

УДК 547.422.127

УСПЕХИ В РАЗВИТИИ МЕТОДОВ
ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

Дрюк В. Г.

Обобщены полученные в последние годы данные об эпоксидирующих агентах и механизме их взаимодействия с олефинами. Рассмотрены различные типы гидропероксидов, а также некоторые короткоживущие эпоксидирующие интермедиаты молекулярного и радикального типа, функционирующие *in situ*.

Представлены результаты стереонаправленного эпоксидирования в алифатическом и алициклическом рядах с использованием направляющего влияния функциональных групп (ОН, COOH, R, SiR₃ и др.).

Библиография — 225 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1674
II. Органические надкислоты	1675
III. Гетероаналоги надкислот	1682
IV. Неорганические надкислоты	1683
V. Эпоксидирование гидропероксидами, активированными электроноакцепторными заместителями	1684
VI. Гидропероксидное эпоксидирование олефинов, катализируемое переходными металлами	1686
VII. Стерео- и региоселективность гидропероксидного эпоксидирования	1688
VIII. Оксазиридины и гетероциклические эпоксидирующие интермедиаты	1693
IX. Оксеноидный механизм. Карбонилоксид и его аналоги	1695
X. Некоторые аспекты радикального эпоксидирования	1698
XI. Синтез оксиранов, основанный на внутримолекулярном нуклеофильном замещении	1699

I. ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидирование олефинов по характеру поведения реагента и субстрата имеет много общего с целым рядом реакций, рассматриваемых как модели биологического монооксигенирования [1] — окислением аминов, фосфинов, сульфидов, шиффовых оснований, азосоединений [2—4], аренов [5], алканов [6] и т. д. По этой причине новые сведения о синтезе и механизме действия любого из эпоксидирующих агентов приобретают общетеоретическое значение для развития представлений о жидкофазном окислении, как методе органической химии, и понимания многих биологических процессов.

Химия оксиранов развивается по двум направлениям. Одно из них составляет промышленное производство важнейших в практическом отношении эпоксидных соединений: окисей этилена, пропилена, бутена-1, бутадиена, стирола, эпихлоргидрина, широкого ассортимента малотоннажных циклоалифатических моно- и диэпоксидных соединений [2, 7]. Второе направление связано с важной ролью оксиранов в жизнедеятельности растительного и животного мира. Широко исследуются свойства эпоксидированных терпеноидов, каротиноидов и стероидов [2], ювенильно-гормональная активность ряда природных и синтетических эпоксидных соединений [8—10], токсические и канцерогенные свойства эпоксидсодержащих интермедиатов, образующихся в процессе окисления ароматических углеводородов [11].

Физиологическая активность многих природных соединений, содержащих эпоксидный кислород, ставит задачу развития синтеза их аналогов и разработки широкого набора методов стерео- и регионаправленного эпоксидирования. В этой области достигнуты значительные успехи [12], широкое использование при этом получило направляющее влияние соседних функциональных групп (ОН, COOH, SiR и др.). В свою

очередь выявление стереохимических последствий эпоксидирования стало мощным средством расшифровки механизма окисления различных объектов.

Цель настоящего обзора — систематизация эпоксидирующих агентов, выявление общих признаков и различий в механизме их образования и действия на олефины¹.

Центральное место в обзоре занимает реакция эпоксидирования олефинов надкислотами, наиболее полно изученная в тесной связи с сольватационными и ассоциативными явлениями. Значение полученных при этом данных определяется тем, что многочисленные реакции с участием гидропероксидов осуществляются, как и реакция Прилежаева, в сложной системе донорно-акцепторных взаимодействий и сочетают в себе как гетеро-, так и гомолитические превращения.

II. ОРГАНИЧЕСКИЕ НАДКИСЛОТЫ

Со времени выхода в свет в 1974 г. фундаментальной монографии Прилежаевой [2] в развитии метода эпоксидирования надкислотами достигнут большой прогресс. Постоянный интерес вызывают методы получения безводных надкислот, прежде всего низших ($C_1—C_4$), основанные на ацилировании перекиси водорода карбоновыми кислотами либо ангидридами в присутствии кислотных катализаторов [13—16].

Промышленное значение приобретает водная надуксусная кислота [17].

Взаимодействием карбоксилзамещенного полистирола с пероксидом водорода в метансульфокислоте синтезированы полимерные надкислоты [18].

Кристаллическую надбензойную кислоту получают по улучшенной методике из хлористого бензоила [19] и щелочным гидролизом перекиси бензоила [20]. Ряд олефинов эпоксидировали надбензойной кислотой и ее замещенными в ядре аналогами в момент образования из соответствующих хлорангидридов и пероксида калия в присутствии катализатора межфазного переноса [21, 22].

m-Хлорнадбензойную кислоту широко используют для синтеза оксиранов, чувствительных к кислотам, в присутствии буферов (водные растворы Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, Na_2HPO_4) [23—27].

Продолжаются работы по синтезу надкислот окислением кислородом воздуха альдегидов: уксусного, пропионового, масляного, изомасляного [28—30], *n*-толуилового [31], пентафторбензойного [32] и *n*-карбометоксибензойного [33].

Для эпоксидирования электронодефицитных олефинов успешно использованы мононадмаленовая [34—38], моно-, ди-, трихлорнадуксусные [34—41] и 2,4-динитронадбензойная [42] кислоты. Показано катализитическое влияние органических азотсодержащих (аминов, пиридина, мочевины, гуанидина и др.) и неорганических оснований на реакцию ангидридов кислот с перекисью [37, 43—46]. Усовершенствована методика применения надфталевой кислоты [47—49]. Надфталевая кислота *in situ* и в кристаллическом виде [47, 50—52], а также *n*-карбометокси-надбензойная кислота [33] представляют собой перспективные в практическом отношении окислители. Об эпоксидирующющей способности ряда надкислот можно судить по относительным скоростям эпоксидирования бромистого аллила надуксусной, надмуравинной, монохлорнадуксусной, надбензойной, мононадфталевой и мононадмаленовой кислотами при 40°C в уксусной кислоте, которые составляют соответственно 1,0, 1,54, 1,70, 1,84, 8,7 и 15,1 [48].

Константы скорости эпоксидирования 1,4-дибром-2-метилбутена-2 монохлорнадуксусной (при 10°C), дихлор-, трихлор- и трифторнадук-

¹ Систематическое рассмотрение механизма эпоксидирования олефинов кислородом выходит за рамки настоящей статьи.

сусными (при 2° С) кислотами относятся как 1 : 13 : 1000 : 2700, хотя в суммарной эффективности этих надкислот различия не столь существенны. Более того, трихлорнадуксусная кислота эффективнее фторсодержащего аналога, так как с усилением акцепторного влияния заместителей равновесная концентрация надкислоты в реакции ангидридов кислот с пероксидом водорода понижается, а потери активного кислорода за счет разложения возрастают [45].

Важнейшей сферой применения надкислот является эпоксидирование электронодефицитных олефинов, для осуществления которого требуются концентрированные растворы надкислот, в ряде случаев с добавлением буферных оснований. В этой связи выполнена серия работ по изучению механизма взаимодействия надкислот с олефинами в широком интервале концентраций реагентов и кислотно-основных свойств среды [48, 53—56].

Оказалось, что в многокомпонентных растворах с интенсивным Н-комплексообразованием взаимодействие олефина с надкислотой проходит как сложный процесс, кинетика и направление которого в высокой степени зависит от протонодонорно-акцепторных свойств среды. Многие из установленных в этих условиях экспериментальных фактов не объяснимы с позиций общепринятого механизма, предполагающего участие в реакции лишь несольватированной молекулы надкислоты с внутримолекулярной водородной связью [2].

Характерно, что собственно эпоксидирование олефина, как правило, конкурирует со спонтанным или индуцированным слефином разложением надкислот. В то же время при изменении условий олефин может подавлять самопроизвольное разложение надкислоты [53—56]. Кинетическими методами показано, что промежуточный комплекс олефин — надкислота в ряде случаев диспропорционирует в продукты изомеризации или раскрытия эпоксидного цикла, минуя стадию образования оксирана [57]. Влияние сольватации на конечный результат реакции демонстрируется на примере эпоксидирования диаллилмалеата надмалеиновой кислотой в близких по основности растворителях: диэтиловом эфире и ТГФ [58]. В первом случае образуются преимущественно оксираны, а в ТГФ — продукты раскрытия эпоксидного цикла.

Весьма показательны опыты [54, 56] по эпоксидированию олефинов надкислотами в условиях постепенного наращивания в растворе начальной концентрации основания (ДМФА), ведущего, как известно [59], к изменению структуры ассоциатов надкислоты. Вначале повышение концентрации ДМФА, как и следовало ожидать [2], понижает $k_{\text{эпокс}}$, далее, в строго определенном интервале его концентраций наблюдается индуцированное олефином гомолитическое разложение кислот. Наконец, область индуцированного разложения резко сменяется областью ингибирования спонтанного разложения RCO_2H . При этом k эпоксидирования существенно возрастает, хотя степень ассоциации надкислоты с основанием увеличивается.

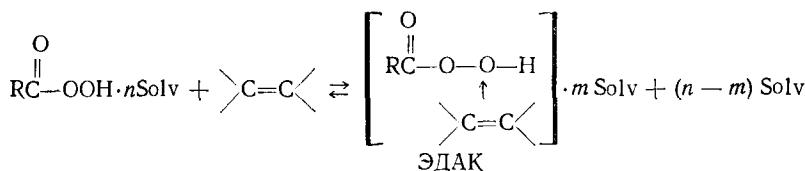
Эффекты индуцирования и ингибирования разложения надкислот олефинами в высокой степени специфично зависят от условий сольватации и ассоциации с основаниями [56]. Весьма интенсивно разлагаются под влиянием олефина и очищенные надкислоты (95—99%-ные), причем с повышением их концентрации вклад процесса разложения возрастает.

Реакция эпоксидирования и сопутствующие превращения надкислот подвержены автокатализу либо ингибированию [55, 56] вплоть до полного прекращения реакции при наличии в растворе еще значительных концентраций реагентов [60]. Второй порядок реакции наблюдается лишь при значительных концентрациях кислоты, например, при использовании надкислот, полученных на основе ангидридов кислот. В этих условиях образующиеся в реакции кислота и оксиран (основание) существенно не изменяют кислотно-основные свойства среды.

Для реакции Прилежаева и конкурентных процессов характерен так называемый эффект разбавления [55, 56, 60, 61]: с понижением концентрации реагентов и разрушением межмолекулярных водородных свя-

зей понижается удельная скорость (k), а активационные параметры ($E_{акт}$, ΔS^*) варьируются в широких пределах. В ряде случаев обнаруживается своеобразный «органический» вариант солевого эффекта: искусственное повышение концентрации ассоциатов типа RCO_2^- . ВН повышает скорость процесса [56, 60, 62], — что указывает на значительное разделение зарядов в активированных комплексах.

Из изложенного выше следует, что олефин атакует надкислоту, включенную в систему межмолекулярных связей. Донорно-акцепторное («мягкое») взаимодействие реагентов конкурирует с «жестким» Н-комплексообразованием надкислоты, и в результате замещения лигандов растворителя или основания (Solv) в ее сольватной оболочке олефин образует новый ассоциативный комплекс (π -комплекс, электронодонорно-акцепторный комплекс — ЭДАК):



Концентрация ЭДАК соизмерима с концентрацией реагентов и при достаточно большом избытке олефин способен нацело сольватировать надкислоту, вызывая многократное ускорение процесса эпоксидирования [56, 63—65].

Стадия образования ЭДАК ответственна за автокатализ и ингибиование реакции эпоксидирования. Причина автокатализа заключается в том, что образующаяся в реакции кислота способствует десольватации надкислоты, вследствие чего равновесие образования ЭДАК постоянно сдвигается вправо, контролируя скорость реакции в целом. Автокатализ может проявляться также вследствие быстрого роста молярного соотношения [олефин]/[RCO_3H] по ходу реакции [56]. В свою очередь ингибирование эпоксидирования имеет место при вовлечении надкислоты в Н-комплексообразование с оксираном как основанием (в случае надкислот высокой чистоты — 95—99%-ных) либо с ассоциатами типа RCO_2^- . ВН [60]. Увеличение избытка олефина по отношению к RCO_3H и повышение температуры ослабляет ингибирующее действие оснований и их ассоциатов.

Таким образом, скорость и направление реакции Прилежаева определяется природой ассоциатов надкислот. Установлению их структуры посвящено много спектральных исследований [61, 66—69] и квантовохимических расчетов [2, 69—72].

Известно, что в инертных растворителях при низких концентрациях надкислоты образуют мономеры со слабой внутримолекулярной водородной связью, а в концентрированных растворах — димеры [2, 66, 67]. Барьер вращения вокруг связи $O-O$ незначителен (1,00—4,00 ккал/моль) [68—70]. Сведения о геометрии мономеров надкислот неоднозначны. В соответствии с результатами некоторых квантовохимических расчетов [2, 70] молекула надкислоты планарна. Однако установлено, что p -электроны соседних атомов азота и кислорода в молекулах гидразина, пероксида водорода и ряда пероксидных соединений [68, 73] стремятся выйти из энергетически невыгодного заслоненного положения (*goos*-эффект).

Выход p -электронов внешнего пероксидного атома кислорода из плоскости сопряжения p , π -электронов звена $R-C(=O)-O-$ в молекуле надкислоты находит выражение в том, что по протонной активности она значительно (на 3,5 порядка) уступает родственной кислоте [2, 68]. Эти представления согласуются с данными Сверна [74] по расчету дипольных момен-

тов RCO_3H (диэдральный угол между плоскостями COO и OON (θ) составляет 72°), а также с квантовохимическими расчетами [70, 71] ($\theta=40-60^\circ$). Отмечается, что для надуксусной кислоты *s*-транс-конформация столь же характерна, как и *s*-цик-конформация [72]. *s*-транс-Структура приписана *o*-нитронадбензойной и надпеларгоновой кислотам ($\theta=146^\circ$) на основании рентгеноструктурного анализа [70].

Расчет [69] показал, что ассоциат $\text{RCO}_3\text{H}\cdot\text{RCO}_2\text{H}$ значительно прочнее димера $\text{RCO}_3\text{H}\cdot\text{RCO}_3\text{H}$, а в образовании последнего в качестве акцептора протона может выступать не только карбонильный [71], но и пероксидный атом кислорода, связанный с группой $>\text{C}=\text{O}$.

Экспериментальные и расчетные данные позволяют судить о том, что молекула надкислоты может существовать как в *син*-хелатированной, так и в трансоидной форме. Нужно полагать, что в растворах на конформацию RCO_3H существенное влияние будет оказывать нуклеофильное воздействие растворителя, реагента и других компонентов на кислотный протон и пероксидный атом кислорода.

ИК-спектры разбавленных растворов надкислот показывают, что в основных растворителях (диоксане, ТГФ и др.) несвязанный мономер RCO_3H практически отсутствует — полоса ν_{OH} смещается в область низких частот на $70-90 \text{ cm}^{-1}$ [67-69]. ПМР-Спектры растворов *m*-хлорнадбензойной (85%-ной) и надлауриновой (99,5%-ной) кислот в пределах концентраций 0,2—2 моль/л также приводят к выводу, что в основной среде надкислота нацело сольватирована, хотя степень переноса протона на растворитель варьируется в широком интервале [61, 69]. При достаточно высокой концентрации, обеспечивающей выход молекул надкислоты из клетки растворителя, сигнал протонов становится узким и интенсивным, что свидетельствует об их эквивалентности, достигаемой вследствие быстрого обмена в цепи Н-связей. Примеси кислоты значительно ускоряют образование цепочечных ассоциатов.

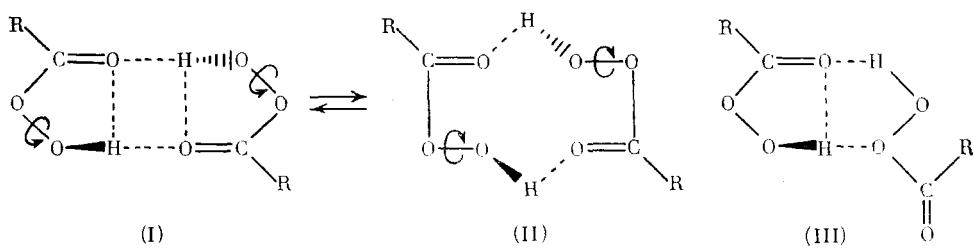
Спектральные данные и общие теоретические представления о кислотно-основных взаимодействиях в органических средах [60] позволяют сделать вывод о том, что состояние растворов надкислот, содержащих примеси кислот и оснований, характеризуется множеством типов ассоциатов, отличающихся степенью переноса протона на основание (B) или сопряженное основание (\bar{A}), хотя в определенных интервалах концентраций и соотношений кислотных и основных компонентов образуются определенные доминирующие формы ассоциатов.

Руководствуясь принципом «от структуры надкислоты — к механизму» [2], вероятные механизмы взаимодействия олефинов с надкислотами можно представить в следующем виде.

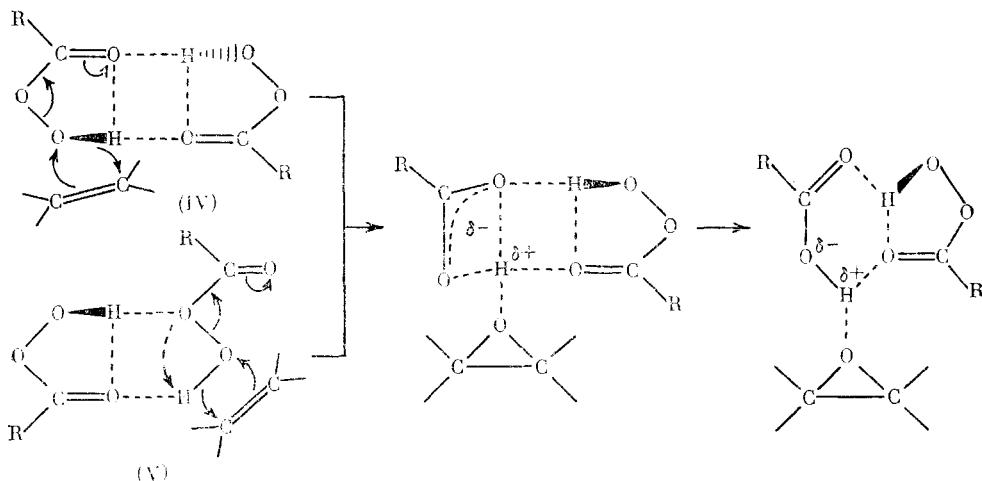
В инертных растворителях при низких концентрациях надкислоты, существующей преимущественно в мономерной форме, вероятно, осуществляется механизм Бартлетта — Липча [2]. Характер переноса протона, однако, остается неясным. Так, разбавление раствора чистой (99%-ной) надкислоты, ведущее к разрушению межмолекулярных Н-связей, понижает $k_{\text{эфф}}$ эпоксидирования, хотя следовало бы ожидать, что увеличение доли мономеров окажет обратное влияние. Константы скорости эпоксидирования гексана-1 в бензоле (1 моль/л, 30°C) при концентрациях надлауриновой кислоты 1,5 и 0,5 моль/л составляют соответственно $1,15 \cdot 10^{-4}$ и $0,84 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, даже слабое межмолекулярное взаимодействие между мономерами и димерами надкислоты оказывает значительное электрофильное содействие отщеплению аниона кислоты.

Предпочтительность перемещения протона в переходном состоянии «олефин — надкислота» к «внутреннему» пероксидному, а не карбонильному атому кислорода показано расчетным методом [75].

При повышении концентрации в растворе возникают димеры надкислоты. Сочетание цисоидных и трансоидных конформеров приводит к следующим возможным структурам:

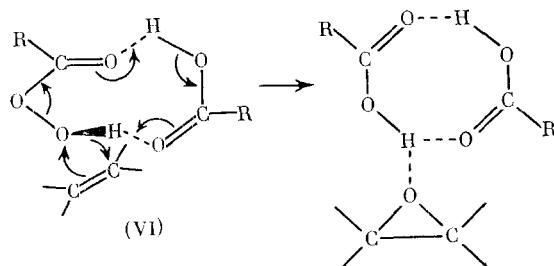


Образование димеров способствует реакции эпоксидирования — $k_{\text{афф}}$ возрастает:



Форма димера (II) в реакции эпоксидирования представляется менее выгодной, так как подход олефина к внешнему перекисному кислороду блокирован второй молекулой надкислоты.

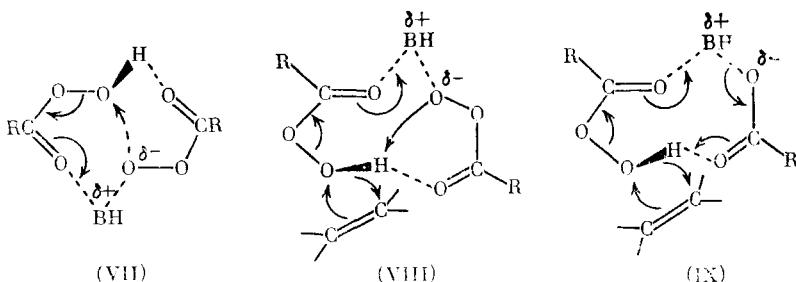
В присутствии кислот наряду с димерами $RCO_2H \cdot RCO_2H$ образуются ассоциаты типа $RCO_3H \cdot RCO_2H$, что значительно ускоряет процесс эпоксидирования:



Как видно, к оптимальной структуре димера кислоты в соответствии с принципом наименьших перемещений [76] приводит лишь межмолекулярный перенос протона.

Незначительные добавки основания внедряются в кислотные ассоциаты, не вызывая их полного разрушения² [59]. Связываясь с протоном в димере (I), основание способствует обращению *s*-*цик*- в *s*-*транс*-конформеры (VII) и делает возможным донорно-акцепторное взаимодействие перекисных атомов, в предельном случае — разложение надкислоты [61].

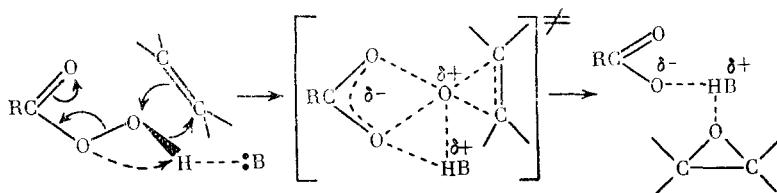
² Известна высокая прочность ассоциата $\text{RCO}_2\text{-Na}^+\cdot\text{RCOOH}$ [77].



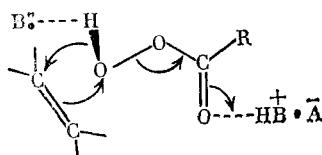
В присутствии же олефина реакция эпоксидирования выступает в качестве конкурирующего направления (VIII). Подобным образом развивается механизм эпоксидирования (IX) при включении основания в ассоциат $RCO_3H \cdot RCO_2H$.

Внутримолекулярное перемещение протона в (VIII) и (IX) менее выгодно, чем межмолекулярное. При внутримолекулярном переносе в случае (VIII) основание оказалось бы связанным с более слабой кислотой (RCO_3H), а в случае (IX) образовался бы аномальный димер кислоты.

При значительных концентрациях основания или разбавления основным растворителем хелатные комплексы надкислоты разрушаются [59]. Связанная с основанием молекула надкислоты существует по-видимому, подобно перэфирам и ацилпероксидам [68, 72] в виде *s-trans*-конформеров, и перенос протона осуществляется в клетке растворителя с участием сопряженной основанию кислоты:



В присутствии значительных количеств кислот и оснований наиболее вероятна эстафетная передача протона:



В хелатных комплексах (VI), (VIII), (IX) некoplanарная атака олефина может индуцировать радикальное разложение надкислоты с образованием углекислоты и спирта.

В полном соответствии с изложенными выше представлениями, развитыми на качественном уровне, находятся данные квантовохимического и стереохимического рассмотрения π -комплекса и переходного состояния «олефин-надкислота» [75].

Высказано, однако, соображение, что атака надкислоты направлена на углерод олефиновой связи, а не на π -электронное облако [78, 79]. При изучении кинетики эпоксидирования дейтерированных производных стирола [79] установлено, что замена H на D в α -положении практически не влияет на скорость реакции ($k_H/k_D = 0,99$), в то время как дейтерирование β -углеродного атома приводит к заметному изотопному эффекту ($k_H/k_D = 0,82$). Поскольку вторичный изотопный эффект обусловлен в данном случае изменением гибридизации атома углерода олефиновой

связи ($sp^2 \rightarrow sp^3$) авторы предполагают, что в переходном состоянии проявляется образование лишь связи $C_\beta - O$. В соответствии с предложенным механизмом, однако, надкислота функционирует как нуклеофил, что не согласуется с достаточно обоснованным фактом об электрофильном характере надкислоты и нуклеофильности олефина [2]. Не исключено, что отсутствие изотопного эффекта при дейтерировании C_α обусловлено экранирующим влиянием массоемкого фенильного радикала.

Для интерпретации строения переходного состояния (ПС) «олефин — надкислота» полезно использовать представления о сочетании в структуре протонированного эпоксидного цикла элементов π - и σ -комплексообразования [80, 81]. При эпоксидировании ряда олефинов сильной надкислотой, например, мононадмалеиновой [56] реакционная константа по абсолютной величине невелика ($\rho^* = -0,56$). В соответствии с принципом Белла — Эванса — Поляни ПС в данном случае по природе ближе к исходным продуктам, и в его структуре доминирует π -составляющая. Эпоксидирование слабой надкислотой — надуксусной [56] характеризуется значительным ρ^* ($-1,39$), ПС приближается к конечным продуктам, и вклад σ -комплексообразования повышается. В терминах метода МО процесс циклообразования представляется как сочетание донорно-акцепторного перекрывания $\pi_{\text{св}}$ олефина с σ_{O-O}^* надкислоты и дативного взаимодействия несвязывающей орбитали пероксидного кислорода с $\pi_{\text{парз}}^*$ олефина. С таких позиций становится объяснимым тот факт, что замещенные пропены $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$ ($\text{X}=\text{Hal}$, OR) вопреки представлениям об аддитивности влияния заместителей эпоксируется труднее, чем родственные 1,4-дизамещенные бутены-2 [82]. По-видимому, синхронность двух типов орбитального перекрывания при образовании оксиранового цикла предъявляет определенные требования к симметрии активированного комплекса, в связи с чем несимметрично замещенные олефины оказываются в менее выгодном положении.

В случае щелочного эпоксидирования полярных кратных связей знак ρ^* изменяется [83] и решающим в стадии циклообразования становится дативное взаимодействие.

Установлены некоторые новые стереохимические особенности реакции олефинов с надкислотами, указывающие на то, что ее скорость и направление определяются не только электронными факторами, но и релаксационными свойствами молекул реагентов, включенных в ассоциативную структуру раствора.

Ранее существовало мнение [2, 84], что скорость реакции в алифатическом ряду не зависит от стерического влияния заместителей (в частности — алкильных) у реакционного центра. Однако оказалось [85], что для реагентов алифатического ряда характерен альтернирующий эффект — зависимости $k_{\text{эфф}}$ от числа атомов углерода в олефине (C_6-C_9) и в надкислоте (C_1-C_{12}) имеют вид ломанных кривых. Следовательно, альтернирующее изменение конформации остатка R и молекулы в целом при наращивании углеродной цепи может оказывать неблагоприятное влияние на стадию сближения и координации реагентов.

Интересно отметить, что в основном растворителе — этилацетате — длинноцепные RCO_3H неожиданно оказываются более эффективными окислителями, чем низшие надкислоты ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$). Этот факт можно объяснить лиофобным характером массивной алкильной части, препятствующим сольватации молекулы надкислоты. В инертном же растворителе — бензole, не сольватирующем надкислоты, сила последних определяется электронным фактором: с возрастанием объема R эпоксирующая способность RCO_3H понижается.

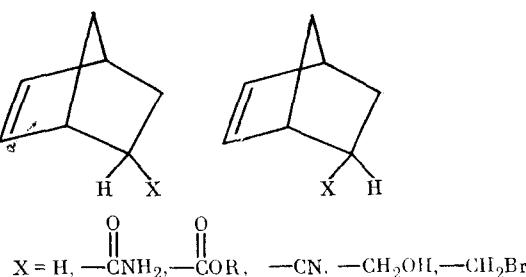
Стерические затруднения, обусловленные увеличением размеров молекул реагентов, обнаруживаются и на других реакционных сериях. Так, при эпоксидировании бромистого аллила в ряду надкислот: надуксусная — надпропионовая — надмасляная — надлауриновая — возрастают потери активного кислорода за счет их индуцированного разложения

[48], а скорость эпоксидирования первой олефиновой связи диаллиловых эфиров дикарбоновых кислот $\text{ROOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ [58] возрастает лишь при увеличении n от нуля до двух; далее $k_{\text{епок}}$ понижается.

Существенное влияние на скорость эпоксидирования оказывает сольватация функциональных групп, удаленных от реакционного центра [58, 82, 86]. Такая сольватация приводит, вероятно, как и увеличение размеров, к некоторой потере молекулами реагентов степеней свободы и уменьшает вероятность их эффективного столкновения. В частности, установлено, что скорость эпоксидирования (k_2)monoэпоксидов диаллиловых эфиров дикарбоновых кислот значительно ниже скорости введения (k_1) первого эпоксидного цикла ($k_1/k_2=4$) [58]. При $n \geq 2$ этот факт нельзя объяснить электроноакцепторным влиянием эпоксидного цикла.

Падение скорости эпоксидирования удаленной олефиновой связи эфиров сорбиновой кислоты [82] вызывается увеличением спиртового остатка сложноэфирной группы.

Условиями сольватации определяется и характер влияния функциональных групп на скорость эпоксидирования *экзо*- и *эндо*-изомеров замещенных норборнанов [86]:



В *экзо*-положении заместители, склонные к H-комплексообразованию (CO_2H , CONH_2), «открыты» для образования межмолекулярных H-связей, а в *эндо*-положении — экранированы углеродным скелетом молекулы. По этой причине каталитический эффект группы COOH и ингибирующее влияние основной группы CONH_2 значительно сильнее проявляются в *экзо*-положении. В ряду *эндо*-производных норборнена некоторые нуклеофильные группы (CONH_2 , OH) оказывают анхимерное содействие реакции эпоксидирования.

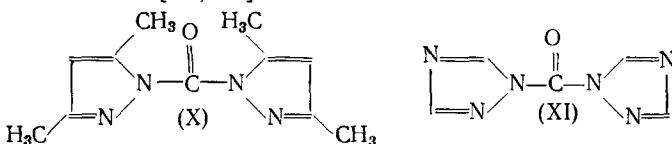
III. ГЕТЕРОАНАЛОГИ НАДКИСЛОТ

Близкими органическим надкислотам по эффективности являются производные угольной кислоты $\text{X}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OOH}$, где X — азот- или кислородсодержащие функциональные группы, и соединения, содержащие вместо $\text{NR}(\text{H})$

карбонильной азометиновую группу: $\text{X}-\overset{\text{||}}{\text{C}}-\text{OOH}$. Особенностью их химического поведения является повышенная склонность к разложению [87, 88], обусловленная, во-первых, каталитическим влиянием основных азотсодержащих функциональных групп и циклов [56, 61], и, во-вторых, склонностью к декарбоксилированию монофункциональных производных угольной кислоты, образующихся на стадии передачи активного кислорода субстрату. Разложение гетероаналогов надкислот [87] ведет к образованию синглетного кислорода, что является веским доказательством гетеролитического механизма реакции и находится в соответствии с представлениями, развитыми в работах [56, 61]. Отмечается также способность олефина ингибировать реакцию разложения.

Синтез соединений указанного ряда осуществляется на основе пероксида водорода и относится к реакциям нуклеофильного замещения у атома углерода карбонильной группы, либо нуклеофильного присоединения к азометиновой или нитрильной группе.

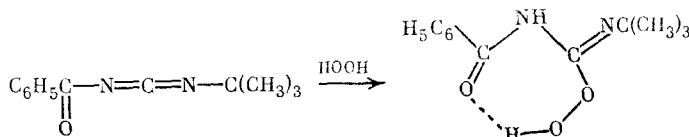
Отмечается, что диалкилкарбонаты и CO_2 , в отличие от SeO_2 , в реакции с H_2O_2 не образуют перокислот, в то время как из производных диметилпирацола (X) и 1,2,4-триазола (XI) образуются пероксикарбаминовые кислоты, способные эпоксидировать реакционноспособные алкены типа циклогексена [87, 88].



Из гидропероксидных производных угольной кислоты следует отметить N-бензоилпероксикарбаминовую $\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})-\text{NHC}(=\text{O})-\text{OOH}\right)$, O-бензил- [89] и O-этилпероксиугольные [90, 91] $\left(\text{ROC}(=\text{O})-\text{OOH}\right)$ кислоты, полученные обработкой пероксида водорода в первом случае бензоилизоцианатом $\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{C}=\text{O}\right)$, а в последующих двух — соединениями типа $\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, C_2H_5 ; $\text{X}=\text{Cl}$, OCOC_2H_5 .

Скорости эпоксидирования *транс*-стильбена при 25°C в бензole O-бензилпероксиугольной, надбензойной и *m*-хлорнадбензойной кислотами относятся как $7,12 : 4,27 : 15,0$, а N-бензоилпероксикарбаминовая в 200 раз эффективнее надбензойной кислоты, чему несомненно, способствует возможность отщепления углекислого газа в комплексе «олефин — надкислота».

Карбодиимид в реакции с пероксидом водорода менее активны, чем изоцианаты и образуют гетероаналоги надкислот лишь при наличии у азота акцепторных заместителей [87]:



Подобную перекисную группировку образуют цианаты ($\text{RO}-\text{C}\equiv\text{N}$) [87], бензонитрил [92] и цианамид ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$) [93], реагирующие с пероксидом водорода по схеме Пейна [2]. Предложен способ эпоксидирования стирола смесью ацетонитрила и пероксида водорода в щелочной среде с добавкой Na_2HPO_4 [94].

Сильнейший окислитель предположительной структуры $\left[(\text{CH}_3)_2\overset{\ddagger}{\text{N}}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{O}}}\right]$

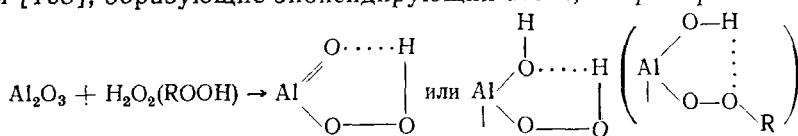
PO_2Cl_2 , эпоксидирующий циклени при -80°C , образуется в системе H_2O_2 — реагент Вильсмайера [95].

IV. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАДКИСЛОТЫ

Неорганические надкислоты используются, как правило, в момент образования при обработке ангидридов (оксидов), хлорангидридов и солей кислот пероксидами водорода или щелочных металлов. Возможности их применения ограничиваются высокой кислотностью среды, способствующей раскрытию эпоксидного цикла, и склонностью к разложению, растущей симбатно силе надкислот. Снижение pH среды достигается при использовании кислых солей кислот. Естественно, при этом снижается и окислительная способность гидропероксидного интермедиата.

Для целей эпоксидирования использованы оксиды ванадия, молибдена, вольфрама, селена [96—105], бора [106], мышьяка [107], алю-

миния [108], образующие эпоксидирующий агент, например:



Факт участия в эпоксидировании пероксилы, а не пероксида водорода подтверждается кинетикой окисления бромистого аллила [97], аллилового спирта [98], малеиновой и фумаровой кислот или их солей [99—103] гидропероксидными производными ортovanадиевой, вольфрамовой и молибденовой кислот. Указанные непредельные кислоты органическими надкислотами не окисляются.

Ряд производных стильтбена, халкона и аценафтилена эпоксидировали алкан- и аренсульфонадкислотами [21], получаемыми при взаимодействии соответствующих хлорангидридов ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, ClCSO_2Cl , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ и др.) с пероксидом калия в присутствии катализатора межфазного переноса — краун-эфира. Широкий спектр действия этих реагентов обусловлен, вероятно, тем, что они могут функционировать как в недиссоциированном состоянии RSO_2-OOH , осуществляя электрофильную атаку на кратную связь, например, стильтбена, так и в виде пероксид-аниона (RSO_2-OO^-), способного атаковать подобно гидро-пероксид-аниону (HOO^-) полярную олефиновую связь халкона.

Пероксимоfosфорная кислота эпоксидирует *транс*-стильтбен, но не позволяет выделить окиси циклогексена, стирола и α -метилстирола [109] в силу высокой кислотности среды. Отмечается соизмеримость скоростей эпоксидирования *транс*-стильтбена с помощью H_3PO_5 и $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, в то время как реакция Байера-Виллигера при использовании надфосфорной кислоты протекает в 100 раз быстрее. Эти отличия обусловлены тем, что лимитирующая стадия окисления кетона — перегруппировка ацилгидроксиалкилпероксида — чувствительна к кислотному катализу, который, несомненно, более эффективен в среде надфосфорной кислоты.

В синтезе эпоксидов нашла применение бензолпероксиселеновая кислота [96, 110, 111]. Смеси арилсelenовых кислот $\left(\text{X}=\text{C}_6\text{H}_4\text{Se} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \right)$, где $\text{X}=\text{NO}_2$, Cl , COOH и др.) и 30—90%-ного пероксида водорода эпоксидируют алкены в присутствии фосфатного буфера. При этом кислоту используют в катализических количествах (0,5—5%).

На примере аллиловых спиртов и диолефинов показано, что персelenовая кислота менее стерео- и региоселективна, чем карбоновые надкислоты и алкилгидропероксиды, что свидетельствует о ее высокой электрофильности.

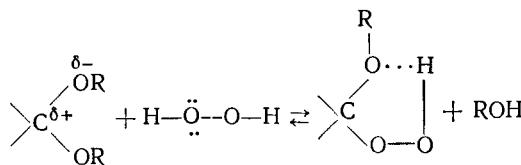
Можно предположить, что замена в кислотном агенте группы OH на OOH осуществляется и при эпоксидировании тетрацианэтинена перекисью водорода с добавками HClO_4 [112].

Подобно надкислотам по отношению к олефинам, кетонам и аллиловым спиртам ведет себя трифенилсилилгидропероксид (Ph_3SiOOH) [109], хотя по структуре он близок к алкилгидропероксидам. Сравнительно высокая эпоксидирующая способность $\text{Ph}_3\text{SiO}_2\text{H}$ обусловлена типичным для соединений кремния дативным взаимодействием неподеленных пар электронов соседних атомов (O , N , Hal) и вакантных d -орбиталей кремния.

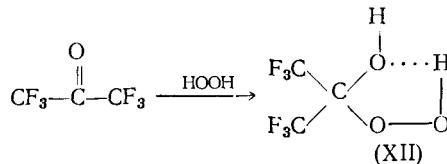
У. ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДАМИ, АКТИВИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Замена в молекуле надкислоты карбонильного кислорода другим, менее сильным акцептором электронов (OH , OP , NP_2), приводит к ряду гидропероксидов, которые по окислительному потенциалу слабее надкислот, но эпоксидирующими способности не теряют.

Ребек предложил в качестве эпоксидирующих агентов ряд гидропероксиэфиров [87, 113], получаемых взаимодействием ацеталей, кеталей или ортоэфиров с 90%-ным пероксидом водорода:



Более эффективными окислителями являются продукты присоединения перекиси водорода к карбонильной группе кетонов, содержащих акцепторные группировки: тетрахлор- [114], гексахлор-, гексафторацетонов [87, 115, 116]:

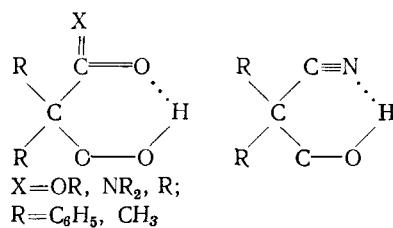


Реагент (XII) эпоксидирует циклические и ациклические олефины при 0° С с выходом оксиранов 60—93%, а при повышенной температуре окисляет кетоны в сложные эфиры.

В реакции эпоксидирования циклододекатриена и дициклопентадиена исследован ряд оксосоединений (хлораль, бензоин, ацетофенон, ацетоуксусный эфир, пентахлорбутанон, глюкоза и др.) [117], [118]. Оказалось, что лучшие результаты достигаются при 50—60° С в отсутствие растворителя. Скорость реакции в значительной мере определяется диффузионным фактором. В частности, хлораль генерирует наиболее активный гидропероксид, превосходящий по силе аддукт гексахлорацетона. Реагенты указанного ряда позволяют получать моноэпоксиды с выходом 25—95% практически без примеси диэпоксидов.

Подобно карбонильной группе кетонов ведет себя в присутствии пероксида водорода азометиновая группа солей пиридиния и шиффовых оснований [87], однако выход оксиранов при этом невысок (3—45%).

Эпоксидирующими агентами, сравнимыми по силе с надуксусной кислотой, являются α -гидропероксиды кетонов, сложных эфиров, нитрилов и амидов [119], образующиеся при их автоокислении в присутствии трет-бутилата калия [120]:



Действие этих реагентов на олефины стереоспецифично — при эпоксидировании 2-циклогексенола образуется преимущественно *син*-эпоксиэпирт. Однако в отличие от надкислот α -гидропероксид эфира окисляет *транс*-стильбен легче, чем *цис*-изомер, а *транс*- β -метилстирол — легче циклогексена. Селективность реагента значительно уменьшается при замене хлороформа, как растворителя, на бензол.

В работе [121] показана слабая эпоксидирующая способность гидропероксидного производного пиразола, имеющего структурное сходство с природными объектами — 4-а-гидроперекисями флавина.

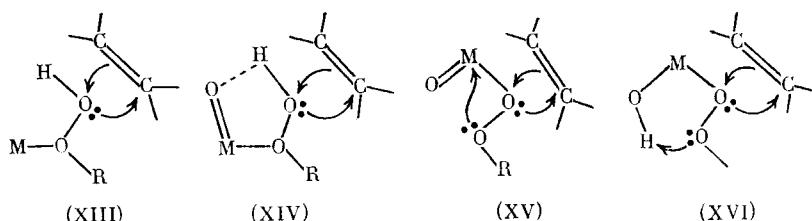
Интересно отметить результаты окисления стирола кислородом воздуха на матрице сополимера стирола и кислорода [122, 123]. В качестве вероятного эпоксидирующего фрагмента рассматривается диоксэтановый

фрагмент полимера  . Альтернативным вариантом механизма мо-
жет быть эпоксидирование гидропероксидными группами, образующи-
мися по звеньям CH и CH_2 в α -положении к фенильному ядру либо пе-
рекисному мостику.

VI. ГИДРОПЕРОКСИДНОЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

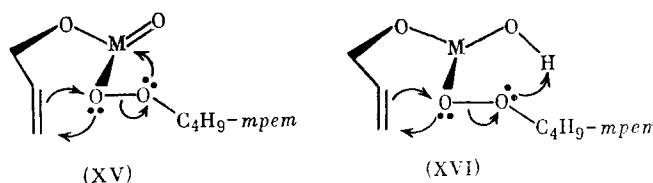
Состояние и основные тенденции развития метода достаточно полно отражены в монографии [3]. Вместе с тем отмечается, что механизм эпоксидирования олефинов алкилгидропероксидами и, в частности, стадия передачи кислорода субстрату до конца не выяснены.

Большинством исследователей принятые механизмы с образованием комплексов (XIII), (XIV), [3, 124]:

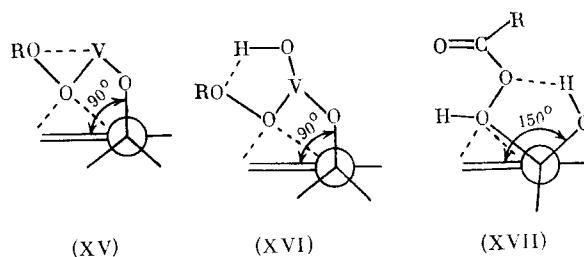


Вызывает возражение, однако, что в соответствии с (XIII), (XIV) в качестве центра координации с катализатором в $\text{RO}(1)\text{O}(2)\text{H}$ выступает внутренний (1), а не более нуклеофильный внешний (2) атом кислорода. Такой механизм не объясняет исключительную реакционную способность аллиловых спиртов [125, 126]. Рассмотрев стереохимию окисления последних, Шарплесс предложил механизмы, при которых образуются соединения (XV), (XVI) [125, 127]. Предварительно с помощью меченых атомов было доказано, что в стадию, ответственную за передачу кислорода, включена собственно молекула ROOH , а не пероксидное соединение катализатора [128, 129].

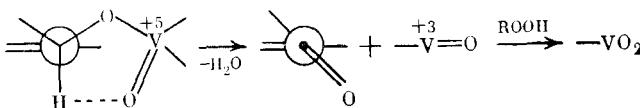
В комплексах (XV), (XVI) имеются все условия для одновременной координации катализатора с пероксидным кислородом и аллильной гидроксильной группой, в то время как в (XIII), (XIV) такое взаимодействие с геометрической точки зрения исключено:



Исследуя стереохимические аспекты эпоксидирования циклоалкенов, авторы [126] определили наиболее вероятную геометрию переходных состояний при использовании алкилгидропероксидов (XV), (XVI) и надкислот (XVII):

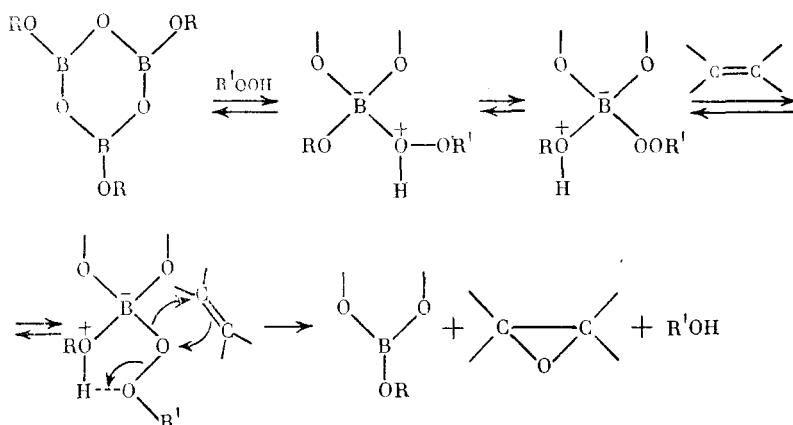


В случае вторичных аллиловых спиртов с фиксированной конформацией, препятствующей образованию комплексов (XV), (XVI) с квазиаксиальным расположением группы OH, окисление происходит за счет кислорода — оксовоанадия с последующей регенерацией окислителя при действии гидропероксида:

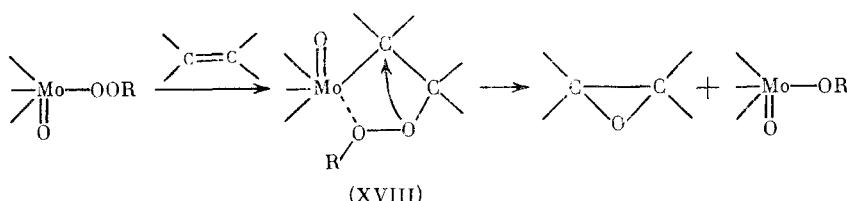


Способность используемых в окислении металлов образовывать трехчленные пероксисоединения $M-\begin{smallmatrix} O \\ | \\ O \end{smallmatrix}$ [128, 129] делает вполне реальным смещение центрального атома с активного кислорода на алкохильный анион в (XV). В других кислотно-основных условиях может оказаться более предпочтительным «протонный» механизм (XVI), соответствующий представлениям о нуклеофильном замещении у пероксидного атома кислорода [55]. Соотношение между (XV) и (XVI), по-видимому, определяется соотношением оксо-форм и гидроксилированных форм катализатора.

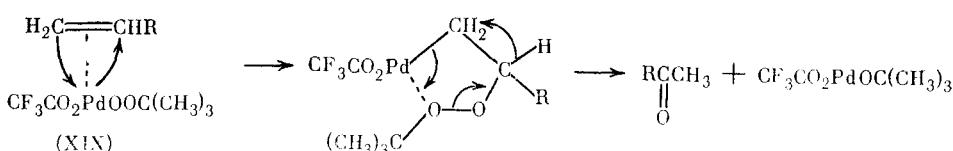
В свете изложенных представлений о роли апротонных и протонных кислот в стадии передачи пероксидного кислорода, эпоксидирование в присутствии боратов [130] может осуществляться следующим образом:



Предложен механизм гидропероксидного эпоксидирования с образованием пятичленного пероксиметаллического комплекса (XVIII) [131]:

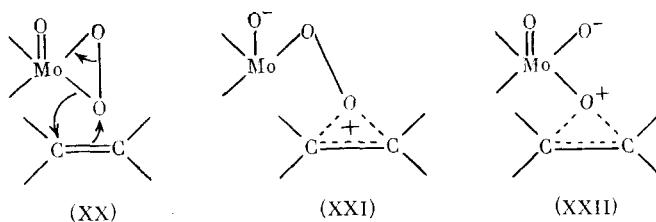


Вышеприведенная схема основана на аналогии с окислением терминальных алkenов в метилкетоны пероксидными соединениями палладия (XIX):



Однако рассматриваемые реакции по природе существенно различаются. Соединения палладия, в отличие от соединений молибдена образуют комплексы с олефинами не только за счет донорно-акцепторного, но и за счет дативного взаимодействия и, вероятно, способны присоединяться по двойной связи. На образование связи C—Pd указывает участие в реакции лишь концевой двойной связи, обладающей стерически доступным атомом углерода, а также необычное гидридное перемещение³. Образование же связей Mo—C и V—C маловероятно, а образование пятивалентных комплексов, аналогичных (XVII), не согласуется с экспериментальными по окислению [2, 132]. В частности, соизмеримость скоростей окисления циклогексена и норборнена — хорошего 1,3-диполярофилла [132] свидетельствует против 1,3-диполярного присоединения по кратной связи.

Реализация ионных механизмов, при которых образуются (XXI), (XXII), в органических (неполярных) средах представляется менее вероятной, чем синхронный механизм с образованием (XX):



Для алкилгидропероксидного эпоксидирования [3], как и для ряда гетеролитических реакций пероксида водорода и надкислот [55, 56] характерны эффекты автоускорения и ингибирования, указывающие на то, что конкурирующие ассоциативные процессы могут способствовать либо, наоборот, препятствовать внедрению алкилгидропероксида и далее — олефина в координационную сферу катализатора.

VII. СТЕРЕО- И РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРОПЕРОКСИДНОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ

Хенбест и Уилсон положили начало стереоселективному эпоксидированию, установив, что аллильная гидроксильная группа в циклогексеноле координируется с надкислотой и способствует *cis*-эпоксидированию [133]. При этом скорость реакции на порядок выше, чем в случае соответствующего циклогексенилацетата.

Еще большую стереоселективность при окислении циклических ненасыщенных спиртов (таблица) проявили алкилгидропероксиды в присутствии соединений ванадия и молибдена [126, 134—137]. При этом 2-циклогексенол окисляется легче циклогексена, в то время как при использовании надкислоты более активен циклогексен [134].

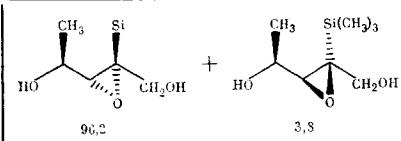
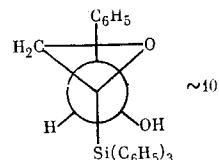
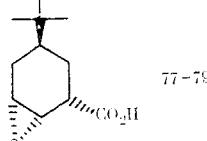
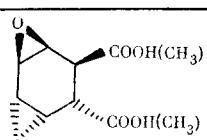
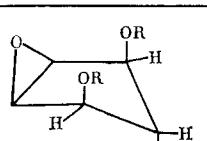
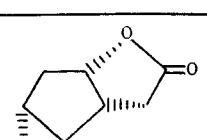
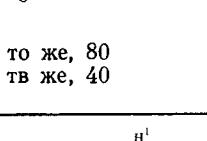
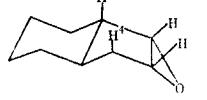
Характерно, что эпоксидирование циклоалкенолов C_6-C_9 *m*-хлорнадобензойной кислотой (МХНБК) сопровождается изменением направления атаки реагента при переходе от семичленного цикла к восьмичленному (см. таблицу). Этот факт объясняется конформационными изменениями при увеличении размеров цикла. В условиях же использования ванадиевого катализатора координация группы OH с центральным атомом настолько сильна, что приводит к изменению конформации и обеспечивает *син*-атаку окислителя. *син*-Направляющее влияние оказывает гидроксильная группа и в 3-циклогексеноле [134]. В этом случае молибденовый катализатор действует более эффективно, чем ванадиевый.

Наиболее вероятная геометрия переходных состояний при эпоксиди-

³ При изомеризации эпоксидных соединений в альдегиды или кетоны вакантная орбиталь, принимающая гидрид-анион, образуется у более замещенного атома углерода [57].

Стерео- и региоселективность эпоксидирования некоторых замещенных алканов и циклоалканов

Олефин	Эпоксирующий агент, катализатор	Содержание изомеров, %	Ссылки
Циклоалифатические 5—9-членные <i>Z</i> -аллиловые, 8—20-членные <i>E</i> -аллиловые спирты, метиленциклогексанолы	<i>t</i> прем- C_4H_9OOH , $VO(acac)_2$ или $Mo(CO)_6$	<i>cis</i> -эпоксиспирты, 91—99	[126, 135, 136]
2-Циклогексенол 2-Циклогептенол 2-Циклооктенол 2-Циклононенол	МХНБК то же » »	<i>cis</i> -эпоксиспирт, 95 то же, 61 », 0,2 », 0,2	[126, 133, 135]
3-Циклогексенол	<i>t</i> прем- C_4H_9OOH , $Mo(CO)_6$	<i>cis</i> -эпоксиспирт, 90	[134]
	<i>t</i> прем- C_4H_9OOH , $VO(acac)_2$, МХНБК	<i>cis</i> -эпоксиспирт, 100 <i>cis</i> -эпоксиспирт, 66	[134]
4- β -Гидроксихолестерин			
	$VO(acac)_2$	<i>cis</i> -эпоксиспирт, 100 (выход 79%)	[139]
	<i>t</i> прем- C_4H_9OOH , $VO(acac)_2$		[134]
Гераниол		93	
	<i>t</i> прем- C_4H_9OOH , $VO(acac)_2$, $Mo(CO)_6$, МХНБК, <i>t</i> прем- C_4H_9OOH , $VO(acac)_2$, $Mo(CO)_6$, МХНБК, <i>n</i> - NO_2H БК	 14 86 5 95 5 95 95 5 84 16 55 45 68 32	[136, 141]
	<i>t</i> прем- C_4H_9OOH , $VO(acac)_2$, МХНБК	66 34 55 45	[148, 149]
Пент-4-ен-2-ол			
	<i>t</i> прем- C_4H_9OOH , $VO(acac)_2$	 85-95 45-55 meso-региоселективно	[150]
То же	МХНБК		

Олефин	Эпоксирующий агент, катализатор	Содержание изомеров, %	Ссылки
<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)C(O)C=CCO</chem>	МХНБК		[145]
<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)C(O)C=CCO</chem>	МХНБК		[146]
<chem>CC(C)(C)C1=CC=CC=C1</chem>	МХНБК или $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, или полимерные надкислоты в инертных растворителях		[154]
<chem>CC(C)(C)C1=CC=CC=C1</chem>	МХНБК		[155]
<chem>CC(C)(C)C1=CC=CC=C1</chem>	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$		[159]
<chem>CC(C)(C)C1=CC=CC=C1</chem>	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ в HAc		[160]
<chem>CC(C)(C)C1=CC=CC=C1</chem>	МХНБК в гексане в CCl_4		[160]
<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	$n\text{-NO}_2\text{-НБК}$		[161]

ровании циклогексенолов надкислотами и ROOH представлена в работе [126] (см. гл. VI).

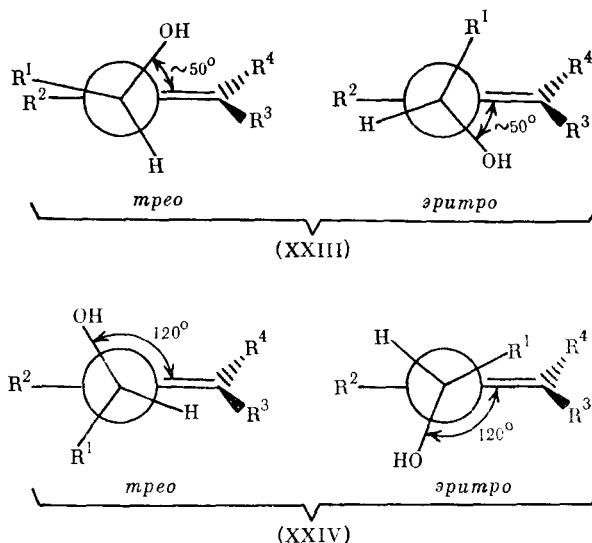
Интересно отметить высокоселективное образование *цис*-эпоксиспиртов при окислении цикленов кислородом воздуха в присутствии ванадилацетата [138] с промежуточным образованием аллильных гидропероксидов. Катализитическое превращение собственно циклоалкенилгидропероксидов изучено в работе [139] (таблица). Исключительное образование *цис*-эпоксиспиртов позволяет предполагать внутримолекулярный характер эпоксидирования.

Ориентирующее влияние гидроксильной группы было успешно использовано и при гидропероксидном эпоксидировании ациклических систем. Высокая региоселективность (84—93%) достигнута при катализитическом эпоксидировании гераниола, линалоола [134] и некоторых аналогов фарнезола [140] *трет*-бутилгидропероксидом (таблица) ROOH эпоксидирует аллильную (2, 3), а надкислота — преимущественно удаленную (6, 7) двойную связь.

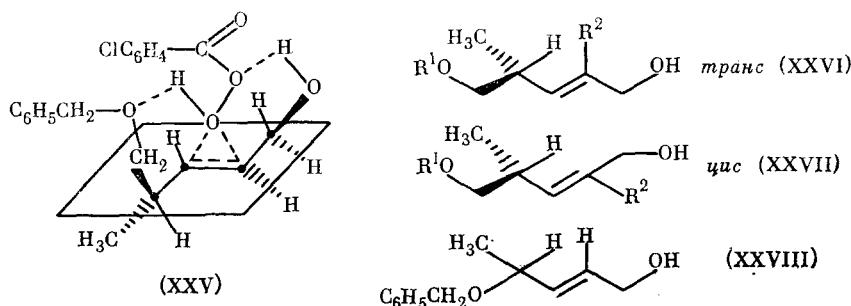
Авторы [136, 141] показали возможность селективного гидропероксидного эпоксидирования аллиловых спиртов типа (XXIII) (таблица).

Как видно из таблицы, надкислота обнаруживает высокую стереоселективность лишь при определенном строении алкенола (при $R^2=H$). Наличие одного заместителя у C (3) в *транс*-положении снижает стереоселективность [142].

Рассчитаны вероятные диэдриальные углы $\text{HO}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$ в переходных состояниях, ведущих к *трео*- и *эритро*-изомерам при окислении ROOH (XXIII) и надкислотой (XXIV) [140]:



Своеобразный эффект совместного направляющего действия гидроксильной группы и эфирного атома кислорода (XXV) обнаружен при эпоксидировании олефиновых спиртов (XXVI), (XXVII), где $R^1=C_6\text{H}_5\text{CH}_2$ или H , $R^2=H$, CH_3 или $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, действием МХНБК [143, 144]. Стереоселективность достигала 86—96 %. Высокая эффективность



совместного влияния заместителей в *цис*-изомере по мнению авторов [144] обусловлена геометрией наиболее устойчивой конформации (XXVII). В (XXVIII) подобное совместно действие функциональных групп не наблюдалось [145].

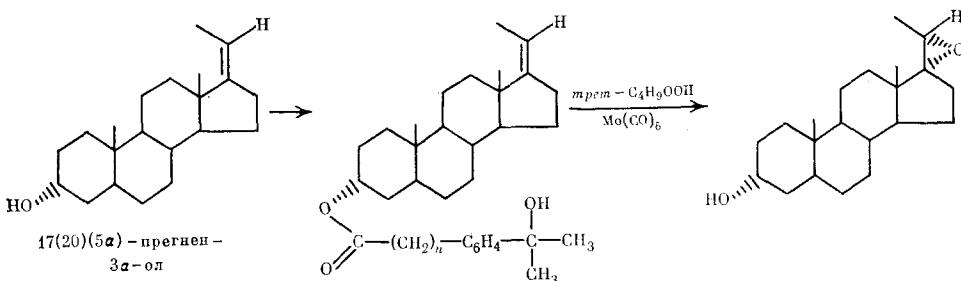
Чрезвычайно эффективно направляющее влияние объемистой триалкилсилильной группы, находящейся у атома C(2) алкенола (таблица)

[144—146]. В конечном эпоксиспирте она может быть легко замещена на водород действием $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}$ в ДМФА.

Очевидно, что выявление наиболее устойчивой конформации алкенола в основном состоянии и подбор соответствующих заместителей оказывается весьма полезным для проведения реакции с ожидаемым стереохимическим результатом, хотя более универсальным для прогнозирования направления синтеза является метод [147], основанный на оценке относительной устойчивости диастереомерных переходных состояний в соответствии с принципом Кётина — Гаммета. Оценка напряжения, вызываемого взаимодействием заместителей в положениях 1, 2 и 3 аллилового спирта, позволяет предсказать структуру оптимального переходного состояния и результат реакции в целом, что продемонстрировано на ряде описанных в литературе примеров.

Стереохимическое протекание реакции эпоксидирования ациклических 3- и 4-алкенолов изучено лишь на отдельных примерах (таблица). Так пент-4-ен-2-ол в реакции с различными окислителями проявляют лишь слабую 1,3-асимметрическую индукцию [148, 149]. В то же время 4-алкенолы эпоксируются *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH}$ с высокой стереоселективностью (1,4-асимметрическая индукция) [150].

Стереонаправленное эпоксидирование олеиновой связи в соединениях из класса стероидов [151] и ациклических полиенов [152] было проведено с использованием влияния очень удаленной группы OH. Для этой цели она ацилировалась гидроксилсодержащим агентом (шаблоном). Размеры и геометрия шаблона позволяли имеющейся в нем группе OH оказывать содействие окислителю:



Проведено асимметрическое эпоксидирование аллиловых спиртов алкилгидропероксидами в присутствии комплексов ванадия и молибдена, включающих хиральные лиганды: гидроксамовые кислоты [127], N-алкилэфедрин [153]. Асимметрическая индукция достигала 50%.

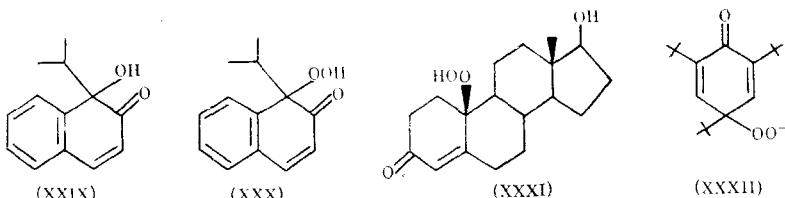
Исследовано также влияние других функциональных групп на стереоселективность эпоксидирования (таблица). Изучено эпоксидирование надкислотами некоторых β, γ -ненасыщенных кислот циклогексенового ряда [154]. В инертных растворителях наблюдалась тенденция к *цис*-эпоксидированию по отношению к карбоксильной группе (54—79%). Метиловые эфиры указанных кислот эпоксируются независимо от среды с преимущественным образованием *транс*-изомеров (60—64%). Окисление *транс*-1,2-дигидрофталевой кислоты МХНБК приводит исключительно кmono- и диэпоксидам с *цис*-расположением соседних эпоксидных и карбоксильных групп даже в слабоосновном растворителе — этилацетате [155].

Наличие в цикле карбоксилатной $(-\text{C}(\text{OR})=\text{O})$ либо ацилоксигруппы $(-\text{O}-\text{CR})$ приводит обычно к *транс*-ориентации окислителя [133, 154, 156, 157], тем не менее при накоплении таких заместителей, например, в случае диметил-*транс*-1,2-дигидрофталата [158] или трибензоата циклопентентриола [159], проявляется специфическое *син*-направляющее влияние (таблица).

Установлено, что стереохимия эпоксидирования лактона 2-гидрокси-4-иентенилуксусной кислоты надуксусной кислотой существенно зависит от природы растворителя, указывая на связь конформации молекулы с условиями сolvатации функциональной группы [160]. Направление эпоксидирования ненасыщенных средних циклов не обнаруживает определенной зависимости от ориентации имеющихся в них эпоксидных групп [161—163].

Как показал динамический конформационный анализ эпоксидированния замещенных 5-, 6- и 7-членных циклоолефинов и некоторых бицикленов [164], доминирующим является то направление атаки реагента, которое связано с наименьшими конформационнымиискажениями. Принципы, развитые в последней работе, могут быть использованы при планировании стереонаправленного синтеза.

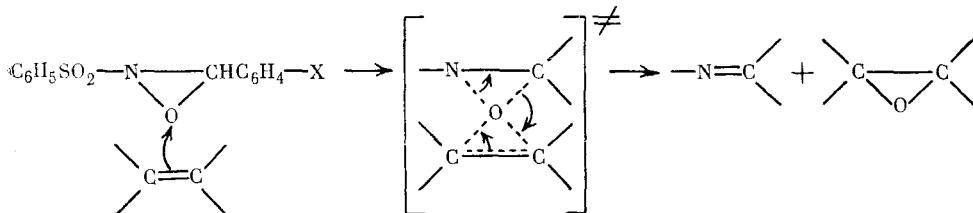
Стереоселективный синтез эпоксидов проведен с помощью щелочного пероксида водорода или ROOH в ряду халконов и нафтохинонов [165—168]. Использование хиральных четвертичных солей аммония на основе хинина и хинидина в качестве катализаторов межфазного переноса позволило достичь избытка одного из эвантиомеров 25—55 %. Эпоксидирование 1-гидрокси-1-изопропилнафтален-2(1Н)-она (XXIX) щелочным пероксидом водорода [169] протекает исключительно в *транс*-положение к гидроксильной группе. В то же время внутримолекулярное окисление кратной связи в (XXX) [170], (XXXI) [171] и (XXXII) [172] приводит к *цис*-эпоксиспиртам:



Строго селективное внутримолекулярное эпоксидирование кратной связи (14, 15) имело место в надкислотах — производных полиеновых кислот: эйко α -*цис*-5,8,11,14-тетраеновой и эйко α -*цис*-8,11,14-триеновой [173]. Внутримолекулярное окисление в гидропероксидах, полученных на основе некоторых ортоэфиров и кеталей [113] по методу [112], реализуется при значительно меньшем удалении олефиновой связи от пероксидного кислорода.

VIII. ОКСАЗИРИДИНЫ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭПОКСИДИРУЮЩИЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ

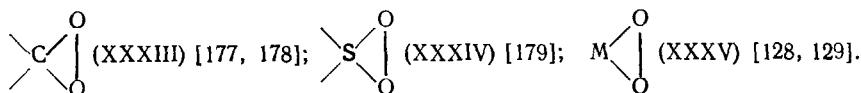
Оксазиридины, содержащие акцепторные заместители, способны окислять сульфиды, амины, металлорганические соединения и олефины [174]:



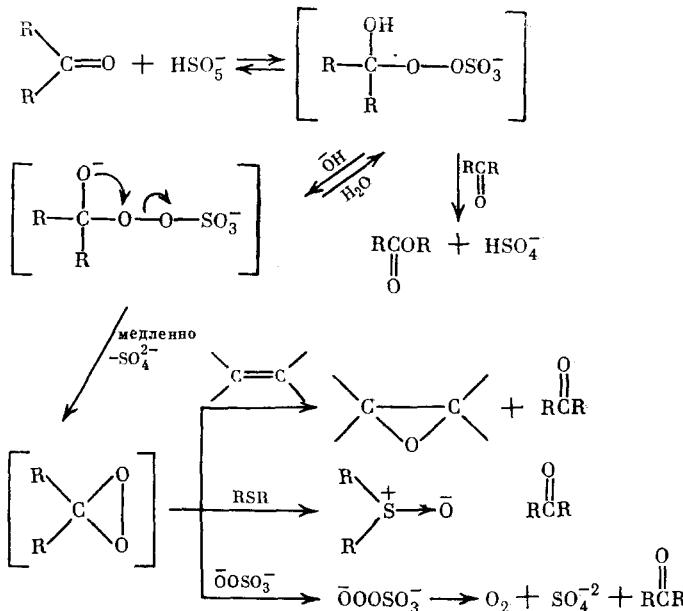
Например, транс-стильбен эпоксидируется 2-аренсульфонил-3-арилоксазиридинами при 60°С в течение 10—12 ч с выходом α -окиси 95% ⁴.

⁴ Для сравнения можно отметить, что в жестких условиях оксираны способны передавать кислород фосфинам (150°C) [175], а диоксид серы — этилену (400°C) [176].

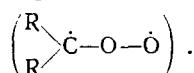
В некоторых реакциях с участием перекисиных соединений, озона или синглетного кислорода постулируется образование высокореакционно-способных интермедиатов (XXXIII), (XXXIV), подобных оксазиридину:



Выделены и изучены в качестве эпоксидирующих агентов пероксисоединения некоторых переходных металлов (XXXV). Образование диоксирана (XXXIII) предполагается в реакции разложения пероксимоносульфата калия (кароата калия — KHSO_5) в присутствии кетона [177]



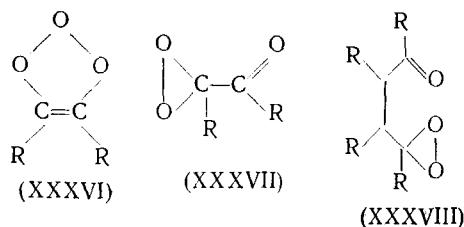
В воде при $\text{pH} 7,5$ и температуре $2-10^\circ\text{C}$ диоксиран эпоксидирует наряду с обычными олефинами α,β -ненасыщенные кетоны, кислоты и их эфиры, не окисляемые ни надкислотами, ни кароатом калия и отсутствие кетона. Реакция Байера — Виллигера протекает в этих условиях с пренебрежимо малой скоростью. Реакция строго стереоспецифична, что исключает участие в ней карбонилоксида



Диоксиран, как сильнейший окислитель, может передавать активный кислород аниону надкислоты с последующим образованием синглетного кислорода. Скорость разложения пероксимоносульфат-аниона описывается уравнением [180]:

$$W = k \cdot [\text{HSO}_5^-] \cdot [\text{кетон}] \cdot [\cdot\text{OH}]$$

Высказано предположение, что при озонировании алкинов [178, 181] наряду с надкислотами образуются эпоксидирующие интермедиаты (XXXVI), (XXXVII), причем диоксиран (XXXVII) окисляет алкены нестереоспецифично.

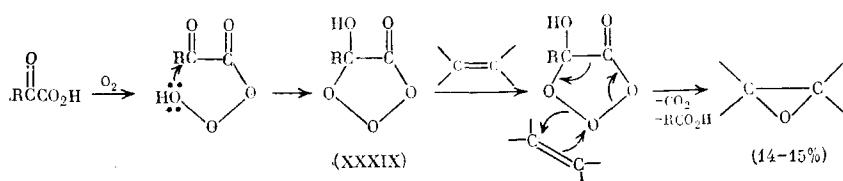


Соединения (XXXVI) и (XXXVII) чрезвычайно реакционноспособны и эпоксидируют олефины при -70 и -25°C соответственно.

Диоксиран (XXXVIII) рассматривается как промежуточная часть, передающая кислород при эпоксидировании тетраметилэтилена эндо-перекисями фурана и его производных [182].

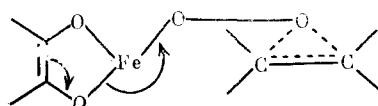
Серусодержащий аналог диоксирана (XXXIV) или его изомер сульфенилоксид ($\text{S}=\overset{+}{\text{O}}-\overset{-}{\text{O}}$) по данным [179] образуется в условиях окисления соединения четырехвалентной серы пероксидом водорода в присутствии циклогексена или норборнена при -78°C . Повышение температуры до комнатной завершает эпоксидирование.

В работе [183] описано окислительное декарбоксилирование α -кето-кислот с помощью синглетного кислорода, протекающее через триоксолан (XXXIX), способный передавать кислород олефинам, в том числе тетрацианэтилену, в температурном интервале $-100 \div -50^\circ\text{C}$:

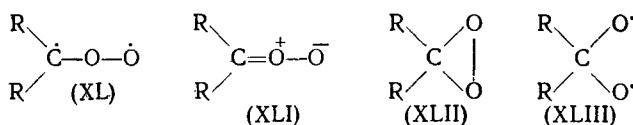


IX. ОКСЕНОИДНЫЙ МЕХАНИЗМ. КАРБОНИЛОКСИД И ЕГО АНАЛОГИ

Оксеноидом по аналогии с карбеноидом называют кинетически неустойчивую частицу, способную передавать субстрату кислород с кететом электронов и превращаться в нейтральную молекулу. Исследуя энзиматическое окисление олефинов молекулярным кислородом [184], Гамильтон предложил модель оксеноида «ендиол — Fe—O₂», передающего кислород субстрату:



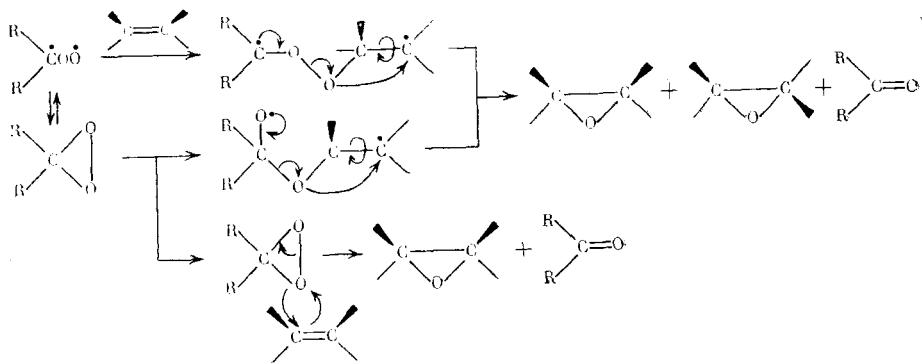
Однако авторы [185] полагают, что расходование пероксида в подобных системах происходит по цепному радикальному механизму. Типичный оксеноид представляет собой «карбонилоксид» (XL) или (XLI) (интермедиат Крига). Изомерами (XL) являются диоксиран (XLII) и «метилендиоксид» (XLIII) [178, 186–188]:



Квантовохимический расчет показал, что в энергетическом отношении диоксиран на 33,7—36 ккал выгоднее карбонилоксида и на 15 ккал — метилендиоксида [189, 190].

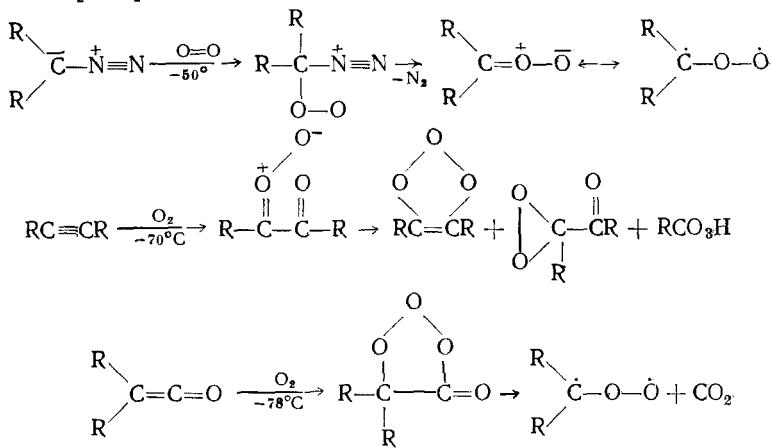
Оксеноидный механизм предполагает участие в эпоксидировании любой из указанных частиц. Не исключено, что олефин способен индуцировать гомолитический разрыв связей в (XLII), нивелируя результат взаимодействия олефинов с агентами (XL), (XLII), (XLIII).

Эпоксидирование олефинов карбонилоксидом и его изомерами допускает образование бирадикального интермедиата и вращение вокруг α -связи [186, 187, 191].



В пользу такого механизма свидетельствует частичная стереоспецифичность реакции. Например, *транс*-гексен-3 образует 99% *транс*- и 1% *цик*-эпоксида, а *цик*-гексен-3 — 95% *цик*- и 5% *транс*-изомера.

Карбонилоксид образуется при обработке диазометана синглетным кислородом [186], озонировании ацетиленов [178], кетенов [187, 188] и олефинов [191]:



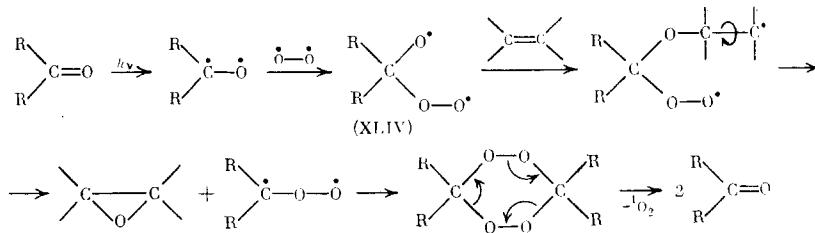
Озонирование олефинов, как известно, приводит к образованию озонидов — продуктов сочетания интермедиатов Крига с карбонильным соединением. Однако в присутствии тетрацианэтилена, который является хорошим 1,3-диполярофилом и при низкой температуре (-78°C) не озонируется, с количественным выходом образуется окись тетрацианэтилена [192]. Тетраметилэтилен и норборнен в этих условиях не эпоксидируются.

Как следует из работы [191], эпоксидироваться карбонилоксидами способны и другие электронодефицитные олефины — симметрично фоторированные этилены. Озонолиз перфтор- и 1,2-дифторэтиленов отличается от озонализма геминальных дифторолефинов и обычных алkenов. Исследование дейтерированного субстрата показало, что реакция проходит с частичным расщеплением олефина и атакой фторкарбонилоксида на олефин.

Очевидно что введение в карбонилоксид акцепторного заместителя понижает его нуклеофильность и способность атаковать карбонильную группу, делая возможной электрофильную атаку на олефин.

По аналогии с диоксираном (XXXVII) к числу оксеноидных переносчиков кислорода можно отнести упомянутые выше триоксиды (XXXVI), (XXXIX) и сульфинилоксид (XXXIV).

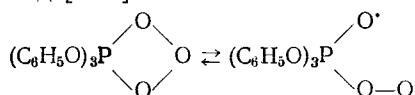
В качестве вероятного эпоксидирующего агента рассматривается также бирадикал (XLIV), промежуточно образующийся при фотоокислении ряда циклических и ациклических олефинов, сенсибилизированном алифатическими α -дикетонами или бензофеноном [193]:



Независимо от геометрии исходного олефина в реакции образуется лишь *транс*-эпоксид. При этом бензофенон практически не расходуется и, несмотря на пятикратный избыток олефина, обеспечивает высокий выход оксирана.

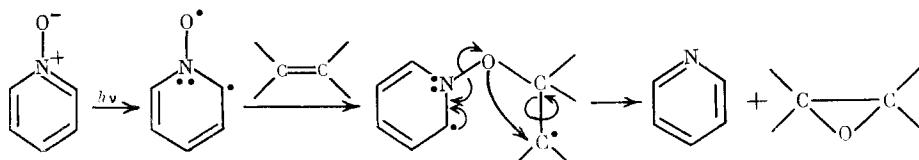
Нужно отметить, что некоторые родственные реакции фотоэпоксидирования в присутствии бензоина [194] и α -кетокислот [195] объясняны эпоксидирующим действием ацилперокси-радикалов. В этом случае сенсибилизаторы расходуются как реагенты.

Слабую эпоксидирующую способность проявляет аналог (XLIV) — трифенилфосфит-озонид [186]:



К оксеноидным реагентам относятся N-оксиды азотсодержащих гетероциклов [196, 197], иодозолбензол [198] и фенилбензоилдиазометан (азибензил) в присутствии кислорода [199].

Передача кислорода олефинам N-оксидами осуществляется в условиях фотолиза при -70°C и характеризуется отсутствием стереоспецифичности — *цис*-олефин образует смесь *цис*- и *транс*-эпоксидов (1 : 1). Предварительная изомеризация N-оксидов в оксазиридины исключена, поскольку последние эпоксидируют олефины стереоспецифично [176]. Механизм эпоксидирования получает объяснение, если фрагмент N-оксида $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}-\overset{-}{\text{O}}$ рассматривать как гетероаналог карбонилоксида.



Иодозолбензол ($\text{C}_6\text{H}_5-\overset{+}{\text{I}}-\overset{-}{\text{O}}$) эпоксидирует и гидроксилирует углеводороды в присутствии катализаторов: $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -тетрафенилпорфирина железа и хлордиметилферрипротопорфирина. Система очень чувствительна к структуре олефина и лигандов катализатора. Высказано предположение, что иодозолбензол передает кислород субстрату через интермедиат «катализатор — кислород».

Комплекс, эпоксидирующий олефины, образуется из азибензила $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{N}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ при взаимодействии с кислородом в присутствии ацетата палладия. В случае *цис*-олефинов реакция теряет стереоспецифичность. По мнению авторов [199], катализатор ускоряет разложение азибензила и способствует образованию комплекса кетокарбен — кислород, выступающего в роли оксеноида.

Исследовано действие на олефины щелочного раствора триоксида ксенона и перксената натрия (Na_4XeO_6) [200, 201]. В отличие от некоторых неорганических оксидов (OsO_4 , MnO_4^-), вызывающих *цис*-1,2-гидроксилирование, XeO_3 подобно перекисным реагентам образует только эпоксиды.

Соотношение скоростей эпоксидирования норборнена и циклогексена невелико (2,4—2,7) и свидетельствует против пятичленного переходного состояния, свойственного 1,3-диполярному присоединению.

Вместе с тем слабая стереоспецифичность реакции исключает возможность реализации типичного синхронного механизма с трехчленным переходным состоянием.

Реакция, по-видимому, протекает по оксеноидному механизму через слабосвязанный мостиковый трехчленный комплекс, допускающий гомолитическое размыкание и вращение вокруг σ -связи.

Х. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РАДИКАЛЬНОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ

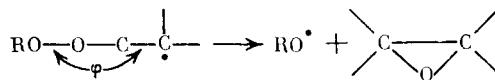
Эпоксидирование олефинов алкил- и ацилпероксидными радикалами освещено в обзоре [122]. Реакции этого типа нестереоспецифичны, что указывает на постадийный механизм образования цикла. В соответствии с [194] *транс*-селективность эпоксидирования ацилпероксиродикалами вытекает из относительной стабильности двух возможных переходных состояний в стадии замыкания эпоксидного цикла — более предпочтительным оказывается состояние с *транс*-составом расположением наиболее объемистых заместителей.

В качестве аналога ацилперокси-радикала рассматривается радикальный аддукт $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{O}-\text{O}^\bullet$, образующийся в процессе эпоксидиро-

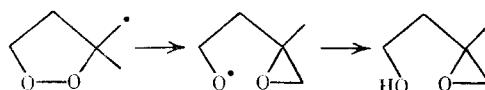


вания ряда олефинов кислородом в присутствии аминов и кислоты Льюиса (ZnCl_2) [202]. В условиях синтеза оксираны под влиянием амина превращаются в аминоспирты, хотя в случае циклооктена удалось выделить промежуточный оксиран.

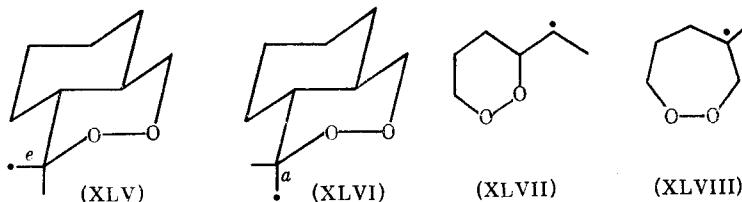
Важные данные о стереохимии замыкания эпоксидного цикла в пероксиалкильных радикалах приведены в работах [203, 204]. Показано, что условием гомолитического замещения у перекисного атома кислорода (S_h) является близкий к 180° угол между связями уходящего аллоксильного радикала и атакующего атома углерода, несущего неспаренный электрон:



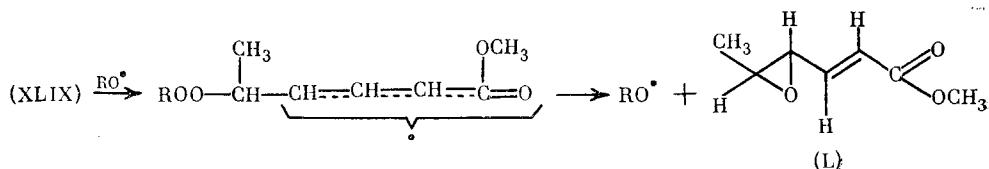
Так, образование эпоксиспиртов по схеме:



наблюдается лишь в радикалах (XLV), (XLVII), а не их аналогах (XLVI), (XLVIII):

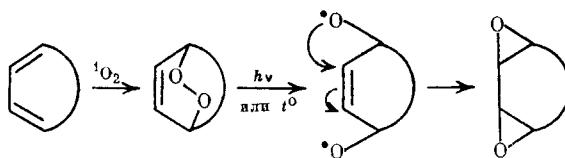


В отличие от типичного нестереоспецифичного эпоксидирования олефинов алкил- и ацилпероксидными радикалами, сопряженные диеноны и диеновые эфиры эпоксируются молекулярным кислородом строго стерео- и региоселективно по γ,δ -двойной связи [205]. Например, метилкорбат (XLIX) образует исключительно *E,E*-эпоксид (L):

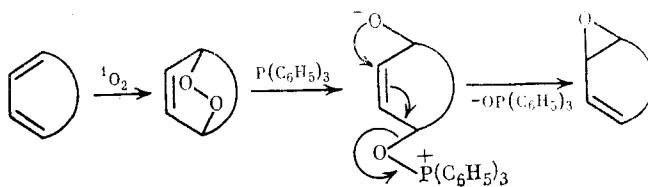


Стереоспецифичное свободнорадикальное эпоксидирование 7,8-дигидрокси-7,8-дигидробензо [a] пирена гидроперекисями полиненасыщенных жирных кислот отмечено в работе [206].

В синтезе *бис*-эпоксидов на основе циклических 1,3-диенов нашел применение метод оксигенирования последних синглетным кислородом с последующей фото- или термической изомеризацией полученных эндо-пероксидов [207]:



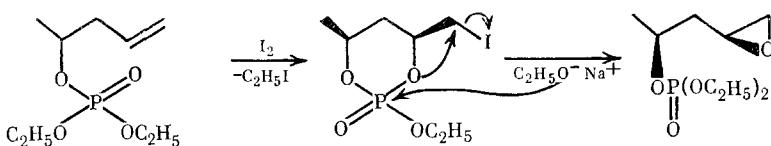
При этом образуется исключительно *цис*-диэпоксиды. Деоксигенирование эндо-пероксидов трифенилфосфином приводит к моноэпоксидам:



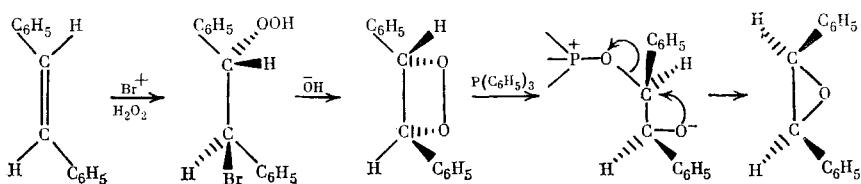
Комбинирование указанных методов с методами эпоксидирования олефинов с помощью надкислот и через галогенгидрины создает возможность для целенаправленного синтеза ди-, три- и полиэпоксидов на основе гепта-, октатриенов и других полиенов циклического ряда [162, 163, 208]. Напряженная система — эндо-пероксид циклопентадиена образует при термализации много побочных продуктов (эпоксикетонов, кетоспиртов и др.) [209]. В случае же замещенных циклопентадиенов, выход диэпоксидов значительно выше.

XI. СИНТЕЗ ОКСИРАНОВ, ОСНОВАННЫЙ НА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОМ НУКЛЕОФИЛЬНОМ ЗАМЕЩЕНИИ

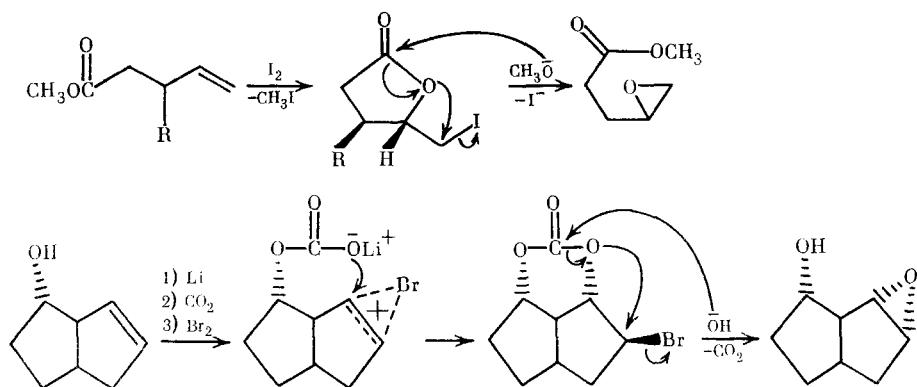
Предложен ряд методов стереонаправленного синтеза оксиранов. Бартлет осуществил высокостереоселективное эпоксидирование 3-алкенолов путем иодирования соответствующих фосфатов [148].



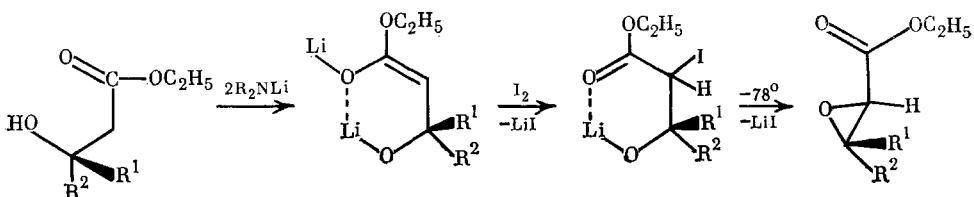
Стереоселективное превращение *транс*-стильбена в *цис*-эпоксид с трехкратной инверсией субстрата [209] осуществлено через деоксигенирование диоксетана трифенилфосфином:



Подобным образом протекает в присутствии трифенилfosфина деоксигенирование *эндо*-пероксидов циклодиенов-1,3 [207]. Для эпоксидирования ненасыщенных кислот [210] и спиртов [211] использован прием галогенолактонизации:

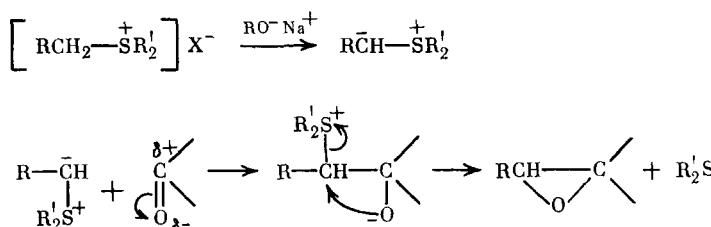


Предложен новый метод стереоселективного синтеза α,β -эпоксиэфиров окислением дианионов β -гидроксиэфироэ [212]:



Высокая степень асимметрической индукции в подобных синтезах обусловлена конформационными особенностями промежуточных циклических комплексов, делающих одно из направлений электрофильного присоединения по двойной связи более предпочтительным.

В нескольких работах [213—215] описан метод синтеза оксиранов, основанный на сочетании сульфонийилидов с оксоединениями:

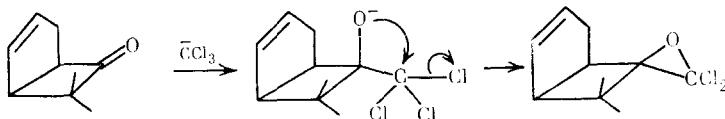


Алкилфенилсульфид может быть уходящей группой в щелочной среде при наличии в α -положении гидроксильной группы [91], что было использовано в синтезе оптически активного эпоксида — диспалура.

Проведен ряд новых синтезов, в которых замыкание эпоксидного цикла осуществляется по Дарзану, например, эпоксианнелирование кар-

банионов β -кетоэфиров и β -дикетонов с 1,4-дихлорбутан-2-оном [216], конденсация α -меркаптокарбонильных соединений с 2-хлоракрилонитрилом в присутствии катализатора — тетраалкиламмонийиода [217].

В условиях применения катализатора межфазного переноса из кетонов и хлороформа в щелочной среде получены дихлорэпоксиды, легко перегруппировывающиеся в хлорангидриды хлоркарбоновых кислот [218].



Описано эпоксидирование стирола и циклогексена гипохлоритом натрия, катализируемое комплексами переходных металлов в присутствии реагента межфазного переноса [219].

Оксираны из вицинальных диолов получают обработкой последних эквимолекулярным количеством тозилхлорида и порошкообразного едкого натра [220]. Замыкание окисного цикла протекает после тозилирования одной гидроксильной группы.

Дегидратацию алкандиолов-1,2 (C_2-C_{18}) с образованием эпоксидов проводят также в газовой или жидкой фазе при температуре 250—550° С в присутствии катализаторов основного характера ($AcONa$, $Na_2B_4O_7$, Na_3PO_4 и др.) [221]. К такому же результату приводит термолиз сложных эфиров хлоргидринов при 150—250° С на катализаторах (солях аммония или фосфония) [222].

Обобщение литературных данных позволяет выделить пять типов механизмов эпоксидирования олефинов.

Первый тип — многоцентровый синхронный механизм передачи кислорода пероксидным реагентом субстрату, отличающийся полной стереоспецифичностью [56, 125, 126, 143]. Синхронный механизм характерен для многих случаев гидропероксидного окисления в присутствии протонных или аprotонных кислот и оснований с постоянно изменяющимся по ходу реакции составом. Имеющие место в таких системах конкурирующие ассоциативные процессы, в частности, неравновесная сольватация реагентов, оказывают большое влияние на скорость и направление химических превращений, обусловливая ряд кинетических эффектов: автокаталит, ингибирование, зависимость удельной скорости (k) и активационных параметров от концентрации реагентов и кислотно-основных ассоциатов и др.

Второй тип — ионный механизм, имеющий место при эпоксидировании полярных олеиновых связей пероксидом водорода или алкилгидро-пероксидами в щелочной среде [56, 83, 166]. В алифатическом ряду наблюдается *транс*-селективность, обусловленная вращением вокруг связи С—С в промежуточном карбанионе.

Следующий тип — радикальный асинхронный механизм, предполагающий образование монорадикального [122] или бирадикального [186, 193, 196] промежуточного комплекса с достаточной продолжительностью жизни для обращения конфигурации исходного олефина. При этом устанавливается конформационное равновесие преимущественно в пользу *транс*-изомера оксирана, что делает реакцию нестереоспецифичной. Исключительный случай *цик*-селективности описан в работе [223].

Существует также стереоспецифическое радикальное эпоксидирование [122, 205].

Отдельную группу составляют реакции, механизм которых основан на нуклеофильном замыкании эпоксидного цикла. В качестве уходящих чаще всего выступают группы: Hal [148, 211, 218], SR_2 [213, 214], $—OH$ [220, 221]. К этому типу можно отнести электрохимическое эпоксидирование [224, 225].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Matsuura T.* Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 2869.
2. *Прилежаева Е. Н.* Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука, 1974.
3. *Толстиков Г. А.* Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976.
4. *Tamagaki S., Sakaki K., Oae S.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 3179.
5. *Krishnan S., Kuhn D. G., Hamilton G. A.* Tetrahedron Letters, 1977, p. 1369.
6. *Deno N. C.* Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 2503.
7. *Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А.* Промышленная органическая химия. М.: Мир, 1977, с. 700.
8. *Цизин Ю. С., Драбкина А. Н.* Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1074.
9. *Still W. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2493.
10. *Pirkle W. H., Rinaldi P. L.* J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 1025.
11. *Jerina D. M., Daly J. W.* Science, 1974, v. 185, p. 573.
12. *Bartlett P. A.* Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 3.
13. Заявка ФРГ 2734240 (1979); РЖХим, 1980, 3Н41.
14. Пат. США 4177196 (1979); РЖХим, 1980, 12Н32.
15. Пат. Великобритании 1589066 (1981); РЖХим, 1981, 23Н60.
16. Пат. США 4172086 (1979); РЖХим, 1980, 10Н70П.
17. *Батог А. Е., Савенко Т. В., Батрак Т. А., Кучер Р. В.* Журн. орг. химии, 1981, т. 17, с. 2085.
18. *Harrison C. R., Hodge P. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 605.
19. *Speakman P. R.* Chem. and Ind., 1978, p. 579.
20. Авт. свид. СССР 620484 (1978); Бюл. изобр., 1978, № 31, с. 59.
21. *Oae S., Takata T.* Tetrahedron Letters, 1980, p. 3689.
22. *Nagano T., Arakane K., Hirobe M.* Chem. Pharm. Bull., 1980, v. 28, p. 3719.
23. *Anderson W. K., Veysoglu T.* J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 2267.
24. *Ishikawa K., Charles H. C., Griffin G. W.* Tetrahedron Letters, 1977, p. 427.
25. *Hanzlik R. P., Hilbert J. M.* J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 610.
26. *Imura M., Ziffer H.* Ibid., 1979, v. 44, p. 1351.
27. *Anastasia M., Allevi P., Fiecchi A., Scala A.* Ibid., 1981, v. 46, p. 3265.
28. *Брюховецкий В. А., Левуш С. С., Шевчук В. У.* Хим. промышленность, 1975, № 11, с. 819.
29. Яп. пат. 5239009 (1975); РЖХим, 1978, 15Н57.
30. Яп. пат. 4835051 (1973); РЖХим, 1974, 14Н76.
31. Яп. пат. 5123480 (1976); РЖХим, 1977, 7Н128.
32. *Джемилев Ю. М., Востриков Н. С., Моисеенков А. М., Толстиков Г. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 913.
33. Авт. свид. СССР 658130 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 15, с. 84.
34. *Малиновский М. С., Дрюк В. Г., Юдасина А. Г., Максименко Н. Н.* Журн. орг. химии, 1966, т. 2, с. 2129.
35. *Малиновский М. С., Дрюк В. Г., Юдасина А. Г.* Укр. хим. журн., 1968, с. 377.
36. Авт. свид. СССР 317651 (1971); Бюл. изобр., 1971, № 31, с. 8.
37. *Малиновский М. С., Дрюк В. Г., Курочкин А. Ф., Белова Л. Ф.* Журн. орг. химии, 1972, т. 8, с. 245.
38. *Орехов В. М., Руденко Б. М.* Изв. ВУЗов СССР. Химия и химич. технология, 1979, т. 22, с. 727.
39. Авт. свид. СССР 197550 (1967); Бюл. изобр., 1967, № 13, с. 25.
40. Авт. свид. СССР 318582 (1971); Бюл. изобр., 1971, № 32, с. 59.
41. *Малиновский М. С., Дрюк В. Г., Шамровская С. Г.* Журн. орг. химии, 1968, т. 4, с. 1887.
42. *Rastetter W. H., Richard T. J., Lewis M. D.* J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3163.
43. *Дрюк В. Г., Малиновский М. С., Курочкин А. Ф.* Журн. орг. химии, 1970, т. 6, с. 2361.
44. *Малиновский М. С., Дрюк В. Г., Курочкин А. Ф., Тюрина Л. С.* Там же, 1972, т. 8, с. 704.
45. *Малиновский М. С., Дрюк В. Г., Курочкин А. Ф.* Там же, 1971, т. 7, с. 673.
46. *Nedelec J. Y., Sorba J., Lefort D.* Synthesis, 1976, p. 821.
47. Авт. свид. СССР 329175 (1971); Бюл. изобр., 1972, № 7, с. 99.
48. *Дрюк В. Г., Васильченко С. А., Малиновский М. С.* Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 50.
49. *Сорокин М. Ф., Гершанова Э. Л., Стратонова Е. И., Булавинцева Т. Н.* Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технол., 1977, т. 20, с. 1781.
50. Франц. пат. 2129034 (1972); РЖХим, 1974, 3Н139П.
51. Пат. США 4085133 (1978); РЖХим, 1979, 2Н134П.
52. Авт. свид. СССР 825518 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 16, с. 98.
53. *Дрюк В. Г., Васильченко С. А., Малиновский М. С., Войцеховская О.* Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1187.
54. *Дрюк В. Г., Шамровская С. П., Малиновский М. С.* Докл. АН СССР, 1974, т. 219, с. 1165.
55. *Дрюк В. Г., Малиновский М. С., Шамровская С. П., Авраменко В. И.* Там же, 1976, т. 226, с. 623.
56. *Drygik V. G.* Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 2855.
57. *Дрюк В. Г., Малиновский М. С., Шамровская С. П., Васильченко С. А., Маслов С. А.* Журн. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1228.

58. Дрюк В. Г., Шамровская С. П. Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 1087.
59. Денеш Г. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971, с. 413.
60. Дрюк В. Г., Резникова Г. Г., Малиновский М. С. Вопросы химии и хим. технологии, 1976, вып. 44, с. 116.
61. Дрюк В. Г. Укр. хим. журн., 1978, т. 43, с. 1300.
62. Дрюк В. Г., Шамровская С. П., Малиновский М. С., Новикова Т. В. Вопросы химии и хим. технологии, 1974, вып. 36, с. 97.
63. Малиновский М. С., Дрюк В. Г., Курочкин А. Ф. и др. Журн. орг. химии, 1972, т. 8, с. 245.
64. Малиновский М. С., Дрюк В. Г., Курочкин А. Ф. В сб.: Теория и практика жидкофазного окисления. М.: Наука, 1974, с. 276.
65. Дрюк В. Г., Васильченко С. А., Шамровская С. П., Малиновский М. С. Вопросы химии и хим. технологии, 1974, вып. 33, с. 34.
66. Swern D., Witnauer L. P. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 5537.
67. Kaučík R., Plesnicar B. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 2033.
68. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978, с. 276.
69. Дрюк В. Г., Вишнин А. Б., Горб Л. Г., Абронин И. А., Болдескун И. Е., Морозова И. М. Днепропетровск, 1983, 19 с. Рукопись, деп. в НИИТЭХИМ (Черкассы), 1983, № 395 хп-Д83; Деп. рукописи, 1983, № 8, с. 110.
70. Bach R. D., Willis C. L., Lang T. J. Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 1239.
71. Потемская А. П., Кругляк Ю. А. Укр. хим. журн., 1971, т. 37, с. 303.
72. Yonegawa T., Kato H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, v. 40, p. 307.
73. Потапов В. М. Стереохимия. М.: Химия, 1976, с. 695.
74. Rittenhouse J. R., Lobinez W., Swern D., Miller J. G. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 4850.
75. Кокорев В. Н., Вышинский Н. Н., Масленников В. П., Абронин И. А., Жидомиров Г. М., Александров Ю. А. Журн. структ. химии, 1982, т. 23, с. 13.
76. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977, с. 658.
77. Брунштейн Б. А., Клименко В. Л., Цыркин Е. Б. Производство синтетических кислот из нефтяного и газового сырья. Л.: Химия, 1970, с. 160.
78. Plesnicar B., Tasevski M., Azman A. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 743.
79. Hanzlik R. P., Shearer G. O. Ibid. 1975, v. 97, p. 5231.
80. Dewar M. J. S., Ford G. P. Ibid. 1979, v. 101, p. 783.
81. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977, с. 695.
82. Дрюк В. Г., Шамровская С. П., Глушко Л. П. Киев, 1982. 8 с. Рукопись, деп. в ВИНИТИ, 1982, № 1665-82.
83. Ревинский И. Ф. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Минск: Бел. ГУ им. В. И. Ленина, 1974.
84. Schneider H.-J., Becker N., Philipp K. Chem. Ber., 1981, B. 114, S. 1562.
85. Дрюк В. Г., Шамровская С. П., Рыбинцева Е. М., Лозинский М. О. Укр. хим. журн., 1982, т. 48, с. 882.
86. Дрюк В. Г., Шамровская С. П., Кальян Л. И., Бомбушкарь М. Ф., Кизима О. В. Днепропетровск, 1979, 14 с. Рукопись, деп. в ВИНИТИ, 1979, № 2526-79.
87. Rebek J., McCready R., Wolf S., Mossman A. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 1485.
88. Rebek J., Wolf S., Mossman A. B. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, p. 711.
89. Coates R. M., Williams J. W. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 3054.
90. Bach R. D., Klein M. W., Rytz R. A., Holubka J. W. Ibid., 1979, v. 44, p. 2569.
91. Tsunokawa V., Iwasaki S., Okuda S. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 2113.
92. Carlson R. G., Behn N. S., Cowles C. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 3832.
93. Авт. свид. СССР 394368 (1973); Бюл. изобр., 1973, № 34, с. 81.
94. Франц. заявка 2419938 (1978); РЖХим, 1981, 1Н108.
95. Dulcere J.-P., Rodriguez J. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 1887.
96. Hori T., Sharpless K. B. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 1689.
97. Ahmad I., Ashraf C. M. J. prakt. Chem., 1979, v. 321, p. 345.
98. Beg M. A., Ahmad I. Ind. J. Chem., 1976, v. 15B, p. 656.
99. Beg M. A., Ahmad I. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1590.
100. Бадасян Г. В., Габриелян С. М., Камалов Г. Л., Третгер Ю. А. Арм. хим. журн., 1980, т. 33, с. 794.
101. Франц. заявка 2320946 (1977); РЖХим, 1978, 6Н65.
102. Яп. заявка 53-111013 (1978); РЖХим, 1979, 20Н54.
103. Франц. заявка 7702746 (1978); РЖХим, 1979, 33Н38.
104. Пат. США 4157346 (1979); РЖХим, 1980, 2Н32.
105. Itakura J., Tanaka H., Ito H. Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, v. 42, p. 1604.
106. Яп. заявка 54-160310 (1979); РЖХим, 1979, 23Н23.
107. Яп. заявка 55-129276 (1980); РЖХим, 1981, 1Н98.
108. Rebeck J., McCready R. Tetrahedron Letters, 1979, p. 4337.
109. Ogata Y., Tomizawa K., Ikeda T. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2362.
110. Grieco P. A., Yokoyama Y., Gilman S., Nichizawa M. Ibid., 1977, v. 42, p. 2034.
111. Kamei T., Nemoto H., Fukumoto K. Heterocycles, 1977, v. 6, p. 1365.
112. Авт. свид. СССР 676592 (1979); Бюл. изобр., 1979, № 28, с. 93.
113. Rebek J., McCready R. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 5662.
114. Stark Ch. I. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 2089.
115. Heggs R. P., Ganem B. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2484.

116. Франц. заявка 7811517 (1978); РЖХим, 1980, 210143.
117. Дрюк В. Г., Курочкин А. Ф., Рыбинцева Е. М., Мигайчук И. В., Галушкин С. Н. Днепропетровск, 1984, 10 с. Рукопись, деп. в НИИТЭХИМ, 1984, № 119 хп-Д84; Деп. рукописи, 1984, № 6, с. 135.
118. Дрюк В. Г., Крикошева Н. Г., Рыбинцева Е. М., Гнеденков Л. Ю., Жигачева Е. Г. Днепропетровск, 1984, 11 с. Рукопись деп. в НИИТЭХИМ, 1984, № 285 хп-Д84; Деп. рукописи, 1984, № 7, с. 126.
119. Rebek J., McCready R., Wolak R. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, p. 705.
120. Gersmann H. R., Nieuwenhuis H. J. W., Bickel A. F. Proc. Chem. Soc., 1962, p. 279.
121. Baumstark A. L., Chrisope D. R., Landis M. E. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 1964.
122. Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1017.
123. Заседателев С. Ю., Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 132.
124. Гавриленко В. А., Еззерихин Е. И., Мусеев И. И., Фии И. Ш. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 1746.
125. Chong A. O., Sharpless K. B. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1587.
126. Itoh T., Jitsukawa K., Kaneda K., Teranishi S. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 159.
127. Michaelson R. C., Palermo R. E., Sharpless K. B. Ibid., 1977, v. 99, p. 1990.
128. Mimoun H., Seree R. I., Sajus R. Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 87.
129. Arakawa H., Moro-oka Y., Ozaki A. Bull. Chem. Soc. Japan., 1974, v. 47, p. 2958.
130. Wolf P. F., McKeon J. E., Cannell D. W. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 1875.
131. Mimoun H., Charpentier R., Mitschler A., Fischer J., Weiss R. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 1047.
132. Sharpless K. B., Townsend J. M., Williams D. R. Ibid., 1972, v. 94, p. 295.
133. Henbest H. B., Wilson R. A. J. Chem. Soc., 1957, p. 1958.
134. Sharpless K. B., Michaelson R. C. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6136.
135. Itoh T., Kaneda K., Teranishi S. Chem. Commun., 1976, p. 421.
136. Chautemps P., et Pierre J. L. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 549.
137. Chamberlain P., Roberts M. L., Whitman G. H. J. Chem. Soc., B, 1970, p. 1374.
138. Kaneda K., Jitsukawa K., Itoh T., Teranishi S. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 3004.
139. Itoh T., Kaneda K., Teranishi S. Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, v. 48, p. 1337.
140. Tanaka S., Yamamoto H., Nozaki H., Sharpless K. B., Michaelson R. C., Cutting J. D. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5254.
141. Rossiter B. E., Verhoeven T. R., Sharpless K. B. Tetrahedron Letters, 1979, v. 20, p. 4733.
142. Mihelich E. D. Ibid., 1979, v. 20, p. 4729.
143. Johnson M. R., Kishi Y. Ibid., 1979, v. 20, p. 4347.
144. Johnson M. R., Nakata T., Kishi Y. Ibid., 1979, v. 20, p. 4343.
145. Hasan I., Kishi Y. Ibid., 1980, v. 21, p. 4229.
146. Chan T. H., Lau P. W. K., Li M. P. Ibid., 1979, v. 20, p. 2667.
147. Narula A. S. Ibid., 1981, v. 22, p. 2017.
148. Bartlett P. A., Jernstedt K. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4829.
149. Паневич-Коляда В. И., Гальшиева Т. А. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1971, № 1, с. 89.
150. Fukuyama T., Vranesic B., Negri D. P., Kishi Y. Tetrahedron Letters, 1978, p. 2741.
151. Breslow R., Maresca L. M. Ibid., 1977, p. 623.
152. Breslow R., Maresca L. M. Ibid., 1978, p. 887.
153. Yamada S., Mashiko T., Terashima S. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1988.
154. Davies S. G., Whitman G. H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, p. 572.
155. Chiasson B. A., Berchtold G. A. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2898.
156. Bellucci G., Marioni F., Marsill A. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 3393.
157. Mah T., Sirat H. M., Thomas E. J. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1979, p. 2255.
158. Cerejice S. A., Fields E. K. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 355.
159. Sinnott M. L., Widdows D. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1981, p. 401.
160. Corey E. J., Noyori R. Tetrahedron Letters, 1970, p. 311.
161. Anastasson A. G., Mahaffey R. L. Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 646.
162. Adam W., Balci M. Ibid., 1980, B. 92, S. 54.
163. Adam W., Cueto O., Lucchi O., Peters K., Peters E.-M., Schnering H. G. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 5822.
164. Toromanoff E. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 2809.
165. Wynberg H. Chimia, 1976, v. 30, p. 445.
166. Pluim H., Wynberg H. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 2498.
167. Wynberg H., Greijdanus B. Chem. Commun., 1978, p. 427.
168. Helder R., Hummelen J. G., Laane R. W. P. M., Wiering J. S., Wynberg H. Tetrahedron Letters, 1976, p. 1831.
169. Carnduff J., Leppard D. G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, p. 1325.
170. Carnduff J., Leppard D. G. Ibid., 1977, p. 1329.
171. Mauny M. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 2895.
172. Nishinaga A., Itahara T., Matsuura T. Chem. Letters., 1974, p. 667.
173. Corey E. J., Niwa H., Falck J. R. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1586.
174. Davis F. A., Abdul-Malik N. F., Awad S. B., Harakal M. E. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 917.
175. Tamagaki S., Sakaki K., Oae S. Bull. Chem. Soc. Japan., 1972, v. 45, p. 3179.
176. Кошелев Ю. Н., Девекки А. В., Малов Ю. И., Баландин Л. А. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 965.

177. Curci R., Fiorentino M., Troisi L., Edwards J. P., Pater R. H. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 4758.
178. Keay R. E., Hamilton G. A. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6578.
179. Martin L. D., Martin J. C. Ibid., 1977, v. 99, p. 3511.
180. Montgomery R. E. Ibid., 1974, v. 96, p. 7820.
181. Keay R. E., Hamilton G. A. Ibid., 1975, v. 97, p. 6876.
182. Adam W., Rodriguez A. Ibid., 1980, v. 102, p. 404.
183. Moriarty R. M., Chin A., Tucker M. P. Ibid., 1978, v. 100, p. 5578.
184. Hamilton G. A. Ibid., 1964, v. 86, p. 3391.
185. Журавлева О. С., Бердников В. М. Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 2286.
186. Hinrichs T. A., Ramachandran V., Murray R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1282.
187. Moriarty R. M., White K. B., Chin A. Ibid., 1978, v. 100, p. 5582.
188. Brady W. T., Saidi K. Tetrahedron Letters, 1978, p. 721.
189. Harding L. B., Goddard W. A. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7180.
190. Hull L. A. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 2780.
191. Gillies C. W. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7239.
192. Criegee R., Gunter P. Chem. Ber., 1963, B. 96, S. 1564.
193. Shimizu N., Bartlett P. D. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4193.
194. Sawaki Y., Ogata Y. Ibid., 1981, v. 103, p. 2049.
195. Sawaki, Ogata Y. Ibid., 1981, v. 103, p. 6455.
196. Akhtar M. N., Boyd D. R., Neill J. D., Jerina D. M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1980, p. 1693.
197. Tsuchiya T., Arai H., Igeta H. Tetrahedron Letters, 1969, p. 2747.
198. Groves J. T., Nemo T. E., Myers R. S. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1032.
199. Shackelford S. A., Yuen G. U. Inorg. Nucl. Chem. Letters., 1973, v. 9, p. 605.
200. Ryang H.-S., Foote C. S. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2129.
201. Shackelford S. A., Yuen G. U. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 1869.
202. Michejda C. J., Campbell D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6728.
203. Porter N. A., Nixon J. R. Ibid., 1978, v. 100, p. 7116.
204. Porter N. A., Cudd M. A., Miller P. W., McPhail A. T. Ibid., 1980, v. 102, p. 414.
205. Hart H., Lavrik P. B. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 1793.
206. Dix T. A., Marnett L. J. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 6744.
207. Balcı M. Chem. Rev., 1981, v. 81, p. 91.
208. Adam W., Balcı M. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 833.
209. Bartlett P. D., Landis M. E., Shapiro M. J. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1661.
210. Bartlett P. A., Myerson J. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3950.
211. Haslanger M. F., Ahmed S. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 4808.
212. Kraus G. A., Taschner M. J. Tetrahedron Letters, 1977, p. 4575.
213. Garst M. E., Johnson A. T. Ibid., 1980, v. 21, p. 4811.
214. Garst M. E. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 1578.
215. Cazeau P., Muckenstrum B. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1493.
216. Danishevsky S., Koppel G. A. Chem. Commun., 1971, p. 367.
217. McIntosh J. M., Khalil H. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 2123.
218. Greuter H., Winkler T., Bellus D. Helv. Chim. Acta, 1979, v. 42, p. 1275.
219. Guilmet E., Meunier B. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 4449.
220. Holand S., Epsztein R. Synthesis, 1977, p. 706.
221. Франц, заявка 2345440 (1977); РЖХим., 1978, 20H37.
222. Пат. США 4261906 (1982); РЖХим., 1983, 2H41.
223. May S. W., Gordon S. L., Steltenkamp M. S. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2017.
224. Ellis K. G., Jansson R. E. W. J. Appl. Electrochem., 1981, v. 11, p. 531.
225. Torii S., Uneama K., Tanaka H., Yamanaka T., Yasuda T., Ono M., Kohmoto Y. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 3312.

Днепропетровский государственный университет,
химический факультет