

УДК 546.76+547.38+547.39

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ  
С ШЕСТИВАЛЕНТНЫМ ХРОМОМ*Баданян Ш. О., Минасян Т. Т., Вардапетян С. К.*

Обобщены литературные данные по взаимодействию непредельных соединений с реагентами шестивалентного хрома. Особое внимание уделено реакциям с координационными комплексами шестивалентного хрома, а также методам, пригодным для хемо-, регио- и стереоспецифичной окислительной функционализации высоконепредельных систем. Приведены достижения в области применения хрома(VI) в построении природных структур.

Библиография — 389 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1296
II. Реакции ненасыщенных спиртов . . . . .	1296
III. Реакции углерод-углеродных соединений . . . . .	1303
IV. Аллильное окисление . . . . .	1314

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время для функционализации органических молекул все чаще применяют оксопроизводные марганца, хрома, рутения, осмия. Среди селективно действующих оксопроизводных металлов переменной валентности соединения хрома играют наиболее важную роль, поскольку окислительные реакции на их основе легко осуществимы, а сами реагенты доступны и дешевы. Окисление углерод-углеродных кратных связей реагентами, содержащими хром(VI), приводит к образованию эпоксидов, гликолей, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот [1—9]. Если к этому добавить, что координационные комплексы хрома можно успешно использовать для превращения гидроксильной функции в карбонильную в непредельных системах, то станет очевидной перспектива их применения в химии непредельных соединений [10—19]. Для этих целей употребляют: хромовую кислоту (в воде, уксусной или серной кислотах), ион дихромата (в воде или уксусной кислоте), хромилацетат (в уксусном ангидриде или в его смеси с уксусной кислотой), трет-бутилхромат, хромилнитрат, координационные комплексы трехокиси хрома и хромилхлорид (в инертных растворителях).

Литературный материал по применению соединений хрома в качестве окислительных агентов органических субстратов в зарубежной литературе частично рассматривался и обобщался [20—27]. Несмотря на огромное значение указанных реагентов, в отечественной литературе отсутствовали обзоры, что побудило нас собрать и систематизировать данные по взаимодействию соединений шестивалентного хрома с непредельными соединениями.

Реакции производных хрома с непредельными системами можно условно разделить на следующие группы: 1) окисление гидроксильных и других функций; 2) окисление кратных связей; 3) аллильное окисление.

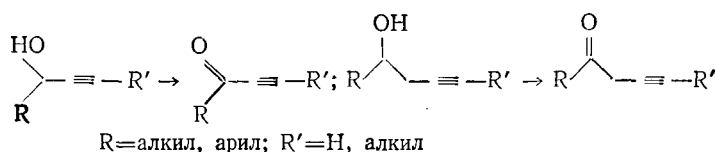
## II. РЕАКЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ

Поиск легкодоступных и селективно действующих реагентов окисления спиртов в карбонильные соединения долгое время был объектом многих исследований. Было апробировано огромное число реагентов, содержащих хром(VI), большинство из которых не проявили достаточной активности и селективности, в результате чего оказались неподходящи-

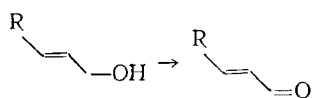
ми для использования в современном органическом синтезе [28]. Однако рассматриваемый здесь ряд агентов с успехом применяется в реакциях с непредельными спиртами.

### 1. Окисление хромовой кислотой, дихромат-ионом и *трет*-бутилхроматом

Хромовая кислота ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) в качестве окислителя была впервые применена при превращении производных циклопентенола в цикlopентеноны, при этом рекомендовалось проводить реакцию в уксусной (реагент Физера) или серной кислотах [29, 30]. Крупным достижением в области окисления гидроксильной функции в карбонильную в непредельных спиртах и в частности в ацетиленовых системах трехокисью хрома в серной кислоте явилось успешное применение ацетона в качестве растворителя (реагент Джонса), что обеспечило высокие выходы карбонильных соединений [31—38].



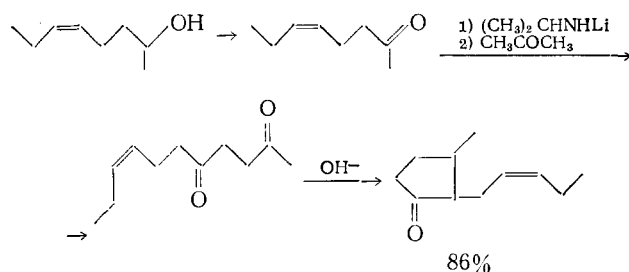
Сообщается, что различные аллиловые первичные спирты при окислении хромат-ионом в серной кислоте образуют альдегиды с умеренными выходами [39—43].



R=алкил, алкенил

По данным ряда авторов [30, 31, 44—48] при применении концентрированной серной кислоты реакция с непредельными первичными спиртами не останавливается на стадии образования альдегидов, а продолжается до получения соответствующих кислот. Это обстоятельство было использовано при синтезе феромона черного коврового жука — мегатомовой кислоты [47].

В литературе имеются и другие данные относительно окисления непредельных спиртов до альдегидов с использованием реагента Джонса [49—51]. Среди них большой интерес представляет применение хромовой кислоты при синтезе *цис*-жасмона по схеме [52]:



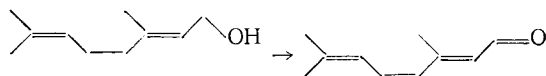
Интересен также синтез ряда  $\alpha$ -ацетиленовых карбонилсодержащих соединений [53—60].

Названные методы успешно применялись для превращения полициклических непредельных карбинолов в кетонов [61—64].

Дихромат-ион ( $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ ) в уксусной или серной кислотах был употреблен для окисления различных аллиловых спиртов [65]. Указанный агент успешно применен и для превращения холестерина в холестерон [66], а также для окисления пропаргильных спиртов [67].

*трет*-Бутилхромат (*трет*-Bu<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) сравнительно широко использован для окисления гидроксильной функции в непредельных системах, что

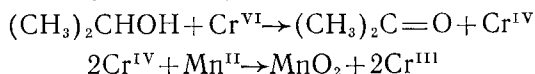
свидетельствует о его преимуществе над другими реагентами. Работы в этой области рассмотрены и обобщены в работе [68]. Трехокись хрома в *трет*-бутиловом спирте в качестве агента для окисления гидроксильных групп в непредельных спиртах впервые использована при превращении гераниола в гераниаль с выходом 85% [69]:



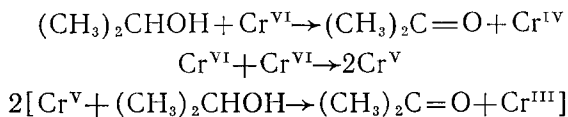
Затем этот реагент успешно применялся для превращения различных аллиловых спиртов в непредельные карбонильные соединения [70—72], а также для окисления 3,5-октадиен-2,7-диола в соответствующий дикетон [73].

В 70-х гг. окислительные агенты на основе трехокиси хрома стали применять в присутствии носителей. При прибавлении трехокиси хрома к раствору спирта в смеси диэтилового эфира с дихлорметаном (1:3) в присутствии целита образуются карбонильные соединения [74]. Имеются сведения об окислении непредельных спиртов хромовой кислотой, нанесенной на полимерный носитель [75] и адсорбированной на силикагеле [76], графитным хелатом трехокиси хрома [77], а также хромовым ангидридом в гексаметилфосфортриамиде [78—80], осажденным на древесном угле [81] или на полимере [82], и дихроматом поливинилпиридина [83].

Механизм окисления спиртов на полимерах насыщенных представителей был предметом исследований многих авторов. Из этих работ следует, что скорость окисления зависит от концентрации кислого эфира хромовой кислоты [84—97]; эта зависимость и изотопный эффект [98] свидетельствуют о том, что медленная стадия включает разрыв C—H-связи у атома углерода, связанного с гидроксильной группой. Не менее важен тот факт, что в оксиде дейтерия реакция идет быстрее, чем в воде [99]. Эти данные согласуются с представлениями как об одно-, так и двухэлектронном переносе в стадии, лимитирующей скорость реакции. По данным работы [100], различить эти альтернативы можно, используя необычную способность ионов двухвалентного марганца индуцировать реакцию. Так, при окислении изопропилового спирта в присутствии большого избытка ионов двухвалентного марганца на каждый моль ацетона образуется полмоля двуокиси марганца, согласно уравнениям:



В отсутствие спирта реакция между шестивалентным хромом и двухвалентным марганцем не идет. При большом избытке спирта присутствие ионов двухвалентного марганца примерно вдвое уменьшает скорость окисления:



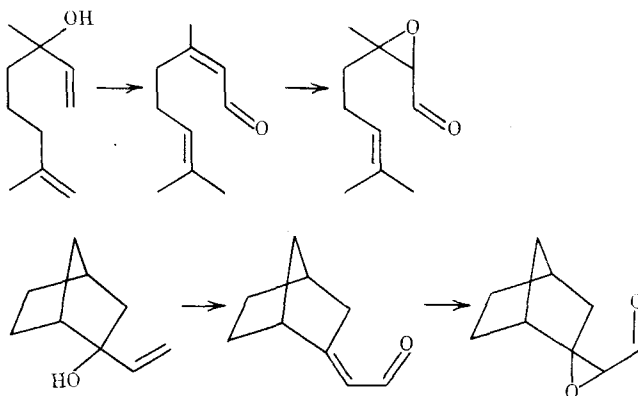
Из приведенных уравнений видно, что окисление только на треть вызывается хромом шестивалентным, а на две трети — пентавалентным. Приведенные выше примеры индуцированного окисления показывают, что при окислении хромом(VI) в качестве интермедиатов образуются комплексы хрома(IV) и хрома(V). Отметим, что последние действительно являются хорошими окислителями непредельных спиртов в соответствующие карбонильные соединения [101]. На стадии, лимитирующей скорость реакции, происходит разрушение промежуточно образующихся эфиров хромовой кислоты с первичными и вторичными спиртами [102, 103]. Полагают, что реакция протекает через образование кислых хроматов [104, 105], что лучше согласуется не только с наблюдаемой кинетикой и изотопным эффектом, но и с наличием кислых эфиров в реак-

ционной среде [106]. Одни авторы считают, что реакция протекает путем непосредственного отщепления гидрид-иона [87, 107, 108], а другие утверждают, что сначала образуются эфиры хромовой кислоты [103, 109]. Однако, несмотря на многочисленные данные [82—86, 105, 110—123], трудно сделать окончательный выбор между предполагаемыми механизмами. Более того, поскольку скорость окисления не зависит от концентрации окислителя и соответствует скоростям кислотно-катализируемой дегидратации спиртов до алкенов, некоторые авторы заключают, что начальной ступенью является образование алкена, который затем окисляется хромовой кислотой [124—126].

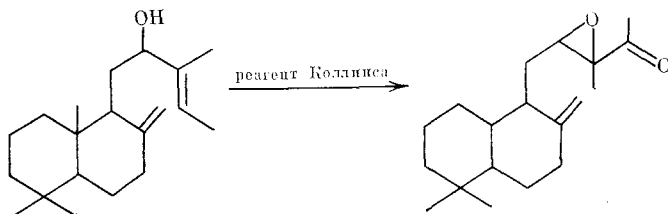
## 2. Окисление координационными комплексами трехокси хрома

Впервые Саретт с соавт. [127], а затем Коллинс с соавт. [128] показали, что комплекс трехокси хрома с пиридином [129] можно успешно применять для окисления спиртов до карбонильных соединений. Впоследствии хромат пиридина  $\text{PX } \text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{CrO}_3$ , реагент Саретта и Коллинса, был использован для окисления аллиловых и бензиловых спиртов [130, 131] — гераниола, нерола, цитронеллола и коричневого спирта [131], бициклических и трициклических непредельных карбинолов [132, 133], в том числе холестерина [134] и холестерилацетата [135], а также в синтезе простагландинов [136].

При окислении третичных и некоторых вторичных аллиловых спиртов реагентом Коллинса протекает окислительная перегруппировка с образованием  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов [16]. Последние в условиях реакции в основном превращаются в эпоксипроизводные:



В литературе было несколько сообщений об образовании эпоксипроизводных окислением другими хромовыми агентами [137—146], но они не имели синтетически полезного применения. В этом смысле нижеприведенный пример являлся ценным в биогенетических синтесах [16].

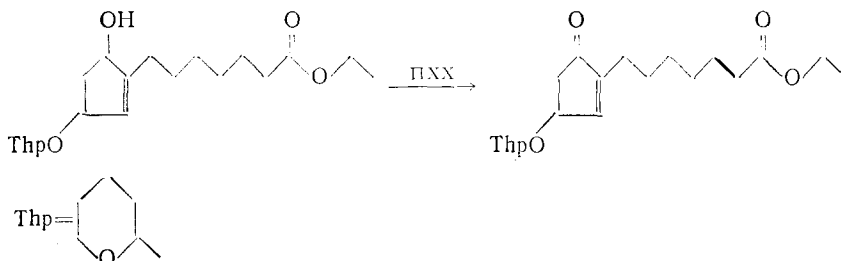


Однако в связи с появлением интересного сообщения Кори и соавт. [10], предлагающих хлорохромат пиридиния (ПХХ)  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{[CrO}_3\text{Cl]}^-)$  в качестве безопасного и легкодоступного агента, ПХ стали применять меньше.

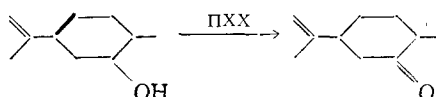
В отличие от окислителей Саретта и Коллинса, комплекс Кори негигроскопичен, безопасен, нет необходимости использования его пяти- и

шестикратного избытка [10, 147]. К настоящему времени реагент Кори применяют в несколько модифицированных формах; его используют в буферной смеси [10], осажденным на целите [148], окиси алюминия [149], поливиниловом спирте [150] и на молекулярных ситах [151].

Реагент Кори является хорошим окислителем для превращения ряда аллиловых [10, 149, 150] и гомоаллиловых [151, 152] спиртов в соответствующие карбонильные соединения. С его помощью из цитронеллола с хорошим выходом получается цитронеллаль [10, 149]. Интересна и нижеприведенная реакция эфира оксикислоты [153]:

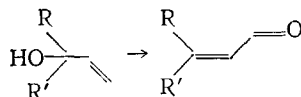


Изопулегон с количественным выходом получается по схеме [149]:



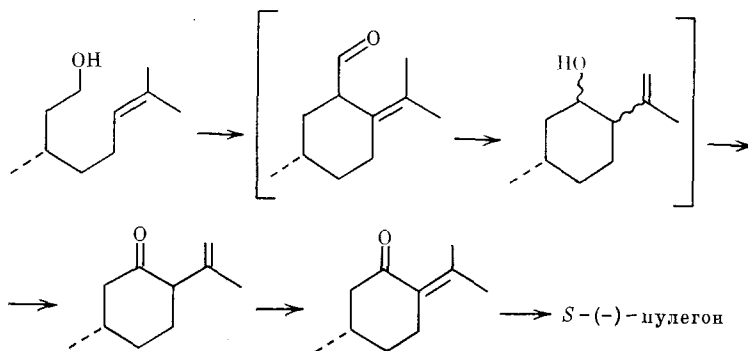
При окислении алкеновых спиртов с определенной конфигурацией краткой связи наблюдается *цис- — транс*-изомеризация [10]. В стероидах, содержащих несколько гидроксильных групп, в том числе и аллильного типа можно путем варьирования условий окислять нужную гидроксильную группу [154—157].

Третичные и некоторые вторичные аллиловые спирты при взаимодействии с ПХХ подвергаются окислительной перегруппировке, образуя исключительно непредельные альдегиды и кетоны с почти количественными выходами [15, 16, 158]:



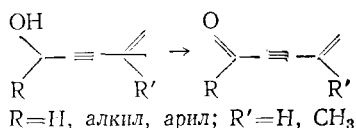
Причиной подобного окисления с перегруппировкой, по мнению авторов, является слабокислый характер ПХХ, под влиянием которого третичные спирты перегруппировываются в первичные, а окисление последних приводит к непредельным альдегидам [16, 158].

Другим перспективным направлением синтетического применения реагента Кори является окислительная циклизация непредельных спиртов. Так, под действием ПХХ (—)-цитронеллол можно легко превратить в (—)-пулегол [13]:

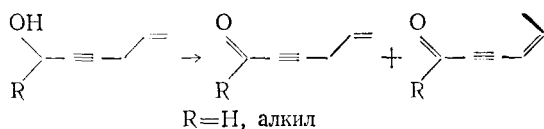


Такому течению реакции, по-видимому, также способствуют кислые свойства ПХХ, что вызывает аннелирование ряда других линейных и циклических непредельных спиртов или альдегидов в производные циклогексана [14]. Указанная реакция пригодна для асимметрического синтеза простагландинов [159, 160].

Хлорохромат пиридина успешно применен и для окисления некоторых пропаргиловых спиртов [10, 161, 162]; он исключительно удобен в синтезе винилацетиленовых альдегидов и кетонов [163—165]:

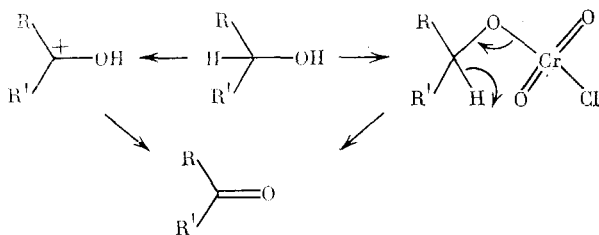


Следует отметить, что реакция первичных и вторичных аллилацетиленовых карбинолов с ПХХ сопровождается прототропной перегруппировкой с образованием смесей аллил- и пропенилпропаргиловых альдегидов и кетонов [166].

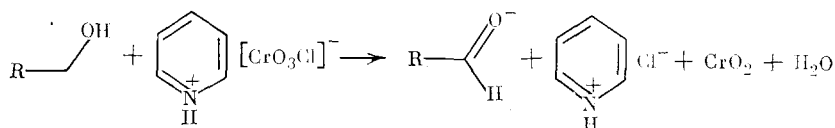


Этот реагент удачно использован также для окисления пропенилацетиленовых [166] и винилалленовых спиртов [166], синтеза *цис*-тагетона [167] и оцименона [168], превращений в ряду гиббереллинов [51]. Интересно и окисление непредельных спиртов в производные бутанолидов [169].

Механизм окисления спиртов хлорохроматом пиридиния исследовался рядом авторов [170—177]. Предполагаются два основных пути превращения спиртов в карбонильные соединения: через промежуточное образование карбокатиона или эфира хлорангидрида хромовой кислоты [170—172]:

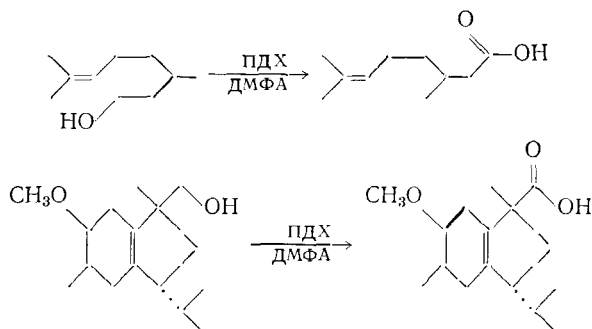


Авторы считают, что в обоих случаях имеет место переход трех электронов, причем в ходе реакции степень окисления хрома меняется от +6 до +3. Однако в [177] отмечается, что в указанной реакции имеет место перенос двух электронов по схеме:

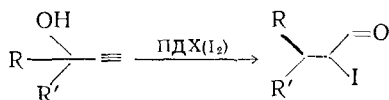


Для селективного превращения гидроксильной функции в карбонильную в 1979 г. в качестве окислителя был предложен дихромат пиридиния  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (ПДХ) в диметилформамиде [12]. Реагент быстро окисляет 2-циклогексенол, коричный спирт и гераниол с количественными выходами до 2-циклогексенона, коричневого альдегида и гераниала соответственно. В ряде случаев из спиртов наблюдается образование со-

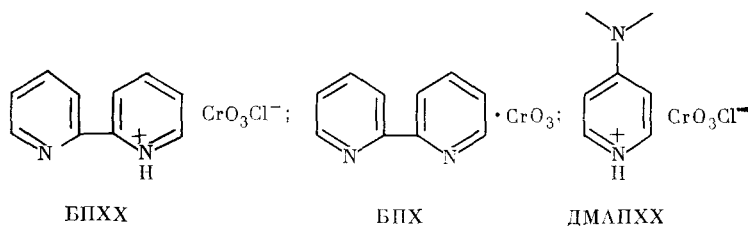
ответствующих кислот, например:



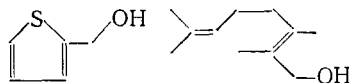
Еще более мягким окислителем оказался ПДХ в хлористом метиле-не [12]. Независимо от природы субстрата, в этом случае реакция протекает только до образования альдегидов. Так например, цитронеллол с выходом 92% дает цитронеллаль. Отмечается также, что аллиловые спирты окисляются быстрее, чем их насыщенные аналоги (2-циклогексенол в 10 раз быстрее циклогексанола). Дихромат пиридина в хлористом метиле не использован для приготовления ряда  $\alpha,\beta$ -непредельных карбонильных соединений, содержащих как двойные, так и тройные связи. Здесь следует отметить, что при окислении гераниола до гераниаля происходит частичная инверсия (9%). Эта *E/Z*-изомеризация протекает перед окислением до гераниаля на стадии образования промежуточного хроматного эфира вследствие обратимой аллильной перегруппировки. С успехом использован ПДХ в синтезах феромонов [178, 179]. Этот реагент в присутствии иода в хлористом метиле не превращает третичные ацетиленовые карбинолы в  $\alpha,\beta$ -непредельные  $\alpha$ -нодоальдегиды [180]:



В качестве реагентов окисления гидроксильной функции до карбонильной предложены хлорохромат и хромат 2,2'-бипиридила БПХХ и БПХ [181—183], а также хлорохромат 4-(диметиламино)пиридиния ДМАПХХ [184, 185].

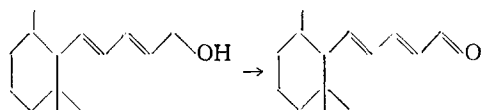


Хлорохромат 2,2'-бипиридила, содержащий внутренний буфер — 2,2'-бипиридиловую систему, рекомендован для окисления спиртов, содержащих чувствительные к кислотности среды группировки, типа приведенных ниже:



Что касается БПХ, то следует отметить, с одной стороны, определенные трудности его применения, характерные и для реагента Коллинса (увеличение продолжительности реакции и необходимость применения значительного избытка реагента, а с другой — особую селективность окисления аллиловых и бензиловых спиртов. Как отмечается авторами, ДМАПХХ сочетает селективность БПХ и достоинства БПХХ. ДМАПХХ

удачно использовался для селективного окисления полиолов [184]. Этот реагент с количественным выходом превращает гераниол в гераниаль. Гладко протекает и окисление исключительно чувствительного синтона витамина А в соответствующий альдегид [184]:



Однако при употреблении ДМАПХХ в некоторых случаях наряду с окислением наблюдается полная инверсия конфигурации исходных *Z*-спиртов — получаются *E*-альдегиды [184]. Фторохромат пиридиния, несмотря на ограниченность в применении по сравнению со своим хлорным аналогом, обладает менее выраженной кислотностью и является эффективным агентом для окисления ряда полициклических органических субстратов [186—188].

Окислительные свойства проявил дихромат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , который применялся для превращения первичных аллиловых спиртов, в том числе гераниола и нерола, в альдегиды [131]. Среди азотистых комплексов трехокиси хрома следует отметить еще хлорохроматы нафтиридиния  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2^+\text{H}\cdot\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  [189], пиразиния  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2^+\text{H}\cdot\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  [189], тетрабутиламмония  $\text{Bu}_4\text{N}^+\cdot\text{CrO}_3\text{Cl}^-$  [190] хромат диметилпиразола  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{CrO}_3$  [16, 191, 192], дихромат тетрабутиламмония  $\text{Bu}_4\text{N}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  [193], пиридиновый комплекс оксодипероксихрома  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CrO}_5$  [194] и дипиридиновый комплекс трехокиси хрома  $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{CrO}_3$  в уксусной кислоте [195]. Недавно предложен дихромат поли-(4-винилпиридиния  $\text{P}-\text{C}=\text{CHCH}=\text{NH}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_{0.5}\text{CH}=\text{CH}_2$  ПВПДХ — полимерный аналог хлорохромата пиридиния [196]. Главным преимуществом полимерных реагентов, как отмечают авторы, является легкая очистка конечного продукта, поскольку как начальный полимер, который используется в избытке для завершения реакции, так и продукт превращения не растворяются в реакционной среде и могут удаляться простой фильтрацией.

### III. РЕАКЦИИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ

В литературе имеются данные по окислению кратных связей как с разрушением непредельных систем, так и без изменения углеродной цепи. Последние представляют больший интерес и составляют предмет дальнейшего обсуждения.

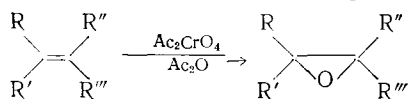
#### 1. Окисление хромовой кислотой, хромацетатом и хромилнитратом

Окисление тетрафенилэтилена трехокисью хрома  $\text{CrO}_3$  в уксусной кислоте приводит к оксирану [9, 197, 198]. В указанную реакцию были вовлечены алкены различного типа, однако, при этом наблюдалось в основном аллильное окисление [199—213]. Реакция алкенов в воднокислой среде обычно приводит к продуктам перегруппировки первоначально образующихся эпоксидов [2, 5, 6, 214—218]. Между тем, оксид камфена при обработке раствором кислоты дает камфенальдегид, в то время как взаимодействие камфена с хромовой кислотой приводит к камфоре, а не к камфеновой кислоте [7]. Предполагая, что кислотно-катализируемая перегруппировка гидрата камфена до изоборнеола протекает быстрее, чем окисление камфена, авторы заключают, что камфора получается окислением изоборнеола. В противоположность этому, 1,1-диарилэтилены с хромовой кислотой дают только продукты расщепления, но не эпоксиды, которые, как было показано, являются нереакционноспособными в применяемых условиях [219, 220]. Поэтому предполагают, что эпоксиды не могут являться промежуточными продуктами при окислении кратных связей хромовой кислотой. Интересно и то, что само электрофильное присоединение хромовой кислоты опровергается

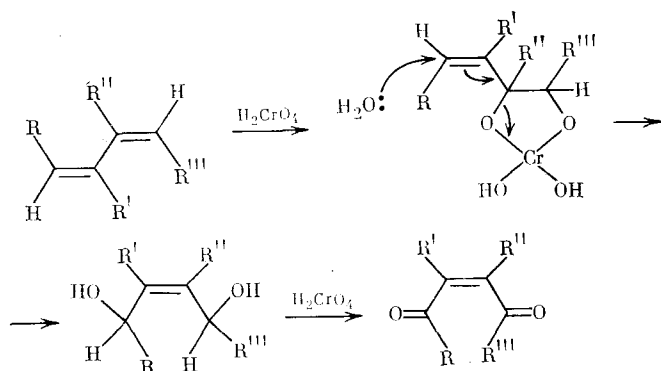


тем, что образующийся при этом карбокатион должен был бы образовывать большие количества перегруппированного продукта [221, 222].

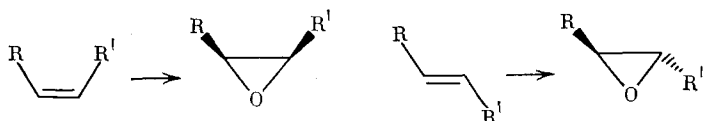
Реакция алкенов с хромацетатом ( $\text{Ac}_2\text{CrO}_4$ ) протекает более успешно. Она детально исследована в работах [1, 3, 4, 192, 219, 220]. Здесь основными продуктами взаимодействия являются эпоксиды, выход которых тем выше, чем больше замещена кратная связь:



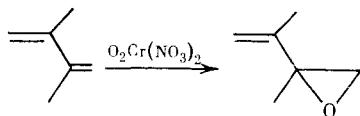
Следует отметить, что при этом выделялись как продукты перегруппировки предполагаемых эпоксидов [3, 4, 6, 223—225], так и ацетаты [226] и пиналкарбонаты [8]. С хромовой кислотой своеобразно реагируют и сопряженные диены, что приводит к образованию ендионов [206—208, 227]:



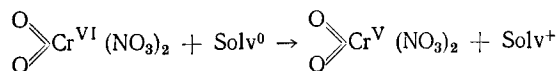
Недавно в качестве реагента эпоксицирования олефинов предложен хромилнитрат  $\text{O}_2\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$  [228]. Авторы показали, что различные алкены при  $-78^\circ\text{C}$  в апротонных средах (пиридин, ДМФ или хлористый метилен) реагируют стереоспецифично с хромилнитратом, образуя оксираны.



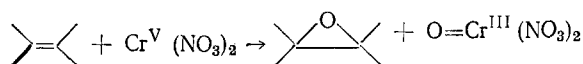
Высокая степень сохранения конфигурации наблюдалась и при окислении олефинов хромацетатом [229, 230]. При окислении в ацетоне продуктами явились кетали [228]. В эту реакцию гладко вступает 2,3-диметилбутадиен:



Авторы считают, что при эпоксицировании хромилнитратом активно действует оксохром(V), образованный из  $\text{Cr}(\text{VI})$  за счет предварительного одноэлектронного окисления растворителя ( $\text{Solv}$ ) [228].

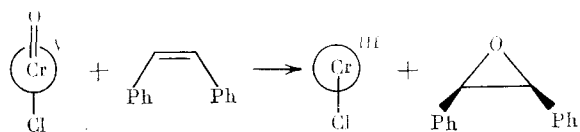


Далее реакция протекает согласно уравнению:

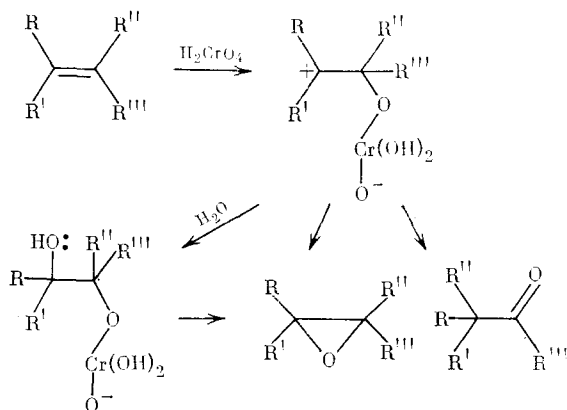


Активное участие промежуточного  $\text{Cr}(\text{V})$  подтверждается сравнением

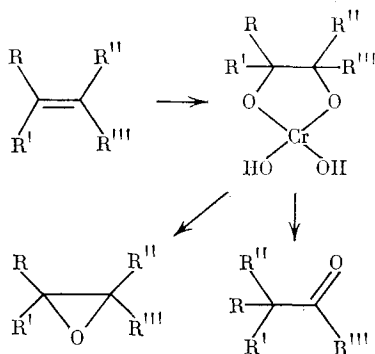
со способностью «макроциклического оксохрома(V)» эффективно превращать алкены с высокой степенью стереоспецифичности [231].



С помощью спектров ЭПР зафиксированы соответствующие интермедиаты [229]. Несмотря на недостаточность данных о роли хрома(IV) и хрома(V), влиянии заместителей, стехиометрии и т. д., считают, что имеет место электрофильная атака на кратную связь [219, 220, 232, 233]:



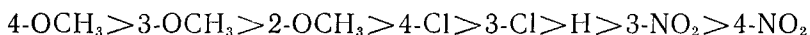
Не исключается и циклоприсоединение [221, 222], по аналогии с окислением перманганатом.



Нестереоспецифичное эпексидирование тетраарилэтиленов хромил-ацетатом косвенно свидетельствует о том, что реакция протекает через карбокатион, в отличие от окисления алкенов перманганатом [234—236], где наблюдается стереоспецифичность процесса. Предположение о промежуточном образовании карбокатионов при окислении алкенов трехокисью хрома в уксусном ангидриде до оксиранов получило развитие в других работах [219, 220, 237, 238]. Эти условия обеспечивают хорошие выходы оксиранов, а при наличии водорода в аллильном положении наблюдается конкурирующее аллильное окисление [239].

Кинетические данные показывают, что скорость окисления хромовой кислотой увеличивается с разветвлением цепи олефина. Установлено, что она зависит от числа алкильных заместителей в большей степени, чем от конфигурации олефина [240]. Ускорение реакции под влиянием заместителя у двойной связи было замечено также при окислении халконов (фенилстерилкетон); при этом выяснено, что электронодонорные группы в *para*-положении бензольного кольца увеличивают ско-

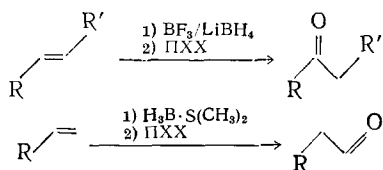
рость, а электроноакцепторные — уменьшают [241]. По влиянию на реакционную способность группы располагаются в ряд, указывающий на электрофильный характер процесса:



Реакцию представляют протекающей через трехчленный циклический активированный комплекс [241, 242]. Аналогичные комплексы постулированы при окислении алкенов хромилхлоридом [243, 244].

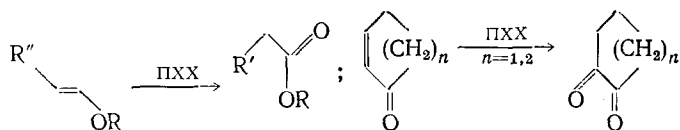
## 2. Окисление координационными комплексами трехокси хрома

Окисление кратных связей комплексами трехокси хрома осуществляется через предварительное превращение алкенов в элементоорганические производные [245—247]. Перспективным вариантом является их взаимодействие с гидроборирующими агентами и последующее окисление ПХХ [248, 249]:

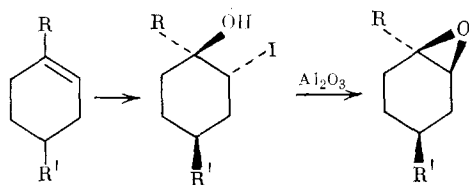


Указанным методом в альдегиды и кетоны превращены многочисленные алкены, в том числе и функционально-замещенные [250—252]. Подобным образом посредством разрыва связи C—Sn в оловоорганических соединениях под действием пиридинового комплекса трехокси хрома синтезирован ряд непредельных карбонилсодержащих соединений [253].

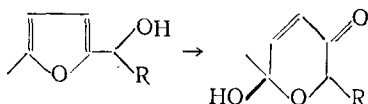
Как уже отмечалось, непосредственное окисление кратных связей хлорохроматом пиридиния затруднено; и более того, сообщалось о его инертности по отношению к двойным [10] и тройным [10, 254] связям. Тем не менее, установлено, что виниловые эфиры гладко взаимодействуют с ПХХ [255]:



Тризамещенные олефины в присутствии иода под действием ПДХ регио- и стереоспецифично превращаются в иодгидрины и эпоксы [256]. Некоторые природные полиены, подвергнутые аналогичной обработке, селективно превращены в иодгидрины и затем в эпоксы [256]:

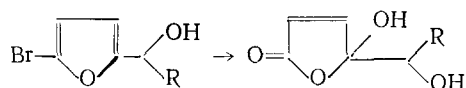


По отношению к ПХХ довольно чувствительны и замещенные фураны [257—261]:

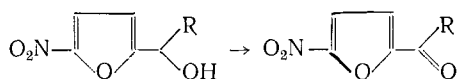


В случае бромзамещенного фурилкарбинола не наблюдается расширение цикла, реакция приводит к образованию γ-гидроксibuтенолидов

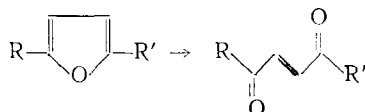
[262—268]:



В аналогичных условиях нитрозамещенный фуранилкарбинол превращается в кетон [269]:

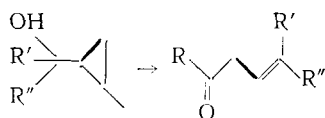


Среди этих реакций не менее важным является окислительное раскрытие арилзамещенных фуранов в линейные diketоны [270]:



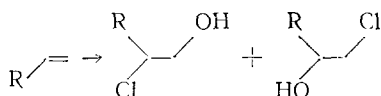
Считают, что механизм окисления фуранов хлорохроматом пиридиния включает первоначальное электрофильное 1,4-присоединение с последующим раскрытием цикла [270, 272, 273].

Раскрытие цикла наблюдается также при превращении циклопропилкарбинолов в непредельные кетоны [271]:

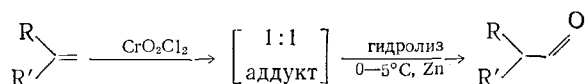


### 3. Окисление хромилхлоридом

Об окислении алкенов хромилхлоридом было известно еще в начале века [274—281]. Однако полученные при этом продукты впервые идентифицированы лишь в 1950 г. [282]. Оказалось, что при этом образуются хлоргидрины преимущественно с первичной гидроксильной группой [282, 283]:



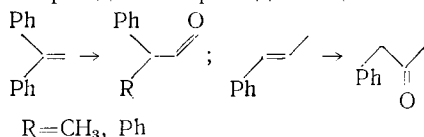
При вовлечении в реакцию циклоалкенов образуются смеси *цис*- и *транс*-хлоргидринов. Любопытно, что в случае циклогексена преобладает *транс*-, а в случае циклопентена — *цис*-изомер [283]. При этом отмечается и образование карбонильных соединений [282, 283]. Другие авторы из дизамещенных терминальных олефинов в основном получали альдегиды [279]; в случае фенилметилэтилена образуется метилбензилкетон [284]. Однако более детальное исследование реакции [279, 282, 283, 285] показало, что за направление реакции и выходы продуктов главным образом ответственна стадия восстановительного гидролиза. При использовании в качестве восстановителя цинковой пыли взамен двуокиси серы [286] удалось получить карбонильные соединения с высокими выходами [285]:



Эта реакция представляет практический интерес, и была использована в синтезе хризомелидиала и гастролактона [287].

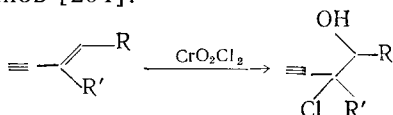
Среди замещенных олефинов, включенных в реакцию с хромилхлоридом, большой интерес представляют стиролы. Это, в частности, объясняется тем, что известная реакция Этарда (окисление арилалканов), по мнению ряда исследователей, протекает через промежуточное обра-

зование арилзамещенных алкенов [283, 286, 288—290]. Взаимодействие хромилхлорида с *транс*-1-фенилпропеном дало как минимум семь соединений, в том числе 1-фенил-2-пропанол [288]. Однако другими авторами был выделен только 1-фенил-2-пропанол [284, 291]. Хорошие результаты достигнуты при окислении как 1,1-, так и 1,2-дизамещенных стиролов (1-фенил-1-метилэтилен, 1,1-дифенилэтилен, *транс*-1-фенил-1-пропен) хромилхлоридом при низкой температуре, когда восстановительный гидролиз интермедиата проводили цинковой пылью [291]:



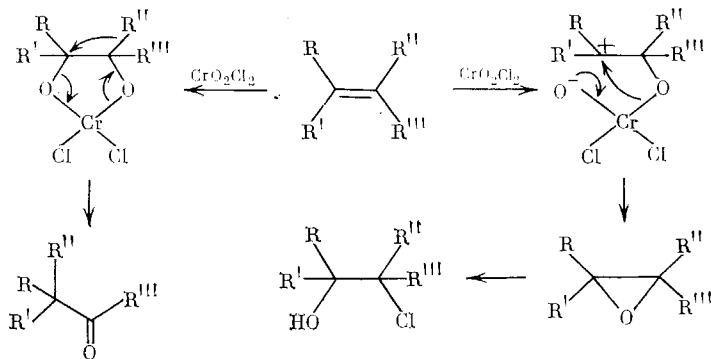
Окисление хромилхлоридом алкенов [282, 285, 292], циклоалкенов [284, 293] и стиролов [291, 293] было предметом полемики. Сообщалось, что при действии избытка хромилхлорида образуются хлор-гидрины с низкими выходами [282, 292], тогда как при применении мольных соотношений реагентов продуктами реакций являются карбонильные соединения [243, 285].

Совсем недавно было установлено, что различные енины селективно взаимодействуют с хромилхлоридом по двойной связи с образованием алкиновых хлоргидринов [294]:



В эту реакцию введен целый ряд различных простых и сложных ениновых эфиров и кетонов [294].

Обычно взаимодействие хромилхлорида с кратными связями представляют протекающим через циклические интермедиаты [282, 283, 291, 295, 296] по схеме [243, 285]:

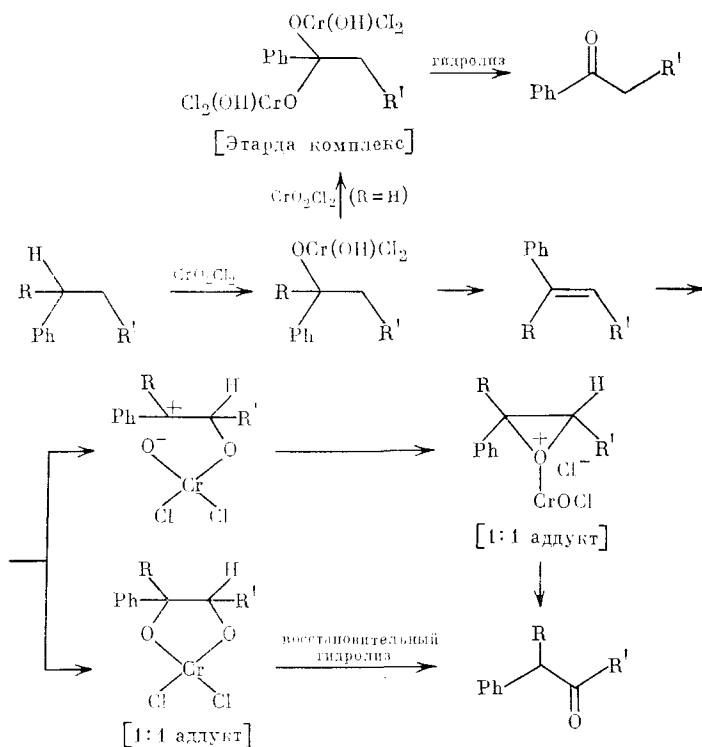


Однако подобное предположение требовало подтверждения с помощью кинетических исследований. Фримэн с соавт. пытался изучить кинетику окисления хромилхлоридом циклопентена, циклогексена и норборнена [297].

Ранее изучено влияние размера кольца на природу активированного комплекса и на скорость реакций эпоксицирования [298], окисления хромовой кислотой [240], присоединения дибромкарбена, фенил- и пикрилизидов [299—301]. Так, например, в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения (протекающих через пятичленный циклический активированный комплекс) норборнен реагирует в  $10^3$ — $10^4$  раз быстрее, чем циклогексен [297], в то время как разница в скоростях эпоксицирования или присоединения дибромкарбена (протекающих через трехчленный цикл) к циклопентену и циклогексену очень мала [299—301]. Измеряя константы скоростей окисления вышеназванных соединений хромилхлоридом и термодинамические параметры в условиях применения значи-

тельного избытка циклоалкена и сопоставляя их, авторы заключили, что активированными комплексами в случае цикlopентена и циклогексена могут быть трех- и пятичленные циклы [297], а в случае норборнена реализуется только пятичленное переходное состояние. Те же авторы считают, что при взаимодействии норборнена с хромилхлоридом должен образоваться интермедиат такой структуры, который может превратиться в *цис*-гликоль или продукт перегруппировки эпоксиды [242]. Однако вскоре было установлено, что при окислении норборнена и ряда его замещенных аналогов при  $-80^{\circ}\text{C}$  из выделенных продуктов 74% обусловлены начальным образованием *экзо-цис*-хлоргидрина [302], и только 5% соответствуют тем, которые предсказаны Фримэном. В отличие от реакции хромилхлорида с алкенами [283], здесь не образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров, — взаимодействие протекает стереоспецифично в *экзо*-положение [302].

В ранних работах по окислению стиrolа и его производных хромилхлоридом [283, 285, 291, 297, 303—307] кинетические данные не приводятся. Однако стиrolы [283] и циклоалкены [296] постулированы как интермедиаты при окислении циклоалканов и арилалканов соответственно [291, 303, 308], так что общая схема процесса представлялась следующим образом:



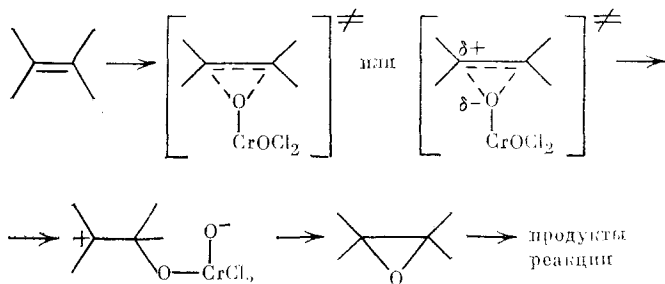
Впоследствии при изучении кинетики реакции хромилхлорида со стиrolами констатировано, [244], что она имеет второй порядок (первый для каждого реагента) и наблюдается корреляция между величинами  $\sigma^+$  заместителей и константами скорости. Эти данные, а также термодинамические параметры реакции согласуются с механизмом, включающим электрофильную атаку хромилхлорида на кратную связь с образованием резонансно-стабилизированных частично мостиковых пятичленных или трехчленных активированных комплексов. В других работах [309—312], исходя из значения ( $\rho^+ = -1,99$ ) полагают, что эти комплексы вряд ли являются продуктами *цис*-присоединения, хотя подобный механизм с несбалансированным зарядом в переходном состоянии при циклоприсоединении и был постулирован [313, 314]. Но, поскольку значение  $\rho^+$  от  $-3$  до  $-5$  было замечено в реакциях с большей степенью

карбкатионного характера переходного состояния, относительно низкое значение ( $\rho^+ = -1,99$ ) противоречит представлениям о наличии полного положительного заряда на бензильном углероде [244]. Спектрофотометрические данные по взаимодействию алкенов с хромилхлоридом лучше согласуются с представлением об образовании трехчленного циклического промежуточного комплекса в стадии, определяющей скорость реакции [243, 291]. Данные, полученные при окислении бициклических систем, дали возможность предположить, что здесь также осуществляется образование трехчленных циклических переходных состояний [291]. Далее, изучение кинетики присоединения хромилхлорида к замещенным стиrolам показало, что скорость реакции увеличивается при введении электронодонорных заместителей.  $\alpha$ -Метилстирол более реакционноспособен, чем *цис*- $\beta$ -метилстирол. Последний окисляется с меньшей скоростью, чем *транс*- $\beta$ -метилстирол, тогда как *цис*-стильбен реагирует вдвое быстрее, чем *транс*-стильбен, а 1,1-дифенилэтилен почти в два раза реакционноспособнее  $\alpha$ -метилстирола и превосходит стирол в тринадцать раз [242]. Однако вопрос об относительной реакционной способности *цис*- и *транс*-изомеров не всегда поддается интерпретации; например, большая реакционная способность *цис*-стильбена в сравнении с *транс*-изомером наблюдается в реакциях бромирования [315—317] и окисления перуксусной кислотой [318, 319]. В противоположность этому, *транс*-стильбен реагирует быстрее, чем *цис*-изомер при окислении хромовой кислотой [240] и при *цис*-1,3-диполярном циклоприсоединении [320]. Необходимо подчеркнуть также, что ни *цис*-, ни *транс*-стильбен не давали ожидаемых карбонильных продуктов при окислении хромилхлоридом в применяемых экспериментальных условиях [285, 291, 321, 322], и только варьированием последних удалось успешно окислить их хромилхлоридом до карбонильных соединений [323].

При исследовании кинетики окисления ряда алкенов обнаружена зависимость первого порядка по каждому из реагентов [243]. На реакцию мало влияют стерические факторы, она характеризуется низкими энтальпиями активацией ( $\Delta H^\ddagger$  5,4—7,2 ккал/моль) и большими отрицательными энтропиями активаций ( $\Delta S^\ddagger$  —27,4÷—40,7). Получены отличные корреляции констант скорости с величинами  $\sigma^\ddagger$  Тафта и хорошая корреляция по уравнению Гаммета [243]. Сравнение относительной реакционной способности при окислении хромилхлоридом и в случае других электрофильных реакций алкенов (присоединение брома, хлора, окисление хромовой кислотой, эпоксидирование) дало возможность предположить, что стадия, лимитирующая скорость реакции, включает частично положительно заряженный трехчленный активированный комплекс, подобно активированному комплексу при эпоксидировании алкенов перкислотами [324] или окислении алкенов хромовой кислотой [240]. Авторы на основе этих данных исключают согласованное *цис*-1,3-диполярное присоединение хромилхлорида по кратной связи в стадии, определяющей скорость реакции, так как это не согласуется с кинетическими данными, полученными для стиrolов, замещенных в цикле или цепи [244, 282]. Исходя из этого, Фримэн с соавт. [243], используя принцип относительной реакционной способности в реакциях сольволиза [325], окисления хромовой кислотой [239], эпоксидирования [298, 324], хлорирования [326], бромирования [327], присоединения карбенов [290, 328], разъяснил природу активированного комплекса при окислении алкенов хромилхлоридом. Получены данные об относительной реакционной способности алкенов по отношению к хромилхлориду [243]:

1-пентен	1,22	2,3,3-триметил-1-бутен	10,5
1-гексен	1,00	2,4,4-триметил-1-пентен	23,6
1-октен	0,77	<i>цис</i> -2-пентен	14,8
1-децен	0,88	<i>транс</i> -2-пентен	15,1
2-метил-1-пентен	8,00	2-метил-2-бутен	202,0
3,3-диметил-1-бутен	5,36	2,3-диметил-2-бутен	3910
4,4-диметил-2-неопентил-1-пентен	7,54	2,4,4-триметил-2-пентен	1380
циклопентен	4,9	норборнен	312
циклогексен	1,0	стирол	366

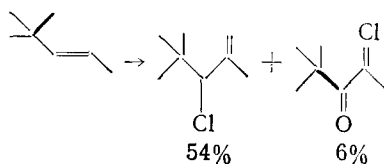
Следует отметить, что механизм окисления углерод-углеродных простых и кратных связей хромилхлоридом до сих пор остается дискуссионной проблемой [292, 293, 304, 305, 329—335]. Тем не менее, для промежуточного комплекса, скоростью образования которого определяется скорость всей реакции, в случае алкенов [282, 293, 296, 297, 329] принимается трехчленная структура, а в случае стиролов — трех- и пятичленные несимметричные структуры [242, 244, 335]. В попытке дальнейшего разъяснения природы окисления циклоалкенов хромилхлоридом [335] полученные кинетические данные и термодинамические параметры сравнивались с данными по перегруппировкам эпоксидов [218, 219, 242, 334, 336, 337]; авторы пришли к выводу, что процесс протекает через образование окисей. При этом не исключается и возможность промежуточного образования карбкатиона:



По их мнению, с этим хорошо согласуется тот факт, что скорость окисления увеличивается с увеличением числа метильных групп у двойной связи. О том, что стадия, лимитирующая скорость реакции, включает положительно заряженный несимметричный трехчленный активированный комплекс, свидетельствует также то обстоятельство, что из нижеприведенных пар соединений: 1-метилциклопентен и метиленициклопентан, 1-метилциклогексен и метиленициклогексан и 1-метиленициклопентен и метиленициклопентан в реакции с хромилхлоридом образуются почти идентичные смеси конечных продуктов [335].

Иначе представляют механизм окисления кратных связей Шарплесс и соавт. [230], которые считают, что процессы окисления металлоксосоединениями вообще и, в частности, хромилхлоридом, начинаются с атаки органического восстановителя на металлический центр [293]. Авторы считают, что предлагаемый в работах [242, 243, 282, 283, 291, 292, 335, 338, 339] механизм, включающий образование трехчленного промежуточного продукта (полученного электрофильным взаимодействием  $[\text{CrO}_2\text{Cl}]^+$  с олефином), с последующей атакой его с тыльной стороны хлорид-ионом, основывается на данных о том, что циклогексен дает *транс*-хлоргидрин, а терминальные олефины — продукты присоединения элементов против правила Марковникова. Однако, как отмечается авторами, эта картина не согласуется с результатами работы [283], где из циклогексена и цикlopентена получены как *цис*-, так и *транс*-хлоргидрины. В связи с этим пришлось предположить, что реакция протекает через карбкатионный интермедиат и последний ответственен за образование *цис*- и *транс*-продуктов.

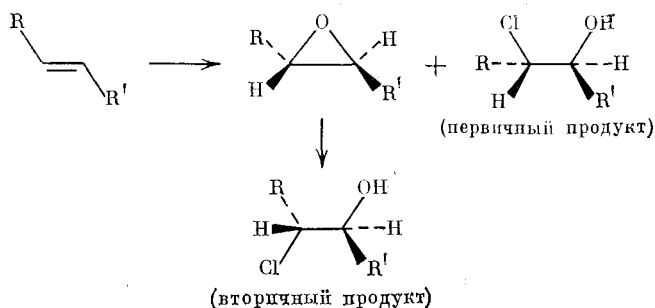
Показано, что при окислении *E*-трет-бутилметилэтилена хромилхлоридом в ацетоне образуется главным образом кетон и продукты перегруппировки Вагнера-Меервейна [340]:



По мнению авторов, этот результат противоречит возможности существования промежуточных структур, приведенных выше. С другой сторо-

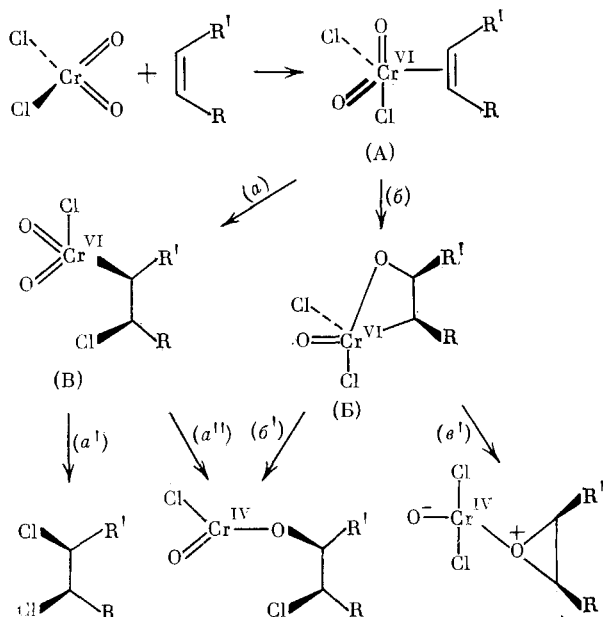


ны, известно, что окисление олефинов хромилхлоридом приводит в основном к сложным смесям соединений [282, 283, 339]. Однако недавно сообщалось [341, 342], что при низкой температуре образуются эпоксиды, хотя и указывалось [302], что *экзо-цис*-хлоргидрин является основным продуктом в реакции хромилхлорида с норборненом. Шарплесс и соавт. неожиданно установили, что *цис*-присоединение является общим в реакции хромилхлорида с олефинами [230]. Авторы, сравнивая результаты окисления различных алкенов хромилхлоридом при низких температурах и присоединения элементов  $\text{HOCl}$  к тем же олефинам, пришли к выводу, что эпоксид и хлоргидрин являются результатами *цис*-присоединения и первичными продуктами окисления, а изомерный хлоргидрин (продукт *транс*-присоединения) — вторичный продукт, который получается вследствие раскрытия эпоксидного кольца:



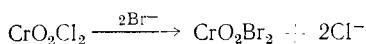
Оказывается, что аналогично другим хромовым агентам [343] хромилхлорид является стереоспецифичным, и при его использовании образуются эпоксиды с геометрией исходного олефина.

Авторы показали [230], что при окислении получается и некоторое количество дихлоридов, которые также образуются в результате *цис*-присоединения. Это, по их мнению, никак не объясняется предложенными ранее механизмами. Исходя из этих данных, а также из того, что карбонильные соединения (альдегиды и кетоны), хотя и менее поляризованные, чем оксиды металлов, дают нуклеофильные реакции исключительно по углероду карбонильной группы, авторы считают, что окисление алкенов хромилхлоридом протекает через образование металлорганических интермедиатов [230]:



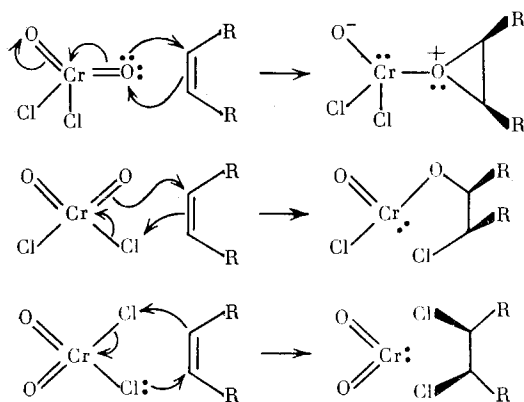
Полагают, что первоначально образуется комплекс (А) из олефина и хромилхлорида. В случае лигандов более основных, чем олефины, стабильные комплексы типа (А) хорошо известны (трехокись хрома — диниридил, четырехокись осмия — пиридин). В переходном металлокомплексе типа (А) перемещение координированного олефина с образованием либо  $\pi$ -, либо  $\sigma$ -связи металл — лиганд является вероятным процессом. Поэтому в случае хромилхлорида авторы предложили два возможных пути реакции *a* и *b*, которые приводят к металлорганическим промежуточным комплексам хрома(VI). По пути *a* олефин внедряется в связь хром — углерод *цис*-хлорметаллирование, образуя алкилхромовый промежуточный комплекс (В), который превращается в дихлорид, путь *a'* — восстановительное элиминирование или в хромовое производное хлоргидрина, путь *a''* — миграция алкильной группы от хрома к кислороду. Оба эти процесса протекают с сохранением конфигурации углеродного центра и результатом является *цис*-присоединение. Восстановительное отщепление с образованием связи хлор — углерод (путь *a'*) хорошо известно в органической химии и протекает с сохранением конфигурации атома углерода [344—346]. Миграция или 1,2-перемещение по пути *b'* по аналогии с перегруппировкой Стивенса может протекать лишь с сохранением конфигурации у углерода [347]. Раньше предположение о высоковалентных металлорганических соединениях, таких как (А), (Б), (В) казалось бы нереальным. Однако литература, начиная уже с 70-х гг., насыщена примерами металлорганических производных ванадия [348, 349], тантала [350], хрома [351, 352], вольфрама [353], рения [354, 355]. Выделен и охарактеризован комплекс вольфрама ( $\text{CH}_3\text{WO}_2\text{Cl}$ ), весьма близкий по строению органометаллическим промежуточным соединениям типа (В) [353].

Приведенный механизм фактически включает в себя [2+2]-присоединение. Конкурирующие направления (*a*) и (*b*), как и ожидалось, особенно чувствительны по отношению к характеру среды. При проведении реакции в ацетоне или в присутствии нуклеофила (хлорид-иона) выход хлоридов увеличился [341, 356]. Далее, было установлено, что при окислении хромилхлоридом в присутствии бромистого лития получают только бромгидрины и бромкетоны, что обусловлено большей нуклеофильностью иона брома по сравнению с ионом хлора:



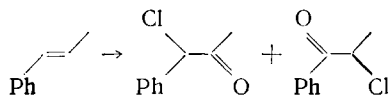
*цис*-Присоединение хромилбромидом приводит к конечным продуктам [230].

Шарплесс и соавт. не исключают и механизм, включающий прямую атаку на гетероатом по схемам:



Ими уже установлено, что различные интернальные олефины можно превратить в  $\alpha$ -хлоргидрины окислением хромилхлоридом в ацетоне [340]. *цис*-Олефины реагируют медленнее и с более низкими выходами [357]; при обработке реакционной смеси цинковой пылью выделяются

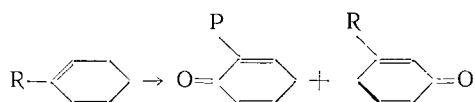
кетоны [340]. В некоторых случаях, например в случае *E*-метилфенилэтилена, образуется смесь изомерных хлоркетонов, соотношение которых составляет 3 : 1.



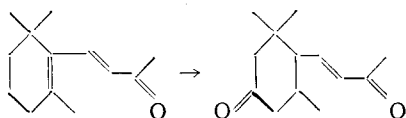
Таким образом, рассмотрены новые аспекты окисления алкенов хромилхлоридом (через первоначальное образование высоковалентного комплекса переходного металла с хром-углеродной  $\sigma$ -связью) и показано, что первичными продуктами окисления являются эпоксиды и хлоргидрины.

#### IV. АЛЛИЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Впервые в [358] показано, что трехокись хрома в уксусном ангидриде способна окислять циклогексен,  $\alpha$ -пинен, тетралин и другие ненасыщенные соединения с образованием непредельных кетонов. Позднее было установлено [359], что при этом имеет место аллильное окисление:

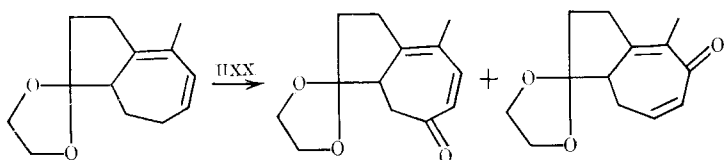


В дальнейшем было выяснено, что более удобным агентом аллильного окисления является ди(*грет*-бутил)хромат [77].

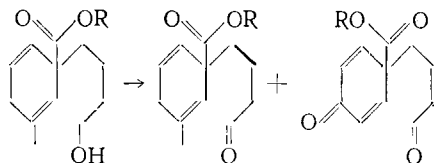


Холестерилацетат также дает количественные выходы кетона [77]; реакцию проводили в неполярном растворителе с прибавлением уксусного ангидрида. Последний реагент был успешно применен для окисления различных терпеноидов в аллильном положении [360—373]. Циклогексадиен и циклопропен также реагируют с шестивалентным хромом по аллильной углерод-водородной связи [374].

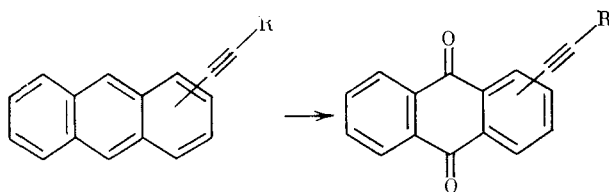
Интересна реакция диенов с хлорхроматом пиридиния [375]:



Аналогично в аллильном положении окисляется и нижеприведенный 1,4-диеновый эфир [376]:

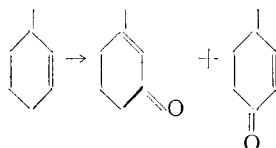


Достоин внимания окисление многоядерных ароматических углеводородов в хиноны трехокисью хрома в уксусной кислоте [377]. В подобных условиях в хиноны превращаются и алкилацетиленилзамещенные ароматические углеводороды [378]:

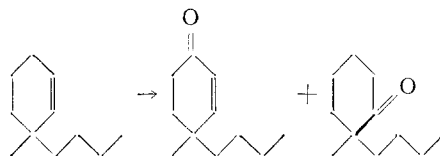


Следует отметить, что в отличие от соединений марганца, быстро реагирующих с алкенами и алкинами [379, 380] с образованием 1,2-диолов и 1,2-дикетонов, соединения хрома — хромилацетат [358], хромовая кислота [359], *трет*-бутилхромат [69], пиридиновый комплекс трехокиси хрома [381], будучи доступными и эффективными агентами окисления [382—385], взаимодействуют медленно с образованием продуктов  $\alpha$ -окисления.

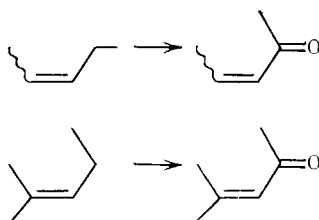
При взаимодействии замещенных циклогексенов и стероидов с дипиридиновым комплексом трехокиси хрома в хлористом метиле алильные метиленовые группы окисляются медленно [381]. Если в конформационно гибкой молекуле присутствуют более одной метиленовой группы, то еноны получают в результате атаки, направленной в ряде возможных положений, а в конформационно жесткой системе наблюдается строгая селективность окисления; атака в метиновое положение (там, где это возможно) приводит к образованию изомерного енона:



Аналогичная картина наблюдается и в стерически экранированной метиленовой системе, например [381]:



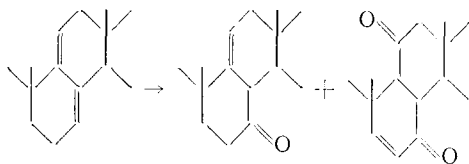
Эти реакции характерны и для замещенных циклопентенонов [386]. Ион шестивалентного хрома был применен и для аллильного окисления нециклических алкенов [205].



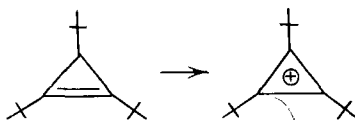
Аллильное окисление алкинов показано в работах [254, 387]. Различные интернальные алкины реагируют с соединениями хрома(VI), образуя  $\alpha$ -дикетоны и продукты аллильного окисления, причем высокие выходы последних достигаются с дипиридиловым комплексом трехокиси хрома [387].

При вовлечении  $\alpha$ -стерилацетата в реакцию с хромовой кислотой в уксусной кислоте наряду с эпексидированием протекает также и аллильное окисление [200]. Аналогичным образом реагируют  $\alpha$ -холестенилацетат [388],  $\alpha$ -спиностерол [202, 203] и другие полициклические алкены [204, 205].

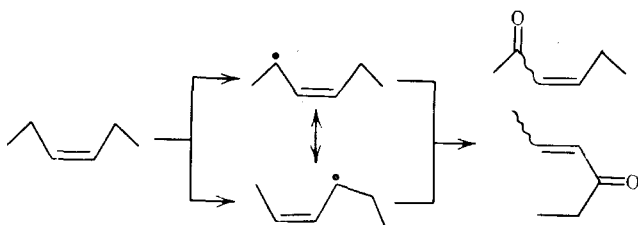
Особый интерес представляет реакция стероидных диенов, где имеет место лишь аллильное окисление с образованием дикетонов [206—209]:



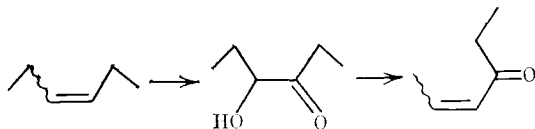
С другой стороны, установлено, что при окислении кратной связи в стероидах наблюдается и образование кетолов [210—212]. Циклогексадиен при комнатной температуре реагирует с трехокисью хрома в уксусной кислоте с образованием бензола [365]. В аналогичных условиях три(*трет*-бутил)циклопропен дает три(*трет*-бутил)циклопропенильный катион [389]:



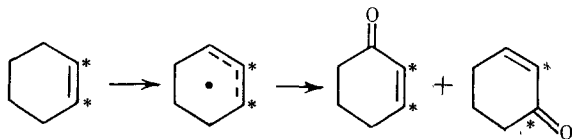
Предполагается, что аллильное окисление не включает первоначальную атаку на кратную связь, а протекает либо через аллильный радикал, либо через карбокатион. Это может привести к изомеризации кратной связи, что и наблюдается в действительности [199]:



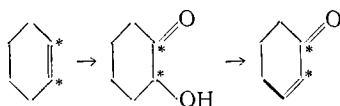
В качестве альтернативы предполагалось первоначальное окисление кратной связи через эпоксиды до соответствующих оксикетонов, которые в дальнейшем, отщепляя воду, дают  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны [210].



Исходя из того факта, что при окислении образуются изомерные продукты, считают, что процесс протекает по первому из предложенных механизмов. Действительно, методом меченых атомов (при кратной связи) установлено, что при взаимодействии циклогексена с хромовой кислотой окисляются как метиленовая, так и метиновая группы [199].



Если бы реакция шла через оксикетон, то образовался бы лишь один изомер:



Считают, что при аллильном окислении получается интермедиат, в котором хром имеет степень окисления, равную четырем [337, 364].

\* \* \*

Приведенный в обзоре материал демонстрирует широкие синтетические возможности применения соединений шестивалентного хрома как реагентов в химии непредельных соединений. Многие окислители, являясь обычными в органической химии, непригодны для функционально-замещенных алкенов, алкинов, алкадиенов, снинов и т. п. Что касается хромовых агентов, то наиболее перспективными оказались координационные комплексы шестивалентного хрома, в частности, пиридиновые. Сравнительно универсален хлорохромат пиридиния, который является незаменимым для функционализации высоконенасыщенных карбинолов и полиолов. Однако следует отметить невозможность его применения в синтезе соединений, исключительно чувствительных к повышенной кислотности, которые способны легко претерпевать прототропные превращения. Растущий интерес к координационным комплексам Cr(VI) привел к открытию реагентов, обладающих менее выраженной кислотностью: дихромат пиридиния, хлорохромат 2,2'-бипиридила и 4-(диметиламино)пиридиния, агенты на носителях и полимерных основах. Показана, например, возможность селективного окисления диеновых карбинолов хлорохроматом 4-(диметил)аминопиридиния. Незаменимым для стереоспецифичного эпоксицирования диенов явился хромилнитрат. Интересный подход к ацетиленовым окисям найден при хемоселективном окислении снинов хромилхлоридом.

Основная часть работ по окислению функционально-замещенных непредельных систем хромовыми реагентами имеет не только теоретическое значение, но и практическое приложение и может найти дальнейшее применение в построении природных структур, синтезе гормонов, феромонов, простагландинов и их синтонов. В будущем, по всей вероятности, исследования в этой области будут направлены на нахождение новых окислительных систем, позволяющих гладко осуществлять регио-, хемо- и стереоспецифичные синтезы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Hickinbottom W. J., Hogg D. R., Peters D., Wood D. G. M. J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4400.
2. *Бутлеров Ж. Журн. рус. физ. хим. общ.*, 1879, т. 12, с. 1482.
3. *Byers A., Hickinbottom W. J. J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1334.
4. *Hickinbottom W. J., Wood D. G. M. Ibid.*, 1951, p. 1600.
5. *Whitmore F. C., Surmatis J. D. J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, v. 63, p. 2200.
6. *Bartlett P. D., Fraser G. L., Woodward R. B. Ibid.*, 1941, v. 63, p. 495.
7. *Hickinbottom W. J., Wood D. G. M. J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1906.
8. *Mosher W. A., Steffgen F. W., Lansbury P. T. J. Org. Chem.*, 1961, v. 26, p. 670.
9. *Bockemüller W., Jansen R. Ann.*, 1939, B. 542, S. 166.
10. *Corey E. J., Suggs J. W. Tetrahedron Letters*, 1975, p. 2647.
11. *Coates W. M., Corrigan J. R. Chem. and Ind.*, 1969, p. 1594.
12. *Corey E. J., Schmidt G. Tetrahedron Letters*, 1979, p. 399.
13. *Corey E. J., Ensley H. E., Suggs J. W. J. Org. Chem.*, 1976, v. 41, p. 380.
14. *Corey E. J., Voger D. L. Tetrahedron Letters*, 1978, p. 2461.
15. *Dauben W. G., Michno D. M. J. Org. Chem.*, 1977, v. 42, p. 682.
16. *Sundaraman P., Herz W. Ibid.*, 1977, v. 42, p. 813.
17. *Sundaraman P., Herz W. Ibid.*, 1978, v. 43, p. 5026.
18. *Maloney J. R., Lyle R. E., Sauveda J. E., Lyle G. G. Synthesis*, 1978, p. 212.
19. *Sonnet P. E. Org. Prep. Proceed. Int.*, 1978, v. 10, p. 91.
20. *Wiberg K. B. Oxidation in Organic Chemistry. Pt A. N. Y.: Acad. Press*, 1965.
21. *Johnson P. L. Diss. Abstr.*, 1967, v. 27B, p. 2671; *C. A.*, 1967, v. 67, 36836.
22. *Matsuura T., Saga T. Yuki Gosei. Kagaku. Shi.*, 1967, v. 25, p. 214; *C. A.*, 1967, v. 67, 10872.
23. *Roczek J. Oxidation of Aldehydes by Transition Metals. Chem. Carbonyl Group Cath. Univ. of America. Washington, D. C.*, 1966, p. 467; *C. A.*, 1969, 70, 28088.
24. *Trakhanovsky W. S. In: Methods of Free-Radical Chem.*, 1973, v. 4, p. 133.
25. *Farnum B. W. Chromium Acid Oxidation. Univ. Delaware, Newark, Del.* 1970, p. 136; *C. A.*, 1971, v. 75, 75800.

26. De A. J. Sci. Ind. Res., 1982, v. 41, p. 484.
27. Chen W. Huaxue Shiji, 1984, v. 6, № 3, p. 169; C. A. 1984, v. 101, 170985.
28. Bosche H. G. In: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), B. 4/1b, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1975, S. 425.
29. Dane E., Schmitt J., Rautenstrauch C. Ann. 1937, B. 532, S. 29.
30. Rasmussen G. H., House H. O., Zaweski E. F., De Ouy C. H. Org. Synth., v. 42, p. 368.
31. Bowden K., Heilbron I. M., Jones E. R. H., Weedon B. C. L. J. Chem. Soc., 1946, p. 39.
32. Braude E. A., Jones E. R. H., Sondheimer F., Toogood J. B. Ibid., 1949, p. 607.
33. Queroix-Travers S., Gaudemar M. Bull. Soc. chim. France, 1967, p. 355.
34. Wille F., Saffer L. Ann. 1950, B. 568, S. 34.
35. Sauer J. Org. Synth. 1963. Coll. Vol. IV. p. 813.
36. Зауер Дж. Синтезы органических препаратов, 1958, сб. 8, с. 46.
37. Veliev M. G., Guseinov M. Synthesis, 1980, p. 461.
38. Figeys H. P., Gelbeke M. Tetrahedron Letters, 1970, p. 5139.
39. Delaby R., Guillot-Allegre S. Bull. Soc. chim. France, 1933, p. 301.
40. Martin C. J., Schepartz A. I., Daubert B. F. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 2601.
41. Jacobson M. Ibid., 1950, v. 72, p. 1489.
42. Stoll M., Commarmount A. Helv. Chim. Acta, 1949, v. 32, p. 1354.
43. Harding K. E., May L. M., Dick K. F. J. Org. Chem. 1975, v. 40, p. 1664.
44. Heilbron I. M., Jones E. R. H., Sondheimer F. J. Chem. Soc., 1947, p. 1586.
45. Heilbron I. M., Jones E. R. H., Sondheimer F. Ibid., 1949, p. 604.
46. Knight J. A., Diamond J. H. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 400.
47. Rodin J. O., Leafner M. A., Silvertin R. M. Ibid., 1970, v. 35, p. 3152.
48. Miller J. G., Oehlschlager A. C., Wong J. W. Ibid., 1983, v. 48, p. 4404.
49. Soon K. J., Tae Soung H., Nung Min Y. Daehan Hwahak Hwojee, 1971, v. 15, № 2, p. 65; C. A., 1971, v. 75, 76349.
50. Paleos C. M., Mimicos N. A. J. Colloid. Interface Sci., 1978, v. 66, p. 595; C. A., 1979, v. 90, 22267.
51. Lischewski M., Guenter A. Пат. ФРГ 135725 (1979); C. A., 1980, v. 92, 6755.
52. Torii S., Tanaka H., Tomotaki J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 537.
53. Фаворская Н. А., Никитина А. А. Журн. орг. химии, 1965, т. 1, с. 2094.
54. Кучеров В. Ф., Гусев Б. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 517.
55. Веса В. С., Купятис Г. К. Тр. АН Латв. ССР. Сер. Б., 1965, т. 41, № 4 (43), с. 181.
56. Гусев Б. П., Кучеров В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 1318.
57. Верещагин Л. И., Кириллова Л. П., Бузилова С. Р. Журн. орг. химии, 1975, т. 11, с. 531.
58. Верещагин Л. И., Кириллова Л. П., Демина С. И. Там же, 1973, т. 9, с. 300.
59. Верещагин Л. И., Кириллова Л. П., Речкина А. В., Куимова Н. М. Там же, 1971, т. 7, с. 907.
60. Либман Н. М., Кучеров С. Г. Там же, 1968, т. 4, с. 20.
61. Davis M., Petrov V. J. Chem. Soc., 1949, p. 2536.
62. Davis M., Petrow V. Ibid., 1949, p. 2973.
63. Iriarte J., Shoolery J. N., Djerassi C. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 1139.
64. Mayor P. A., Meakins G. D. J. Chem. Soc., 1960, p. 2792.
65. Bowman M. I., Moore C. E., Deutsch H. R., Hartman J. L. Trans. Kentucky Acad. Sci., 1953, v. 14, p. 33; C. A., 1954, v. 48, p. 1250.
66. Fieser L. F. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 4386.
67. Alguero M., Bosch J., Castaner J., Castella J., Castells J., Mesters R., Pascual J., Serratos F. Tetrahedron, 1962, v. 18, p. 1381.
68. Matsuura T., Suga T. Koryo, 1961, v. 62, p. 13; C. A., 1963, v. 58, 2330.
69. Oppenauer R. V., Oberrauch H. Anales Asco. Quim. Arg., 1949, v. 37, p. 246; C. A., 1950, v. 44, p. 3871.
70. Suga T., Kihara K., Matsuura T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, p. 893.
71. Suga T., Kihara K., Matsuura T. Ibid., 1965, v. 38, p. 1141.
72. Suga T., Matsuura T. Ibid., 1966, v. 39, p. 326.
73. Inhoffen H. H., Pommer H., Winkelmann K., Aldag H. J. Chem. Ber., 1951, B. 84, S. 87.
74. Flatt S. J., Fleet G. W. J., Taylor B. J. Synthesis, 1979, p. 815.
75. Cainelli G., Cardillo G., Orena M., Sandri S. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6737.
76. Santaniello E., Poti F., Manzocchi A. Synthesis, 1978, p. 534.
77. La Lencette J. M. Пат. ФРГ 2322105 (1974); C. A., 1974, v. 80, 82403.
78. Beugelmans R., Le Goff M. T. Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 335.
79. Cardillo G., Orena M., Sandri S. Synthesis, 1976, p. 394.
80. Trudelle Y., Neel J. Compt. rend., 1964, t. 258, p. 4542.
81. Yeh M. K. Hua Hsueh. 1982, v. 40, № 4, p. 109; C. A., 1984, v. 101, 21005.
82. Brunelet T., Gelbard G. Nouv. J. Chem., 1983, v. 7, p. 483; C. A., 1984, v. 100, 52121.
83. Frechet J. M. J., Darling P., Farrall M. J. Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 1980, v. 21, p. 272; C. A., 1982, v. 97, 22868.
84. Antony V., Chatterji A. K. Z. anorg. allgem. Chem., 1955, B. 280, S. 110.
85. Kwart H., Fransis P. S. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 4907.
86. Scriber J., Eschenmoser A. Helv. Chim. Acta, 1955, B. 38, S. 1529.
87. Rocek S., Krupicka J. Chem. and Ind., 1957, p. 1668.

88. Anantakrishnan S. V., Venkatasubramanian N. *Curren Sci. (India)*, 1958, v. 27, p. 438.
89. Rocek J., Krupicka J. *Coll. Czech. Chem. Communs*, 1958, v. 23, p. 2068.
90. Wiberg K. B., Richardson W. H. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1962, v. 84, p. 2800.
91. Anantakrishnan S. V., Venkatasubramanian N. *Current Sci. (India)*, 1959, v. 28, p. 325; C. A., 1960, v. 54, 21955.
92. Chatterji A. C., Antony V. V. Z. *Physik. Chem. (Leipzig)*, 1959, B. 210, S. 1037; C. A., 1959, v. 53, 11963.
93. Venkatasubramanian N. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1959, v. A50, p. 156; C. A., 1960, v. 54, 5224.
94. Anantakrishnan S. V., Venkatasubramanian N. *Ibid.*, 1960, v. 51A, p. 310; C. A., 1961, v. 55, 2249.
95. Venkatasubramanian N. *J. Sci. Ind. Res. (India)*, 1961, v. 20B, p. 385; C. A., 1962, v. 56, 7153.
96. Venkatasubramanian N. *Proc. Ind. Acad. Sci. Sect.*, 1961, v. A53, p. 80; C. A., 1961, v. 55, 17573.
97. Chatterji A. C., Antony V. Z. *physik. chem. (Leipzig)* 1959, B. 210. S. 50.
98. Cohen M., Westheimer F. H. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, p. 4387.
99. Brownell R., Leo A., Chang Y. W., Westheimer F. H. *Ibid.*, 1960, v. 82, p. 406.
100. Watanabe W., Westheimer F. H. J. *Chem. Phys.*, 1949, v. 17, p. 61.
101. Chakraborty T. K., Chandrasekaran S. *Tetrahedron Letters*, 1980, v. 21, p. 1583.
102. Krauss H. L. Z. *Naturforsch.*, 1958, B. 13b, S. 199.
103. Westheimer F. H., Chang Y. W. J. *Phys. Chem.*, 1959, v. 63, p. 438.
104. Lee D. G., Stewart R. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 305.
105. Westheimer F. H. *Chem. Rev.*, 1950, v. 45, p. 419.
106. Kläning U. *Acta Chem. Scand.*, 1958, v. 12, p. 576.
107. Rocek J., Krupicka J. *Chem. Listy*, 1958, v. 52, p. 1735.
108. Rocek J. *Coll. Czech. Chem. Communs*, 1960, v. 25, p. 1052.
109. Rocek J., Westheimer F. H., Eschmoser A., Moldovanyi L., Schreiber J. *Helv. Chim. Acta*, 1962, B. 45, S. 2554.
110. Stewart R., Lee D. G. *Canad. J. Chem.*, 1949, v. 42, p. 439.
111. Slack R., Water W. A. J. *Chem. Soc.*, 1949, p. 594.
112. Winstein S., Holness N. J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 5562.
113. Kwart H., Fransis P. S. *Ibid.*, 1959, v. 81, p. 2116.
114. Favre H., Richer J. C. *Canad. J. Chem.*, 1959, v. 37, p. 411.
115. Richer J. C., Pilato L. A., Allal E. L. *Chem. and Ind.*, 1961, p. 2007.
116. Kwart H. *Ibid.*, 1962, p. 610.
117. Sipos F., Krupicka J., Tichy M., Sicher J. *Coll. Czech. Chem. Communs*, 1962, v. 27, p. 2079.
118. Landsbury P. T., Pattison V. A., Dieht J. W. *Chem. and Ind.*, 1962, p. 653.
119. Chatterji A. K., Mukherjee S. K. Z. *phys. Chem. (Leipzig)*, 1957, B. 207 S. 372.
120. Chatterji A. K., Mukherjee S. K. *Ibid.*, 1958, B. 208, S. 281.
121. Chatterji A. K., Mukherjee S. K. *Ibid.*, 1959, B. 210, S. 166.
122. Chatterji A. K., Mukherjee S. K. *Ibid.*, 1959, B. 210, S. 255.
123. Russel G. A. J. *Org. Chem.*, 1958, v. 23, p. 1407.
124. Sager W. F. J. *Amer. Soc.*, 1956, v. 78, p. 4970.
125. Rocek J. *Coll. Czech. Chem. Communs*, 1958, v. 23, p. 833.
126. Rocek J. *Ibid.*, 1960, v. 25, p. 375.
127. Poos G. I., Acth G. E., Begler R. E., Sarett L. H. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1953, v. 75, p. 422.
128. Collins J. C., Hess W. W., Frant F. S. *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3363.
129. Sisler H. H., Bush J. D., Accountius O. E. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1948, v. 70, p. 3827.
130. Charpentier-Morize M., Sansoviet J. *Bull. Soc. chim. France*, 1977, p. 331.
131. Holm J. R. J. *Org. Chem.*, 1961, v. 26, p. 4814.
132. Zderic J. A., Batlers E., Limon D. C., Carpio H., Lisci J., Monroy G., Necoechea E., Ringold H. J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1960, v. 82, p. 3404.
133. Sundararaman P., Herz W. J. *Org. Chem.*, 1977, v. 42, p. 806.
134. Piers E., Worster P. M. *Canad. J. Chem.*, 1977, v. 55, p. 733.
135. Fullerton D. S., Chen Chi-Ming. *Synth. Communs*, 1976, v. 6, p. 217.
136. Corey E. J., Shirahama H., Yamamoto H., Terastimu S., Ventateswarlu A., Schaaf Th. K. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 1490.
137. Rosenheim O., King H. *Nature*, 1937, v. 139, № 11, p. 1015.
138. Lielerman S., Fukushima D. K. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1950, v. 72, p. 5211.
139. Glotter E., Greenfield S., Lavie D. J. *Chem. Soc., C*, 1968, p. 1646.
140. Glotter E., Rabinsohn Y., Ozari Y. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1975, p. 2104.
141. Ellis B., Petrow V. J. *Chem. Soc.*, 1956, p. 4417.
142. Waroner R. N., Lee T. S., Russell R. A., Raddon-Row M. N. *Austr. J. Chem.*, 1978, v. 31, p. 1113.
143. Kalsi P. S., Kumar K. S., Eadia M. S. *Chem. and Ind.*, 1971, p. 3.
144. Rao P. N., Kurath P. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 566.
145. Mailloux M., Weinman J., Weinman S. *Bull. Soc. chim. France*, 1970, p. 3627.
146. Marshall C. W., Ray R. E., Laos I., Riegel B. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1957, v. 79, p. 6308.
147. Augustine R. L. In: *Oxidation*, v. 1, N. Y.: Dekker, 1969, p. 50.
148. Harding K. E., Burks S. R. J. *Org. Chem.*, 1984, v. 49, p. 40.
149. Cheng Y. S., Liu W. L., Chen S. H. *Synthesis*, 1980, p. 223.



150. *Frechet J. M. J., Warnock J., Farrall M. J.* J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 2618.
151. *Herscovici J., Egron M. J., Antonakis K. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1982, p. 1967.
152. *Минасян Т. Т., Киноян Ф. С., Баданян Ш. О.* Арм. хим. журн. 1982, т. 35, с. 579.
153. *Melvyn G., Rodney W. R.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1981, p. 599.
154. *Parish E. J., Schroepfer G. J.* J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 4034.
155. *Schroepfer G. J., Parish E. J., Chen H. W., Kandutsch A. A.* J. Biol. Chem., 1977, v. 252, p. 8975.
156. *Parish E. J., Schroepfer G. J.* Chem. Phys. Lipids, 1979, v. 25, p. 381.
157. *Parish E. J., Schroepfer G. J.* Ibid., 1980, v. 27, p. 281.
158. *Babler J. H., Coghlan M. J.* Synth. Commun., 1976, v. 6, p. 469.
159. *Corey E. J., Ensley H. E.* J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6908.
160. *Corey E. J., Albonico S. M., Koelliker U., Shaaf J. K., Varma R. V.* Ibid., 1971, v. 93, p. 1490.
161. *Вартанян Р. С., Шагинян Р. С., Вартанян С. А.* Арм. хим. журн., 1982, т. 35, с. 671.
162. *Ting-Ting Jong, Williard P. G., Porwoll J. P.* J. Org. Chem., 1984, v. 49, p. 735.
163. *Баданян Ш. О., Минасян Т. Т.* А. с. СССР 789495 (1980); Б. И. 1980, № 47, с. 97.
164. *Баданян Ш. О., Минасян Т. Т., Чобанян Ж. А.* А. с. СССР 703522 (1979); Б. И. 1979, № 46, с. 105.
165. *Баданян Ш. О., Минасян Т. Т.* Арм. хим. журн. 1978, т. 31, с. 452.
166. *Минасян Т. Т., Киноян Ф. С., Баданян Ш. О.* Там же, 1982, т. 35, с. 448.
167. *Баданян Ш. О., Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А.* А. с. СССР. 1133256 (1983); Б. И., 1985, № 1.
168. *Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.* Арм. хим. журн., 1985, т. 38, с. 424.
169. *Pratt A. S., Thomas E. J.* J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, p. 1115.
170. *Banerji K. K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 2732.
171. *Banerji K. K.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1978, p. 639.
172. *Banerji K. K.* Indian. J. Chem. Sect. A, 1979, v. 17, p. 300.
173. *Panigrahi G. P., Mahapatro D. D.* Ibid., 1980, v. 19, p. 579; C. A., 1980, v. 93, 203718.
174. *Panigrahi G. P., Mahapatro D. D.* Int. J. Chem. Kinet., 1981, v. 13, p. 85; C. A., 1981, v. 94, 12057.
175. *Panigrahi G. P., Mahapatro D. D.* Bull. Soc. chim. Belg., 1981, v. 90, p. 927; C. A., 1981, v. 95, 203001.
176. *Panigrahi G. P., Mahapatro D. D.* Int. J. Chem. Kinet., 1982, v. 14, p. 977; C. A., 1982, v. 97, 144043.
177. *Brown H. G., Rao C. G., Kulkarni S. U.* J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2809.
178. *Wenkert E., Ferreira V. F., Mickelotti E. J.* Ibid., 1985, v. 50, p. 719.
179. *Subhash C. S., Wendell L. R., Jerrold M.* Ibid., 1983, v. 48, p. 2274.
180. *Antonioletti R., D'Auria M., Piacatelli G., Sceltiri A.* Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 1041.
181. *Guziec F. S., Luzzio F.* Synthesis, 1980, p. 691.
182. *Guziec F. S.* Пат. США 4399281 (1984); C. A., 1984, v. 100, 5363.
183. *Guziec F. S.* J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 5629.
184. *Guziec F. S., Luzzio F. A.* J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 1787.
185. *Guziec F. S.* Пат. США 4438269 (1984); C. A., 1984, v. 101, 7047.
186. *Bhattacharjee M. N., Chandhuri M. K., Dasgupta H. S., Roy N.* Synthesis, 1982, p. 588.
187. *Bhattacharjee M. N., Chandhuri M. K., Dasgupta H. S.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1984, v. 57, p. 258.
188. *Nonaka T., Kanemoto S., Oshima K., Nozaki H.* Ibid., 1984, v. 57, p. 2019.
189. *Davis H. B., Sheets R. M., Brannjors J. M., Paudler W. W.* Heterocycles, 1983, v. 20, 2029; C. A., 1984, v. 100, 6453.
190. *Santaniello E., Milani F., Casali R.* Synthesis, 1983, p. 749.
191. *Corey E. J., Fleet C. W. J.* Tetrahedron Letters, 1973, p. 4499.
192. *Trofimenko S.* Chem. Rev., 1972, v. 72, p. 497.
193. *Santaniello E., Ferraboschi P.* Synth. Commun., 1980, v. 10, p. 75; C. A., 1980, v. 92, 180774.
194. *Fleet G. W. J., Little W.* Tetrahedron Letters, 1977, p. 3742.
195. *Karl-Erland S.* Acta Chem. Scand., 1971, v. 25, p. 1125.
196. *Frechet J. M. S., Pauline D., Farad J. J.* Org. Chem., 1981, v. 46, p. 1728.
197. *Behr A.* Chem. Ber., 1872, B. 5, S. 277.
198. *Blitz H.* Ann., 1897, B. 296, S. 219.
199. *Wiberg K. B., Nielson S. J.* Org. Chem., 1964, v. 65, p. 3353.
200. *Stavely H. E., Bollenback G. N.* J. Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, p. 1285.
201. *Wintersteiner O., Moors M.* Ibid., 1943, v. 65, p. 1513.
202. *Savely H. E., Bollenback G. N.* Ibid., 1943, v. 65, p. 1290.
203. *Savely H. E., Bollenback G. N.* Ibid., 1943, v. 65, p. 1600.
204. *Petrow V. A., Starling W. W.* J. Chem. Soc., 1940, p. 60.
205. *Fieser L. F., Nakanishi K., Huang W.-Y.* J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 4719.
206. *Fieser L. F., Herz J. E., Huang W.-Y.* Ibid., 1951, v. 73, p. 2397.
207. *Fieser L. F., Huang W.-Y., Babcock J. C.* Ibid., 1953, v. 75, p. 118.
208. *Fieser L. F., Herz J. F.* Ibid., 1953, v. 75, p. 121.
209. *Elks J., Evans R. M., Long A. G., Thomas G. H.* J. Chem. Soc., 1954, p. 451.
210. *Fieser L. F., Fieser M.* In: Natural Products Related to Phenanthrene. N. Y.: Reinhold, 1949, p. 227.
211. *Ruzicka L., Bosshard W.* Helv. Chim. Acta, 1937, B. 20, S. 244.

212. Ross W. C. J. J. Chem. Soc., 1946, p. 737.
213. Petrow V. A. Ibid., 1939, p. 199.
214. Берлин А. А., Даванков А. Б., Каллиопин Л. Е. Журн. прикл. химии, 1945, т. 18, с. 217.
215. Hickinbottom W. J., Hogg D. R., Peters D., Wood D. G. M. Nature, 1951, v. 168, p. 33.
216. Canant J. B., Wheland G. W. J. Amer. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 2499.
217. Whitmore F. C., Laughlin K. C. Ibid., 1934, v. 56, p. 1128.
218. Whitmore F. C., Wilson C. D. Ibid., 1934, v. 56, p. 1397.
219. Hickinbottom W. J., Moussa G. E. M. J. Chem. Soc., 1957, p. 4195.
220. Moussa G. E. M. J. Appl. Chem., 1962, v. 12, p. 385.
221. Zeiss H. H., Zwanzig F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 1733.
222. Zeiss H. H., Zwanzig F. R. Chem. and Ind., 1956, p. 545.
223. Hickinbottom W. J., Peters D., Wood D. G. M. J. Chem. Soc., 1955, p. 1360.
224. Schlenk W., Bergmann E. Ann., 1930, B. 479, S. 42.
225. Schildknecht H., Forttinger W. Ibid., 1962, B. 656, S. 20.
226. Moussa G. E. M., Abdalla S. O. J. Appl. Chem., 1970, v. 20, № 8, p. 256.
227. Windaus A. Ber., 1906, B. 39, S. 2249.
228. Miyaara N., Kochi J. K. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 2368.
229. Kruse W. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1968, p. 1610.
230. Sharpless K. B., Teranishi A. Y., Backvall J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 3120.
231. Groves J. T., Kruper J. Ibid., 1979, v. 101, p. 7613.
232. Davis M. A., Hickinbottom W. J. J. Chem. Soc., 1958, p. 220.
233. de la Mare P. B. D. Quart. Rev. (London), 1940, v. 3, p. 126.
234. Boeseken J. Rec. trav. chim., 1921, v. 40, p. 553.
235. Boeseken J. Ibid., 1928, v. 47, p. 683.
236. Wiberg K. B., Saegebarth K. A. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 2822.
237. Moussa G. E. M. J. Appl. Chem., 1963, v. 13, p. 470.
238. Moussa G. E. M., Eweiss N. F. Ibid., 1969, v. 19, p. 313.
239. Fieser L. F., Fieser M. In: Steroids. N. Y.: Reinhold, 1959, p. 202.
240. Awasthy A. K., Pocek J. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 991.
241. Khadual N. C., Satpathy K. K., Nayak P. L. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, p. 328.
242. Freeman F., Yamachika N. J. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1214.
243. Freeman F., McCart P. D., Yamachika N. J. Ibid., 1970, v. 92, p. 4621.
244. Freeman F., Yamachika N. J. Ibid., 1970, v. 92, p. 3730.
245. Lansbury P. T., Nienhouse E. J. Chem. Commun., 1966, p. 273.
246. Minato H., Ware C., Traylor T. G. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3024.
247. Ware J. C., Traylor T. G. Ibid., 1963, v. 85, p. 3026.
248. Romana Rao V. V., Devaprabhakara D., Chandrasekaran S. J. Organomet. Chem., 1978, v. 162, p. C9.
249. Rao C. G., Kulkarni S. U., Brown H. C. Ibid., 1979, v. 172, p. C20.
250. Brown H. C., Kulkarni S. U., Rao C. G. Synthesis, 1980, p. 151.
251. Brown H. C., Kulkarni S. U., Rao C. G. Ibid., 1979, p. 702.
252. Brown H. C., Rao C. G., Kulkarni S. U. Ibid., 1979, p. 704.
253. Stell W. C. J. Amer. Soc., 1977, v. 99, p. 4836.
254. Sheats W. B., Olli L. K., Stout R., Lundeen J. T., Justus R., Nigh W. G. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 4075.
255. Piancatelli G., Scettri A., D'Auria M. Tetrahedron Letters, 1977, p. 3483.
256. Antonioletti R., D'Auria M., De Mico A., Piancatelli G., Scettri A. Tetrahedron, 1983, v. 39, p. 1765.
257. Piancatelli G., Scettri A., D'Auria M. Tetrahedron Letters, 1977, p. 2199.
258. Lefebvre Y. Пат. США 3547912 (1970); С. А., 1970, v. 72, 32133.
259. Lefebvre Y. Tetrahedron Letters, 1972, p. 133.
260. Laliberte R. Пат. США 3707482 (1972); С. А., 1973, v. 79, 5248.
261. Хлебцова Г. Н., Денисов В. Р., Шевченко З. А., Фаворская Н. А. Журн. орг. химии, 1985, т. 21, с. 998.
262. Piancatelli G., Scettri A., D'Auria M. Tetrahedron Letters, 1979, p. 1507.
263. Iwai K., Kosugi H., Uda H., Kawai M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 242.
264. Herrmann J. L., Berger N. H., Schlessinger R. H. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7923.
265. Larock R. C., Riefling B. Tetrahedron Letters, 1976, p. 4661.
266. Edger M. T., Pettit G. R., Smith T. H. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 4115.
267. Marshal P. G. In: Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, v. 2, N 4/Ed. by Scofield B., N. Y.: Elsevier Publ. Co., 1977, p. 369.
268. Korte F., Goto M. In: Steroids, Terpenes and Alkaloids. V. 67, N. Y.: Acad. Press, 1978, p. 14.
269. D'Auria M., Piancatelli G., Scettri A. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 1877.
270. Piancatelli G., Scettri A., D'Auria M. Ibid., 1980, v. 36, p. 661.
271. Wada E., Okawara M., Nakai T. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2952.
272. D'Ascoli R., D'Auria M., De Mico A., Piancatelli G., Scettri A. J. Org. Chem., 1980, p. 4500.
273. D'Auria M., Okawara M., Nakai T. Ibid., 1979, v. 44, p. 2952.
274. Etard A. Compt. rend. 1893, t. 116, p. 434.
275. Henderson G. G., Smith R. W. J. Chem. Soc., 1889, v. 55, p. 45.

276. *Henderson G. G., Gray T.* Ibid., 1903, v. 83, p. 1299.
277. *Henderson G. G., Heilbron I. M.* Ibid., 1908, v. 93, p. 288.
278. *Henderson G. G., Robertson J. M., Brown D. C.* Ibid., 1922, v. 121, p. 2717.
279. *Bredt J., Jagelki W.* Ann., B. 310, S. 112.
280. *Sword J.* Chem. News, 1926, v. 133, p. 1; C. A., 1926, v. 20, p. 2997.
281. *Henderson G. G., Chisholm D. J.* Chem. Soc., 1924, v. 125, p. 107; C. A., 1924, v. 18, p. 981.
282. *Cristol S. J., Eilar K. R.* J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 4353.
283. *Stairs R. A., Diaper D. M., Gatzke A. L.* Canad. J. Chem., 1963, v. 41, p. 1059.
284. *Wiberg K. B., Marshall B., Fester G.* Tetrahedron Letters, 1962, p. 345.
285. *Freeman F., Cameron P. J., Dubois R. H.* J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 3970.
286. *Wiberg K. B., Eisenthal R.* Tetrahedron Letters, 1964, v. 20, p. 1151.
287. *Jones T. H., Blum M. S.* Ibid., 1980, v. 21, p. 1701.
288. *Miller W. V., Rohde G.* Chem. Ber., 1891, B. 24, S. 1354.
289. *Miller W. V., Rohde G.* Ibid., 1890, B. 23, S. 1070.
290. *Wheeler O. H.* Canad. J. Chem., 1960, v. 38, p. 2137.
291. *Freeman F., Dubois R. H., Yamachika N. J.* Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 3441.
292. *Hartford W. H., Darren M.* Chem. Rev., 1958, v. 58, p. 1.
293. *Rentea C. N., Nescioiu I., Rentea M., Chenciulescu A., Nenitzescu C. D.* Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 3501.
294. *Баданян III. О., Минасян Т. Т., Киноян Ф. С., Паносян Г. А.* Арм. хим. журн., 1984, т. 37, с. 224.
295. *Wiberg K. B.* In: Oxidation in Organic Chemistry, Pt A., N. Y.: Acad. Press, 1965, p. 141.
296. *Nenitzescu C. D.* Bull. Soc. chim. France, 1968, p. 1349.
297. *Freeman F., Yamachika N. J.* Tetrahedron Letters, 1969, p. 3615.
298. *Bingham K. D., Meakins G. D., Whitham G. H.* Chem. Commun., 1966, p. 445.
299. *Skell P. S., Garner A. Y. J.* Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5430.
300. *Хьюзген Р., Грэши Р., Сойер Дж.* В кн.: Химия алкенов, гл. X/Под ред. Патая С., Л.: Химия, 1969, с. 497.
301. *Barley A. S., White J. E.* J. Chem. Soc., B, 1966, p. 819.
302. *Bachlor F. W., Cherian U. O.* Tetrahedron Letters, 1973, p. 3291.
303. *Rentea C. N., Rentea M., Nenitzescu C. D.* Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 4667.
304. *Rentea C. N., Rentea M., Necsoiu I., Nenitzescu C. D.* Rev. Roum. Chim., 1967, t. 12, p. 1495.
305. *Necsoiu I., Ghenciulescu A., Rentea M., Rentea C., Nenitzescu C. D.* Ibid., 1967, t. 12, p. 1503.
306. *Necsoiu I., Przemetchi V., Ghenciulescu A., Rentea C. N., Nenitzescu C. D.* Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 3037.
307. *Dollfus W.* Chem. Ber., 1893, B. 26, S. 1970.
308. *Rentea C. N.* Stud. Cercet. Chim., 1966, v. 14, p. 627; C. A., 1967, v. 66, 75422.
309. *Freeman F., Yeramyian A. J.* Org. Chem., 1970, v. 35, p. 2061.
310. *Freeman F., Lin D. K.* Ibid., 1971, v. 36, p. 1335.
311. *Wiberg K. B., Geer R. D. J.* Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5825.
312. *Хьюзген Р., Грэши Р., Сойер Дж.* В кн.: Химия алкенов, гл. X/Под ред. Патая С., Л.: Химия, 1969, с. 525.
313. *Bellrame P., Vintani C.* J. Chem. Soc., B, 1970, p. 873.
314. *Huisgen R.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1963, v. 2, p. 633.
315. *Rolston J. H., Yates K. J.* Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1483.
316. *Dubois J. E., Schwarcz A.* Tetrahedron Letters, 1964, v. 31, p. 2167.
317. *Ojncok J. A., Yates K.* Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 2944.
318. *Swern D. J.* Amer. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 1692.
319. *Böeschen J., Blumberger J. S. P.* Rec. trav. chim., 1925, v. 44, p. 90.
320. *Хьюзген Р., Грэши Р., Сойер Дж.* В кн.: Химия алкенов, гл. X/Под ред. Патая С., Л.: Химия, 1969, с. 530.
321. *Freeman F., Dubois R. H., McLaughlin T. G.* Org. Synth., 1971, v. 51, p. 4.
322. *Gatzke A. L., Sairs R. A., Diaper D. G. M.* Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 39.
323. *Chenciulescu A., Necsoiu I., Rentea M., Nenitzescu C. D.* Rev. chim. (Bucharest), 1969, v. 14, p. 1543.
324. *Lynch B. M., Pausacher K. H.* J. Chem. Soc., 1955, p. 1525.
325. *Bartlett P. D., Sargent G. D. J.* Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 1297.
326. *Poutsma M. L.* Ibid., 1965, v. 87, p. 4285.
327. *Dubois J. E., Mouwer G.* Tetrahedron Letters, 1963, p. 1325.
328. *Doering W. V., Henderson W. A. J.* Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 5274.
329. *Psemetchi V., Necsoiu I., Penten M., Nenitzescu C. D.* Rev. chim. (Bucharest), 1969, v. 14, p. 1567.
330. *Henderson G. G., Gray T. J.* Chem. Soc., 1904, v. 85, p. 1041.
331. *Barton D. H. R., Daniels P. J. L., McGhie J. F., Palmer P. J.* Ibid., 1963, p. 3675.
332. *Duffin H. C., Tucher R. B.* Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 389.
333. *Wheeler O. H.* Canad. J. Chem., 1958, v. 36, p. 667.
334. *Davis M. A., Hickinbottom W. J. J.* J. Chem. Soc., 1958, p. 2205.
335. *Freeman F., Arledge K. W. J.* Org. Chem., 1972, v. 37, p. 2656.
336. *Kalsi P. S., Kumur K. S., Wadia M. S.* Chem. and Ind., 1971, p. 31.
337. *Rocek J., Drozd J. C. J.* Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 6668.
338. *Stair R. A.* Canad. J. Chem., 1960, v. 38, p. 2028.
339. *Freeman F.* Rev. React. Species Chem. React., 1973, v. 1, p. 37.

340. Sharpless K. B., Taranishi A. Y. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 185.
341. Bachelor F. W., Cherian U. O. Chem. Commun., 1973, p. 195.
342. Bachelor F. W., Cherian U. O. Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 3383.
343. Sharpless K. B., Flood T. C. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2316.
344. Coulson D. R. Ibid., 1969, v. 91, p. 200.
345. Johanson R. W., Pearson R. W., Pearson R. G. Chem. Commun., 1970, p. 986.
346. Pearson R. G., Muir W. R. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 551.
347. Lepley A. R., Guimani A. G. In: Mechanisms of Molecular Migrations, v. 3/Ed. by Thyagarian, B. S., N. Y.: Wiley-Intersci., 1971, p. 297.
348. Reichle W. J., Carrich W. L. J. Org. Chem., 1970, v. 24, p. 419.
349. Thiele K. H., Adler B., Grahlert H., Lachowicz A. Z. anorg. allg. Chem., 1974, B. 403, S. 279.
350. Santini-Scampussi C., Riess J. G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 1433.
351. Müller J., Holzinger W. Angew. Chem. Int. Ed., 1975, v. 14, p. 760.
352. Mowat W., Wilkinson G. J. Organomet. Chem., 1972, v. 38, p. C35.
353. Santini-Scampussi C., Riess J. G. J. Org. Chem., 1974, v. 73, p. 13.
354. Galzer L., Mertis K., Wilkinson G. J. Organomet. Chem., 1975, v. 85, p. C38.
355. Mertis K., Williamson D. H., Wilkinson G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 607.
356. Teranishi A. Y. Ph. D. Thesis, Massachusetts Inst. of Technology, Aug. 1973.
357. Sharpless K. B., Lauer R. E., Oljan R. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3303.
358. Treibs W., Schmidt H. Chem. Ber., 1928, B. 61, S. 459.
359. Whitmore F. C., Pedlow G. W. J. Amer. Chem. Soc. 1941, v. 63, p. 758.
360. Matsuura T., Fujita K. J. Sci. Hiroshima Univ., 1952, v. 16A, p. 173; C. A., 1954, v. 48, 3307.
361. Dupont G., Dulon R., Mondou O. Bull. Soc. chim. France, 1952, p. 433.
362. Fujita K., Matsuura T. J. Sci. Hiroshima Univ., 1955, v. 18A, p. 455, C. A., 1956, v. 50, 10682.
363. Fujita K. Nippon Kagaku Zasshi, 1960, v. 81, p. 676; C. A., 1961, v. 55, 6616.
364. Fujita K. Ibid., 1957, v. 78, p. 1112; C. A., 1960, v. 54, 613.
365. Matsuura T., Suga T. Ibid., 1957, v. 78, p. 1117; C. A., 1960, v. 54, 613.
366. Matsuura T., Suga K. V. Ibid., 1957, v. 78, p. 1122; C. A., 1969, v. 54, p. 613.
367. Suga T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1958, v. 31, p. 569; C. A., 1959, v. 53, 9268.
368. Matsuura T., Saito K., Shimakawa Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, v. 33, p. 1151; C. A., 1961, v. 55, 9454.
369. Fujita K. Ibid., 1961, v. 34, p. 968; C. A., 1961, v. 55, 27397.
370. Kuraoka T. Nippon Kagaku Zasshi, 1961, v. 82, p. 50; C. A., 1962, v. 56, p. 10013.
371. Watanabe Y. Ibid., 1959, v. 80, p. 310; C. A., 1961, v. 55, 4359.
372. Watanabe Y. Ibid., 1959, v. 80, p. 1187; C. A., 1961, v. 55, 4359.
373. Watanabe Y. J. Sci. Hiroshima Univ., 1960, v. A. 24. P. 453; C. A., 1961, v. 55, 1199.
374. Ciabattini J., Nathan E. C. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4766.
375. Wender P. A., Fissenstat M. A., Filosa M. P. Ibid., 1979, v. 101, p. 2196.
376. Marshall J. A., Wutz P. G. M. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1794.
377. Palai S. In: The Chemistry of the Quinonoids Compounds, N. Y.—Sydney — Toronto: Wiley, 1974.
378. Шварцберг М. С., Мороз А. А., Киселева О. Д., Пискунов А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2154.
379. Khan N. A., Newman M. S. J. Org. Chem., 1952, v. 17, p. 1063.
380. Sinandi L. I., Jaki J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, p. 630.
381. Dauben W. G., Lorber M., Fullerton D. S. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 3587.
382. Stewart R. In: Oxidation Mechanisms: Applications to Organic Chemistry. N. Y.: Benjamin W. A., 1964.
383. Chinn L. J. In: Selection of Oxidation in Synthesis. N. Y.: Marcel Dekker, 1971.
384. Lee D. G. In: Oxidation, v. 1/Ed. by Augustine P. L., Trecker D. J. N. Y.: Marcel Dekker, 1971, Ch. 2.
385. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза/Под ред. Кнунянца И. Л., М.: Мир, 1970.
386. Dauben W. G., Lorber M., Fullerton D. S. J. Org. Chem., 1969, p. 3587.
387. Show J. E., Sherry J. J. Tetrahedron Letters, 1971, p. 4379.
388. Kuivila H. G., Becker W. J. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 5329.
389. Müller P., Truong T. K. Tetrahedron Letters, 1977, p. 1939.

Институт органической химии  
АН АрмССР,  
Ереван