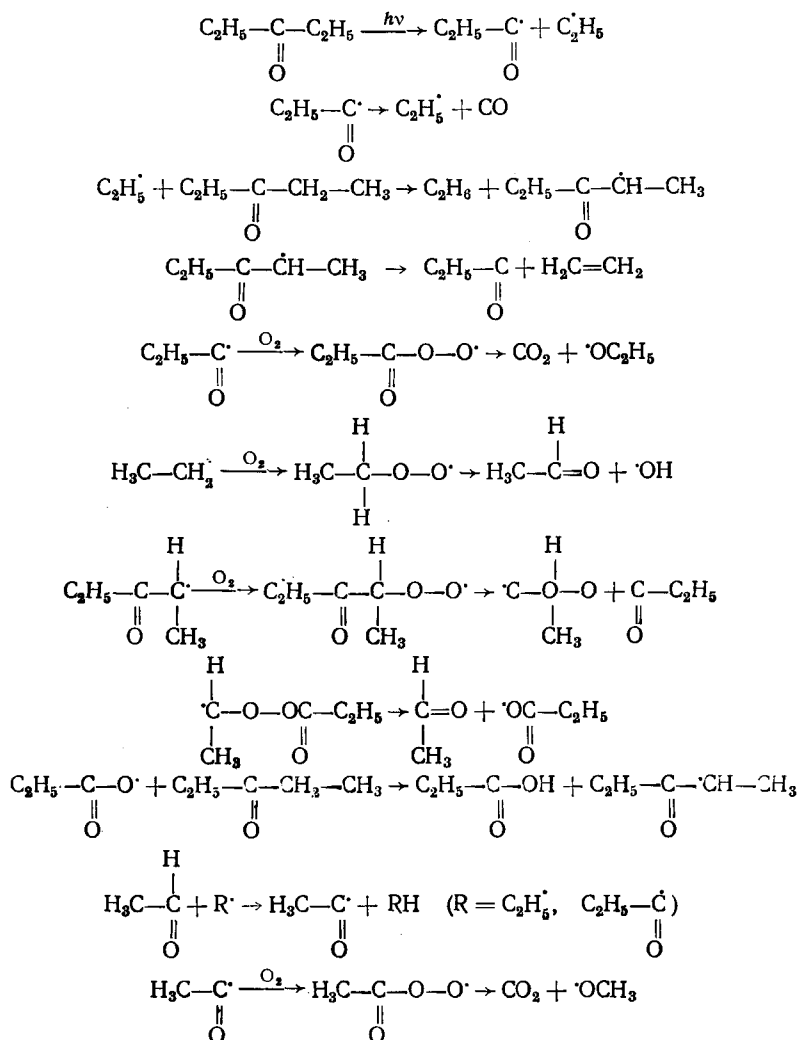
Жидкофазное фотоокисление ($\lambda=313\text{ нм}$) ацетона при 30°C рассмотрено в работе [64]; показано, что получаются практически такие же продукты реакции, как и в паровой фазе при 284°C . Однако количество O_2 , растворенного в ацетоне, недостаточно для полного подавления образования C_2H_4 и C_2H_6 , что говорит о более высокой способности радикалов $\text{H}_3\text{C}\cdot$ к отщеплению водорода и к димеризации в жидкой фазе.

Фотоокисление диэтилкетона описано в работах [67—69] при температурах 25, 100 и 200°C , и давлениях диэтилкетона 35 или 12,5 мм рт. ст. и кислорода от 0 до 1,25 мм рт. ст. [67] и при 30, 70, 100 и 150°C и давлениях диэтилкетона 35 мм рт. ст. и кислорода от 0,55 до 1,85 мм рт. ст. [69]. Анализ этих работ приведен в обзорной статье [22].

Основные продукты реакции включают CO , CO_2 , CH_3CHO и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ с небольшими количествами C_2H_4 и C_2H_6 . Кроме того, изотопным методом удалось установить, что почти все количество CO образуется из карбонильной группы (в противоположность ацетону, когда количество CO из $\text{C}=\text{O}$ не превышает 20%) и что CO_2 получается при 30°C почти исключительно из $\text{C}=\text{O}$, но при 100°C — только на 30%, а остальное количество CO_2 образуется из группы с вторичным C -атомом.

Приведенные выше факты объясняются значительно более легким декарбонилированием радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}=\text{O}$, чем радикалов $\text{H}_3\text{C}\dot{\text{C}}=\text{O}$, и намного более выраженной подвижностью атома водорода, связанного со вторичным атомом углерода по сравнению с первичным углеродным атомом (в случае ацетона). Следовательно, в случае диэтилкетона все

реакции отщепления водорода имеют большее значение, чем при окислении ацетона. Отсюда вытекает, что радикалы $C_2H_5-\dot{C}=O$, \dot{C}_2H_5 и $C_2H_5-C(=O)-\dot{C}H-CH_3$ образуются уже при комнатной температуре на начальной стадии реакции. Образование различных соединений можно представить в виде последовательности стадий:



Реакция отщепления атома водорода от H_3C-CHO аналогична отщеплению от $HCONH_2$ в случае ацетона. В отсутствие кислорода идет в основном образование C_2H_6 и C_2H_4 [70].

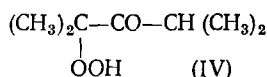
Термическое окисление дипропилкетона изучено в работе [35]. Показано, что максимальная концентрация гидроперекиси составляет 0,005 при 110°С и 0,010 моль на моль исходного вещества при 120°С; эти значения концентрации достигаются соответственно за 24 и за 5 ч. В этих же условиях концентрации кислот составляют 0,03 и 0,04 моль/моль и достигают значений 0,05 и 0,08 моль/моль через 30 ч при 100° и через 12 ч при 120°С.

В работе [36] изучено термическое окисление диизопропилкетона при 100 и 110°С; максимальное содержание гидроперекиси достигает

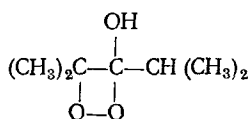
0,05 при 100° и 0,04 моль на моль исходного вещества при 110° С за 36 и 16 ч соответственно.

Окисление диизопропилкетона в сильно щелочной среде исследовано в работах [46, 49]. В присутствии $(\text{CH}_3)_3\text{СОК}$ в смеси $(\text{CH}_3)_3\text{СОН} +$ +диглим конверсия кетона проходит полностью за 45 ч; выход гидроперекиси равен 0,8 моль/моль [49]. Этот же алкоксид в растворе диметилформамида при -8°С реагирует полностью за 4 мин; выход гидроперекиси 0,87 моль/моль.

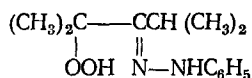
В работе [46] изучалась структура гидроперекиси



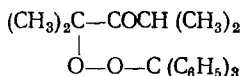
полученной термическим окислением при 100° С по данным [36] или окислением, катализируемым основанием, при -8°С — по [48]. Доказано отсутствие циклической структуры типа



подтверждаемое сохранением специфических свойств групп $\text{О}-\text{ОН}$ и $\text{С}=\text{О}$. Действительно, в присутствии фенилгидразина можно получить гидроперекись



а в присутствии $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{ССl}$ — диалкилперекись:



Наличие в продукте реакции одной гидроперекисной группы (с внутри- и межмолекулярными водородными связями) довольно неожиданно, поскольку одновременно присутствие двух третичных атомов углерода создает благоприятные условия для атаки в двух положениях одновременно. Разложение гидроперекиси идет по радикальному механизму (иницирование полимеризации винильных мономеров).

Окисление октанона-2 [42] при 130° С и 15 атм в щелочной среде в присутствии NaOH (от 0 до 4,25 *N*) изучено в [42]. Показано, что кроме основной атаки в положение 3 (по отношению к концу цепи), приводящей к образованию монокислот C_2 и C_6 , осуществляется, хотя и в меньшей степени, атака в другие положения. Интересно констатировать, что направление этой атаки меняется с изменением щелочности среды; с увеличением щелочности меньше затрагивается группа CH_2 , но усиливается взаимодействие с группой CH_3 , расположенной в α -положении по отношению к $\text{С}=\text{О}$.

Таким образом, в нейтральной среде общий выход кислот C_2 и C_6 равен 77%, а выход α -кетогептановой кислоты составляет 2% от суммарного выхода всех кислот, тогда как в щелочной среде (NaOH , 6,25 *N*) выходы кислот C_2 и C_6 составляют 63 и 18% соответственно. При переходе от нейтральной к щелочной среде несколько уменьшаются выходы кислот C_3 и C_4 , которые изменяются от 6,2 до 4,4% и от 8,4 до 6,5% соответственно.

Термическое окисление γ -ундеканона при 140°C под давлением 15 атм исследовано в работе [43]. Как и в предыдущем случае, кислород действует не только на атом углерода, находящийся в положении 5 по отношению к концу цепи, но и на все атомы углерода, хотя и в значительно меньшей степени; это вызывает образование как кислот C_5 и C_6 , так и кислот C_2 , C_3 и C_4 , γ -кетовалериановой и β - и γ -кетокаприновой кислот, а также образование diketонов (3,6- и 2,6-ундекандионов) и метилэтилбутиролактона. Следует отметить предпочтительную атаку в положении 2 (α -положение по отношению к группе CH_3). Количество образовавшихся кислот C_2 , C_3 , C_4 и C_5 по отношению к C_6 составляет 0,17; 0,11; 0,10 и 0,66 соответственно.

Количество перекисей проходит через резкий максимум ($8 \cdot 10^{-2}$ моль/моль), который достигается за 20 мин; через 2,5 ч количество перекисей становится равным $5 \cdot 10^{-2}$ моль/моль, сложных эфиров — $5 \cdot 10^{-2}$ моль/моль (через 3 ч), лактонов — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/моль (через 3 ч).

Сложные эфиры могут хотя бы частично получаться в результате действия перекиси на исходный кетон вследствие окисления образовавшегося альдегида. Это классическая реакция Бейера и Уиллиджера, описанная в работах [71, 72].

Изучалось и термическое окисление γ -ундеканона при температурах 120 и 130°C [43]; максимальное содержание различных соединений в продукте почти не зависит от температуры, но достигается оно тем быстрее, чем выше температура. Так, максимальное количество перекисей ($8 \cdot 10^{-2}$ моль) образуется соответственно за 180, 90 и 30 мин, кислот ($6 \cdot 10^{-2}$ моль) — за 300, 180 и 90 мин, сложных эфиров ($3 \cdot 10^{-2}$ моль) — за 360, 180 и 150 мин при 120, 130 и 140°C соответственно.

Авторы работы [73] установили, что бензилмезитилкетон при контакте даже со следами кислорода воздуха превращается при комнатной температуре в мезитиновую кислоту и бензальдегид. Выход промежуточ-

ной гидроперекиси $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{COMes}$
 $\quad \quad \quad \text{O}-\text{OH}$ составляет 0,07—0,08 моль/моль

и достигается за срок от 15 дней до 6 месяцев. Выделенная в чистом состоянии гидроперекись — кристаллическое вещество, плавится при $134\text{—}135^\circ\text{C}$ (разл.). При восстановлении действием KI или Na_2SO_3 в уксуснокислой среде получают соответствующий кетоспирт, а при нагревании до $100\text{—}110^\circ\text{C}$ и давлении 1 мм рт. ст. в основном образуются мезитиновая кислота, бензофенон и небольшое количество дибензоила и воды.

IV. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ α -КЕТОГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

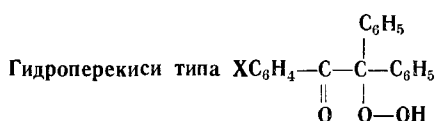
1. Синтез

Путем окисления альдегидов или кетонов в щелочной среде при -20°C в присутствии $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ в $(\text{CH}_3)_3\text{CONH}$ (метод I) или $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ДМФА}$ (метод II) с последующей перекристаллизацией продуктов в реакции в соответствующем растворителе авторам работы [74] удалось получить гидроперекиси различных типов, представленные в табл. 2 и 3.

2. Различные пути разложения α -кетогидроперекисей

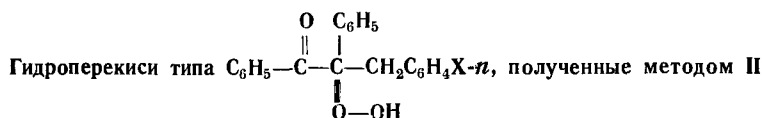
Очень подробно изучены различные способы термического [74] (при 250°C в паровой фазе или при 130°C в жидкой фазе в хлорбензоле), фотохимического [75], а также катализируемого щелочами [76] разло-

ТАБЛИЦА 2



X	Метод	Растворитель для перекристаллизации	Степень чистоты, %	Т. пл., °C
H	I	петролейный эфир	96	115—116
H ₃ CO- <i>n</i>	II	гексан + петролейный эфир	85	118—119
H ₃ C- <i>n</i>	II	бензол + петролейный эфир	77	112—114
Cl- <i>m</i>	II	бензол + петролейный эфир	88	101—103
Cl- <i>m</i>	II	—	67	жидк.

ТАБЛИЦА 3



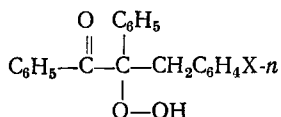
X	Растворитель для перекристаллизации	Степень чистоты, %	Т. пл., °C
CH ₃ O	бензол + петролейный эфир	29	105—108
H ₃ C	—	50	жидк.
Cl	—	60	жидк.

жения α -кетогидроперекисей. В указанных статьях приведено соотношение образующихся продуктов для каждого отдельного случая и обсуждаются соответствующие механизмы.

а) Радикальный механизм

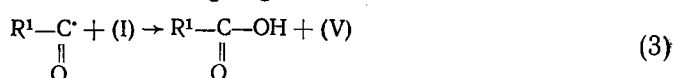
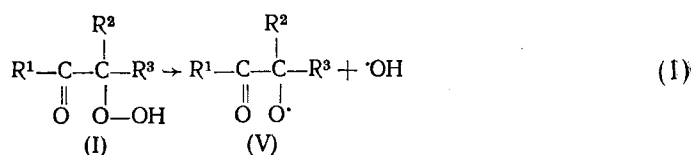
Термическое разложение α -кетогидроперекисей в паровой фазе при 250° C или в жидкой фазе при 130 и 150° C в C₆H₅Cl, а также их фотохимическое разложение при комнатной температуре дает в качестве основных продуктов кислоту R¹COOH и кетон R²COR³ с выходами 0,75—0,80 и 0,75—1,00 моль на моль исходного вещества соответственно. Эти продукты образуются в результате разрыва связи между атомом углерода карбонильной группы и C-атомом, связанным с гидроперекисной группой. Образуются также небольшие количества R¹COCOR², спирта R³OH, углеводорода R³R³, которые получаются в результате разрыва связи C—C, находящейся в β -положении по отношению к группе C=O. Легкость разрыва зависит от природы R₃.

В случае гидроперекисей



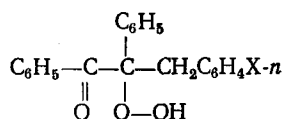
выход C₆H₅—C(=O)—C(=O)—C₆H₅ составляет 0,04; 0,054 и 0,08 моль на моль исходного вещества для X=Cl, H и OCH₃ соответственно. Следовательно, электроноакцепторные группы снижают, а электронодонорные увеличивают скорость разрыва связи C—C в β -положении. Повышенный выход кислоты R¹COOH или кетона R²COR³, а также тот факт, что скорость реакции в C₆H₅Cl больше, чем в других растворителях, позволяют предположить, что термическое разложение идет по

радикальному механизму, включающему последовательность стадий



Первая стадия реакции — гомолитический разрыв кислородного мостика в соединении (I) с образованием радикалов (V) и $\cdot\text{OH}$; затем следуют реакции (2) — (6). Основные реакции — (2) и (3), побочные (4), (5) и (6). Вклад ионного механизма при приведенных выше условиях эксперимента (разбавление до низкой концентрации в неполярном растворителе), по-видимому, незначителен. Кроме того, на основании того, что значения выходов аналогичны приведенным в предыдущем случае (для образования кислоты R^1COOH и кетона R^2COR^3 в ходе фотохимического разложения указанных гидроперекисей при комнатной температуре) можно предположить, что этот процесс идет и по цепному радикальному механизму [75].

Следует отметить, что окислительно-восстановительная реакция при 25°C в водном 70%-ном растворе CH_3OH в присутствии FeSO_4 также идет по радикальному механизму, аналогичному описанному в [74]. В пользу предположения об образовании радикалов R^1CO говорит также образование дикетона R^1COCOR^1 с выходом $\sim 0,17\text{--}0,20$ моль/моль для гидроперекисей типа



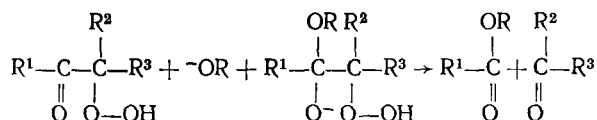
В противоположность гидроперекиси кумола, α -кетогидроперекись не восстанавливается в соответствующий спирт. При одновременном присутствии FeSO_4 и FeCl_3 образуются R^1COOCH_3 , $\text{R}^2\text{R}^3\text{C}=\text{O}$ и R^3Cl в количествах 0,4—0,6; 0,5—1,0 и 0,018—0,013 моль на моль исходного вещества соответственно.

Рекомбинация радикалов в присутствии ионов металлов подробно обсуждается в статье [77], а восстановление и окисление солями металлов — в [78].

б) Ионное разложение катализируемое сильными кислотами

Этот путь подробно изучен в работе [76]. Показано, что в присутствии алкокси-щелочей ROM , где $\text{M}=\text{K}, \text{Na}$, в соответствующем спирте или

в спирте с добавкой бензола при температуре от 0° С до комнатной происходит почти исключительно образование сложного эфира R'COOR и в небольшом количестве кислоты R'COOH; однако содержание последней увеличивается с уменьшением концентрации ROM и с повышением количества H₂O. Кинетические данные позволяют предположить, что первый этап реакции — это присоединение аниона ⁻OR к карбонильной группе; затем происходит гетеролитический разрыв кислородного мостика и связи C—C в образовавшемся анионе:



Скорость реакции, считая по количеству распавшейся гидроперекиси, очень сильно изменяется в зависимости от структуры гидроперекиси, а также от природы группы, связанной с C=O-группой по сравнению со

связанной с группой COOH. Так, для гидроперекиси типа $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}-\text{OH})-\text{R}^3$,

где R³=C₆H₅, CH₃, C₂H₅ или C₆H₅CH₂ (в одинаковых условиях: температура 0° С, концентрация CH₃ONa равна 0,10 моль/л в смеси CH₃OH и C₆H₆ в соотношении 1:1), скорости разложения (в относительных единицах) составляют 308; 10,5 и 4,9 (за 1 принята скорость разложения

гидроперекиси $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{O}-\text{OH})-\text{CH}_3$). Замена группы C₆H₅ на C₂H₅ снижает

скорость разложения в 30 раз, а на C₆H₅—CH₂ — более чем в 60 раз; выход кетона R²COR³ уменьшается в таком же порядке: от 0,98 для R³=C₆H₅ до 0,77 моль на моль исходного вещества для R³=C₆H₅CH₂.

Следует отметить, что относительная скорость разложения гидроперекиси (CH₃)₂CH—C(O)—C(O—OH)—CH₃ равна 0,078, а при замещении группы CH₃

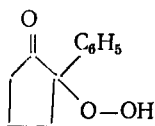
на (CH₃)₂CH она уменьшается более чем в 13 раз.

Для гидроперекисей типа $n\text{-XC}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}-\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_5$ (условия те же, только

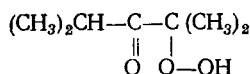
CH₃ONa заменяют на C₂H₅ONa), если принять за 1 скорость разложений при X=H, то относительные скорости для X=H₃CO; H₃C и Cl составляют 0,11; 0,33 и 4,8, а при замещении группы C₆H₅ (связанной с C=O) на

CH₃ в $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}-\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_5$ скорость уменьшается в 14 раз.

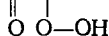
Отмечена особенно высокая скорость разложения гидроперекиси вида:



Она в 7550 раз больше, чем для гидроперекиси

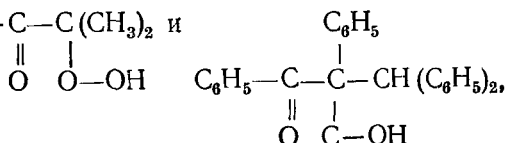


Приведенные выше результаты зависят в основном от разницы скоростей присоединения аниона ^-OR к группе $\text{C}=\text{O}$, которая обусловлена полярными и, в частности, стерическими факторами. Так, скорость разложения гидроперекиси $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ крайне низка вследствие сте-



рических затруднений. Скорость разложения изменяется также в зависимости от концентрации RONa : при 0°C для системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/(\text{CH}_3\text{COH}+\text{C}_6\text{H}_6)$ она возрастает в 4,5 раза, если концентрация RONa увеличивается в 20 раз (от $5 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-1} моль/л), а с повышением температуры до 25°C скорость разложения возрастает в 25 раз.

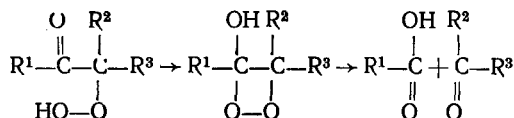
Следует отметить, что при исследовании [79] разложения гидроперекисей $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ и



также в щелоч-

ной среде, но в других условиях (30°C , $\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ в концентрации $0,1-0,5$ моль/л или $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ в концентрации $5 \cdot 10^{-2}-5 \cdot 10^{-1}$ моль/л) получен кетон R^2COR^3 с выходом $0,8$ моль/моль. Другим образовавшимся соединением была в основном кислота R^1COOH ; эфир R^1COOCH_3 получен только с выходом $0,13-0,16$ моль на моль исходного вещества.

Описанные результаты позволяют предположить, что конкурентное присоединение групп RO^- и ^-OH к карбонильной группе приводит к образованию сложного эфира и кислоты. Кроме того, авторы работы [79] на основании кинетических данных и явлений люминесценции, наблюдаемых в ходе разложения исследованных гидроперекисей, предположили, что вследствие присоединения водорода гидроперекиси к карбонильной группе происходит промежуточное образование диоксетана:



V. ОКИСЛЕНИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

1. Моноциклические кетоны

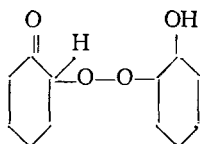
Для исследования моноциклических кетонов, в частности циклогексана, и его метильных производных применялись три типа методов:

- а) окисление в нейтральной среде при 100°C чисто термическое или в присутствии катализаторов на основе солей металлов переменной валентности;
- б) окисление в кислой среде при $60-70^\circ\text{C}$;
- в) окисление в сильно щелочной среде при температуре ниже комнатной.

В двух первых случаях продукты реакции состоят в основном из дикарбоновых кислот (или их производных), образующихся вследствие разрыва кольца; в третьем случае — из α -дикетонов (без разрыва кольца), которые получают путем дегидратации промежуточной гидроперекиси, или из продуктов их последующей конденсации.

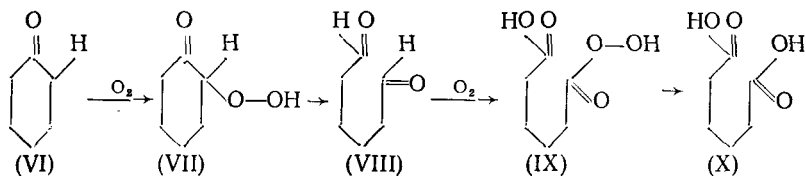
Авторы работы [37] показали, что скорость окисления циклогексанола в нейтральной среде при 76° невелика, при 100° С она становится значительной. В работе [80] определена кинетика образования перекисей при 110, 120 и 130° С. Автор работы [38] проводил окисление при 100° С в присутствии лаурата марганца или без него, определяя полученные соединения и кинетику образования перекисей и кислот. Следует отметить, что в присутствии лаурата марганца максимальное содержание гидроперекисей составляет $9 \cdot 10^{-3}$ моль на моль исходного вещества и достигается уже через 2 ч после начала реакции, а соответствующее общее количество кислот составляет $4,6 \cdot 10^{-1}$ моль на моль исходного вещества, т. е. в 7 раз больше, чем в отсутствие катализатора.

В [38] путем концентрации сырого продукта окисления при пониженном давлении удалось получить продукт, содержащий 10^{-1} моль/моль перекисей. Он разлагается в 80 раз быстрее в циклогексаноне, чем в циклогексане; это позволяет предположить, что циклогексанон участвует в образовании радикальных цепей через образование промежуточной перекиси

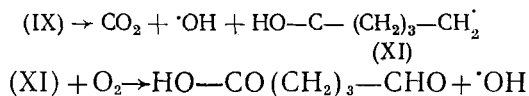


получающейся вследствие межмолекулярного присоединения водорода гидроперекиси к карбонильной группе [80]. Такое же явление наблюдалось и в общем случае действия гидроперекисей на карбонильные соединения [23].

Полученные соединения состоят в основном из дикарбоновых кислот C_4 , C_5 и C_6 с преобладанием адипиновой кислоты, и монокислот C_5 и C_6 — в меньших количествах; образуются также ω -оксикаприновая кислота и соответствующий лактон. Адипиновая кислота образуется по радикальному механизму (вероятно, цепному) согласно следующей упрощенной схеме:

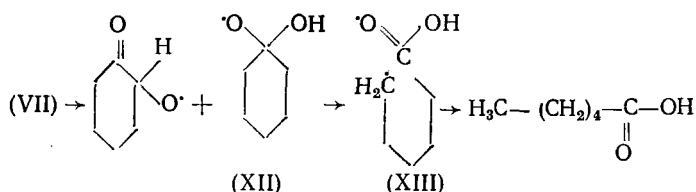


Образование дикарбоновой кислоты C_5 происходит вследствие декарбоксилирования перкислоты (IX) с возникновением радикалов (XI) и $\cdot OH$, причем первые окисляются в соответствующий семиальдегид по классической схеме:

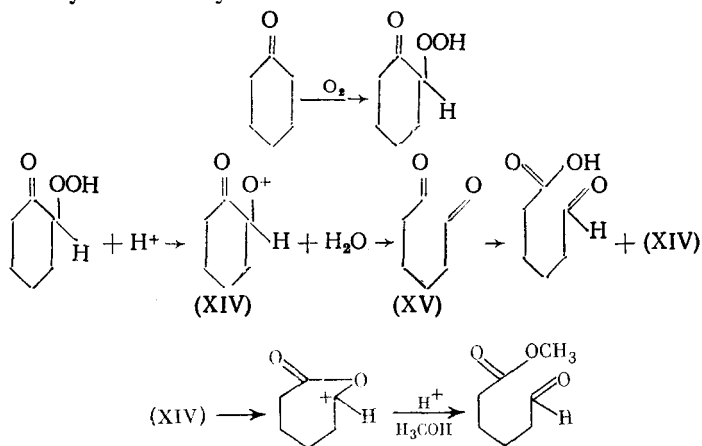


Монокислоты могут образовываться из гидроперекиси (VII) путем гомолитического разрыва перекисного мостика с последующим разрывом

углеродной связи и отщеплением водорода:



Процесс окисления в кислой среде изучали [81] при 60°С в CH_3OH в присутствии 4% H_2SO_4 считая на кетон. Как и при окислении в нейтральной среде, основные продукты (0,70 моль на моль исходного вещества) образуются путем разрыва кольца; они состоят из производных семиадипинового альдегида (0,45 моль), продукта его окисления — адипиновой кислоты (0,15 моль) и ω -оксикаприновой кислоты (0,10 моль). Кислотная группа связана в виде метилового эфира, а альдегидная — в виде диметилацетала. Эти соединения образуются в присутствии кислот по ионному механизму:

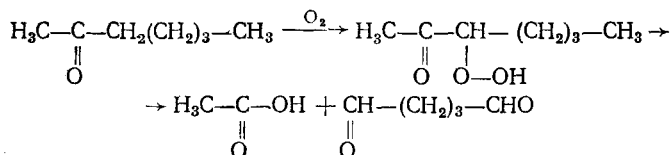


Окисление в щелочной среде изучали [82] в системе $(\text{H}_3\text{C})_3\text{COK} - (\text{CH}_3)_3\text{CONH} - \text{диглим}$. Показано, что при -20°C степень разрыва кольца очень мала, основным продуктом (0,6 моль/моль) является α -циклогександион, в наименьшем количестве образуется адипиновая кислота (0,1 моль/моль). При комнатной температуре в присутствии $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ получают только смолистые продукты [83]; однако в растворе ГМФА в присутствии NaOH или CH_3ONa при 24 или 80°С адипиновая кислота образуется с выходом 0,80 моль/моль [84].

Реакцию окисления 2-метилциклогексанона в нейтральной среде исследовали [85] при 100°С в присутствии $1-5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль стеарата меди. Основные продукты: α -кетогидроперекись, ε -метилкапролактон, кетогептановая, капроновая и уксусная кислоты с небольшим количеством метиладипиновой, глутаровой, янтарной, метилянтарной и монокарбоновых кислот C_3-C_6 . По сравнению с некаталитическим окислением, катализатор, по-видимому, направляет реакцию в сторону образования кислот, причем количество их мало зависит от его концентрации.

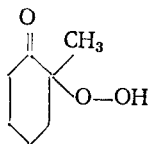
На основании природы полученных соединений можно считать, что основная атака происходит по атому углерода в α -положении (с группой CH_3); при этом образуется *трет*-гидроперекись, которая разлагается затем по радикальному механизму до 6-кетогептановой кислоты. Послед-

нюю, применяя метод реокисления, можно использовать в качестве источника моноокислот, а именно уксусной кислоты:



Однако образование α -метиладипиновой кислоты свидетельствует об атаке O_2 в α -положение по отношению к вторичному атому углерода.

Процесс окисления 2-метилциклогексанона изучали [46] в присутствии NaOH или CH_3ONa в растворителе — гексаметиформамиде. При -50°C гидроперекись



можно выделить в виде жидкости; при -10°C основным продуктом реакции является кетогептановая кислота.

Окисление 3-метилциклогексанона в присутствии стеарата кобальта при концентрациях от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/моль изучено в работе [86]. Основные продукты состоят из α -метиладипиновой, δ -кетокaproновой и уксусной кислот; вторичные соединения — дикарбоновые кислоты: β -метиладипиновая, α -метилглутаровая, метилянтарная. Полученные данные подтверждают предположение об атаке кислородом двух вторичных C-атомов, находящихся в α - и α' -положениях по отношению к группе $\text{C}=\text{O}$ и третичному C-атому. На количественный состав продуктов, а, следовательно, и на интенсивность атаки в эти положения влияют температура, продолжительность процесса и концентрация.

Термическое окисление изомеров метилциклогексанонов при 80°C в нейтральной среде в присутствии катализаторов — стеаратов Co^{2+} и Mn^{2+} ацетилацетонатов Co^{3+} и Mn^{2+} подробно рассмотрены в [87].

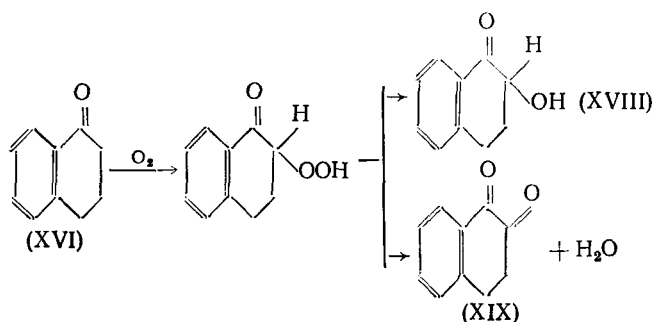
Рао с сотр. [82] описали окисление цикланов C_5 — C_8 в сильно щелочной среде $(\text{CH}_3)_3\text{COK}-(\text{CH}_3)_3\text{CON}$ — диглим при -20°C . Обнаружено, что из циклопентанона образуются 1,2-циклопентандион и глутаровая кислота с выходами 0,36 и 0,19 моль на моль исходного вещества соответственно, а из цикланов C_7 и C_8 получают α -дионы, которые затем претерпевают альдолизацию с образованием соединений типа спирановых [82].

Такое различие в поведении в зависимости от типа цикла может быть вызвано тем, что дионы C_5 и C_6 имеют почти всегда енольную форму, которая препятствует реакции альдолизации, а цикланы C_7 и C_8 существуют в кетонной форме и легко реагируют в этом направлении [82].

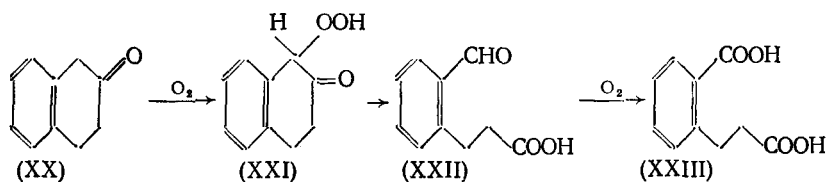
2. Цикланы с конденсированными кольцами

Термическое окисление α - и β -тетралонов в нейтральной среде изучали авторы работы в [37]. Полученные из α -изомера (XVI) продукты состоят из перекисей (вероятнее всего, в основном из гидроперекиси (XVII)), нафтохинола (XVIII) и диена (XIX), образование которых, воз-

можно, идет по схеме:

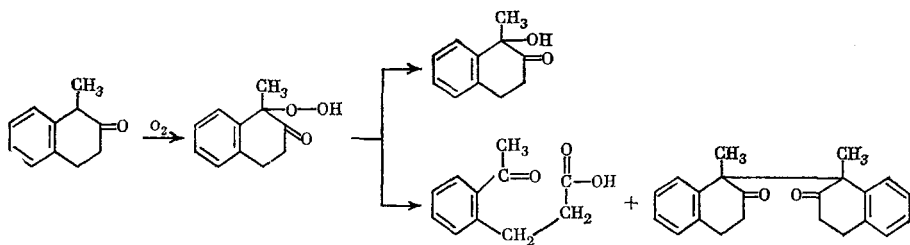


В случае β -изомера выделен единственный продукт — *орто*-карбокси-фенилпропионовая кислота (XXIII), которая, по-видимому, образуется через промежуточную гидроперекись (XXI)



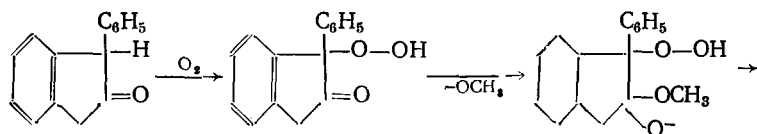
Следует отметить, что скорость окисления β -изомера значительно выше, чем α -изомера, поскольку углерод метиленовой группы находится между группами $\text{C}=\text{O}$ и C_6H_5 .

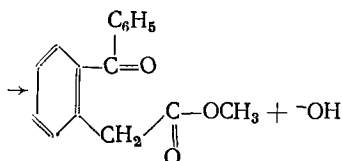
Окисление α -метил- β -тетралона при комнатной температуре изучено в [88]. Состав продуктов, образующихся по схеме



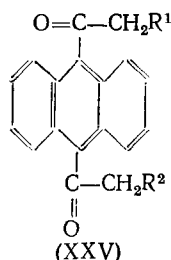
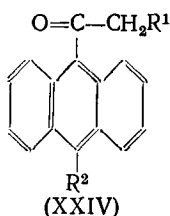
таков: 2-ацетилфенилпропионовая кислота (основной продукт, выход 0,3 моль/моль); 3,4-дигидро-1-оксинафталин-2(14)-он; 1,1-бис-3,4-дигидро-1-метилнафталин-2(14)-он; 1,1-бис-3,4-дигидро-1-метилнафталин-2(14)-он. Последний получается в результате димеризации исходного кеторадикала. Гидроперекись в чистом виде выделить не удалось.

В работе [89] исследовано окисление 1-фенил-2-инданона в щелочной среде ($\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$); получен метил-*о*-бензоилфенилацетат, образующийся, вероятно, по механизму Саваки и Огата [76], который в данном случае сводится к схеме:

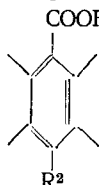




Предметом интересного исследования Рао с сотр. [90] явилось окисление (в щелочной среде $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$, при комнатной температуре) α -монокетонов и нескольких антраценовых α, α' -дикетонов общей формулы:



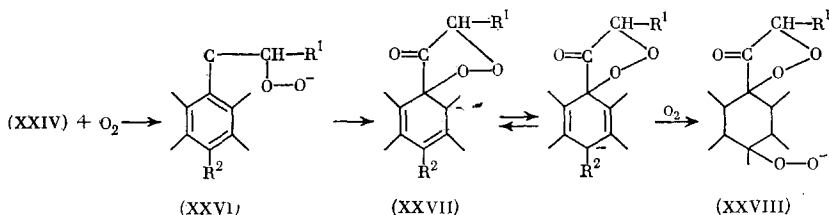
Образовавшиеся продукты, в противоположность классической схеме, не состоят из кислоты



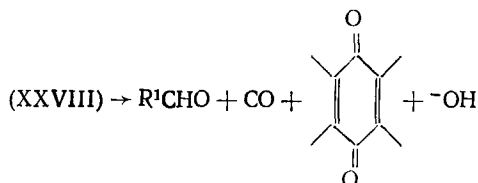
и альдегида R^1CHO ; природа

их зависит от заместителя R^2 . Так, при $\text{R}^2 = \text{H}$ образуется антрахинон, а при $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ — оксиантрон; кроме того, в обоих случаях образуется CO .

Образование указанных соединений можно объяснить следующей схемой: перокси-анион, образовавшийся на начальной стадии, присоединяется к наиболее близкому С-атому, находящемуся в *мезо*-положении; получается пятичленный цикл, что вызывает перемещение двойной связи и появление отрицательного заряда на другом С-атоме в *мезо*-положении, который в свою очередь окисляется:

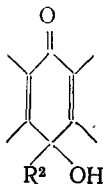


Ход разложения соединения (XXVIII) зависит от природы R^2 : при $\text{R}^2 = \text{H}$ протекает реакция:



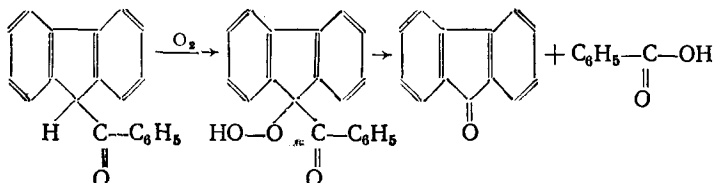
При $R^2 = C_6H_5$ группы $\begin{array}{c} \diagup \\ C-O-O- \\ \diagdown \\ R^2 \end{array}$ восстанавливаются (вероятно, исходным кетоном) в

$\begin{array}{c} O^- \\ | \\ C \\ | \\ R^2 \end{array}$ с образованием группы OH, при этом образуется оксиантрон:



Окисление флуоренилфенилкетона в щелочной среде описано в [91]. В нейтральной или слабощелочной ($NaHCO_3$) среде при pH 8,4 кислород не поглощается, при pH 12 поглощение идет очень медленно; оно существенно ускоряется в сильно щелочной среде, например, в среде $KOH - C_2H_5OH - H_2O$, и выход флуоренона становится равным 0,85 моль/моль.

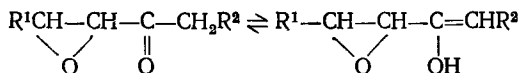
Флуоренон образуется по общему механизму через α -кетогидроперекись:



Следует отметить аналогичное поведение дифенилпировиноградной кислоты [91] — окисление с образованием щавелевой кислоты и бензофенона. Ни в одном случае не удалось выделить промежуточную гидроперекись вследствие ее нестабильности.

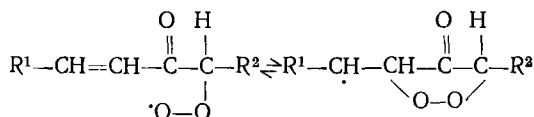
VI. α , β -НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КЕТОНЫ

Окисление кетонов этого типа изучалось в основном в щелочной среде (KOH/CH_3OH) при температурах выше комнатной. Во всех случаях основной реакцией является образование эпоксикетона, который находится в состоянии равновесия с соответствующим непредельным кетоном:



Затем могут происходить гидролитические окислительные разрывы с образованием различных соединений. Эпоксидирующим агентом может быть перекись водорода, получающаяся вследствие гидролиза образовавшейся вначале аллилгидроперекиси. Следует отметить, что атака кислородом происходит скорее по C-атому, расположенному в α -положении по отношению к двойной связи, чем по C-атому в α -положении к группе $C=O$. Действительно, возникающий во втором случае пероксирадикал за счет резонансной структуры должен был бы стабилизироваться путем присоединения к двойной связи, с образованием пятичлен-

ного цикла:



Впрочем, известно, что α, β -непредельные альдегиды окисляются намного труднее, чем соответствующие предельные альдегиды [8], [10].

Изучено окисление окиси мезитила [24] пент-3-ен-2-она [92]; пулегона [93]; пиперитона [94, 95], карвенона [96], карвона [97]; 1-метил-1,2-циклогексен-3-она, 1,5-диметил-1,2-циклогексен-3-она, вербенона, карвотанациетона, изофорона, эукарвона [98].

VII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕРОИДНЫХ КЕТОНОВ С КИСЛОРОДОМ

Окисление в щелочной среде различных стероидных кетонов в сравнении с некоторыми простыми кетонами рассмотрено в работе [99], где приведены примеры соединений, образующихся в зависимости от природы исходного кетона.

Исследования Бейли с сотр. [100] и Гарднера с сотр. [101] относятся к гидроксигированию прегнан-20-онов до соответствующих окисоединений. В принципе процесс заключается в окислении кетона в щелочной среде ($\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH} + \text{ДМФА}$) с восстановлением *in situ* α -кетогидроперекиси в соответствующий кето-спирт. Восстанавливающим агентом служит H_2 [100] или $\text{P}(\text{CH}_3\text{O})_3$ [101]. Последний способ восстановления более эффективен, поскольку выход кето-спирта достигает 65%. В работе [101] приведено подробное обсуждение этой реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Karnojitzky V. Rev. Inst. France de Pétrole, 1979, v. 34, p. 753.
2. Karnojitzky V. Ibid., 1979, v. 34, p. 995.
3. Betts J. Quart. Rev., 1971, v. 25, p. 265.
4. Karnojitzky V., Viel C. Produits et problèmes pharmaceutiques, 1966, v. 21, p. 245.
5. Карножицкий В. Я. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1392.
6. Artmann R. Advances in Lipids Research., 1969, v. 7, p. 245.
7. MacNesby J. R., Heller C. A. Chem. Rev., 1954, v. 54, p. 325.
8. Niclaude M. Selecta Chimica, 1956, v. 15, p. 57.
9. Niclaude M., Lemaire J. Adv. in Photochem., 1966, v. 25, p. 4.
10. Маслов С. А., Блюмберг А. Б. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 303.
11. Elkik E. Bull. soc. chim. France, 1959, p. 933.
12. Combe A. Rev. Inst. France de Pétrole, 1955, v. 10, p. 786, 929.
13. Lemaire J. Ibid., 1965, v. 20, p. 1707.
14. Deglise. Ibid., 1968, v. 23, p. 798.
15. Franck J.-P., Sérée de Roch J., Sajus L. Bull. soc. chim. France, 1969, p. 1947.
16. Isacescu D. A., Gavut I., Stoicescu C., Sterescu M. Ibid., 1957, p. 2171.
17. Gautier J.-A., Piganiol P. In: Traité de chimie organique, v. 7. Ed. Grignard V. Paris: Masson, 1950, p. 221.
18. Seguin P. Ibid., p. 313.
19. Seguin P. Ibid., p. 332.
20. Janot M.-M., Dolique R. Ibid., p. 536.
21. Barnard J. Adv. Chem. Ser., 1968, v. 76, p. 98.
22. Hoare D. Adv. Photochem., 1964, v. 3, p. 83.
23. Davies A. G. Organic Peroxides, Butterworth, Londres, 1961.
24. Hawkins E. F. E. Organic Peroxides Spon. 4 T D Londres, 1961.
25. Autoxydation and Antioxydants. Ed. Lundberg W. O. New York — London: Intersci., 1961, v. 1.
26. Miller R. Encyclopedia of Chemical Technology. Ed. Kirk P. E., Othmer A. F. New York: Intersci., Encycl., 1963, v. 1, p. 159.

27. Lurie A. Ibid., v. 12, 1967, p. 101.
28. Lombard R. См. [17], p. 671.
29. Paquot C. См. [17], p. 839.
30. Dolou R. См. [17], p. 1061.
31. Germain J. См. [17], p. 1259.
32. Turro V. Accouts Chem. Res., 1968, v. 1, p. 50.
33. Srinivasan R. Adv. Photochem., 1963, v. 1, p. 83.
34. Jenkins S. S. J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 57, p. 2733.
35. Scharp D. B., Whitcome S. E., Patton L. M., Moorhead A. D. Ibid., 1952, v. 74, p. 1802.
36. Scarp D. B., Whitcome S. E. Ibid., 1951, v. 73, p. 5600.
37. Robertson A., Waters W. J. Chem. Soc., 1948, p. 1574.
38. Pritzkow W. Ber., 1954, B. 87, S. 1668.
39. Pritzkow W. Ibid., 1955, B. 88, S. 572.
40. Criegee R. Ibid., 1944, B. 77, S. 722.
41. Karnojitzky V. Chim. et Ind., 1965, v. 56, p. 529.
42. Tobolsky A., Mesrobian R. Organic Peroxides. New York: Intersci., 1954, p. 117.
43. Риф И. И., Потехин В. М. Ж. прикл. химии, 1974, т. 47, с. 621.
44. Риф И. И., Потехин В. М., Проскуряков В. А., Михеенко Т. И. Там же, 1970, т. 43, с. 372.
45. Риф И. И., Потехин В. М., Проскуряков В. А. Там же, 1972, т. 54, с. 2601.
46. Cubbon C. P., Hewlett C. J. Chem. Soc., C1968, p. 2978.
47. Афанасьев И. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 977.
48. Gersmann H. R., Bickel A. F. J. Chem. Soc., B1971, p. 2230.
49. Russell G. Adv. in Chem. Ser., 1965, v. 51, p. 112.
50. Barnard J. A., Honneyman T. W. Proc. Roy. Soc., A1964, v. 279, p. 236.
51. Barnard J. A., Honneyman T. W. Ibid., p. 248.
52. Fugassi P. J. Am. Chem. Soc., 1937, v. 59, p. 2082.
53. Rice F., Schildeknecht E. Ibid., 1938, v. 60, p. 3044.
54. Marcotte F. B., Noyes W. A. Disc. Faraday Soc., 1951, № 10, p. 236.
55. Marcotte F., Noyes A. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 783.
56. Hentz R. Ibid., 1953, v. 75, p. 5810.
57. Hoare D. E. Trans. Faraday Soc., 1953, v. 49, p. 1292.
58. Christie M. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 1979.
59. Dunn J. R., Kutschke K. O. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, p. 421.
60. Osborne A. D., Pitts J. N., Fowler S. L. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1622.
61. Brown J., Mitchell N. T., Martin G. R. Proc. Chem. Soc., 1960, p. 115.
62. Caldwell J., Hoare D. E. J. Am. Chem. Soc. 1962, v. 84, p. 3990.
63. Pearson G. S. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 1686.
64. Frankenstein A., Noyes A. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 2847.
65. Ferris R., Haynes H. Ibid., 1950, v. 72, p. 893.
66. Raley J. H., Porter L. M., Rust F. F., Vaughan W. E. Ibid., 1951, v. 73, p. 15.
67. Frankenstein A., Noyes W. A. Disc. Faraday Soc., 1953, v. 14, p. 76.
68. Jolley F. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 1537.
69. Bordwell J., Hinshelwood C. Proc. Roy. Soc., 1951, v. 207, p. 461.
70. Kutschke K. O., Wijnen M. H., Steacie E. W. R. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 714.
71. Hassall C. H. Organic Reactions, New York — London: Wiley, 1957, v. 9, p. 73.
72. Karnojitzky V. Chim. et Ind., 1964, v. 92, p. 381.
73. Pinkus A. G., Hag M. Z., Lindberg J. G. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 2555.
74. Sawaki Y., Ogata Y. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 97, p. 6983.
75. Sawaki Y., Ogata Y. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 2340.
76. Sawaki Y., Ogata Y. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1001.
77. Kohci J. K., Rust F. F. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 2017.
78. De la Mare H., Kochi I. Ibid., 1963, v. 85, p. 1437.
79. Richardson W. H., Hodge V. F., Stiggall D. L., Yelvington M. B., Montgomery F. C. Ibid., 1974, v. 96, p. 6653.
80. Денисов Е. Т., Денисова Д. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, с. 1731.
81. Schöllner R., Treibs W. Ber., 1961, B. 94, S. 2978.
82. Rao D. V., Stuber F. A., Ulrich H. J. Org. Chem., 1979 v. 44, p. 486.
83. Doering W., Haines R. N. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 482.
84. Wallace T. J., Pobiner H., Schriesheim A. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 3768.
85. Серов В. В., Сыроежко А. М., Проскуряков В. А., Потехин В. М. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, с. 252.
86. Серов В. В., Сыроежко А. М., Проскуряков В. А. Там же, 1974, с. 47, с. 2614.
87. Серов В. В., Сыроежко А. М., Потехин В. М., Проскуряков В. А. Там же, 1976, т. 49, с. 848; Серов В. В., Сыроежко А. М., Проскуряков В. А. Там же, 1977, т. 50, с. 392.
88. Nasipuri D., Das G., de Dalal I. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1977, p. 2558.
89. Brodwell F. G., Knipe A. C. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3416.
90. Rio G., Cornu P.-J., Wagner I. Bull. soc. chim. France, 1961, p. 587.
91. Rigaudy J. Compt. rend., 1949, v. 228, p. 253.

92. *Albers H., Schmidt W.* J. Prakt. Chem., 1943, B. 162, S. 91.
93. *Horinaka A., Naya K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, p. 1964.
94. *Treibs W.* Ber., 1930, B. 63, S. 2423.
95. *Houben J.* Ibid., 1931, B. 64, S. 2645.
96. *Treibs W.* Ibid., 1932, B. 65, S. 132.
97. *Treibs W.* Ibid., 1931, B. 64, S. 2178; 1932, B. 65, S. 1314.
98. *Treibs W.* Ibid., 1973, B. 66, S. 1483.
99. *Hanna R., Ourisson G.*, Bull. soc. chim. France, 1967, p. 3742.
100. *Bailey E. J., Barton D. H. R., Elks J., Temleton J. F.* J. Chem. Soc., 1962, p. 1578.
101. *Gardner J. N., Carlton F. E., Ghof O. J.* Org. Chem., 1968, v. 33, p. 3294.

Левалуа, Париж.
Франция
