

Окислительные методы в синтезах вицинальных ди- и поликарбонильных соединений

В.Д.Филимонов, М.С.Юсубов, Ки-Ван Чи

Томский политехнический университет

634004 Томск, пр. Ленина, 30, факс (382)241–5235

Ульсанский университет, 680-749 Ульсан, Южная Корея

Систематизированы и обобщены окислительные методы синтеза соединений, содержащих вицинальные карбонильные функции. Обсуждены окислительные реагенты, применяемые для этих целей, их возможности и ограничения.

Библиография — 307 ссылок.

Оглавление

I. Введение	803
II. Окисление карбонилсодержащих соединений и их производных	803
III. Окисление 1,2-диолов, эпоксидов и других вицинально замещенных соединений	814
IV. Окисление алканов, алкенов, алкинов и их производных	817
V. Заключение	823

I. Введение

Ациклические и циклические 1,2-дикарбонильные и вицинальные поликарбонильные соединения известны более 150 лет. Некоторые из них нашли практическое применение как биологически активные вещества, полупродукты в синтезе разнообразных гетероциклических соединений, аналитические реагенты, инициаторы фотополимеризации и пр. Бис-1,2-дикетоны являются мономерами для получения термостойких полифенилхиноксалинов.

Ряд соединений этого класса (например, «оксокарбоны» (oxocarbons) и «псевдооксокарбоны» (pseudooxocarbons)) являются скорее экзотическими веществами, но представляют значительный интерес для теоретической органической химии.^{1–3} К настоящему времени получены вицинальные поликарбонильные соединения с числом карбонильных групп, равным пяти. При этом исследовательская активность в этой сфере не снижается.

Методы синтеза 1,2-, бис-1,2- и поликарбонильных соединений рассмотрены в обзорах^{1,4}, циклические «оксокарбоны» и «псевдооксокарбоны» — в обзоре².

В настоящей работе систематизированы и обобщены литературные данные по окислительным методам синтеза

вицинальных ди- и поликарбонильных соединений с сохранением углеродного скелета исходных субстратов. Существующие методы синтеза этих соединений разделены на следующие основные группы: 1) введение карбонильной группы в α -положение к уже имеющейся в альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах и их α -замещенных производных (гидрокси-, галоген- и др.); 2) окислительные превращения эпоксидов и соединений, содержащих фрагмент $\text{CHX}-\text{CHY}$; 3) окисление алкильных групп и соединений с кратными связями. Для каждого из указанных типов субстратов описаны применяющиеся для окисления реагенты. Как правило, мы цитируем работы, не вошедшие в обзоры^{1,2,4}, однако иногда обращаемся к ним для создания полной картины существующих реагентов и наиболее надежных методов.

Следует иметь в виду, что из-за склонности вицинальных ди- и поликарбонильных соединений к гидратации в качестве конечных продуктов часто выделяют их моно- или дигидраты, т.е. *гем*-диоли. Для вицинальных ди- и поликарбонильных соединений характерно также существование в форме енолов разных типов, причем в опубликованных работах далеко не всегда однозначно определено соотношение карбонильных и енольных форм.

II. Окисление карбонилсодержащих соединений и их производных

Субстраты, уже содержащие по крайней мере одну карбонильную группу, наиболее часто используются в синтезах вицинальных ди- и поликарбонильных соединений.

1. Окисление α -метильных и α -метиленовых групп альдегидов, кетонов и карбоновых кислот

Известные реагенты для препаративного окисления α -метильных и α -метиленовых групп альдегидов и кетонов приведены в табл. 1. Первыми из таких реагентов для окисления кетонов (реже альдегидов) были оксиды азота и аромати-

В.Д.Филимонов. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии и технологии органического синтеза Томского политехнического университета. Телефон: (3822)415–637; e-mail: filim@org.chtd.tpu.edu.ru

М.С.Юсубов. Кандидат химических наук, докторант той же кафедры.

Ки Ван Чи. Профессор химического факультета Ульсанского университета. Телефон: (10–82522)447–753; e-mail: kwchi@uou.ulsan.ac.kr.

Область научных интересов авторов: тонкий органический синтез, разработка новых реакций и реагентов для органического синтеза.

Дата поступления 2 апреля 1998 г.

Таблица 1. Реагенты, используемые для окисления карбонильных соединений и их производных до вицинальных ди- и поликарбонильных соединений.

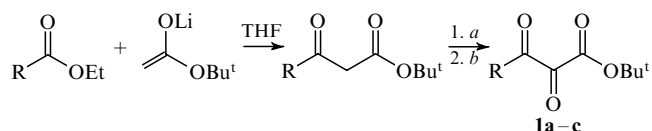
Субстрат	Реагент	Продукт
RCOMe	AlkONO, NaNO ₂ –H ⁺ , HalNO, HSO ₄ NO, NH ₄ CrO ₃ Cl, нитрозониевые соли, SeO ₂ , H ₂ SeO ₃ , PhSeSePh–(NH) ₄ S ₂ O ₈ –MeOH, HBr–DMSO	RCOCHO
RCOCH ₂ R и циклические кетоны	KMnO ₄ –Al ₂ O ₃ , NH ₄ CrO ₃ Cl, O ₂ –V ₂ O ₅ или V ₂ O ₅ , нитрозониевые соли, SeO ₂ , H ₂ SeO ₃ , HBr–DMSO, NBS–DMSO	RCOCOR
β-Дикетоны	NO–NO ₂ , 4-Me ₂ NC ₆ H ₄ NO, ¹ O ₂ –hν–Bu ₄ NF, PhIO, SeO ₂ , H ₂ SeO ₃ , HBr–DMSO, NBS–DMSO	Вицинальные трикетоны
β-Кетозфиры	NO–NO ₂ , 4-Me ₂ NC ₆ H ₄ NO, KMnO ₄ –Al ₂ O ₃ , Bu ^t OOH–V ₂ O ₅ –SiO ₂ , CrO ₃ , O ₂ –Co(OBz) ₂ , PhSeSePh–(NH) ₄ S ₂ O ₈ –MeOH	R ¹ COCOCOOR ²
R(Me ₃ SiO)C=CR(OSiMe ₃)	Br ₂ –CHCl ₃	RCOCOR

Примечание. NBS — *N*-бромсукцинимид.

ческие нитрозамины. Их довольно широко использовали в синтезах 1,2-дикарбонильных соединений до появления таких реагентов как диоксид селена и ДМСО.^{1,2,4,5}

Еще с начала века было известно действие на 1,3-диарилпропаноны-2 «нитрозного газа», генерируемого из азотной кислоты и оксида мышьяка при –30°С, которое приводит к образованию «изонитрозодимеров». Последние разлагались при нагревании с выделением азота до гидратов ароматических вицинальных трикетонов.⁶ Эта реакция была использована в синтезе диэтилоксомалоната из диэтилмалоната и N₂O₃ (выход 75%).⁷ Имеется указание, что для окисления диэтилмалоната удобнее использовать NO₂.¹ Позже для получения с высокими выходами диарилтрикетонов применяли эквимольную смесь NO и NO₂.⁸

В 1901 г. было открыто окислительное действие *n*-нитрозодиметиланилина на метиленовые группы некоторых β-дикетонов и/или β-кетозфиров, приводящее к образованию вицинальных трикарбонильных производных. Примеры подобных реакций представлены в обзорах^{1,5}. Несмотря на высокую токсичность реагента метод иногда используют и сейчас. Так, в работе⁹ реализовали следующую схему получения дикетозфиров (**1a–c**) исходя из сложных эфиров.



R = 1-аллил-3-индолил (**a**), 4-Me₂NC₆H₄ (**b**), 1-метил-2-пирролил (**c**);
a) 4-Me₂NC₆H₄NO, KOH, EtOH; b) HCl, CH₂Cl₂.

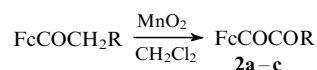
Отмечается, что соединения **1a–c** не удалось получить при фотоокислении фосфор-илидов промежуточных β-дикетонов.⁹

Некоторые кетоны в реакции с амилнитритом образуют α-нитрозопроизводные (оксими), а при использовании избытка реагента в мягких условиях — α-дикетоны.¹⁰ Этим методом были синтезированы 1-фенилпропан-1,2-дион из пропиофенона и камфорхинон из камфоры. В реакциях с кетонами алкилнитриты выступают в качестве источника нитрозониевого иона (NO⁺). Кетоны успешно окисляются и другими реагентами, дающими *in situ* NO⁺, например, неорганическими нитритами в присутствии кислот, нитрозилгалогенидами и нитрозосульфатами. С помощью этих реагентов ряд арилметилкетонов был окислен в мягких условиях до арилглиокселей или их ацеталей.¹¹ Ацетали образуются в реакции ацетофенонов с MeONO в смеси MeOH с HCl при 0–5°С за 4 ч с выходами 50–70%. Нагревание же арилметилкетонов с NaNO₂ в HCl при 60°С дает непосредственно соответствующие арилглиоксали с выходами более 60%.¹¹

Сходными с нитрозодиметиланилином и алкилнитритами окислительными свойствами обладают и органические нитрозониевые соли. Их использованию в качестве окислителей спиртов, аминов и кетонов посвящен обзор¹², и мы не будем на них останавливаться.

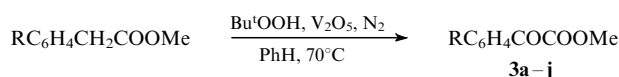
Такой известный окислитель как перманганат калия обычно либо расщепляет кетоны до карбоновых кислот, либо (в основной среде) превращает их в оксокарбоновые кислоты.⁵ Однако KMnO₄, закрепленный на оксиде алюминия, может селективно окислять α-метиленовые группы кетонов. При этом циклогексанон превращается в хлористом метиле при комнатной температуре в течение длительного времени (120 ч) в циклогексан-1,2-дион с выходом 58%.¹³ Этот же реагент за 161 ч окисляет этилфенилацетат до этилового эфира фенилглиоксиловой кислоты с почти количественным выходом, но сама фенилуксусная кислота подвергается в этих условиях декарбоксилированию, давая бензальдегид.¹³

В работе¹⁴ впервые удалось получить ферроцендикетоны (**2a–c**) с выходами 50–65% окислением соответствующих ферроцендикетонов действием MnO₂ в кипящем растворе дихлорметана.



Fc — ферроцен; R = Ph (**a**), 4-C₆H₄Ph (**b**), Fc (**c**).

Другой случай кардинального изменения свойств окислителя при закреплении его на носителе был продемонстрирован для V₂O₅ на монтмориллоните или SiO₂. В этих условиях оксид V(V) эффективно катализирует окисление метиленовой группы метилфенилацетатов *трет*-бутилгидропероксидом, превращая их в эфиры арилглиоксиловой кислоты (**3a–j**).¹⁵



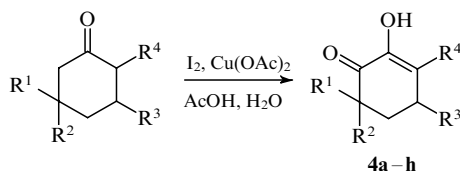
R = H(**a**), 2-MeO(**b**), 4-MeO(**c**), 4-Me(**d**), 4-NH₂(**e**), 4-NO₂(**f**), 2-Cl(**g**), 4-Cl(**h**), 2-PhCH₂(**i**), 4-PhCH₂(**j**).

Авторы работы¹⁵ утверждают, что им впервые удалось окислить α-метиленовую группу в арилуксусных эфирах до карбонильной. Однако еще в 1957 г. фенилуксусная кислота была превращена с выходом 86% в кислоту **3a** действием воздуха в присутствии бензоата кобальта при 110–115°С.¹⁶ Диэтилмалонат окисляется с помощью N₂O₃, как обсуждалось выше.

Бутанон-2 окисляется на V₂O₅ в аэробных и анаэробных условиях при 250–350°С до бутан-2,3-диона.^{17,18} Эксперименты с использованием ¹⁸O₂ показали, что получающийся дикетон не содержит этого изотопа. Основными побочными

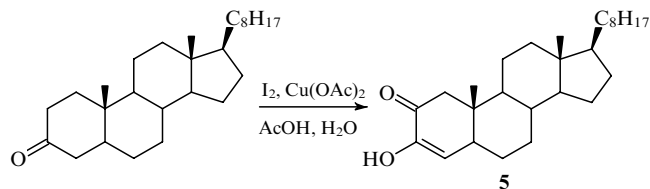
продуктами являются уксусная кислота и ацетальдегид, возникающие в основном за счет разложения бутандиона. В меньшей степени эти продукты образуются в результате окисления енольной формы исходного кетона.

Ацетат меди давно используется для получения 1,2-дикарбонильных соединений из α -гидроксикетонов (см. раздел III). Эквимольная смесь I_2 и $Cu(OAc)_2$ при кипячении в водной уксусной кислоте в течение 15 ч окисляет α -метиленовую группу циклогексанона и его производных, приводя к соответствующим циклогексан-1,2-дионам (**4a–h**) с выходами до 70%.¹⁹



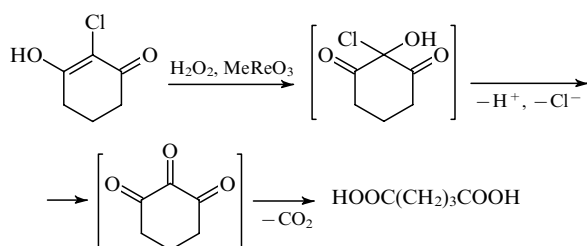
$R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = (a), Me (b), Et (c), cyclo-C_6H_{11} (d), Ph (e)$;
 $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = R^4 = Me (f)$; $R^1 = R^4 = H$, $R^2 = R^3 = Me (g)$;
 $R^1 = R^2 = R^3 = Me$, $R^4 = H (h)$.

Эта же процедура позволила получить из холестана-3 холестан-2,3-дион (**5**) с выходом 40%.¹⁹

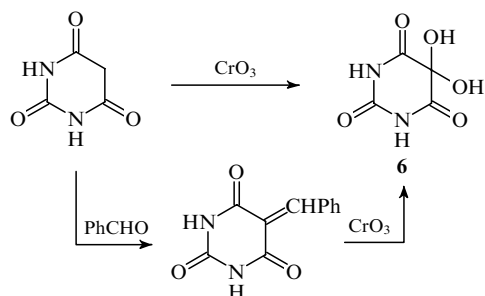


Соединения **4a–h** и **5** существуют согласно данным спектров ИК, ЯМР 1H и ^{13}C в енольной форме.¹⁹

Циклические α -хлор- β -дикетоны при окислении пероксидом водорода в присутствии $MeReO_3$ распадаются до дикарбонильных кислот через промежуточные вицинальные трикарбонильные соединения, которые в некоторых случаях были зафиксированы с помощью спектроскопии ЯМР.²⁰

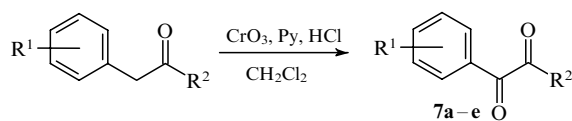


Метиленовая группа барбитуровой кислоты может быть окислена CrO_3 с образованием аллоксана (**6**). Тот же результат достигается и при окислении бензильденевого производного барбитуровой кислоты (выход 75–84%).^{21, 22}



Другой известный реагент на основе CrO_3 — пиридиний-хлорхромат, введенный в практику органического синтеза Кори в 1977 г., — успешно окисляет различные бензилкетоны

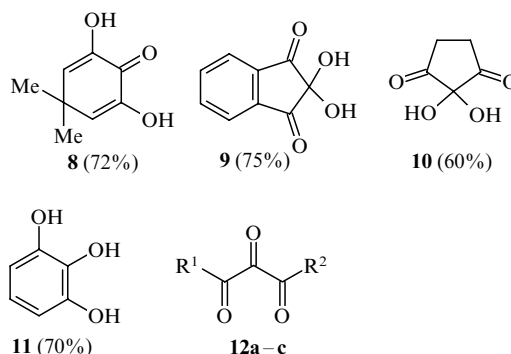
(но не алифатические кетоны) в CH_2Cl_2 при кипячении реакционной смеси.²³



Соединение	R^1	R^2	Выход, %
7a	H	Ph	80
7b	H	Me	85
7c	H	Et	80
7d	4-MeO	Me	60
7e	2-Me	Me	65

Сходный реагент, аммонийхлорхромат (NH_4CrO_3Cl), достаточно легко превращает ацетофенон в фенилглиоксаль (ДМФА, 75°C, 6 ч) с выходом 80%.²⁴ В работе²⁵ те же авторы окисляли этим реагентом бутанон-2 до смеси этилглиоксала и бутан-2,3-диона, а 3-метилбутанон-2 — до изопропилглиоксала.

В 1985 г. предложен новый метод фотоокисления метиленовой группы ациклических и циклических β -дикетонов синглетным кислородом.^{26, 27} Реакция успешно проходит только в присутствии фторида тетрабутиламмония. Как полагают авторы, фторид-анион повышает нуклеофильные свойства енольных форм, активируя тем самым электрофильную атаку синглетным кислородом. Этим методом были получены с высокими выходами (60–97%) трикарбонильные соединения (**8–11**, **12a–c**).

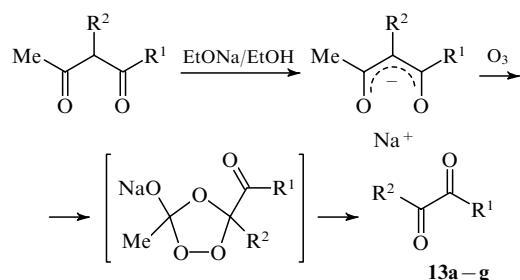


$R^1 = R^2 = Ph$ (**12a**); $R^1 = Ph$, $R^2 = Me$ (**12b**); $R^1 = R^2 = Me$ (**12c**).

Интересно, что аналогичное фотоокисление пяти- и шестичленных циклических α -дикетонов приводит к разрыву цикла с образованием альдегидо- или кетокарбоновых кислот, вероятно, через промежуточные *эндо*-пероксиды.^{26–29}

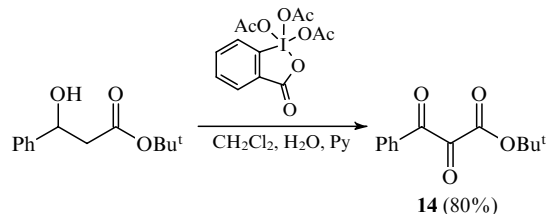
Хорошо известно, что окисление ациклических кетонов кислородом в присутствии оснований служит методом синтеза карбоновых кислот. Окисление воздухом 3-метил- и 3-этилпентандионов-2,4 дает смесь, состоящую из уксусной кислоты, соответствующих 3-гидрокси-2-кетонов и 2,3-дикетонов.³⁰ Этот процесс не является препаративным методом синтеза дикетонов. Однако было найдено, что циклогексанон и циклопентанон окисляются кислородом воздуха в растворе диметоксизтана в присутствии Bu^4OK при $-20^\circ C$, давая соответственно дикетон **4a** и циклопентан-1,2-дион.³¹ Выходы циклопентандиона и особенно дикетона **4a** невысоки. Это объясняется расщеплением кольца, приводящим к дикарбоновым кислотам. Соответствующие дикетоны получают и при проведении аналогичной реакции с циклогептаном и циклооктаном, но только как промежуточные продукты, которые вступают далее в реакцию альдольной конденсации. Устойчивость дикетона **4a** и циклопентан-1,2-диона в этих условиях авторы работы³¹ объясняют тем, что они существуют преимущественно в енольной форме.

С выходами от умеренных до высоких (21–83%) 1,2-дикетоны и α -кетозэфиры (**13a–g**) получают озонлизом Na-солей β -дикетонов и β -кетозэфиров с последующей обработкой промежуточно образующихся озонидов пероксидом водорода или диметилсульфидом.³²



$R^1 = \text{OEt}$; $R^2 = \text{Bu}$ (**a**), PhCH_2 (**b**), $4\text{-EtOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (**c**), $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**d**); $R^1 = \text{Me}$; $R^2 = \text{Bu}^t$ (**e**), PhCH_2 (**f**), $4\text{-EtOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (**g**).

Соединения гипервалентного иода очень широко используются в органическом синтезе, в том числе и как окислительные реагенты для α -гидроксилирования карбонильных соединений (см., например, обзоры^{33–36}). Гораздо меньше известно о прямом окислении этими реагентами кетонов до α -дикарбонильных соединений. Описано применение 1,1,1-триацетокси-1- λ^5 -бензол-1,2-иодоксол-3-она («периодинан» или реактив Десса – Мартина) во влажном CH_2Cl_2 в присутствии пиридина для окисления *трет*-бутилового эфира 2-гидрокси-2-фенилпропионовой кислоты до соответствующего дикетозэфира **14**.³⁷



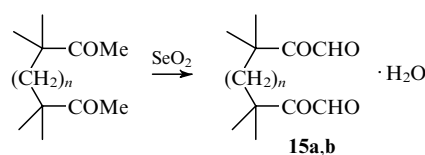
Фенилиодозилацетат в спиртах в присутствии H_2SO_4 окисляет 1,3-индандион до соответствующих 2,2-диалкоксииндандионов.³⁸

Кинетика и механизм окисления цикlopentanона и циклогексанона до соответствующих 1,2-дикетонов действием бромамина-Т ($4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNaBr}$) в кислых средах исследована в работе³⁹. Установлено, что лимитирующей стадией окисления является енолизация исходных кетонов.

Гораздо более общим реагентом для синтеза вицинальных поликарбонильных соединений является диоксид селена. Он прочно вошел в практику органического синтеза с начала 30-х годов и не потерял своего значения и поныне. В синтезах дикарбонильных соединений используется как SeO_2 , так и селенистая кислота H_2SeO_3 , получающаяся концентрированием водных растворов диоксида селена. Оба эти реагента селективно окисляют α -метильные группы алифатических и ароматических кетонов и ацетальдегида, а также α -метиле-новые группы циклических кетонов. Окисление можно проводить при нагревании реагента и субстратов в отсутствие растворителей. Однако чаще реакцию проводят в таких растворителях, как вода, этанол, уксусная кислота, диоксан; иногда используют ксилол, уксусный ангидрид, пиридин. С помощью SeO_2 окисляют широкий ряд арилметилкетонов с самыми разнообразными донорными и акцепторными заместителями в кольце до соответствующих арилглиоксалий с выходами, как правило, превышающими 70%.^{4, 5, 40} Однако *орто*-ацетилацетофенон, в отличие от *пара*-изомера,⁴ дает не бисглиоксаль, а 2-гидрокси-1,4-нафтохинон.⁴¹ В патентной литературе сообщается, что окисление ацетофенона действием SeO_2 в алифатических спиртах C_{1-9} при 100°C приво-

дит к соответствующим ацетальям фенилглиоксалий.⁴² Ацетальдегид действием H_2SeO_3 окисляется до глиоксалий (выделен в виде бисульфитного производного с выходом 72–74%⁴³). Интересно, что глиоксаль образуется и из ацетона при кипячении последнего с SeO_2 в ксилоле в присутствии воды.⁴⁰ Селенистая кислота в водном диоксане легко окисляет при комнатной температуре циклогексанон до циклогексан-1,2-диона (выход 60%).⁴⁴ Примерно тот же выход достигается и при использовании в этой реакции SeO_2 , но в более жестких условиях (кипячение в течение 6–8 ч).⁴⁵

Диоксид селена был использован и для окисления многих β -дикетонов (ацетилацетон, бензоилмезитоилметан, димезитоилметан, бензоил-2-пиридилметан, 5-гидрокси-4-фенилциклопент-4-ен-1,3-дион и др.) до соответствующих 1,2,3-трионов.¹ С его помощью получены и бисглиоксали (**15a,b**), используемые в синтезах циклических вицинальных тетракетонов.⁴⁶

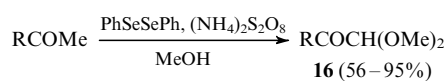


$n = 6$ (**a**), 8 (**b**).

Возможные механизмы действия диоксида селена обсуждались в обзорах^{4, 40}.

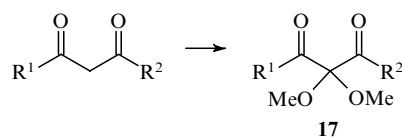
Несмотря на высокую эффективность и селективность в сочетании с мягкостью действия, SeO_2 обладает серьезным недостатком, который отмечается во многих публикациях — трудностью очистки целевых продуктов от образовавшегося селена. Выделяющийся черный селен может быть отфильтрован, но малые количества селена в коллоидной форме («красный селен») остаются в растворе и не удаляются даже при перегонке. Приходится применять дополнительную обработку продуктов встряхиванием со ртутью или неактивным никелем Ренея или же проводить обработку цианистым калием, SO_2 , бисульфитом натрия в кислых средах, тиомочевой.^{5, 40}

Другой окислительный реагент на основе селена — дифенилдиселенид — предложен сравнительно недавно.⁴⁷ Он оказался очень эффективным (в каталитических или стехиометрических количествах) для получения α -кетозацеталей **16** из соответствующих метилкетонов в присутствии аммонийпероксодисульфата $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.



Реакция проходит в кипящем метаноле и применима к широкому кругу ароматических и гетероциклических метилкетонов (за исключением ацетилпиридина), а также к непредельным, циклоалифатическим и, в ряде случаев, алифатическим метилкетонам. Полагают, что процесс осуществляется через стадию электрофильной атаки PhSe^+ на енольную форму кетона.⁴⁷

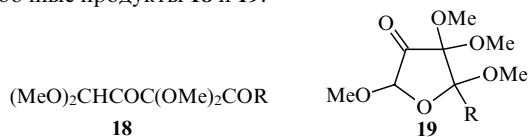
Той же группой авторов⁴⁸ данный метод окисления распространен на β -дикетоны и β -кетозэфиры.



$R^1 = \text{Alk, Ph}$; $R^2 = \text{Alk, Ph, OAlk, OCH}_2\text{Ph}$.

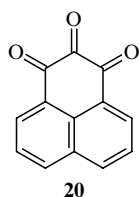
В этом случае использовали только каталитические количества PhSeSePh , а выходы кетозацеталей **17** были, как правило, существенно ниже (10–75%), особенно для дикетонов,

содержащих ацетильный фрагмент, который также частично подвергается окислению. В результате реакции образуются побочные продукты **18** и **19**.⁴⁸

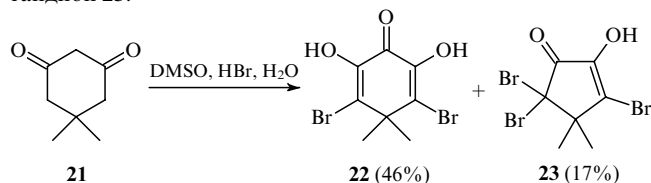


Со времени открытия очень простого метода окисления активированных алкилгалогенидов, в том числе и фенацилбромидов с помощью ДМСО в присутствии оснований (реакция Корнблума)⁴⁹ появилось множество работ, касающихся использования ДМСО как удобного окислителя (см. обзоры^{5, 50–52}). Не удивительно, что ДМСО играет важную роль и в синтезах α -дикарбонильных соединений.

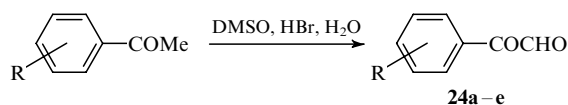
Так, ДМСО в присутствии безводного НВг окисляет метиленовые группы циклических β -дикетонов с образованием 1,2,3-трионов **9** и **20** с выходами 80% и 30% соответственно.^{53, 54}



Позже было установлено, что при окислении другого циклического дикетона — димедона (**21**) — в ДМСО в присутствии бромистоводородной кислоты происходит не только окисление метиленовой группы, но и бромирование кольца с образованием дибромтрикетона **22**. Кроме того, образуется и продукт сужения цикла — трибромциклопентандион **23**.⁵⁵



Система ДМСО–водный НВг оказалась весьма эффективной для превращения ацетиленов в арилглиоксали **24a–e**.⁵⁶

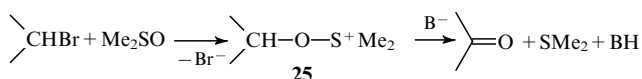


R = 4-Ph (**a**), 4-MeO (**b**), 4-NO₂ (**c**), 4-Br (**d**), 2-Ph (**e**).

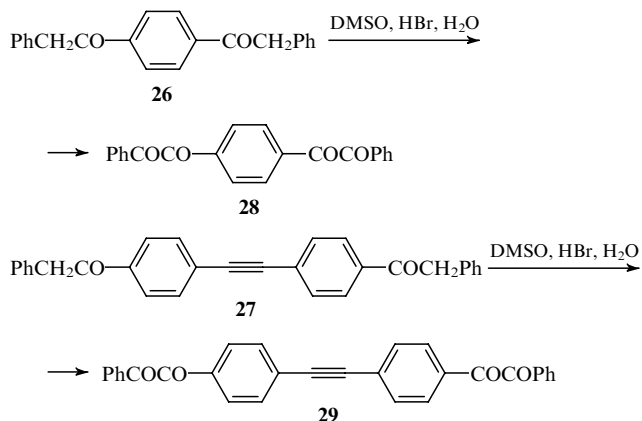
Вероятно, это наиболее удобный в настоящее время реагент для проведения подобной трансформации. Реакция протекает при 55°C в течение 1–24 ч и приводит к соответствующим арилглиоксалам с высокими выходами (42–94%). Побочные процессы отмечены только в двух случаях. Так, при окислении 2-ацетилбифенила происходит окислительная циклизация с образованием фенантренина с выходом 47%. В случае 4-ацетилдифениламина, наряду с окислением, происходит бромирование незамещенного фенильного ядра, в результате чего получается 4-(4-броманилино)фенилглиоксаль (90%). В тех же условиях 1,2-дифенилэтанон превращается в дифенилэтанон-1,2 за 24 ч с количественным выходом, а 1,3-дифенилпропан-1,3-дион дает гидрат дифенилтрикетона **12a**.⁵⁶

Здесь важно отметить следующее обстоятельство, касающееся механизма этой реакции. Общепринято, что реакция Корнблума протекает по следующему пути (без детализа-

ции стадии распада диметилсульфониевого интермедиата **25**):^{50–52}



Однако сравнение результатов окисления арилметилкетонов в системе ДМСО–НВг–Н₂O и окисления α -бромацетифенона в безводном ДМСО позволили авторам работы⁵⁶ предложить иной механизм окисления водным ДМСО. Полагают, что в этом случае роль ДМСО сводится только к окислительному генерированию малых количеств брома, а далее реакция протекает через стадии бромирования и дибромирования кетонов с последующим гидролизом до гидратных форм арилглиоксали. Каков бы ни был истинный механизм этой реакции, в препаративном отношении система ДМСО–НВг–Н₂O является наиболее удобной для окисления ациклических кетонов в α -дикарбонильные соединения, а ациклических β -дикетонов — в трикетоны — при условии, что окисляемые субстраты не чувствительны к действию брома. Запатентован способ получения бензила **7a** действием системой конц. НВг–ДМСО.⁵⁷ Известны и другие примеры гладкого окисления метиленовых групп в бисдезоксibenзоинах **26**, **27** до бис- α -дикетонов (**28**, **29**).^{58, 59}



Последняя реакция, которая служит одной из стадий синтеза ароматического трис- α -дикетона⁵⁹ (см. раздел IV), демонстрирует высокую региоселективность окислительной системы ДМСО–НВг по отношению к метиленовым группам ацетиленового дикетона **27**, так как тройная связь не затрагивается. Подобной селективности трудно или невозможно достичь с использованием, например, SeO₂.

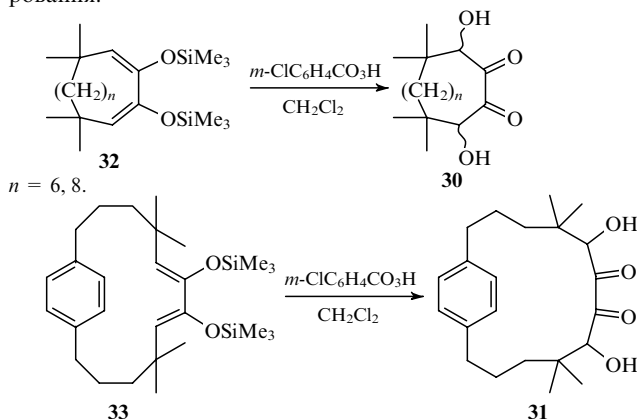
Метиленовые группы 1,2-дифенилэтанона и 1,3-дифенилпропан-1,3-диона гладко окисляются смесью ДМСО с конц. H₂SO₄ в присутствии каталитических количеств иода.⁶⁰ Однако использование той же окислительной системы для 1-фенилпропанона-2 и циклогексанона дает очень низкие выходы дикетонов **7b** и **4a**. При этом ацетофенон образует смесь Z- и E-изомеров енольной формы 2-метилтио-1,4-дифенилбутандиона-1,4 — продуктов превращения фенилглиоксали.⁶⁰

N-Бромсукцинимид в сухом ДМСО окисляет 1,2-диарилэтаноны при комнатной температуре в течение продолжительного времени до соответствующих диарилэтанон-1,2, инданон-1, инданон-2 или инданон-1,2 — до индантриона-1,2,3 (**9**). Из 1,3-дифенилпропан-1,3-диона в тех же условиях образуется дифенилтрикетон **12a**.^{61, 62} По мнению авторов⁶², N-бромсукцинимид выступает как бромирующий агент, образуя промежуточно 3-броминдан-1-он, который окисляется далее ДМСО по Корнблуму.

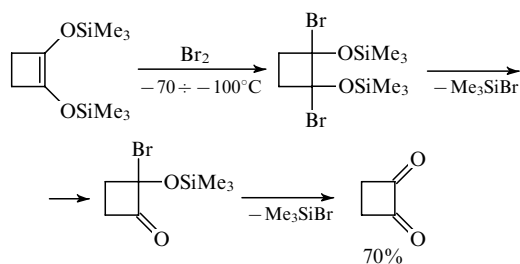
Метильные группы арилметилкетонов окисляются действием ДМСО и бензоилхлорида при комнатной температуре. Однако при этом с невысокими выходами образуются не арилглиоксали, а ацетали их полных гидратных форм с

формальдегидом — 1-арил-2,4,6,8-тетраоксибицикло[3.3.0]октаны.⁶³

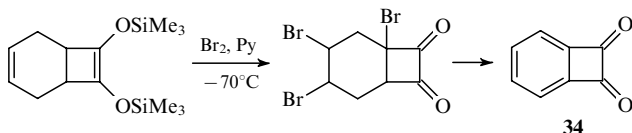
На фоне огромного разнообразия методов и реагентов для синтеза α -гидроксикарбонильных соединений путем гидроксирования стабильных енольных форм, например, в простых и сложных виниловых эфирах и тиоэфирах, силиловых эфирах енолов и силилкетенацеталах) (см. обзоры^{5, 35, 64, 65}) удивительно мало реагентов известно для их прямого превращения в α -дикарбонильные производные. Даже образование α -дикарбонильных структур **30** и **31** при окислении биссилиловых эфиров **32**, **33** с помощью *m*-хлорнадбензойной кислоты (метод Рабботома)^{46, 66, 67} происходит, в сущности, в результате реакций гидроксирования.



Известно, что стабильные в негидролитических условиях 1,2-бис(триметилсилилокси)алкены могут окисляться под действием брома в хлороформе или CCl₄ до соответствующих циклических дикетонов. Эта реакция наиболее успешно проходит в тех случаях, когда продуктами реакции являются циклобутандион или неенолизирующиеся дикетоны.^{68–71} В других случаях выделяющийся Me₃SiBr реагирует с енольными формами образующихся дикетонов, давая новые силиловые эфиры енолов и далее — различные галогенсодержащие соединения.⁷⁰



Сходным образом получены 3,3,7,7-тетраметилциклопентан-1,2-дион^{72, 73} и адамантилциклобутандион.⁷⁴ Аналогично реакция брома с биссилиловым эфиром бицикло[4.2.0]окта-диена приводит через стадии бромирования и дегидробромирования к бензоциклобутандиону (**34**).⁷³



2. Окисление α -гидроксикарбонильных соединений

Превращения α -гидроксикарбонильных соединений в α -дикарбонильные — хорошо изученный процесс. Без сомнения, наибольшее число реагентов для подобного рода трансформаций было апробировано на примере окисления бензоина как очень удобной модели. Еще 150 лет тому назад

Лоран⁷⁵ и Зинин⁷⁶ показали, что бензоин может окисляться до бензила **7a** при действии хлора или азотной кислоты. Однако эти реакции не стали препаративными методами в отличие от разработанных впоследствии.

Бензоин окисляется до дикетона **7a** воздухом в растворе пиридина в присутствии сульфата меди(II) при 100°C за 2 ч с выходом 86%.⁷⁷ Количественный выход соединения **7a** достигается при кипячении раствора бензоина в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств ацетата меди и нитрата аммония.⁷⁸ Сходные результаты получаются и при использовании каталитических количеств солей кобальта,^{78, 79} железа и никеля⁷⁸ или комплекса Fe(II) с некоторыми цистеинсодержащими пептидами.⁸⁰ Комплекс Fe(II) с α, α' -ксилодитиолатами катализирует окисление бензоина до бензила **7a** в ДМФА при комнатной температуре как кислородом воздуха, так и *n*-бензохиноном; при этом последний окислитель оказался более эффективным.⁸¹ Предложено⁸² получать эфиры 4,4'-бис(карбоксифенил)этан-1,2-диола окислением соответствующих бензоинов воздухом в отсутствие катализаторов в растворе этанола при 60°C в течение 13 ч. 1-Фенил-2-(2-хинолил)-2-гидроксипропанон (α -хинальдоин) при пропускании воздуха через его кипящий раствор в диоксане легко окисляется до фенил(2-хинолил)этан-1,2-диола (α -хинальдина).⁵

Наиболее часто используемые окислители перечислены в табл. 2 с указанием условий реакции. Приведенные данные позволяют сопоставить активность различных реагентов применительно к окислению α -гидроксикетонов. К наиболее активным реагентам можно отнести хинолиний фторхромат, Bi(MnO₄)₂, AgBrO₃, AlCl₃, *o*-иодилбензойную кислоту.

Таблица 2. Реагенты и условия окисления 2-гидрокси-1,2-дифенилэтанона (бензоина) до дифенилэтан-1,2-диола (бензила).

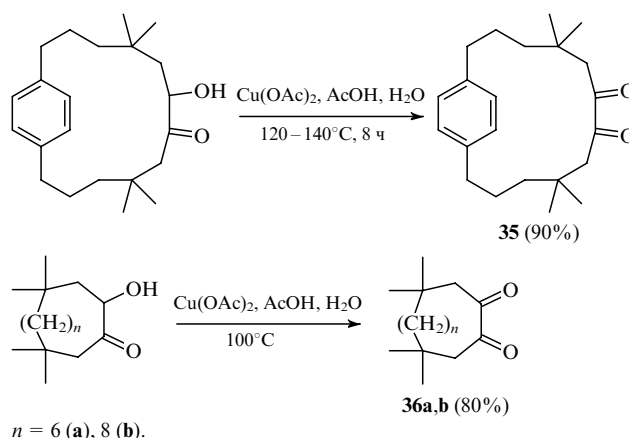
Реагент	Растворитель	Температура, °C	Время, ч	Выход, %	Ссылки
O ₂ , CuSO ₄	C ₅ H ₅ N	100	2.0	86	77
Cu(OAc) ₂ , NH ₄ NO ₃	AcOH	Кипячение	1.5	90–100	78
PhSe(O)Se(O)Ph	THF	»	3.0	92	83
Хинолиний-фторхромат	CH ₂ Cl ₂	20	2.0	98	84
Трихлор-меламин	CH ₂ Cl ₂	20	125.0	98	85
DMSO, HBr, H ₂ O	—	55	24.0	95	56
Bi ₂ O ₃	AcOH, EtO(CH ₂) ₂ OH	104	1.0	95	86
Zn(BiO ₃) ₂	Ксилол	Кипячение	0.7	97	88
Ba(MnO ₄) ₂	MeCN	»	0.25	96	88
BaFeO ₄ · H ₂ O	MeCN	»	6.0	95	89
AgBrO ₃ , AlCl ₃	MeCN	»	0.5	97	90
NaBrO ₃ , AlCl ₃	MeCN	»	0.75	97	90
Бипиридилпер-оксид хрома	MeCN	»	3.0	90	91
Vu ₄ N ⁺ IO ₄ ⁻	CHCl ₃	»	2.5	85	92
FeCl ₃ · 6H ₂ O	AcOH, H ₂ O	»	0.8	90–95	93
<i>o</i> -Иодилбензойная кислота	THF, DMSO	20	6.0	> 90	94
	THF, DMSO	Кипячение	0.2	92	94
NaBrO ₃ , NaOH	H ₂ O	100	5–6	84–95 ^a	95
<i>N</i> -Хлорсукцинимид, Me ₂ Se, основание	MeC ₆ H ₅	0	2.0	93	96

^a Образуется бензиловая кислота как продукт бензильной перегруппировки дифенилэтан-1,2-диола.

В работах^{87–92} окисление бензоина и других спиртов проводилось одними и теми же реагентами в близких условиях. Оказалось, что в препаративных экспериментах время окисления и выходы монокетонс для таких спиртов как бензиловый, дифенилметанол или 1-фенилэтанол сопоставимы как между собой, так и с бензоином, т. е. активности этих субстратов очень близки. Однако при окислении бензоинов, замещенных в положениях 4 и 4' хлором, бромом или метоксигруппами действием броматов натрия или серебра в присутствии AlCl_3 ⁹⁰ или перманганата бария⁸⁸ наблюдается незначительное снижение выходов соответствующих диарилэтандионов и примерно двукратное возрастание времени реакции. Окисление 2-фууроина перманганатом бария происходит значительно медленнее (4 ч, выход 80%).⁸⁹ Эти препаративные результаты позволяют выявить не более чем качественную картину влияния природы α -гидроксикетонс и окислителей на процесс окисления до 1,2-дикетонс. Для выявления четких закономерностей необходимо определение скоростей окислительных реакций для различных субстратов в сходных условиях. Однако, насколько нам известно, подобные сопоставимые кинетические эксперименты отсутствуют, хотя и кинетика, и механизм окисления α -гидроксикетонс достаточно изучены. Так, из кинетических исследований реакции окисления бензоина до соединения **7a** хинолинийдихроматом следует, что скорость самого процесса окисления примерно в 6 раз ниже скорости енолизации субстрата. Окисление происходит через первоначальную координацию атома хрома с карбонильной группой субстрата.⁹⁷

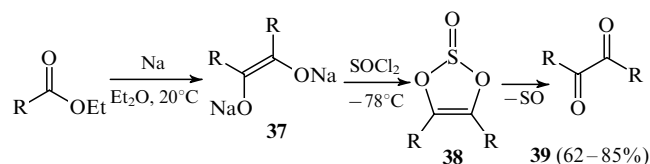
Известно много других реагентов, также окисляющих бензоин до дикетона **7a**. Так, обычно нестабильный безводный $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, в случае импрегирования на кислотный монтмориллонит (реагент «клайфен») является достаточно устойчивым. Он позволяет получать бензил **7a** с более высоким выходом (85–95%), чем при использовании нитрата иттербия.⁹⁸ С другой стороны, закрепленный на том же носителе K_2FeO_4 дает дикетон **7a** только с выходом 36%, поскольку этот реагент вызывает разрыв C–C-связи бензоина с выделением бензальдегида.⁹⁹ Сообщается¹⁰⁰ без указания условий и выхода продуктов реакции, что каталитические количества трис(2,4-дибромфенил)аммонийгексаклорантимоната окисляют бензоины в соответствующие диарилэтандионы. Бензоин можно окислить почти с количественным выходом в бензил **7a**, используя изопропилат титана,¹⁰¹ триэтилбензиламмонийтрибромид,¹⁰² трифенилстибиндидибромид (Ph_3SbBr_2),¹⁰³ Ph_3PBr_2 ¹⁰⁴ и $\text{PhMe}_3\text{N}^+\text{Br}_3^- \cdot \text{NBS}$.¹⁰⁵ Ацетат кобальта(III) в уксусной кислоте окисляет дезоксибензоины в бензоины, а последние — в производные дифенилэтандиона.¹⁰⁶

Сульфат и ацетат меди давно широко используются для окисления разнообразных бензоиновых структур. Так, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в стехиометрических количествах окисляет 1,2-дифурил-2-гидроксиэтанон (2-фуруин) и 2-фенил-1-(2-пирролил)-2-гидроксиэтанон в водном пиридине при 100°C за 2 ч до фенилфурилэтандиона (фурил)¹⁰⁷ и фенил(2-пирролил)этандиона¹⁰⁸ с выходом 63 и 95% соответственно. По видимому, ацетат меди обладает еще большей окислительной активностью. С его помощью 1,4-дифенил-3-гидроксибутанон-2 (ацетонин) окисляется до 1,4-дифенилбутан-2,3-диона почти с количественным выходом при кипячении в 70%-ной AcOH за 7 мин,¹⁰⁹ а 2-гидроксициклодеканон (себацонин) также в водной AcOH ¹¹⁰ превращается в циклодекан-1,2-дион (себацил) за 1 мин. Ацетат меди в AcOH был с успехом использован в синтезах циклических дикетонс **35** и **36a,b**.^{46, 65}



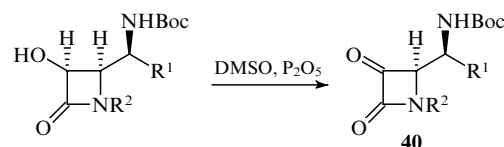
$n = 6$ (a), 8 (b).

Получающиеся в результате ацилоиноной конденсации сложных эфиров натриевые соли енольных форм гидроксикетонс (ендиоксиды **37**) *in situ* окисляют действием тионилхлорида при низкой температуре до симметричных α -дикетонс **39** через промежуточные сульфиты **38**.¹¹¹



$R = \text{Me, Et, Bu}^t, \text{cyclo-C}_3\text{H}_5, \text{адамантил, Ph.}$

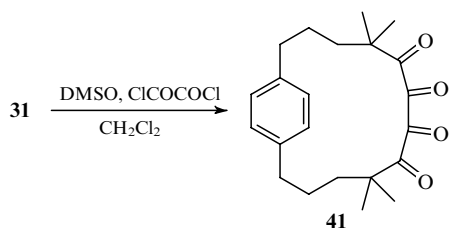
Для окисления α -гидроксикарбонильных соединений с успехом применялись реагенты на основе ДМСО. Водный раствор НВг в ДМСО легко и с высоким выходом окисляет бензоин до бензила **7a**.⁵⁶ Интересно, что метиловый эфир бензоина окисляется тем же реагентом до соединения **7a**.¹¹² В работе¹¹³ исследована реакционная способность дезоксибензоина и его α -замещенных производных при окислении до бензила **7a**. Ряд активности — бензоин > 2-бром-1,2-дифенилэтанон > 1,2-дифенилэтанон — хорошо подтверждает предложенную в работе⁵⁶ схему окисления кетонс действием НВг в ДМСО. Комбинацию ДМСО с P_2O_5 использовали в синтезе азетидин-2,3-дионс **40**, превращаемых далее через окисление по Байеру–Виллигеру в *N*-карбоксихидриды α -аминокислот.¹¹⁴



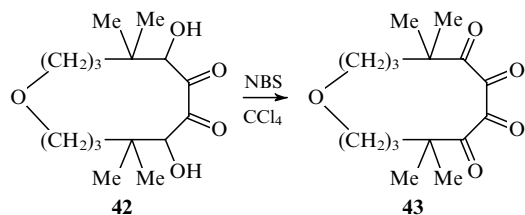
$R^1 = \text{Me, Bu, Pr}^i, \text{Bu}^t; R^2 = \text{Ph, Ar, CH}_2\text{Ph.}$

Такие реагенты как *N*-хлорсукцинимид с Me_2S и Et_3N , пиридинийхромат, пиридинийхлорхромат, реагент Джонса ($\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$), ангидрид трифторуксусной кислоты в ДМСО, перрутат тетра-*n*-пропиламмония, RuO_4 и NaIO_4 оказались непригодными для этой процедуры. Реагент Кори ($\text{Me}_2\text{SBr}_2, \text{Et}_3\text{N}$) также оказался неэффективным,¹¹⁴ хотя ранее он успешно применялся в синтезе различных азетидин-2,3-дионс из α -гидроксикетонс.¹¹⁵ Действие на гидроксикетонс гипохлорита натрия приводит к их окислению по Байеру–Виллигеру.¹¹⁶

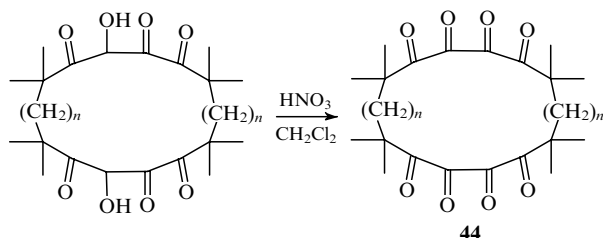
Реагент Сверна ($\text{DMCO} - \text{ClCOCOCl}$) окисляет дигидроксид[12]парациклофандион **31** до тетракетона **41** в мягких условиях (–40°C, 45 мин).⁶⁷



Для окисления циклотридекандиона **42** до тетракетона **43** те же авторы⁶⁸ успешно использовали такой известный реагент для окисления спиртов, как *N*-бромсукцинимид в CCl_4 .



Однако для получения бистетракетонов **44** применяли азотную кислоту.⁴⁶



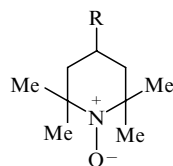
$n = 4, 6$.

Ароматические производные α -гидроксикетонов обычно легко окисляются действием системы $\text{DMCO}-\text{Ac}_2\text{O}$, но в случае использования алифатических производных выходы α -дикетонов невысоки.¹¹⁷

α -Кетокарбоновые кислоты являются важными биологически активными соединениями, а также представляют значительный интерес для органического синтеза. Не удивительно, что разработка методов их получения привлекает пристальное внимание. Известно много реагентов для окисления эфиров α -гидроксикарбоновых кислот до соответствующих кетопроизводных, включая $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, Ph_3SbBr_2 , оксиды третичных аминов, пероксидисульфат натрия, тозилат 2-фтор-1-метилпиридиния, DMCO с гексаметилентетрамин, PhSOCl , комплекс диметилселенида с *N*-хлорсукцинимидом, гипохлорит натрия, фенилиодозилацетат, соединения $\text{Co}(\text{II})$, бис(тетрабутиламмоний)дихромат, $\text{KMnO}_4-\text{CuSO}_4$, ванадат аммония, пирофосфат марганца, хромовую кислоту, закрепленную на силикагеле, хромилхлорид, производные ванадия(V), периодидан (см., например, работу¹¹⁸ и цитируемые там ссылки). Использованию перрутната тетрапропиламмония ($\text{Pr}_4\text{N}^+\text{RuO}_4^-$) в качестве мягкого каталитического окислительного реагента, в том числе и для синтеза α -кетокислот, посвящен недавно опубликованный обзор¹¹⁹. Эфиры β,γ -ненасыщенных α -кетокарбоновых кислот предложено получать окислением соответствующих α -гидроксипроизводных методом Сверна (DMCO , ClCOCOC1 , CH_2Cl_2 , -50°C).¹²⁰

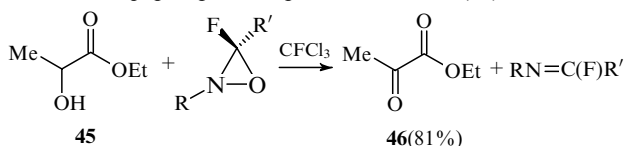
Ввиду обилия исследований в данной области специальное обсуждение окислительных методов синтеза α -кетокарбоновых кислот в целом выходит за рамки настоящего обзора. Поэтому обсудим здесь будут представлены только сравнительно новые и, как нам кажется, общие реагенты, применимые для синтеза и других α -дикарбонильных соединений.

Так, все большее значение как окислители приобретают в последние годы тетраметил-1-пиперидинилокислы (ТЕМПО).

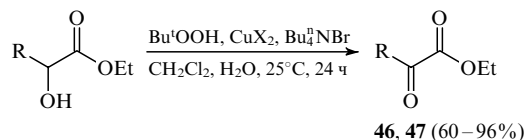


В частности, показано, что разнообразные линейные и циклические первичные и вторичные спирты окисляются до альдегидов или кетонов действием 4-ацетиламино-ТЕМПО ($\text{R} = \text{AcNH}$) в хлористом метиле в присутствии *p*-TsOH в мягких условиях с высокими выходами и чистотой.¹²¹ Реагент легко регенерируется из реакционной смеси. Фенилгликолевая кислота получается в этих условиях из фенилгликолевой кислоты с выходом 91%.¹²¹

Оксазиридины и, в особенности, различные 2-сульфонил-оксазиридины, благодаря высокой электрофильности атома кислорода в цикле, являются мощными окислителями. Наиболее широко они применяются для α -гидроксирования карбонильных соединений.^{64, 122} Установлено, что перфтор-*cis*-2,3-диалкилоксазиридины также окисляют вторичные спирты до кетонов при комнатной температуре. В частности, этиллактат (**45**) окисляется с их помощью в этиловый эфир пировиноградной кислоты (**46**).¹²³



Наконец, хотелось бы отметить недавно обнаруженный интересный пример окисления эфиров гидроксикислот до α -кетозэфиров **46**, **47** *tert*-бутилгидропероксидом в присутствии солей меди(I) и (II) и даже металлической меди в условиях межфазного катализа.¹²⁴



$\text{R} = \text{Me}$ (**46**), Ph (**47**).

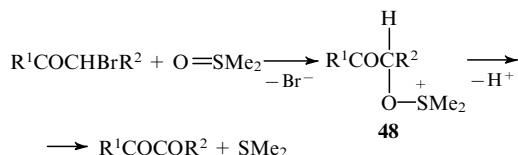
12-Гидрокси-11-кетостероиды окисляются триоксидом висмута до 11,12-дикетостероидов с выходами до 70%.¹²⁵ Этот же реагент можно использовать для получения вицинальных винилдикетонов из соответствующих винил- α -гидроксикетонов.¹²⁶ Иод в смеси AcOH и метанола с невысоким выходом окисляет D-(–)-аскорбиновую кислоту до D-(–)-дегидроаскорбиновой кислоты.¹²⁷ Под действием *N*-бромсукцинимид в безводном CCl_4 или водном диоксане алифатические α -гидроксикетоны превращаются в соответствующие α -дикетоны.¹²⁸ Сходным действием обладает и основной карбонат меди(II) $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$.¹²⁹ Ацилоины диоксепановой структуры были успешно окислены до соответствующих α -дикетонов при кипячении с SeO_2 в смеси толуола и уксусной кислоты.¹³⁰ Действие раствора хлорного железа в HCl на 2-гидроксициклогексанон приводит с высоким выходом к циклогександиону **4а**.¹³¹

3. Окисление α -галогенкарбонильных соединений

Окисление α -галогенкарбонильных соединений служит одним из наиболее удобных и часто используемых методов синтеза дикетонов.¹³²

Очень простым и доступным является окисление галогенкетонов по Корнблему с помощью DMCO в присутствии

оснований.^{49–52, 133} При этом α -бромкарбонильные соединения окисляются легче, чем алкил- или даже бензилбромиды. Окисление α -бромкетонов с помощью ДМСО часто проходит при комнатной температуре. Это объясняется облегчением элиминирования протона из промежуточной диметилсульфоксониевой соли **48** за счет соседней карбонильной группы (см. также раздел II.1).^{134, 135}

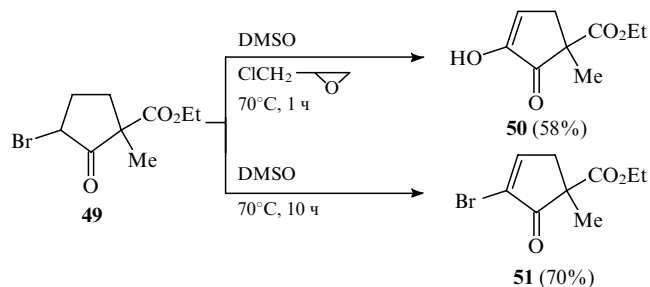


Метод особенно удобен для окисления ациклических α -бромкарбонильных соединений. Так, фенилглиоксаль (выход 71%) и дикетон **7a** (выход 95%) получены окислением в безводном ДМСО 1-фенил-2-бромэтанона и дифенилбромэтанона при 25 и 45°C соответственно.⁴⁹ Добавки карбоната натрия ускоряют процесс, но окисление, например, этилбромацетата с помощью ДМСО проводили и без основания в присутствии 3-феноксиметилоксирана для связывания выделяющегося HBr (выход этилглиоксала составлял 70%).¹³⁶ Однако в работе¹³⁷ отмечено, что окислить *трет*-бутилбромацетат с помощью ДМСО не удалось. Показано также, что добавки иодистого калия к смеси ДМСО и Na₂CO₃ ускоряют окисление бромкетонов.¹³⁸

В первых работах Корнблума и соавт. и во многих последующих исследованиях использовали сухой ДМСО. Тщательное обезвоживание такого гигроскопичного соединения как ДМСО представляет собой непростую процедуру. В работе⁵⁶ показано, что арилметилкетоны, α -гидроксиды и α -бромацетофенон проще окислять водной HBr в ДМСО. При этом механизм окисления существенно иной, чем в классической реакции Корнблума. В водных средах роль ДМСО сводится к генерированию Br₂ из HBr, а промежуточный диметилсульфоксониевый ион **48**, который является ключевым интермедиатом реакции Корнблума, в водной HBr не образуется (см. раздел II.1).

3-Бромкамфора окисляется до камфорхинона при пропускании воздуха через раствор субстрата и NaI в ДМСО.¹³⁹ Однако и здесь при внешней схожести с реакцией Корнблума ее механизм иной — ДМСО выполняет роль растворителя, а процесс проходит через свободно-радикальные интермедиаты.¹³⁹

Осложнения наблюдаются при окислении с помощью ДМСО циклических α -бромкетонов. В этом случае окисление часто конкурирует с элиминированием молекулы ДМСО от интермедиата **48**. При этом вместо дикетонов или наряду с ними образуются α,β -ненасыщенные кетоны и α -гидроксикетоны. Такое протекание реакции особенно характерно для производных стероидов.¹⁴⁰ Нагревание 2-бромциклогексанона и 2-бромциклопентанона в ДМСО при 100°C приводит не к соответствующим дикетонам, а к 3-бромциклогексан-1,2-диону и 3-бромциклопентан-1,2-диону.^{141, 142} В этих условиях бромкетон **49** образует дикетон **50**, существующий в енольной форме, только в присутствии эпихлоргидрина, который связывает выделяющийся HBr. В отсутствие эпихлоргидрина главным продуктом реакции является соединение **51**.^{142, 143}

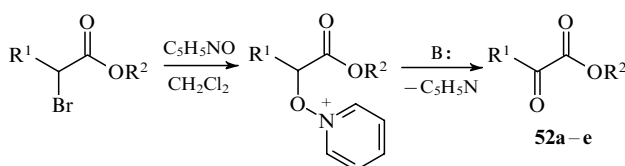


Причину этого эффекта авторы работ^{142, 143} видят в том, что выделяющийся в результате первичного акта окисления бромистый водород окисляется диметилсульфоксидом до брома, который бромидует промежуточный дикетон.

Нитраты, образующиеся в результате реакции α -бромкетонов или α -бромкислот с AgNO₃, при обработке каталитическими количествами ацетата натрия в ДМСО легко превращаются при комнатной температуре в α -дикарбонильные соединения или в α -кетокислоты с хорошими выходами.^{144–146}

Очень ограниченное применение в синтезе 1,2-дикарбонильных соединений находит метод Крэнке (обработка α -бромкетонов пиридином, 4-нитрозодиметиланилином с последующим гидролизом).¹³²

Эффективным методом синтеза α -кетокислот и их эфиров **52a–c** служит окисление α -бромкислот и их эфиров *N*-оксидом пиридина.¹⁴⁷

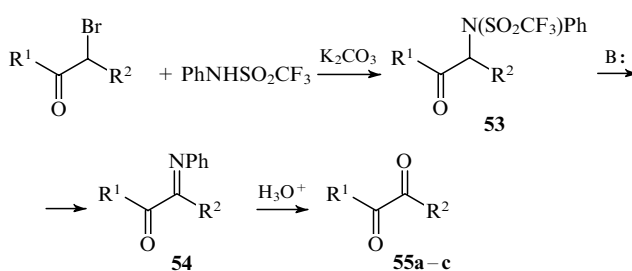


Соединение 52	R ¹	R ²	Выход, %
a	H	H	37
b	H	Bu ^t	97
c	H	CH ₂ Ph	89
d	Ph	H	70
e	Ph	Me	95

Образование алкоксипиридиновых солей облегчается добавками нитрата серебра. Их последующее разложение проводят нагреванием в метаноле или ацетонитриле в присутствии Et₃N или в водном NaOH при комнатной температуре.¹⁴⁷ Более сильный нуклеофил — *N*-оксид 4-диметиламинопиридина — также использовался в подобном окислительном превращении. Однако в этом случае для разложения промежуточной соли применяли 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен.¹⁴⁸

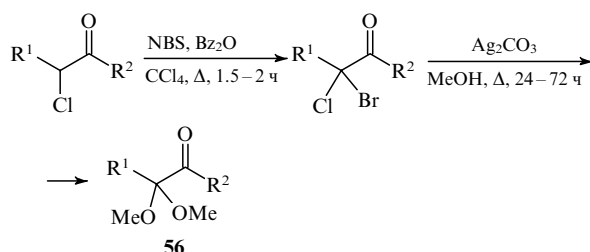
Похожим окислительным действием обладает *N,N*-диэтилгидроксиламин, который в кипящем метаноле в отсутствие оснований легко и с хорошими выходами окисляет различные ароматические бромметилкетоны до арилглиоксалий.¹⁴⁹ Метод привлекателен своей простотой и служит тем редким примером, когда α -оксоальдегиды получаются легче, чем ароматические α -дикетоны. Метод не применим к 1,2-дифенил-2-бромэтанону, 2-хлорциклогексанону и 2-бром-1-фенилпропанону.

α -Бромкарбонильные соединения (наряду с другими активированными алкилгалогенидами) взаимодействуют в мягких условиях с *N*-фенилтрифторметансульфонамидами. Получающиеся продукты **53** легко распадаются под действием оснований до анилов **54**, которые в свою очередь гидролизуются до α -дикарбонильных соединений **55**.¹⁵⁰



R¹ = C₆H₁₇, R² = Me (79%); R¹ = OEt, R² = Pr (67%), C₆H₁₃ (62%).

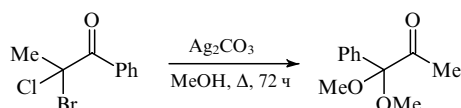
Монокетали алифатических дикетонов **56** получали с выходами 43–87% в две стадии по следующей схеме:¹⁵¹



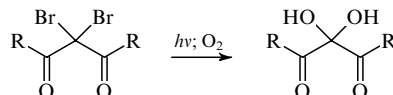
$R^1 = R^2 = \text{Me}$; $R^1 = \text{Et}$, $R^2 = \text{Me}$; $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Et}$.

Достоинством метода является возможность прямого региоспецифичного синтеза диметилкеталей по одной карбонильной группе α -дионов, которые трудно получить прямым путем из соответствующих дикарбонильных соединений. Метод служит хорошим дополнением обсуждавшемуся в разделе II.1 синтезу α -кетоацеталей окислением метилкетонов дифенилдиселенидом.⁴⁷

Интересно, что ароматический бромхлоркетон — 2-бром-2-хлор-1-фенилпропан-2-он — при образовании ацетала подвергается перегруппировке,¹⁵¹ давая 1,1-диметокси-1-фенилпропан-2-он.



Циклические и ациклические геминальные дибромдикетоны в условиях фотохимического окисления превращаются при комнатной температуре с хорошими выходами в гидраты соответствующих вицинальных трикетонов.¹⁵²



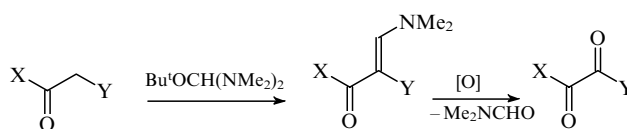
Структура Выход, % Структура Выход, %

	80		83
	87		90
	90		85

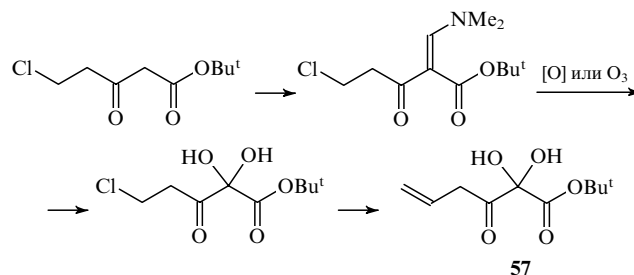
4. Окисление других классов соединений с функцией CX–C=O и окислительные перегруппировки

В ряде случаев карбонильные соединения, содержащие в α -положении азот, серу или фосфор, довольно доступны и могут быть хорошими предшественниками в синтезах 1,2-дикарбонильных соединений.

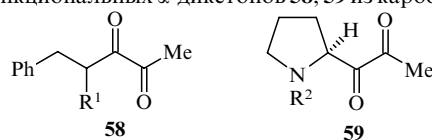
Разработан общий метод введения α -кетогруппы в кетоны, сложные эфиры, амиды и лактамы, который основан на фотоокислении α -кетонаминов, получаемых из соответствующих карбонильных соединений, по общей схеме:¹⁵³



Полученные этим методом дикарбонильные соединения приведены в табл. 3. Процесс фотоокисления проходит при -78°C с последующим разогреванием реакционной смеси до 25°C . Метод высокоселективен. На основе этого же подхода был синтезирован гидрат аллильного вицинального трикарбонильного производного **57**, которое является универсальным ди- и триэлектрофильным синтоном.¹⁵⁴



Тот же метод был использован для получения полифункциональных α -дикетонов **58**, **59** из карбоновых кислот.¹⁵⁵

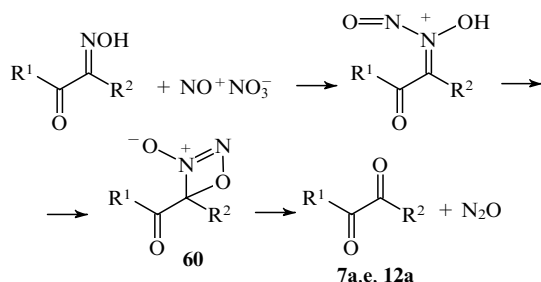


$R^1 = \text{H}$, COOH , $\text{CH}_2\text{COOBu}^t$ (**58**); $R^2 = \text{H}$, COOBu^t (**59**).

Показано, что из α -гидроксииминокетонных при обработке их N_2O_4 в ТГФ или ацетонитриле при -20°C с выходами более 60% могут быть получены дикетоны **7a,e** и трикетон **12a**.¹⁵⁶ Аналогичным образом синтезирован гидрат циклогексан-1,2,3-триона.¹⁵⁶ Как полагают, реакция идет через интермедиаты **60**, поскольку с помощью изотопных меток показано,¹⁵⁷ что окисление оксимов до кетонов действием NO^+ проходит через оксазиридиновые интермедиаты.

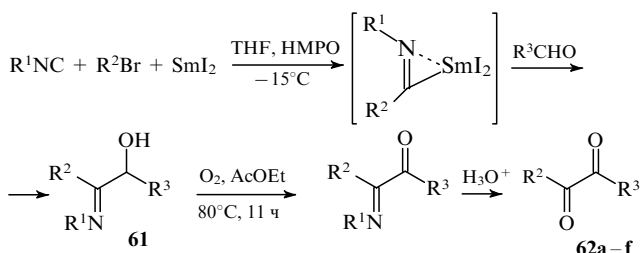
Таблица 3. Дикарбонильные соединения, полученные фотоокислением α -кетонаминов.¹⁵³

Соединение	Выход, %	Соединение	Выход, %
PhCOCOMe	68	PhCOCOPh	89
PrCOCOEt	74		82
	81	Холестандион (5)	87
PhCOCOOEt	91	4-MeOC ₆ H ₄ COCOOEt	92
EtCOCOOEt	81		74
Me(CH ₂) ₃ COCOOEt	75		58
	78		



$R^1 = \text{Ph}; R^2 = \text{Ph}$ (**7a**), CH_2Ph (**7e**), COPh (**12a**).

Достаточно общим является способ автоокисления α -гидроксииминов **61** с образованием diketонов. Соединения **61** получают индуцируемым SmI_2 сочетанием алкилгалогенидов с силилизоцианидом и альдегидами.¹⁵⁸ Выходы diketонов **62a–f** превышают 90%.



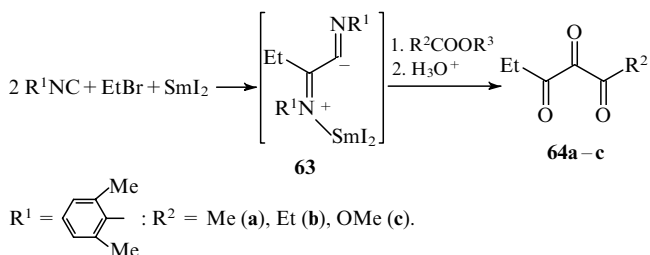
$R^1 =$; $R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$; $R^3 = \text{Et}$ (**a**), Pr^i (**b**);

$R^2 = \text{Pr}^i$, $R^3 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ (**c**); $R^2 = \text{Et}$, $R^3 = \text{Ph}$ (**d**);

$R^2 = (\text{CH}_2)_4\text{OBu}$, $R^3 = 2$ -фурил (**e**);

$R^2 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, $R^3 = 2$ -пиридил (**f**).

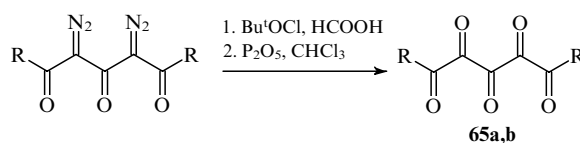
Полученные сходным образом самарийорганические интермедиаты **63** настолько нуклеофильны, что легко реагируют со сложными эфирами и карбонатами, обеспечивая универсальный путь к вицинальным трикетонам **64a–c**.¹⁵⁹



$R^1 =$; $R^2 = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**), OMe (**c**).

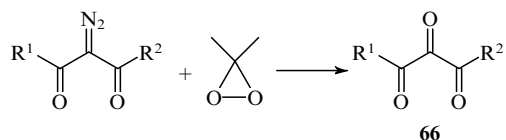
Достаточно общим методом синтеза ароматических 1,2-diketонов служит реакция арилирования α -хлориминов в присутствии иодида 1,3-диметилимидазолия. Образующиеся при этом кетонины легко гидролизуются, давая diketоны ArCOCOPh ($\text{Ar} = \text{Ph}$, 3- ClC_6H_4 , 4- ClC_6H_4 , 4- MeOC_6H_4 , 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$) с превосходными выходами.¹⁶⁰ Метод оказался применим и для синтеза гетероциклических diketонов ArCOCOR ($R = 2$ -тиенил).¹⁶⁰

Известны примеры окисления α -дiazокетонных и diaзодикетонных.^{161,162} Так, обработкой α -diazокетонных трифенилфосфинов получены фосфораны, которые превращали в α -кетональдегиды действием азотистой кислоты. Фенилглиоксаль был получен этим методом с выходом 70% в расчете на исходный бензоилхлорид.¹⁶¹ В настоящее время существуют надежные методы прямого окисления diaзокетонных. Так, в работе¹⁶² использовали *трет*-бутилгипохлорит на одной из стадий синтеза пентакетонных **65a,b**.



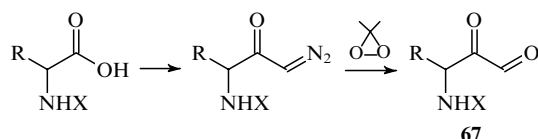
$R = \text{Bu}^t$ (**a**), Ph (**b**).

Вицинальные трикетоны **66** (в форме моногидратов) были получены с почти количественными выходами при продолжительном окислении (10–30 ч) diaзодикетонных диметилдиоксираном (ДМО, «оксон») в ацетоне при комнатной температуре.¹⁶³



$R^1 = R^2 = \text{Me}, \text{Ph}, \text{OEt}$; $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Ph}, \text{OEt}$; $R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{OEt}$; $R^1, R^2 = (\text{CH}_2)_3, \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2, o$ -фенилен.

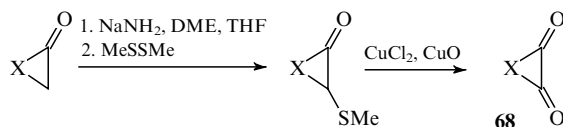
Окисление с помощью ДМО diaзокетонных, получаемых из замещенных α -аминокислот и дипептидов, обеспечивает универсальный путь к гомохиральным аминокетональдегидам **67**, существующим в гидратной форме.¹⁶⁴



Показано, что фенилглицин окисляется кислородом воздуха в этаноле в присутствии эквимольных количеств $\text{VO}(\text{OEt})\text{Cl}_2$, давая этиловый эфир фенилглиоксиловой кислоты.¹⁶⁵ Препаративную ценность этого окислительного процесса снижает побочно протекающая при этом реакция декарбоксилирования, приводящая к образованию этилбензоата в значительных количествах.

Хорошо известно, что окисление бисгидразонов 1,2-diketонных оксидом ртути(II) служит одним из общих методов синтеза дизамещенных ацетиленов. В случае моногидразона дифенилэтандиона (бензила) окисление действием Ag_2O дает бензил **7a**.¹⁶⁶ Использование ряда других окислителей приводит в основном к α -diazокетонам или кетазинам; при этом diketоны образуются лишь как сопутствующие продукты (см., например, работу¹⁶⁷ и цитируемую в ней литературу).

Показано, что циклические кетоны могут быть превращены в соответствующие α -diketоны **68** окислением в мягких условиях (ацетон, 25–35°C) их метилтиопроизводных.¹⁶⁸ Общий выход diketонных на обеих стадиях составляет 42–76%. Сходным образом был получен и метилглиоксаль.¹⁶⁹

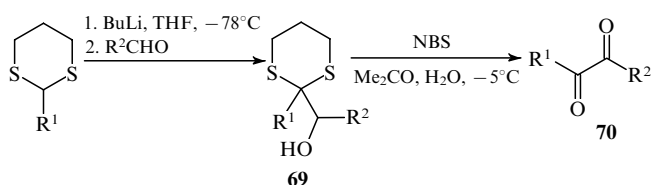


$X = (\text{CH}_2)_n, n = 5–12$.

При нагревании серосодержащих производных кетонных 4- $\text{PhC}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{X})\text{Ph}$ ($X = \text{SMe}, \text{S}^+ \text{Me}_2\text{Br}^-$) в ДМСО с водной HBr при 55°C выделен (бифенил)фенилэтандион с выходом ~90%.⁵⁶

Известно, что производные дитиана **69**, легко получающиеся из альдегидов и литиевой соли 1,3-дитиана, под действием солей ртути(II), дают α -гидроксикетоны.¹⁷⁰ В работе¹⁷¹ использовали 1,3-дитиан как ацильный синтон, но затем окисляли промежуточный продукт **69** избытком

N-бромсукцинимид, при этом получили ряд α -дикетонов **70**, в том числе и фторсодержащих, с выходами 54–87%.

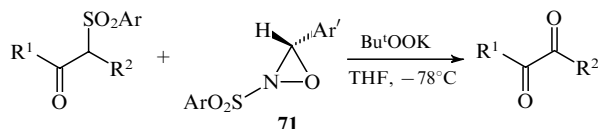


$R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = 2\text{-FC}_6\text{H}_4$, $3\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-FC}_6\text{H}_4$;
 $R^1 = 2\text{-FC}_6\text{H}_4$, $R^2 = 3\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-FC}_6\text{H}_4$.

Окисление α -гидроксипропан-1,3-дитианов действием NaNO_2 в трифторуксусной кислоте до соответствующих дикетонов использовали¹⁷² для синтеза некоторых аналогов алкалоидов, содержащих α -дикетонный фрагмент.

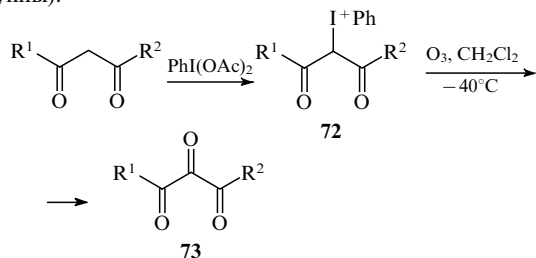
Другим реагентом, используемым для обессеривания α -кетотиацеталей, является иод. Так, кипячением диэтилтиоацеталей β -лактамов с иодом в водном ацетонитриле в течение 35–45 мин синтезированы азетидин-2,3-дионы.¹¹⁴

Очень мягкое окислительное десульфонилирование α -сульфонилкетонов происходит с помощью оксазиридина **71**.¹⁷³



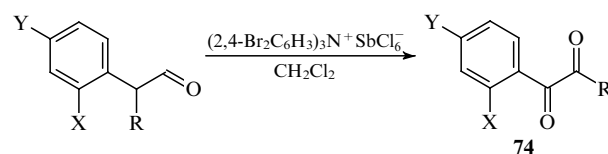
Метод уникален по селективности, так как позволяет получать широкий ряд сложных циклических и ациклических α -дикетонов, содержащих такие лабильные функциональные группы, как азидная, алленильная, ацетальная, фурильная и др. К сожалению, более доступные и стабильные (+)- и (-)-(камфорсульфонил)оксазиридины оказались непригодными в этой реакции.¹⁷³

Удобными предшественниками вицинальных трикарбонильных соединений являются различные илidy фосфора и иода, довольно легко образующиеся из β -дикетонов.^{164, 174, 175} Так, окисление фосфор-илидов синглетным кислородом или озоном использовали в синтезах аллильного трикарбонильного производного **57**, а также дикетодиэфира $\text{Bu}^t\text{OCOCO-COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$.^{164, 175} Перманганат калия в двухфазной системе окисляет β -оксо(трифенилфосфоранилиден), давая замещенные бензилы или 1-арилпропан-1,2-дионы с хорошими выходами.¹⁷⁶ Озонолизом фенилиодонийдикетонов **72** при низких температурах синтезировали более 20 циклических и ациклических трикетонов **73**, содержащих различные фрагменты (алкильные, арильные, ацетальные, карбамидные и др. группы).¹⁷⁴



Серьезным преимуществом этого метода перед большинством других является то, что соединения **73** образуются и препаративно выделяются в кетонной, а не в гидратной формах.¹⁷⁴

Полезная для синтеза замещенных бензолов **74** перегруппировка диарилацетальдегидов протекает при комнатной температуре под действием такого окислителя как гексахлорантимонат трис(2,4-дибромфенил)аммония.⁹⁹



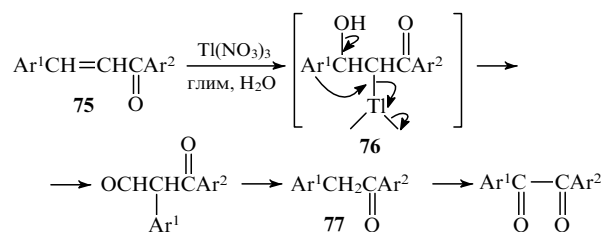
$X = \text{H}$; $Y = \text{Me}$, $R = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$;

$Y = \text{OMe}$, $R = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$;

$X = \text{H}$, $Y = \text{Cl}$, $R = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$; $X = \text{Cl}$, $Y = \text{Me}$, $R = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$.

Однако дифенилацетальдегид и *D,L*-2-фенилпропиональдегид в эту реакцию не вступают.⁹⁹

Окисление халконов нитратом таллия(III)¹⁷⁷ или PhIO ¹⁷⁸ также приводит к бензилам. Так, обработка халконов **75** $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ в водных растворах глима в присутствии кислот является удобным методом синтеза бензолов. Схема реакции включает гидрокситаллирование двойной углерод-углеродной связи, окислительную миграцию Ag -группы в интермедиате **76**, ретроклэйзеновскую конденсацию с образованием бензоинов **77** и последующее окисление до дикетонов.

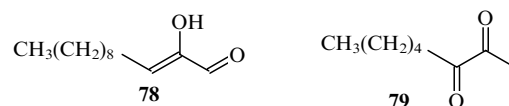


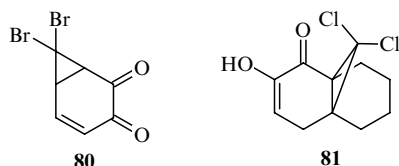
III. Окисление 1,2-диолюв, эпоксилов и других вицинально замещенных соединений

Окисление гликолей до α -дикарбонильных соединений может служить универсальным методом синтеза последних. Однако эти методы развиты сравнительно слабо, за исключением промышленного получения глиоксаля окислением этиленгликоля в газовой фазе на медных или серебряных контактах. Известны также разнообразные реакции образования *o*-хинонов, которые не будут рассматриваться в данном обзоре. Гораздо чаще в органическом синтезе используют окислительное расщепление углерод-углеродной связи в вицинальных диолах для получения карбонильных соединений или карбоновых кислот. К классическим реагентам этого типа относятся тетраацетат свинца, иодная кислота и ее соли (особенно популярен периодат натрия) (см., например, обзоры^{179, 180}). Кроме того, расщепление гликолей происходит под действием KMnO_4 , MnO_2 , NaBO_3 , NaBiO_3 и органовисмутовых солей (Ph_3BiCO_3), солей церия(IV) и Co(II) , гипохлоритов, пиридинийхлорхромата, I_2 и AgOAc или триацетата иода (ICl_3 , AgOAc), *N*-иодсукцинимид в ТГФ, $\text{VO}(\text{acac})_2$, H_2O_2 в присутствии солей металлов, *tert*-бутилпероксида с $\text{Al}(\text{OBu}^t)_3$, анодного окисления и др.^{180–182} Значительный интерес проявляют исследователи к селективному моноокислению 1,2-диолюв с целью синтеза хиральных α -гидроксикетонов.

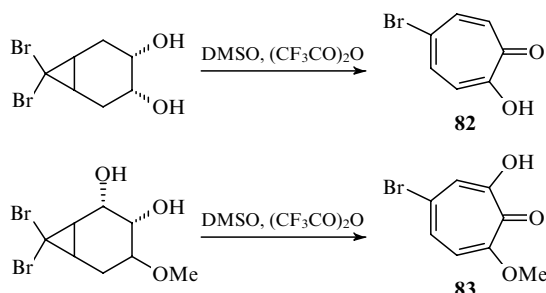
Вероятно, наиболее общими реагентами, используемыми для окисления гликолей до дикарбонильных соединений, являются ДМСО, система H_2O_2 –пероксифольфрамат, *o*-иодилбензойная кислота и реагенты на основе ТЕМПО.

Сухой ДМСО в присутствии $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ и триэтиламина окисляет ациклические и циклические 1,2-диолюв до 1,2-дионов при -60°C .¹⁸³ Бензил **7a** и 1,2-дикарбонильные соединения **78–81** (некоторые в енольных формах) были получены этим способом с выходами 54–98% с сохранением углеродного скелета исходных диолов.

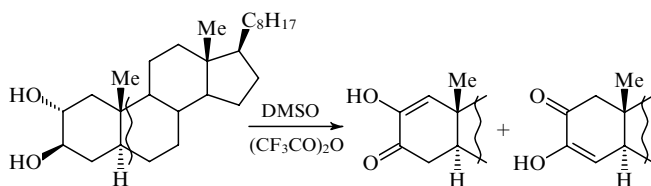




При действии ДМСО в трифторуксусной кислоте на диолы с бицикло[4.1.0]гептановым скелетом получаются трополоны **82**, **83**. Полагают, что в ходе реакции происходит расширение цикла первоначально образовавшихся бициклических diketонов.



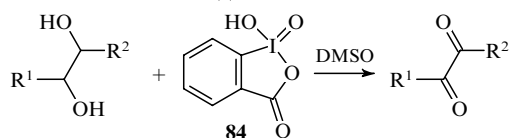
Окисление 5 α -холестан-2 α ,3 β -диола приводит к смеси 2-гидрокси-5 α -холест-1-ен-3-она и 3-гидрокси-5 α -холест-3-ен-2-она с общим выходом 84%.¹⁸³ Использование в той же реакции реагента Сверна приводит к худшим результатам.¹⁸³



ДМСО окисляет циклогексан-1,2-диол и ряд ациклических вицинальных диолов до соответствующих 1,2-дикетонов при комнатной температуре в присутствии дициклогексилкарбодиимида с выходами 60–75%.¹⁸⁴

Дикетон **7a** и его 4,4'-дибромпроизводное гладко и с высокими выходами получают окислением соответствующих 1,2-диарилэтан-1,2-диолов ДМСО в водном HBr при 110–115°C.^{59, 112}

Установлено, что *o*-иодилбензойная кислота **84** в растворе ДМСО при комнатной температуре представляет собой очень мягкий окислитель спиртов. Она также может окислять гликоли без разрыва связи C–C до соответствующих 1,2-дикетонов при комнатной температуре с почти количественными выходами.¹⁸⁵



R¹, R² = Me, Ph, (CH₂)₄.

Запатентован способ окисления первичных и вторичных спиртов и 1,2-диолов с помощью реагента **84**.¹⁸⁶

Пероксид водорода обычно расщепляет гликоли, но недавно было показано, что в присутствии каталитических количеств комплекса [π-C₅H₅N(CH₂)₁₅Me]₃{PO₄[W(O)(O₂)₂]₄} в двухфазной системе ациклические вицинальные диолы окисляются H₂O₂ до diketонов с выходами 70–93%.¹⁸⁷ Реакция проходит ступенчато через промежуточные α-гидроксикетоны. Результаты окисления циклических диолов заметно хуже — циклооктан-1,2-дион выделен лишь с выходом 48–58%, а циклогексан-1,2-диол дает не diketон **4a**, а адипиновую кислоту.¹⁸⁷

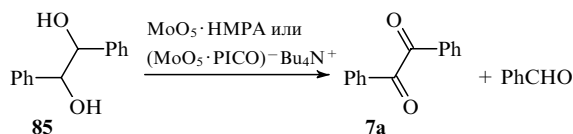
Хорошо известно, что такие эффективные окислители как ТЕМПО превращают вицинальные диолы в α-гидроксикарбонильные соединения (см., например, работы^{188, 189}), а гипохлорит натрия в комбинации с катализатором ТЕМПО окисляет 1,2-дифенилэтан-1,2-диол **85** до бензила **7a**.¹⁹⁰ Показано, что доступный 4-ацетиамидо-ТЕМПО в комбинации с *n*-толуолсульфокислотой в хлороформе или CH₂Cl₂ может служить общим реагентом для мягкого окисления линейных и циклических вицинальных диолов в α-дионы.¹⁹¹

Большинство других реагентов, используемых для окисления гликолей, находят пока более ограниченное применение. Так, было показано, что *цис*-циклододекан-1,2-диол окисляется до циклододекан-1,2-диона под действием трис(трифенилфосфин)рутендихлорида [(Ph₃P)₃RuCl₂] с выходом 53%.¹⁹² Позже почти тот же результат был достигнут при применении *трет*-бутилгидропероксида в бензоле в присутствии катализатора межфазового переноса PhCH₂N⁺Me₃–OMoBr₄.¹⁹³ Циклогексан-1,2-диол окисляется в циклогексан-1,2-дион **4a** с выходом 51% при комнатной температуре под действием рутениевого комплекса (LPh₄)(RuO₂Cl₃), где L = P или As.¹⁹⁴

Показано, что в отличие от других катализаторов межфазового переноса, в присутствии неионного трис[2-(2-метоксиэтокс)этил]амин KMnO₄ способен окислять фенолэтан-1,2-диол и диол **85** до фенолглиоксала и diketона **7a** с высокими выходами.¹⁹⁵ Пероксид водорода, нанесенный на цеолит TS-1, может превратить в карбонильные группы одну или обе гидроксильные группы 1,2-диолов, а разрыв связи C–C происходит лишь при избытке реагента.¹⁹⁶ Сильное влияние на селективность реакции оказывает растворитель. Так, из бутан-2,3-диола в метаноле образуется 3-гидроксипутан-2-он, а в ацетоне — бутан-2,3-дион.

Тетрабутиламмонийпериодат в присутствии AlCl₃ в кипящем хлороформе в отличие от других периодатов окисляет диол **85** в основном в diketон **7a** (выход 70%) лишь с небольшой долей гликольного расщепления (20% бензальдегида).⁸⁷ Другим реагентом, позволяющим селективно окислить диол **85** до бензила **7a**, является PhSe(O)Se(O)Ph (кипение 3 ч в ТГФ, выход 77%).⁸³ Количественный выход соединения **7a** при окислении диола **85** в очень мягких условиях обеспечивает и система *N*-хлорсукцинимид–Me₂Se.⁹⁶ Каталитическая система RuO₄[–]–BrO₃[–] расщепляет диол **85** до бензойной кислоты, но *транс*-RuO₃(OH)₂^{2–}–S₂O₈^{2–} позволяет получить бензил **7a** с выходом 65%.¹⁹⁷

В работе¹⁹⁸ изучен механизм окисления *мезо*- и *d,l*-диола **85** пероксомолибденовыми комплексами, нейтральным MoO₅·HMPA и анионным (MoO₅·PICO)–Bu₄N⁺ (PICO — *N*-оксид пиколина).



Во всех случаях при окислении диола **85** образуются бензил **7a** и бензальдегид. Последний получается за счет гликольного расщепления диола **85**. Соотношение продуктов реакции сильно зависит от природы субстратов и окислителей. Так, действие MoO₅·HMPA как на *мезо*-, так и *d,l*-диол **85** приводит почти исключительно к образованию бензальдегида. В то же время окислитель (MoO₅·PICO)–Bu₄N⁺ превращает *мезо*-форму диола **85** главным образом в diketон **7a**, а *d,l*-диол **85** — в бензальдегид. Бензил **7a** образуется из комплекса субстрата с окислителем, в котором гликоль координирует как монодентатный лиганд, бензальдегид же образуется из комплекса, в котором субстрат служит хелатирующим лигандом. Если реакция проводится в присутствии воздуха, происходит автоокисление. Получены доказательства того, что реакция

проходит в координационной сфере металла по гомолитическому механизму.¹⁹⁸

Предложен биохимический способ трансформации этиленгликоля до глиоксали при обработке оксидоредуктазой или микроорганизмами, содержащими оксидоредуктазу, при 30°C в водных растворах.¹⁹⁹

Этиленгликоль может быть окислен и до глиоксильной кислоты. Для этого недавно предложены доступные окислительные системы на основе азотной кислоты — HNO_3 – H_2SO_4 – V_2O_5 ²⁰⁰ и HNO_3 –ацетилацетонаты Co , Al , Cu .²⁰¹

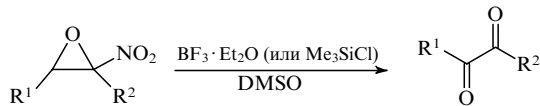
Такой эффективный реагент как диметилдиоксиран способен окислять 1,2-диолы без расщепления гликольной C–C-связи. Однако реакция останавливается на стадии образования гидроксикетонов, а diketоны выделяются из реакционной смеси только как примеси, поскольку образующаяся карбонильная группа дезактивирует метиновую группу к дальнейшему окислению.²⁰²

Реакция гликольного расщепления может быть использована для синтеза α -дикетонильных соединений. В качестве примера можно привести расщепление метиловых и этиловых эфиров D-винной кислоты в сухом эфире под действием иодной кислоты до соответствующих эфиров глиоксильной кислоты с выходом 80–85%.²⁰³

Окисление эпoxideв обычно приводит к образованию α -гидроксикетонов. Впервые это было установлено при действии на эпoxideы ДМСО в присутствии каталитических количеств эфира BF_3 .²⁰⁴ Тот же результат получен при пропускании воздуха через растворы эпoxideв в ДМСО. При этом было выдвинуто предположение,²⁰⁵ что окисление протекает по радикальному механизму. Позже было показано, что реакция протекает по ионному механизму с раскрытием эпoxideдного цикла при действии ДМСО в присутствии различных протонных кислот (CF_3COOH , H_2SO_4 , MeSO_3H , HBF_4 , HNO_3) и образованием α -гидроксисульфоксониевой соли. Последняя, в свою очередь, распадается до α -гидроксикетонов по Корнблюму.^{206, 207} Гидроксикетоны образуются и при действии на эпoxideы ДМСО в присутствии молекулярных сит²⁰⁸ или глины в условиях микроволнового нагрева.²⁰⁹ Эпoxideсиланы также окисляются в ДМСО в присутствии трифлатов и третичных аминов, давая α -гидроксикалсиланы.²¹⁰

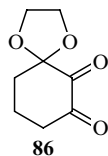
В отличие от перечисленных реагентов система водный HBr –ДМСО гладко превращает дифенилоксиран в бензил **7a** с выходом 71%, но бис(α -дикетон) **28** из соответствующего бис(эпoxideа) получается лишь с выходом 31%.²¹¹

1,2-Дионы образуются при окислении α -нитроэпoxideв.^{212–214} Этот процесс происходит под действием тетракис(трифенилфосфин)палладия и триэтиламина в кипящем бензоле, приводя к α -дикетонам с удовлетворительными выходами.^{212, 214} При окислении нитроэпoxideв системой $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (или Me_3SiCl)–ДМСО в CH_2Cl_2 при 0°C с последующим прибавлением триэтиламина.^{213, 214} Соответствующие diketоны получаются с несколько более высокими (54–87%) выходами.^{213, 214}



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Pr}, \text{Me}, (\text{CH}_2)_4\text{Me}, (\text{CH}_2)_3, (\text{CH}_2)_4$.

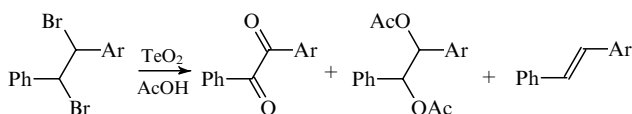
Этим же способом получен кеталь трикетона **86**.^{213, 214}



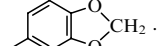
При проведении реакции α -нитроэпoxideв с $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в ацетонитриле в присутствии NaI с хорошими выходами образуются α -иодкетоны.^{213, 214}

Превращения вицинальных дигалогенидов (или галогенгидринов) в α -дикетонильные соединения относятся к нетипичным процессам органического синтеза, хотя дибромирование алканов или бромирование алкенов с последующим превращением в α -дикетоны может служить альтернативой окислению углеводородов. В последние годы появился ряд реагентов, с помощью которых удается эффективно осуществлять эти трансформации.

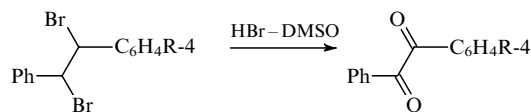
При кипячении 1-фенил-2-арил-1,2-дибромэтанов в уксусной кислоте в присутствии диоксида теллура образуется бензил **7a** и его производные (выходы 19–82%) наряду с диацетатами соответствующих 1,2-диолов и стильбенами.²¹⁵ При этом в случае субстратов с электроакцепторными заместителями преобладающими продуктами являются диацетаты и стильбены.



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2,3,4\text{-MeC}_6\text{H}_2, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4,$

$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-NCC}_6\text{H}_4,$ 

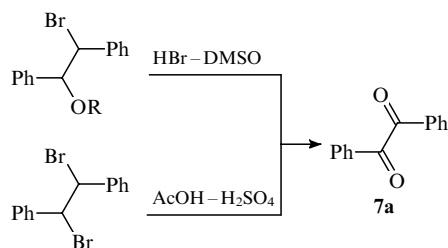
Более удобным и доступным реагентом для осуществления подобного превращения является ДМСО.²¹⁶ Так, установлено, что *мезо*- и *d,l*-1-фенил-2-арил-1,2-дибромэтан при нагревании в системе водный HBr –ДМСО при 110°C в течение 4–8 ч легко дают бензил **7a** и его производные с выходами 70–80%.²¹⁶



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{Cl}, \text{NO}_2$.

Данное превращение проходит и в отсутствие HBr , но за более длительное время.¹¹² Позже эта же реакция была осуществлена на примере большого числа ациклических и циклических вицинальных дибромидов в условиях микроволнового облучения с выходами α -дикетонов 51–75%.²¹⁷

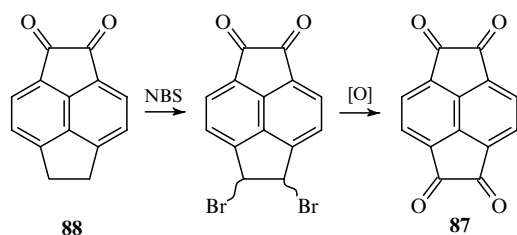
1,2-Дифенил-2-бромэтанол и даже его метиловый эфир и формиат окисляются в водном HBr –ДМСО до дифенилэтандиона еще легче, чем 1,2-дифенил-1,2-дибромэтан.¹¹² Проведение окисления в отсутствие HBr не меняет направления реакции, но замедляет окисление.¹¹²



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{CHO}$.

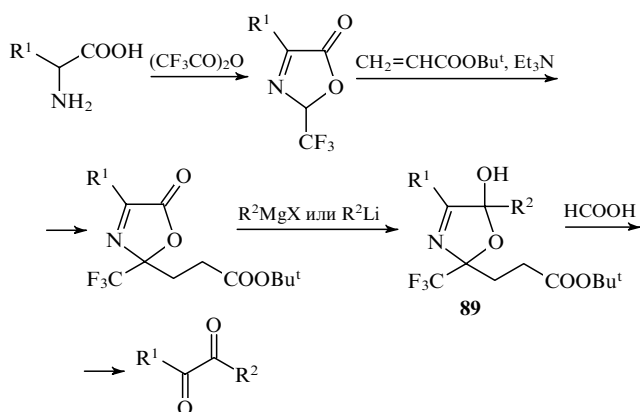
Наиболее дешевый путь окисления 1,2-дифенил-1,2-дибромэтана до бензила (выход 80%) состоит в нагревании субстрата в уксусной кислоте в присутствии серной кислоты.²¹⁸ Позже было установлено, что добавление в реакционную смесь таких веществ как иод, иодид калия или сульфит натрия существенно ускоряют окисление вицинальных дибромидов.²¹⁹

Изучена возможность синтеза 1,2,5,6-тетракетопирацена (**87**) — структурного элемента бакминстерфуллера — по следующей схеме:^{220, 221}



Окисление исходного 1,2-дикетопирацена (**88**) бихроматом натрия приводило к расщеплению дикетонной связи. Однако оказалось возможным окислить в искомый тетракетон **87** дибромид, который был получен bromированием diketона **88** с помощью *N*-бромсукцинимидом по методу, описанному в работе²²². Окисление дибромидом проводили, действуя на него вначале системой $\text{AgNO}_3 - \text{MeCN}$, а затем — $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$.²²⁰ Выход тетракетона **87** доходил до 80%, но был нестабилен.²²⁰ Позже та же группа исследователей нашла, что дикетопирацен **88** может быть непосредственно окислен в тетракетон **87** действием фенилселенистого ангидрида²²¹ (см. раздел IV).

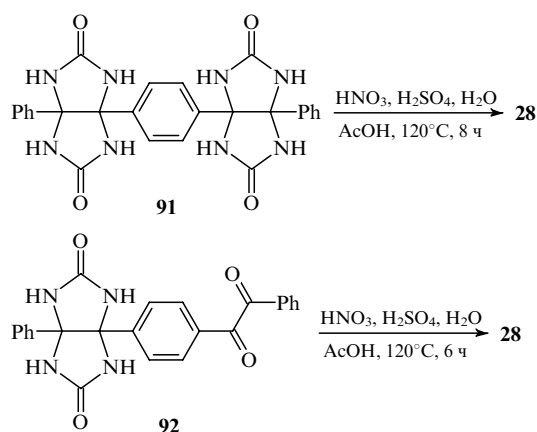
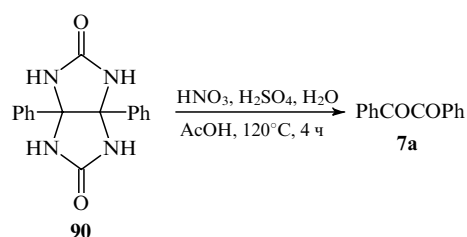
Известны методы превращения пятичленных гетероциклов в α -дионы. Некоторые 5-гидроксиоксазолы типа **89** распадаются с хорошим выходом до соответствующих α -дикетонных в муравьиной кислоте при комнатной температуре. На основе этой реакции разработан приведенный ниже общий метод получения α -дикетонных из α -аминокислот.²²³



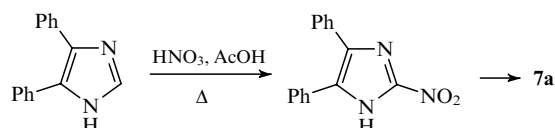
$\text{R}^1 = \text{Pr}^i$; $\text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{C}\equiv\text{CPh}$; $\text{R}^1 = \text{Bu}^s$, $\text{R}^2 = \text{Bu}^n$; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Bu}^n$; $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_3\text{NHCOCF}_3$; $\text{R}^2 = \text{Bu}^n$, Ph .

Ряд ацетиленовых α -дикетонных, используемых в синтезе тетразамещенных фуранов, был получен по той же схеме.²²⁴

Диарилзамещенные гликолурилы **90–92** окисляются соответственно до бензила **7a** и diketона **28** (выход 80–90%) при нагревании с азотной кислотой в водной уксусной кислоте в присутствии H_2SO_4 .²²⁵



По сравнению с гликолурилами окисление 4,5-дифенил-имидазола до бензила **7a** проходит в более мягких условиях ($70-80^\circ\text{C}$), не требующих присутствия серной кислоты и воды, с выходом 80–85%. Реакция протекает через промежуточное образование 2-нитро-4,5-дифенилимидазола.²²⁵



IV. Окисление алканов, алкенов, алкинов и их производных

Из перечисленных классов соединений легче всего могут быть превращены в α -дикетонные соединения алкины (затем алкены и, наконец, алканы). В табл. 4 приведены реагенты, используемые для препаративного окисления. Прямое окисление алканов в α -дикетонные соединения по многим причинам представляет собой непростую синтетическую задачу, и успешных примеров подобного типа окисления известно немного.

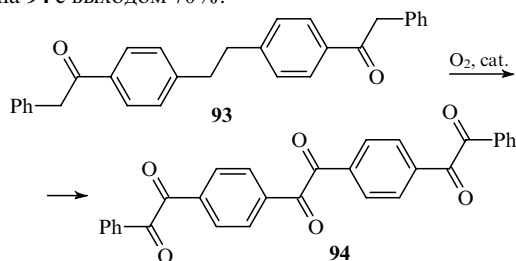
Так, ввиду большого практического значения аценафтен-хинона интенсивно исследовались процессы его прямого получения окислением аценафтена. В качестве окислителей использовали H_2O_2 , HNO_3 , перманганаты, кислород под давлением или в присутствии различных катализаторов.²²⁶

Таблица 4. Реагенты, используемые для препаративного окисления алканов, алкенов, алкинов и их производных до α -дикетонных соединений R^1COCOR^2 .

Субстрат	Реагент
$\text{R}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^2$	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{AcOH} - \text{Ce}(\text{OAc})_3$, $(\text{PhSeO})_2\text{O}$, $\text{O}_2 - (\text{Co}(\text{OAc})_2, \text{Mn}(\text{OAc})_2, \text{NaBr})$; Gif-система: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{Bu}^t\text{OOH} - \text{MeCOCH}=\text{CH}_2$
$\text{R}^1\text{CH}=\text{CHR}^2$	SeO_2 , KMnO_4 , $\text{CrO}_3 - \text{AcOH}$, $\text{O}_2 - (\text{Co}(\text{OAc})_2, \text{Mn}(\text{OAc})_2, \text{NaBr})$, OsO_4 , $\text{HBr} - \text{DMSO}$, $\text{I}_2 - \text{DMSO}$, $\text{NaBr} - \text{HCl} - \text{DMSO}$, $\text{Bu}_4\text{NBr} - \text{HCl} - \text{DMSO}$, $\text{Br}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{I}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HBr} - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{NaBr} - \text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{R}^1 - \text{C}\equiv\text{C} - \text{R}^2$	O_3 , KMnO_4 , NH_4MnO_4 , $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2$, RuO_4 , OsO_4 , $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$, SeO_2 , O_2 , $\text{PhSeSePh} - (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{MeOH}$, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2 - \text{Hg}(\text{OAc})_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{MeReO}_3$, CF_3COOOH , $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_2 - \text{PdCl}_2$, $\text{Cr}(\text{V}) - N,N'$ -этиленбиссалицилидениминат, H_3PO_5 , диалкилдидоксираны, $\text{PhIO} - \text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_3$, H_5IO_6 , I_2O_5 , $\text{HgO} - \text{I}_2$, $\text{NBS} - \text{DMSO}$, $\text{I}_2 - \text{DMSO}$, анодное окисление

Ни один из этих методов не дал хороших выходов аценафтенхинона. Метод его синтеза, состоящий в окислении аценафтена действием $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в AcOH с добавками ацетата церия при 40°C , также не обеспечивает высокий выход аценафтенхинона (38–60%).²²⁷ В то же время, как отмечалось выше, бихромат натрия не окисляет дикетопирацен **88** до тетракетона **87**. Однако это удалось сделать при использовании фенилселенистого ангидрида $(\text{PhSeO})_2\text{O}$, который при нагревании соединения **88** в хлорбензоле при 125°C окисляет его до тетракетона **87** с выходом 82%.²²¹

1,2-Дифенилэтан и его производные окисляются кислородом в жидкой фазе в присутствии катализаторов $\text{Co}-\text{Mn}-\text{MBr}$ до соответствующих дифенилэтандионов.^{228–230} При пропускании кислорода через раствор соединения **93** в ледяной уксусной кислоте, содержащей тетрагидраты ацетатов марганца и кобальта с NaBr , при 110°C наряду с α -кетометиленовыми группами окисляется и этановый фрагмент, что приводит к образованию гексакетона **94** с выходом 70%.²²⁸

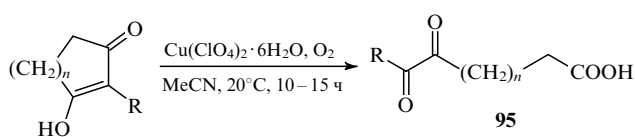


При изучении закономерностей окисления 1,2-дифенилэтана кислородом в присутствии катализаторов $\text{Co}-\text{Mn}-\text{MBr}$ установлено, что этот процесс проходит по радикальному механизму и на первой стадии образуется 1,2-дифенилэтан-1,2-диол, окисляющийся далее в 1,2-дифенилэтанон. Последний превращается в бензил **7a**. Общая селективность достигает 80%.^{229, 230} На селективность окисления влияет только температура реакции и концентрация $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.²³⁰

Окисление пентана и гексана системой $\text{Ph}_3\text{Bi}-\text{Bu}^t\text{OON}$ при комнатной температуре приводит первоначально к α -дикетонам, которые далее превращаются в ангидриды карбоновых кислот.²³¹ Истинным окислительным реагентом в данном случае служит кислород, образующийся из гидропероксида в координационной сфере металла.²³¹

Дикарбонильные соединения получают и в ходе окислительных реакций образования или разрыва $\text{C}-\text{C}$ -связей. Окисление циклогексана, циклооктана и циклододекана в Gif -системах под действием $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}-\text{Bu}^t\text{OON}$ в присутствии метилвинилкетона приводит²³² в качестве главных продуктов к соответствующим 1-циклоалкилбутан-2,3-дионам. Реакция проходит через стадию присоединения циклоалкана к метилвинилкетону по типу реакции Михаэля с последующим внедрением *tert*-бутилпероксигруппы в α -положение к карбонильной группе аддукта, которые затем медленно элиминируют Bu^tOH с образованием α -дикетонов.²³²

Окислительный разрыв $\text{C}-\text{C}$ -связей может также приводить к диоксокарбонovým кислотам. Так, при окислении енольных форм циклических 1,3-дикетонных солями меди(II) и кислородом образуются кислоты **95**.²³³



$n = 0$, $\text{R} = \text{Me}$; $n = 1$: $\text{R} = \text{Me}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, Ph .

Более десяти лет тому назад Хейнс²³⁴ отметил, что «существует, по-видимому, немного надежных методов пре-

вращения алкенов в 1,2-дикарбонильные соединения». Это утверждение в какой-то мере потеряло силу в конце 80-х годов с появлением новых окислительных реагентов на основе ДМСО.

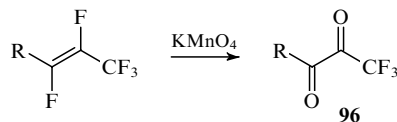
Одним из первых реагентов, способных окислять алкены до α -дикарбонильных соединений, был диоксид селена. Он сравнительно успешно окисляет олефины, не содержащие аллильных атомов водорода, при нагревании последних в уксусной кислоте, трихлорбензоле или без растворителя. Так, этилен и стилибен окисляются соответственно в глиоксаль и бензил **7a** с выходами до 80%;^{35, 234} из стирола образуется фенилглиоксаль в смеси с продуктами гидроксилирования,²³⁵ а пропен — представитель алкенов аллильного типа — образует метилглиоксаль с выходом лишь 19%.²³⁴

Направление окисления олефинов перманганатом калия сильно зависит от условий реакции. В щелочных растворах внутренние олефины образуют преимущественно 1,2-диолы, тогда как в средах, близких к нейтральным или слабоосновным ($\text{pH } 9-9.5$), могут получаться α -гидроксикетоны.²³⁴ Симметричные циклические и ациклические олефины окисляются перманганатом калия в холодном уксусном ангидриде (не выше 10°C) с умеренными выходами до соответствующих α -дикетонных.^{236, 237} Селективность процесса невысока — образуются заметные количества 2-ацетоксикетонных и дикарбоновых кислот. Отмечается, что реакция не всегда безопасна.²³⁷ Не удается также получить этим способом дикетоны из циклогексена и норборнена.²³⁴ Окисление *E*-алкенов дает несколько более высокие выходы дикетонных, чем окисление *Z*-изомеров.^{234, 236} Стирол может быть превращен в фенилглиоксиловую кислоту при окислении перманганатом в щелочных условиях.²³⁸

Окисление нетерминальных алкенов перманганатом в условиях межфазового переноса может дать α -диолы, α -дикетоны и α -гидроксикетоны наряду с карбоновыми кислотами. Соотношение продуктов окисления можно контролировать, подбирая подходящие условия.²³⁴ Так, циклододекан-1,2-дион и декан-5,6-дион были получены с выходами 69 и 53% из соответствующих алкенов в системе $\text{KMnO}_4-\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$, содержащей уксусную кислоту и адоген 464.²³⁹

Такой гетерогенный реагент как $\text{KMnO}_4-\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в CH_2Cl_2 способен окислять циклооктен и циклододецен до соответствующих дикетонных со средними выходами.²⁴⁰ В отсутствие ацетата меди реакция останавливается на стадии образования α -гидроксикетонных.²⁴⁰

Окисление нетерминальных фторолефинов перманганатом в строго контролируемых условиях (соотношение олефин: $\text{KMnO}_4 = 1:0.3-0.7$, ацетон: вода = 24:1; $-30 \div -20^\circ\text{C}$) приводит к дикетонам **96** с выходами 30–80%.^{241, 242}



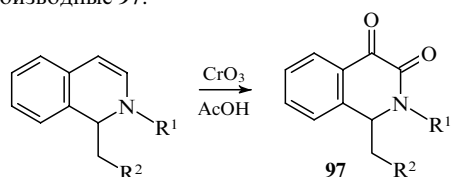
$\text{R} = \text{CF}_3, \text{Ph}$.

Полагают, что интермедиатом в этой реакции является продукт гидроксилирования $\text{C}=\text{C}$ -связи, который дегидрофторирован, давая целевые продукты. Несмотря на удовлетворительные выходы, полностью избежать расщепления $\text{C}-\text{C}$ -связи не удается даже при 50%-ной конверсии исходного олефина.²⁴²

Перфторолефины могут быть превращены в дикарбонильные соединения и с помощью каталитического или стехиометрического окисления тетраоксидом осмия. При этом тетрафторэтилен с хорошим выходом дает глиоксиловую кислоту, а перфторциклогексен — перфторциклогексан-1,2-дион.^{243, 244}

Соединения хрома(VI) в большей мере известны как окислители, расщепляющие $\text{C}=\text{C}$ -двойные связи. Однако

описаны отдельные случаи получения дикарбонильных соединений окислением двойных связей оксидом хрома. Так, CrO_3 в уксусной кислоте был использован для окисления ряда 1,2-дигидроизохинолинов в их соответствующие 3,4-диоксопроизводные **97**.²⁴⁵



$\text{R}^1 = 2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2$; $\text{R}^2 = \text{PhCO}$;

$\text{R}^1 = 2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$; $\text{R}^2 = \text{PhSO}_2$, $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$.

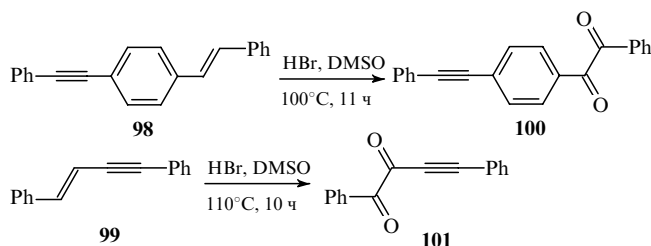
При действии каталитических количеств CrO_3 и избытка водного *трет*-бутилгидропероксида оба изомера стильбена превращаются в смеси продуктов окисления, главным компонентом которых является *транс*-эпоксид стильбена. При этом бензил **7a** образуется примерно в равных количествах с бензофеноном и бензоатом бензоина.²⁴⁶ Норборнен оказался в этих условиях инертным.²⁴⁶

Изучение жидкофазного окисления *E*-стильбена кислородом в уксусной кислоте при 105°C в присутствии Co-Mn -бромидного катализатора показало, что при быстрой и полной конверсии субстрата получается сложная смесь продуктов (PhCOOH , Ph_2CO , Ph_2CHCHO , PhCOCOPh , PhCH_2COPh , PhCH(OAc)COPh , $\text{PhCH(OAc)CH(OAc)Ph}$ и др.) с содержанием бензила **7a** до 46%.²⁴⁷ Эти продукты образуются из первичного продукта окисления, которым является 1,2-дифенилоксиран.²⁴⁷

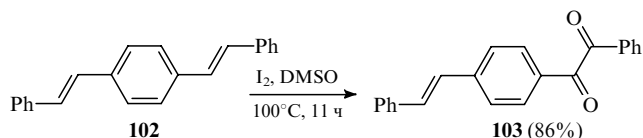
Надуксусная кислота окисляет *транс*-1-ацетокси-2-иод-1,2-дифенилэтен до diketона **7a** с невысоким выходом.²⁴⁸

Гораздо более общими и удобными реагентами для получения из олефинов α -дикарбонильных соединений являются окислители на основе ДМСО. Впервые это было обнаружено в 1989 г. на примере стильбена, который легко и с высоким выходом окисляется до бензила **7a** в системе $\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}_2$ -ДМСО.²⁴⁹ Позже было установлено, что пероксид водорода несколько ускоряет реакцию, но не является собственно окислителем. Раствор водного HBr в ДМСО успешно окисляет стильбены как с донорными, так и акцепторными заместителями, приводя к соответствующим диарилэтандионам с выходами 56–86%.¹¹² Оказалось, что первым актом процесса является электрофильное присоединение брома, образовавшегося *in situ* из HBr и ДМСО, по двойной связи и собственно окислению подвергаются промежуточно образующиеся 1,2-диарил-1,2-дибромэтаны. При этом ДМСО выполняет двойную роль — генерирует микроколичества брома из HBr (эту реакцию и ускоряет пероксид водорода) и окисляет дибромиды по механизму, сходному с механизмом реакции Корнблума.^{112, 157} Поскольку первым актом реакции является электрофильное присоединение брома по двойной связи, то становится очевидным, почему для окисления 4-нитrostильбена требуется существенно большее время по сравнению со стильбеном, а 4,4'-динитrostильбен не окисляется вовсе.¹¹² Вместо бромистоводородной кислоты в качестве источников брома могут быть с успехом использованы и другие соединения. Например, хорошие результаты получены в системах $\text{NaBr}-\text{H}_2\text{SO}_4$ -ДМСО, $\text{NaBr}-\text{HCl}$ -ДМСО и $\text{Bu}_4\text{NBr}-\text{HCl}$ -ДМСО.¹¹⁴ Пропускание воздуха через раствор HBr в ДМСО в ряде случаев повышает эффективность окисления.²⁵⁰

Тройные связи практически инертны по отношению к действию HBr в ДМСО. Этот факт был успешно использован для селективного окисления двойных связей в енинах **98**, **99** при получении ацетиленовых α -дикетон **100**, **101**.²⁵¹

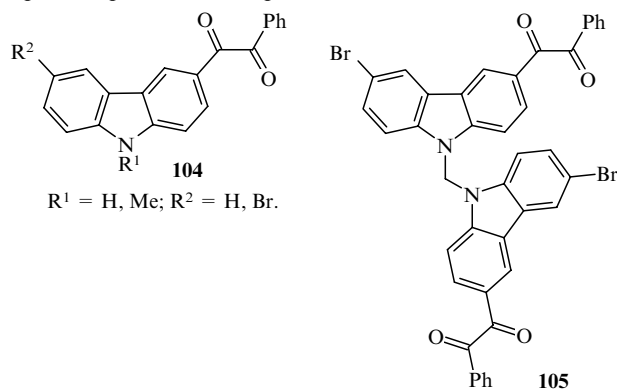


Иод в ДМСО также может окислять олефины до дикарбонильных соединений, но проявляет при этом существенно меньшую активность, чем HBr -ДМСО.^{251–254} Этот реагент окисляет только стильбен и его производные, содержащие в положении 4 электронодонорные заместители или заместители со слабыми электроакцепторными свойствами (Me , OMe , Cl).^{252, 253} Уменьшение скорости реакции под влиянием электроакцепторных заместителей позволило впервые осуществить селективное окисление только одной двойной связи в 1,4-(*E,E*)-дистирилбензоле (**102**) с образованием соединения **103**.²⁵¹



Стирол как представитель алкенов с концевой двойной связью окисляется как при действии брома, так и HBr в ДМСО до фенилглиоксаля. При этом образуется существенно больше побочных продуктов, чем при окислении стильбенов.²⁵⁵

В случае окисления 3-стирил- и 3,6-дистирилкарбазолов системой HBr -ДМСО помимо окисления двойных связей побочно происходит бромирование ядра карбазола, а также метилирование свободных групп NH и образуются диоксо- и тетраоксопроизводные карбазола **104** и **105**.²⁵⁶

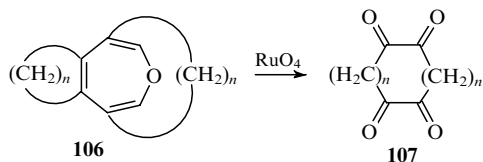


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Br}$.

Эти побочные, полезные в данном случае процессы протекают за счет взаимодействия карбазольного ядра с бромом и формальдегидом, выделяющимися при взаимодействии HBr с ДМСО при 120°C .²⁵⁶

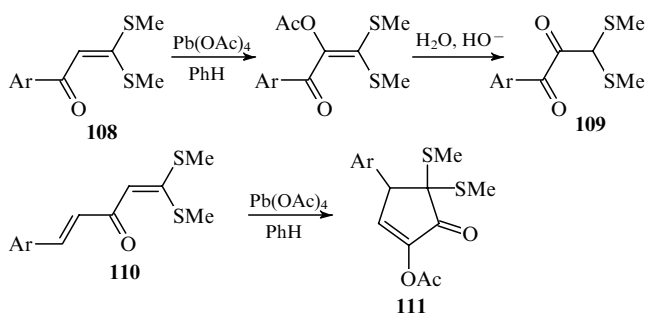
Вероятно, наиболее экономичным методом окисления стильбенов до diketонов (выходы 50–81%) является кипячение субстратов в уксусной кислоте в присутствии H_2SO_4 с добавками брома, иода, HBr , NaBr или сульфата натрия.^{218, 219} Как отмечалось выше, и в этом случае при использовании галогенов, галогенводородных кислот или их солей реакция окисления проходит через промежуточное электрофильное галогенирование двойных связей.^{218, 219}

Нельзя не отметить также примеры специфического окисления двойных связей, приводящего к образованию интересных типов дикарбонильных соединений. При окислении соединений **106** действием RuO_4 (из $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и NaIO_4) в смеси CCl_4 и водного MeCN образуются макроциклические бис- α -дикетоны **107** с выходами до 40%.²⁵⁷



$n = 6, 10$.

Дитиоацетали ароилкетенов **108** окисляются $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ в кипящем бензоле до ацетоксидитиоацеталей, которые в мягких условиях гидролизуются с образованием соединений **109**. В аналогичных условиях их винилологи **110** через окислительную циклизацию по Назарову образуют производные 2-ацетоксидиклопентенонов **111**, являющиеся предшественниками ди- и трикетонов.²⁵⁸

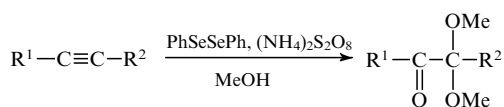


В отличие от алканов и алкенов, окисление алкинов до α -дикарбонильных соединений является одним из надежных синтетических методов получения веществ этого класса. Известно множество реагентов, способных с успехом осуществлять данный тип превращений, хотя и в этих случаях часто существует опасность расщепления углерод-углеродной связи как субстратов, так и продуктов. Окисление ацетиленов достаточно полно представлено в обзорах и книгах^{4, 5, 40, 234}, и мы будем, как правило, цитировать более новые или не вошедшие туда работы.

Алкины сравнительно устойчивы к действию кислорода и известны лишь единичные примеры их окисления кислородом до diketонов. При пропускании воздуха через раствор дифенилацетилена в уксусной кислоте, содержащей катализатор Co-Mn-MBr , в течение 3 ч при 110°C получают бензил **7a** с выходом до 90%.²⁵⁹ Описано также окисление циклооктина воздухом при низких температурах до соответствующего α -диона.²⁶⁰

Озонирование как терминальных, так и внутренних алкинов в спиртах при низких температурах служит методом синтеза кетоальдегидов и α -дикетон. Озонированием 1-этокси-1-пентина в гексане получен этиловый эфир 2-оксопентановой кислоты.²³⁴

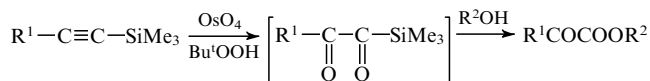
Окисление алкинов, не имеющих соседних с тройной связью метиленовых групп, до α -дикарбонильных соединений проводят диоксидом селена.^{40, 234} Окисление облегчается каталитическими добавками серной кислоты. Например, кипячение дифенилацетилена с SeO_2 в AcOH , содержащей серную кислоту, приводит к diketону **7a**. Фенилацетилен в тех же условиях дает фенилглиоксиловую кислоту.²³⁴ Другим селенсодержащим реагентом, окисляющим тройную связь, является дифенилдиселенид, который в кипящем метаноле в присутствии пероксодисульфата аммония превращает алкины в моноацетали diketонов и кетоальдегидов с хорошими выходами.²⁶¹



$\text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Ph}, 3\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 2\text{-BrC}_6\text{H}_4;$
 $\text{R}^2 = \text{H}; \text{R}^1 = \text{PhCH}_2, \text{Bu}^n, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{HOOCCH}_2; \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Pr}^n.$

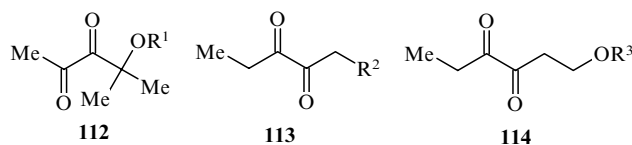
Широко используемыми окислителями алкинов являются перманганаты калия, цинка и аммония (см. обзоры^{4, 234, 262}). Насколько нам известно, терминальные ацетилены подвергаются при этом только окислительному расщеплению с образованием карбоновых кислот и потерей одного атома углерода, а α -дикетоны могут быть получены лишь из внутренних ацетиленов. Особенно эффективный общий метод синтеза α -дикарбонильных соединений из алкинов заключается в окислении последних перманганатом калия в водных растворах ацетона или диоксана в условиях, близких к нейтральным, что обеспечивается добавлением гидрокарбоната натрия и сульфата магния.²³⁴ Среди перманганатов калия, магния и цинка наиболее эффективным окислителем алкинов в хлористом метиле является перманганат цинка.²⁶³ Перманганат калия в водном ацетоне оказался удобным окислителем 3,6-ди(фенилэтинил)карбазолов до соответствующих 3,6-бис(фенилглиоксилоил)карбазолов.^{264, 265} Были изучены механизм реакции окисления алкинов KMnO_4 и влияние строения субстратов на этот процесс.²⁶⁶ Показано, что скорость окисления зависит от электронных, а не пространственных факторов.

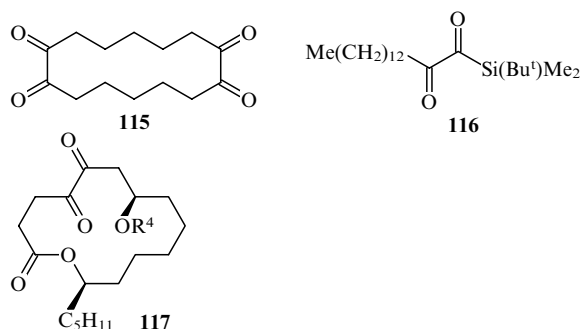
Наблюдается определенное сходство в окислении ацетиленов тетраоксидами осмия и рутения. Терминальные алкины окисляются OsO_4 до карбоновых кислот. В то же время алкины с внутренней тройной связью могут быть окислены этим реагентом до α -дикетон.^{234, 267} Было установлено, что OsO_4 в стехиометрических количествах в присутствии таких лигандов как пиридин или изохинолин образует с ацетиленами комплексы $2\text{OsO}_4\text{L}_4\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$ (L — пиридин, изохинолин), которые гидролизуются в присутствии сульфита натрия до соответствующих diketонов R^1COCOR^2 . Однако фенилацетилен образует при этом бензойную кислоту.²⁶⁸ Известны методы превращения алкинов в дикарбонильные производные с использованием каталитических количеств OsO_4 в присутствии соокислителей — хлората калия, пероксида водорода, *трет*-бутилгидропероксида, *N*-оксида морфолина.²³⁴ Считают, что истинным окислительным реагентом служит OsO_4 , а соокислитель, например хлорат калия, регенерирует OsO_4 из образующегося на первой стадии диоксида осмия.²⁶⁹ Ацетилен окисляется системой $\text{OsO}_4 - \text{KClO}_3$ до глиоксиловой кислоты,²⁶⁷ а алкоксиацетилены в сходных условиях образуют α -кетоксиэфиры с хорошими выходами.²⁶⁹ Триметилсилилалкины окисляются каталитическими количествами OsO_4 в присутствии Bu^tOOH в метаноле или *трет*-бутиловом спирте при 0°C до метиловых или бутиловых эфиров фенил(алкил)глиоксиловых кислот.²⁷⁰ Полагают, что α -кетоксиэфиры образуются из первичных продуктов окисления — силилированных diketонов — при их разложении спиртом.²⁷⁰



$\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Bu}^t.$

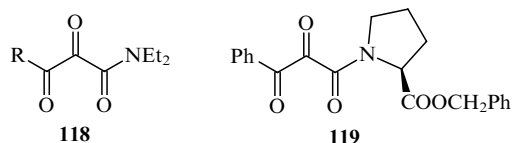
Тетраоксид рутения, генерируемый из дигидрата RuO_2 , RuCl_3 или дихлорида трис(трифенилфосфин)рутения и таких окислителей как NaIO_4 , NaOCl , PhIO или при электрохимическом окислении, *in situ* служит эффективным реагентом для превращения внутренних алкинов в α -дикетоны в мягких условиях.^{234, 271} Вероятно, основным преимуществом RuO_4 является мягкость его действия (часто комнатная или более низкие температуры) и высокая селективность. Так, дихлорид рутения с NaIO_4 позволяет получать с выходами 27–95% из соответствующих внутренних алкинов бензил **7a** и α -дикетоны **112–117** с различными функциональными группами.²⁷²



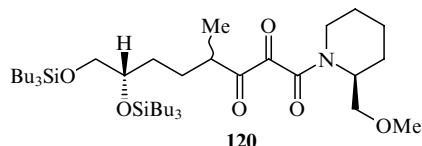


$R^1 = \text{Ac}$, тетрагидропиран-2-ил; $R^2 = \text{COOMe}$, OCOBu^t ;
 $R^3 = \text{CH}_2\text{Ph}$, тетрагидропиран-2-ил; $R^4 = \text{Si}(\text{Bu}^t)\text{Me}_2$.

Тот же метод был использован в синтезе дикетоамидов **118–120** из соответствующих ацетиленовых амидов.²⁷³

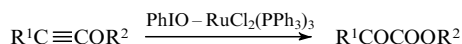


$R = \text{Ph}$, Bu , $\text{BuO}(\text{CH}_2)_4$.

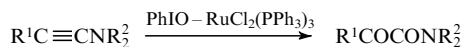


Терминальные ацетилены превращаются в карбоновые кислоты при окислении каталитическими количествами тетраоксида рутения, генерируемого электрохимически из диоксида рутения.²⁷¹ В то же время диалкил- и фенилалкилацетилены окисляются RuO_4 до α -дикетонов с высокими выходами в двухфазной системе CCl_4 –насыщенный водный раствор NaCl .²⁷¹

Иодозилбензол в комбинации с $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ в CCl_4 легко окисляет внутренние алкины до соответствующих α -дикетонов.²⁷⁴ Тот же реагент окисляет алкокси- и аминоацетилены до α -кетозэфиров и α -кетоамидов с выходами 44–84%.²⁷⁵



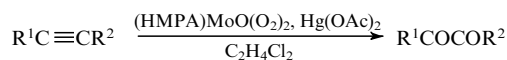
$R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Et}$; $R^1 = \text{Pr}^i$, $R^2 = \text{Me}$; $R^1 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $R^2 = \text{Me}$;
 $R^1 = \text{Bu}$, $R^2 = \text{Pr}^i$; $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Et}$.



$R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Et}$; $R^1 = \text{Pr}^i$, $R^2 = \text{Me}$; $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$, Et .

Другим реагентом, активно окисляющим тройные связи, является нитрат таллия. Однако его применение в синтезе α -дикарбонильных соединений довольно ограничено. Симметричные диалкилацетилены превращаются под действием $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ в метаноле в кислой среде в α -гидрокси- или α -метоксикетоны, а алкиларилацетилены подвергаются окислению с 1,2-алкильным сдвигом, давая карбоновые кислоты с разветвлением у α -углеродного атома.⁵ И только дифенилацетилен и его замещенные окисляются при кипячении с $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ в глице, содержащем HClO_4 , до бензилов с выходами 45–97%.²⁷⁶

В последние годы активно изучаются в качестве окислителей алкинов молибденовые и вольфрамовые пероксокомплексы.^{277–282} Показано, что как терминальные, так и внутренние ацетилены окисляются до соответствующих α -кетозальдегидов и α -дикетонов с неплохими выходами (55–90%) при действии комплекса $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$ с гексаметилофосфотриамидом в присутствии ацетата ртути в смеси дихлорэтана и метанола.²⁷⁷



$R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$, Ph ; $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$; $R^1 = \text{Bu}$, $R^2 = \text{H}$, Ph .

В отсутствие $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ окисления не происходит. Известно, что при действии пероксида водорода в кислой среде на соли Na_2MoO_4 ($M = \text{Mo}(\text{VI})$, $\text{W}(\text{VI})$), образуются оксодипероксокомплексы состава $\text{MO}(\text{O}_2)_2$, обладающие сильным окислительным действием. Оказалось, что разбавленный H_2O_2 в присутствии каталитических количеств молибдатов и вольфрамов Na_2MoO_4 , катализаторов межфазового переноса и ацетата ртути достаточно активно окисляет фенилацетилен и 1-гексин. Однако выходы соответствующих кетозальдегидов были низки, а основными продуктами являлись карбоновые кислоты.²⁷⁸ Дифенилацетилен в тех же условиях оставался инертным. Более высокую каталитическую активность в окислении ацетиленов пероксидом водорода проявили гетерополикислоты $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$,^{280–282} которые превращают ацетилен в глиоксаль (выход до 63%).²⁸⁰ Однако фенилацетилен и ряд диалкил- и алкилфенилацетиленов окисляются при этом в основном до карбоновых кислот, непредельных кетонов и α -кетозпоксидов.^{279, 281, 282} В общем этот тип каталитического окисления тройной связи до α -дикарбонильных соединений не более селективен, чем окисление пероксидом водорода или надкислотами. Так, известно, что трифторнадуксусная кислота окисляет дифенилацетилен, давая смесь бензила **7a** и бензойной кислоты.²⁸³ Смеси продуктов образуются и при окислении ацетиленов пероксидом водорода под действием триоксида метилрения MeReO_3 .²⁸⁴ При этом в двухфазной системе CH_2Cl_2 – H_2O дифенил-, дипропил- и трет-бутил(метил)ацетилены образуют соответствующие α -дикетоны (выходы 38–67%), а терминальные алкины (фенилацетилен и нонин-1) окисляются до фенил- и гептил-глиоксиловой кислот (выходы 68 и 47%).²⁸⁴

Оксиды азота катализируют окисление ацетилена до глиоксала при температурах 170–250°C,²⁸⁵ а в растворах 30–60%-ной HNO_3 $\text{Pd}(\text{II})$ катализирует его окисление до щавелевой кислоты.²⁸⁶ Показано, что ацетилен не окисляется в HNO_3 при 25°C или в системе HNO_3 – NaNO_2 , но PdCl_2 с NaNO_2 в азотной кислоте при 15°C вызывает образование глиоксала с выходом 40–50% в расчете на поглощенный ацетилен.²⁸⁷ Меньшую каталитическую активность проявляет $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Метилацетилен показал большую активность в окислении, чем ацетилен, а фенилацетилен дает устойчивые палладийорганические соединения, не окисляющиеся далее в условиях реакции.²⁸⁷

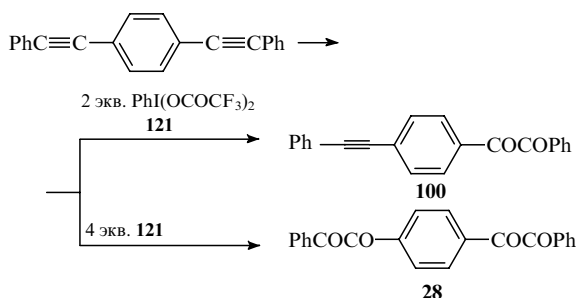
Дифенилацетилен окисляется с хорошим выходом до бензила **7a** действием комплексов $\text{Cr}(\text{V})$ с N,N' -этиленбиссалицилиденимином (salen-комплексы). Однако в этих же условиях фенилацетилен в основном превращается в бензойную кислоту, а фенилглиоксаль образуется при этом лишь в небольших количествах.^{288, 289}

Эффективно окисляет фенилацетилен и некоторые внутренние алкины моноадфосфорная кислота (H_3PO_5). Однако при этом образуются смеси соответствующих α -дикарбонильных соединений с бензойной кислотой и продуктами перегруппировки. Реакция проходит через промежуточные α -кетокарбены.²⁹⁰

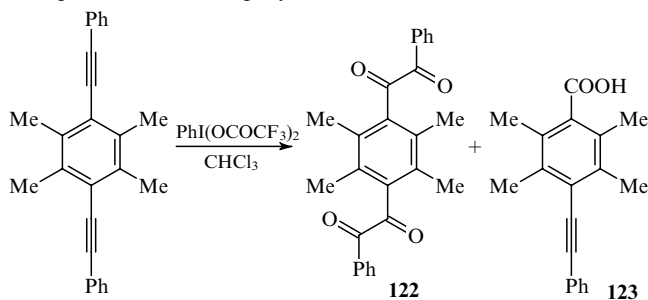
Через α -кетокарбеновые интермедиаты протекает и окисление алкинов диметил- и метил(трифторметил)диоксиранами. В результате образуются смеси продуктов окисления, среди которых присутствуют α -дикетоны и α -кетокислоты.^{291, 292}

Фенилиодозилтрифторацетат **121** мягко окисляет внутренние алкины до α -дикетонов, а терминальные алкины — до α -гидроксикетонов.^{293–296} Два эквивалента реагента **121** селективно окисляют одну тройную связь в бисфенилэтинилбензоле, давая ацетиленовый дикетон **100**, а четыре эквива-

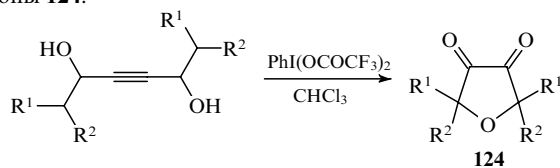
лента — полностью окисляют субстрат, превращая его в тетракетон **28**.²⁹³



В дифенилбутadiине под действием соединения **121** окисляется только одна тройная связь и получается смесь дифенил-1,4-диоксобутина (40%) и ацетиленового diketона **101** (30%).²⁹⁶ Соединение **121** окисляет дифенилацетилен и его производные с электронодонорными или умеренно электроноакцепторными группами до соответствующих бензолов с выходами более 70%. Однако из (4-нитрофенил)фенилацетилена образуется 4-нитробензил с выходом только 28%.²⁹⁴ Несмотря на высокую селективность реагента **121** как окислителя, полностью избежать разрыва тройной связи не удастся. Так, при окислении бисфенилэтинилдуrolа наряду с тетракетон **122** образуется кислота **123**.²⁹⁴



При действии соединения **121** на 1,4-дигидроксibuтины, наряду с ожидаемым окислением тройной связи, происходит внутримолекулярная дегидратация и с высокими выходами в одну стадию получают замещенные тетрагидрофуран-дионы **124**.²⁹⁷



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^1, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$.

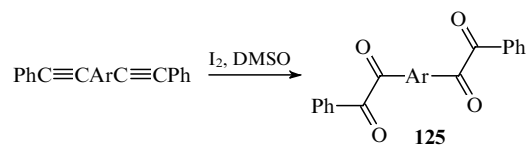
Иодозилбензол подобно соединению **121** также окисляет дифенилацетилен до бензила **7a**. При этом в механизме его действия обнаруживаются некоторые аналогии с механизмом окисления алкинов озоном.²⁹⁸

Другим окислителем на основе иода служит иодная кислота (H_5IO_6), которая превращает дифенилацетилен в бензил **7a** с почти количественным выходом при нагревании в уксусной кислоте.²⁹⁹ Определенным преимуществом этого окислителя, так же как и I_2O_5 , является то, что при кипячении дифенилацетилена в метаноле или этиленгликоле образуются моно- и diketали бензила **7a**, труднодоступные иными способами.²⁹⁹ Полагают, что истинной окисляющей частицей в этих случаях выступают не I^{7+} или I^{5+} , а I^+ . Это подтверждается превращением дифенилацетилена в моно- и диметилкеталь бензила **7a** при нагревании в метаноле с $\text{HgO}-\text{I}_2$.²⁹⁹

Эффективным окислителем тройных связей фенилацетилена, дифенил-, диметил- и метилфенилацетилена является *N*-бромсукцинимид в сухом ДМСО.³⁰⁰ Реакция может про-

ходить уже при комнатной температуре. Выход бензила **7a** достигает 98%, но остальные из перечисленных алкинов образуют α -дикарбонильные производные с меньшими выходами. Дифенилбутadiин окисляется при этом до дифенилтетракетона (PhCOCOCOCOPh), который был выделен в виде диоксима.³⁰⁰ Определенным недостатком данной окислительной системы является необходимость тщательной осушки ДМСО, так как в присутствии уже 0.5% воды окисления дифенилацетилена не происходит.³⁰⁰ Последнего недостатка лишены предложенные авторами работ^{253, 254} окислительные реагенты на основе товарного, неосушенного ДМСО — HBr , I_2 или PdCl_2 в ДМСО. Нагревание диарилацетиленов в ДМСО, содержащем иод, при 115–155°C обеспечивает высокие выходы бензолов.^{253, 254} Высокая активность и селективность реагента продемонстрирована тем, что он окисляет (4-нитрофенил)фенилацетилен с выходом 90% и не затрагивает даже такую лабильную и склонную к окислению группу как формильная в (4-формилфенил)фенилэтине.

Различные бисфенилэтиниларены окисляются до тетракетона **28**, а также тетракетонов **125** при нагревании в ДМСО с эквимольным количеством иода (выходы 71–90%).^{253, 254}



$\text{Ar} = 1,4\text{-C}_6\text{H}_4$, $4,4'\text{-C}_6\text{H}_4$, $4,4'\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$, дибензофуран-3,8-диил, $4,4'\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $4,4'\text{-C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4$, флуорен-2,7-диил, флуоренон-2,7-диил.

Этот же реагент был с успехом использован в синтезах 4,4'-бис(арилглиоксилоил)бензофенонов из 4,4'-бис(арилэтинил)бензофенонов³⁰¹ и ряда фторпроизводных бис- α -дикетон $\text{FC}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5\text{XC}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5\text{F}$ ($\text{X} = \text{CO}$, COCO , Het).³⁰²

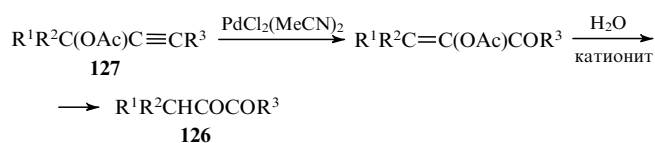
Снижением количества иода до каталитических удалось окислить только одну тройную связь в бисфенилэтинилбензоле и получить diketон **100**.²⁵² Выше было отмечено, что активность иода в ДМСО как окислителя двойных связей стильбенов невелика. Это позволяет селективно окислять исключительно тройную связь в соединении **98** с получением (*E*)-стирилбензила **103**.²⁵¹ Ацетиленсодержащий тетракетон **29** легко превращается под действием системы I_2 –ДМСО в гексакетон **94** с выходом 90%.⁵⁹ Таким образом, использование комбинации двух окислителей — HBr –ДМСО и I_2 –ДМСО впервые открывает возможность селективного окисления либо тройных, либо двойных связей в алкенилацетиленях.

Активность иода в ДМСО резко падает при окислении стерически затрудненного ацетиленового субстрата — бисметилацетилена, хотя направление окисления не изменяется.^{253, 254} Недавно обнаружен новый окислительный процесс.³⁰³ Оказалось, что при длительном нагревании стерически затрудненного бисфенилэтинилдуrolа с иодом в ДМСО главными продуктами являются не ожидаемый тетракетон **122**, а дурухион, 2,3,5,6-тетраметил-4-гидроксibenзил и бензойная кислота. Эта реакция представляет собой редкий пример, когда иод в ДМСО вызывает разрыв углерод-углеродных связей. Аналогичный процесс наблюдается при окислении алкенилацетилена **99**, когда вместо ожидаемого дифенилбутендиона были получены бензил **7a** и бензойная кислота.²⁵¹ Система I_2 –ДМСО оказалась неэффективной и в окислении терминального алкина — фенилацетилена. В этом случае даже при неполной конверсии субстрата образуется сложная смесь продуктов окисления с содержанием фенилглиоксала не более 20%.²⁵⁵

Показано,^{251, 253, 254, 304} что внутренние ацетилены (диарилацетилены и бисфенилэтинилбензолы) легко окисляются до бензила **7a** и тетракетонов **28** и **125** при нагревании

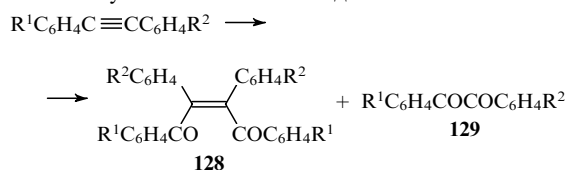
в ДМСО в присутствии каталитических количеств PdCl_2 . Этот реагент оказался еще более селективным, чем I_2 –ДМСО, по отношению к тройным связям. Он полностью инертен к олефинам. Это позволяет эффективно использовать его при окислении ацетиленовых соединений, содержащих двойные связи.²⁵¹ В то же время PdCl_2 –ДМСО более чувствителен, чем иод в ДМСО, к стерическим факторам в молекулах субстратов.^{253, 254}

Предложен³⁰⁵ метод получения α -дикетонов **126** с хорошими выходами из α -ацетоксиалкинов **127**. На первой стадии процесса происходит окисление субстратов **127** под действием комплексов PdCl_2 с ацетонитрилом или бензонитрилом в очень мягких условиях при комнатной температуре. Получающиеся при этом енолацетаты легко гидролизуются до дикетонов **126** в присутствии катионообменных смол.



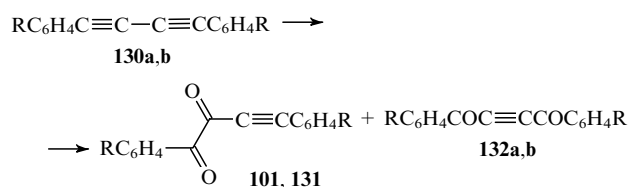
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Alk}, \text{cyclo-Alk}, \text{Ar}.$

При анодном окислении диарилацетиленов в ацетонитриле на графитовом электроде образуются смеси продуктов, главными компонентами которых являются 1,2,3,4-тетраарилбут-2-ен-1,4-дионы **128**.³⁰⁶ Соответствующие же бензилы **129** получают лишь с выходами 12–35%.



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{OMe}.$

В сходных условиях анодное окисление диарилбутадинов **130a,b** приводит соответственно к 1,2-дикетонам **101** и **131** и 1,4-дикетобутинам **132a,b**.³⁰⁶



$\text{R} = \text{H}$ (**101**, **130a**, **132a**), OMe (**130b**, **131**, **132b**).

Выходы α -дикетонов **101** и **131** составляют 5 и 28% соответственно, а соединений **132a,b** — 60 и 12%.³⁰⁶ Ранее было показано, что смесь тех же продуктов **101** и **132a** образуется при окислении дифенилбутадиина фенилиодозилтрифторацетатом **121**.²⁹⁶

V. Заключение

Несмотря на большое разнообразие окислительных методов синтеза вицинальных ди- и поликарбонильных соединений (чаще α -дикетонов) исследования в этом направлении активно продолжают. При этом можно выделить несколько наиболее актуальных, с нашей точки зрения, проблем.

Так, на сегодняшний день существует много надежных и общих окислительных реагентов для окисления таких субстратов, как кетоны, их α -гидрокси, α -галогенпроизводные, а также β -дикетоны. В то же время сравнительно слабо разработаны методы окисления алкенов, вицинальных диалогенов и особенно алканов. Для этих классов соединений почти нет общих реагентов, за исключением недавно предложенных окислителей на основе ДМСО, пригодных для

окисления алкенов и замещенных 1,2-дибромэтанов. Только с появлением таких реагентов как HBr –ДМСО, I_2 –ДМСО, PdCl_2 –ДМСО стало возможным селективное окисление либо тройной, либо двойной связи в алкенилацетиленовых. Результаты, приведенные в главе IV, убедительно показывают, что для синтеза α -дикарбонильных соединений более удобны в качестве субстратов алкины, а не алкены и, тем более, не алканы. Таким образом, традиционные взгляды на то, что «ацетилены окисляются менее легко, чем алкены», требуют пересмотра.³⁰⁷

Еще одна проблема заключается в явном дефиците надежно доказанных механизмов приведенных в данном обзоре окислительных реакций. Несмотря на большое число исследований, механизмы действия даже таких хорошо изученных окислителей как SeO_2 и KMnO_4 остаются дискуссионными. Сравнительно мало опубликовано систематических исследований по количественной оценке влияния строения субстратов и окислительных реагентов на реакционную способность. В связи с недостаточностью теоретической базы новые реагенты в данной области синтетической химии появляются, как правило, случайно, а подавляющее большинство публикаций носит в основном препаративный характер.

Наконец, хотелось бы отметить, что до сих пор не разработаны общие подходы к синтезу соединений с количеством вицинальных карбонильных групп больше трех и опубликованы только единичные работы по синтезу ациклических пентакетонов. В то же время недавние неэмпирические квантово-химические расчеты показывают, что гипотетические поликетоны $\text{R}(\text{CO})_n\text{R}$ ($n = 6-11$) могут быть довольно стабильными соединениями.³ Их получение является одной из актуальных проблем органического синтеза.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-33054).

Литература

1. M.B. Rubin. *Chem. Rev.*, **75**, 177 (1975)
2. G. Seitz, P. Imming. *Chem. Rev.*, **92**, 1227 (1992)
3. G. Frapper, C.-X. Cu, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, M. Kertesz. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2011 (1997)
4. Е.С. Кронгауз. *Успехи химии*, **46**, 112 (1977)
5. M. Hudlicky. *Oxidation in Organic Chemistry. Vol. 186. (ACS Monograph)*. Washington, DC, 1990. P. 433
6. H. Wieland, S. Bloch. *Berichte*, **37**, 1524 (1904)
7. А.В. Докс. В кн. *Синтезы органических препаратов. Т.1.* Изд-во иностр. лит., Москва, 1949. С. 550
8. L. Horner, F. Maurer. *Liebigs Ann. Chem.*, **736**, 135 (1970)
9. H. H. Wasserman, D. S. Ennis, C. B. Vu, G. Schulte, M. E. Munk, M. Madison, K. V. Velusami. *Heterocycles*, **35**, 975 (1993)
10. L. Claisen, O. Manasse. *Berichte*, **22**, 526 (1889)
11. WO PCT 17898; *Chem. Abstr.* **120**, 30556 (1994)
12. J. M. Bobbitt, M. C. L. Flores. *Heterocycles*, **27**, 509 (1988)
13. D. Zhao, D. G. Lee. *Synthesis*, 915 (1994)
14. C. Glidewell, S. Z. Ahmed, M. Gottfried, P. Lightfoot, B. J. L. Royle, J. P. Scott, J. Wonnemann. *J. Organomet. Chem.*, **530**, 177 (1997)
15. B. M. Choudary, G. V. S. Reddy, K. K. Rao. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 323 (1993)
16. П.Г. Сергеев, А.М. Сладков. *Журн. общ. химии*, **27**, 819 (1957)
17. E. McCallagh, B. K. Hoduett. *Appl. Catal.*, **A**, **97**, 39 (1993)
18. E. McCallagh, N. C. Rigas, J. T. Cleaves, B. K. Hoduett. *Appl. Catal.*, **A**, **95**, 183 (1993)
19. C. A. Horiuchi, H. Kiyomiga, M. Takahashi, Y. Suzuki. *Synthesis*, 785 (1989)
20. M. M. Abu-Omar, J. H. Espenson. *Organometallics*, **15**, 3543 (1996)
21. А. Холмгрен, В. Уэнер. В кн. *Синтезы органических препаратов. Т.4.* Изд-во иностр. лит., Москва, 1963. С. 20
22. Д. Спир, Т. Дабович. В кн. *Синтезы органических препаратов. Т.3.* Изд-во иностр. лит., Москва, 1952. С. 12
23. F. Bonadies, C. Bonini. *Synth. Commun.*, **18**, 1573 (1988)

24. L.Liu, M.Chen, K.Cai. *Chin. Chem. Lett.*, **3**, 585 (1992)
25. L.Liu, M.Chen, K.Cai. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **14**, 809 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 162916 (1994)
26. H.H.Wasserman, J.E.Pickett. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4695 (1985)
27. H.H.Wasserman, J.E.Pickett. *Tetrahedron*, **41**, 2155 (1985)
28. M.Utaka, M.Nakatani, A.Takeda. *Tetrahedron*, **41**, 2163 (1985)
29. M.Utaka, M.Nakatani, A.Takeda. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 803 (1983)
30. W.Weiss, H.Muss. *Chem. Ber.*, **118**, 1271 (1985)
31. D.V.Rao, F.A.Stuber, H.Ulrich. *J. Org. Chem.*, **44**, 456 (1979)
32. Z.-X.Si, X.-Y.Jiao, B.-F.Hu. *Synthesis*, 509 (1990)
33. Е.Б.Меркушев. *Успехи химии*, **56**, 1444 (1987)
34. R.M.Moriarti, R.K.Vaid. *Synthesis*, 431 (1990)
35. R.M.Moriarti, R.K.Vaid, G.F.Koser. *Synlett*, 365 (1990)
36. P.J.Stang, V.V.Zhdankin. *Chem. Rev.*, **96**, 1123 (1996)
37. S.D.Meyer, S.L.Schreiber. *J. Org. Chem.*, **59**, 7549 (1994)
38. O.Prakash, P.K.Sharma, N.Saini. *Indian. J. Chem.*, **B34**, 632 (1995)
39. B.Singh, R.Chand. *Tetrahedron*, **41**, 2871 (1985)
40. N.Rabjohn. *Org. React. (N. Y.)*, **24**, 261 (1976)
41. F.Wegand, H.Weber, E.Maekawa. *Chem. Ber.*, **90**, 1879 (1957)
42. А.с. 1715801 СССР; *Бюл. изобрет.*, (8), 85 (1992)
43. А.Ронзио, Т.Во. В кн. *Синтезы органических препаратов. Т.3.* Изд-во иностр. лит., Москва, 1952. С.438
44. К.Хэч, С.Бэнкс, Х.Дил. В кн. *Синтезы органических препаратов. Т.4.* Изд-во иностр. лит., Москва, 1963. С.229
45. Пат. 3679753 США; *Chem. Abstr.*, **77**, 100915 (1972)
46. R.Gleiter, G.Krennrich. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 449 (1986)
47. M.Tiecco, L.Testaferri, M.Tingoli, D.Bartoli. *J. Org. Chem.*, **55**, 4523 (1990)
48. M.Tiecco, L.Testaferri, M.Tingoli, D.Bartoli, F.Marini. *J. Org. Chem.*, **56**, 5207 (1991)
49. N.Kornblum, J.W.Pawers, G.J.Anderson, W.J.Jones, H.O.Larson, O.Levand, W.M.Weaver. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6562 (1957)
50. W.W.Epstein, F.W.Sweat. *Chem. Rev.*, **67**, 247 (1967)
51. T.T.Tidwell. *Synthesis*, 857 (1990)
52. T.L.Lee. In *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 7.* (Ed. B.Trost). Pergamon Press, New York, 1991. P.291
53. Пат. 3435064 США; *Chem. Abstr.*, **70**, 94683 (1969)
54. E.Schipper, M.Cinnamon, L.Rascher, Y.H.Chiang, W.Oroshnik. *Tetrahedron Lett.*, 6201 (1968)
55. М.С.Юсубов, Г.А.Жолобова, В.Хабиер, В.Д.Филимонов. *Журн. орг. химии*, **33**, 184 (1997)
56. M.B.Floyd, M.T.Du, P.F.Fabio, L.A.Jacob, B.D.Johnson. *J. Org. Chem.*, **50**, 5022 (1985)
57. Пат. 5011998 США; *РЖХим*, 14 Н 58 (1992)
58. В.Д.Филимонов, М.С.Юсубов, В.Д.Огородников. *Журн. орг. химии*, **25**, 838 (1989)
59. М.С.Юсубов, В.Д.Филимонов, И.В.Хлебникова, В.П.Васильева, В.К.Чайковский. *Журн. орг. химии*, **29**, 1843 (1993)
60. N.Furukawa, T.Akasaka, T.Aida, S.Oae. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 372 (1977)
61. J.Tatsugi, Y.Izawa. *J. Chem. Res., Synop.*, 356 (1988)
62. J.Tatsugi, Y.Izawa. *Synth. Commun.*, **28**, 859 (1998)
63. R.Oda, Y.Hayashi. *Tetrahedron Lett.*, 2181 (1967)
64. A.B.Jones. In *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 7.* (Ed. B.Trost). Pergamon Press, New York, 1991. P.151
65. Г.К.Налбандян, А.П.Мкртчян, А.С.Норавян. *Арм. хим. журн.*, **44**, 431 (1991)
66. R.Gleiter, R.Kramer, H.Irngartinger, C.Bissinger. *J. Org. Chem.*, **57**, 252 (1992)
67. R.Gleiter, M.Staib, U.Ackermann. *Liebigs Ann. Chem.*, 1655 (1995)
68. K.Rulmann, S.Poreda. *J. Prakt. Chem.*, **12**, 18 (1960)
69. J.Strating, S.Reiffers, H.Wynberg. *Synthesis*, 209 (1971)
70. J.Strating, S.Reiffers, H.Wynberg. *Synthesis*, 211 (1971)
71. J.M.Denis, J.Champion, J.M.Conia. *Org. Synth. Collect. Vol.*, **7**, 112 (1990)
72. H.-G.Heine, D.Wendisch. *Liebigs Ann. Chem.*, 463 (1976)
73. J.M.Conia, J.M.Denis. *Tetrahedron Lett.*, 2845 (1971)
74. H.W.Wynberg, J.Strating, S.Reiffers. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **89**, 982 (1970)
75. A.Laurent. *Annalen*, **17**, 91 (1836)
76. N.N.Zinin. *Annalen*, **34**, 188 (1840)
77. Х.Т.Кларк, Е.Е.Дреджер. В кн. *Синтезы органических препаратов. Т.1.* Изд-во иностр. лит., Москва, 1949. С.83
78. M.Weiss, M.Appel. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3666 (1948)
79. K.D.Zhang, R.Fan. *Chin. Chem. Lett.*, **7**, 7 (1996)
80. W.-Y.Sun, N.Ueyama, A.Nakamura. *Tetrahedron*, **48**, 1557 (1992)
81. W.-Y.Sun, N.Ueyama, A.Nakamura. *Tetrahedron*, **49**, 1357 (1993)
82. Пат. 05 213824 Япония; *Chem. Abstr.*, **120**, 77036 (1994)
83. D.H.R.Barton, A.G.Brewster, R.A.H.F.Hui, D.J.Lester, S.V.Ley, T.G.Back. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 952 (1978)
84. M.K.Chaudhuri, S.K.Chetti, S.Lynden, P.C.Paul, P.Srinivas. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1894 (1994)
85. S.Kondo, M.Ohira, S.Kawasoe, H.Kunisada, Y.Yuki. *J. Org. Chem.*, **58**, 5003 (1993)
86. W.Rigby. *J. Chem. Soc.*, 793 (1951)
87. H.Firouzabadi, I.Mohammadpour-Baltork. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1131 (1992)
88. H.Firouzabadi, E.Mottghinejad, M.Seddighi. *Synthesis*, 378 (1989)
89. H.Firouzabadi, D.Mohajer, M.Entezari-Moghadam. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2185 (1988)
90. H.Firouzabadi, I.Mohammadpour-Baltork. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2319 (1995)
91. H.Firouzabadi, N.Iranpoor, F.Kiaeezadeh, J.Toofan. *Tetrahedron*, **42**, 719 (1986)
92. H.Firouzabadi, A.Sardarian, H.Badparva. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 685 (1996)
93. S.Yu. *Huaxue Shiji*, **14**, 369 (1992)
94. M.Frigerio, M.Santagostino, S.Sputore, G.Palmisano. *J. Org. Chem.*, **60**, 7272 (1995)
95. Д.А.Баллард, В.М.Ден. В кн. *Синтезы органических препаратов. Т.1.* Изд-во иностр. лит., Москва, 1949. С.88
96. K.Takaki, M.Yasumura, K.Negoro. *J. Org. Chem.*, **48**, 54 (1983)
97. I.Dey, I.Nongkynrih, M.K.Mahanti. *Oxid. Commun.*, **16**, 124 (1993)
98. P.Laszlo. In *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 7.* (Ed. B.Trost). Pergamon Press, New York, 1991. P.839
99. L.DeLaude, P.Laszlo. *J. Org. Chem.*, **61**, 6360 (1996)
100. L.Lopez, G.Mele, A.Nacci, L.Troisi. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 3897 (1993)
101. B.Lou, L.Dai. *Youji Huaxue*, **10**, 357 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 5950 (1991)
102. X.Ding, G.Liu, Z.Teng, W.Xu. *Youji Huaxue*, **10**, 366 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 5951 (1991)
103. K.Akiba, H.Ohnari, K.Ohkata. *Chem. Lett.*, 1577 (1985)
104. H.-J.Bestmann, J.Lienert, L.Mott. *Liebigs Ann. Chem.*, **718**, 24 (1968)
105. M.Piao. *Huaxue Yu Nianhe*, 78 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 157224 (1994)
106. T.Morimoto, S.Tazawa, T.Koike, M.Hirano. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 1991 (1988); *РЖХим*, 10 Б 4095 (1989)
107. W.W.Hartman, J.B.Dickey. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1228 (1933)
108. T.S.Gardner, E.Wenis, L.Lee. *J. Org. Chem.*, **23**, 823 (1958)
109. P.Ruggli, P.Zeller. *Helv. Chim. Acta*, **28**, 741 (1945)
110. A.T.Blomquist, A.Goldstein. *Org. Synth. Collect. Vol.*, **4**, 838 (1963)
111. G.A.Olah, A.Wu. *Synthesis*, 1177 (1991)
112. М.С.Юсубов, В.Д.Филимонов, В.Д.Огородников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 868 (1991)
113. М.С.Юсубов. Дис. канд. хим. наук. ТПУ, Томск, 1989
114. C.Palomo, J.M.Aizpurua, I.Ganboa, F.Carreaux, C.Cuevas, E.Maneiro, J.M.Ontorio. *J. Org. Chem.*, **59**, 3123 (1994)
115. C.Palomo, J.M.Aizpurua, F.P.Cossio, J.M.Garcia, M.C.Lopez. *J. Org. Chem.*, **55**, 2070 (1990)
116. C.Palomo, J.M.Aizpurua, C.Cuevas, R.Urchegui, A.Linden. *J. Org. Chem.*, **61**, 4400 (1996)
117. M.Van Dyke, N.D.Pritchard. *J. Org. Chem.*, **32**, 3204 (1967)
118. J.P.Burkhart, N.P.Peet, P.Bey. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3433 (1988)
119. S.V.Ley, J.Norman, W.P.Griffith, S.P.Marsden. *Synthesis*, 639 (1994)
120. Пат. 93 140040 Япония; *Chem. Abstr.*, **119**, 180397 (1993)
121. Z.Ma, J.M.Bobbit. *J. Org. Chem.*, **56**, 6110 (1991)
122. F.A.Davis, A.C.Scheppard. *Tetrahedron*, **45**, 5703 (1988)
123. D.D.DesMarteau, V.A.Petrov, V.Montanari, M.Pregiolato, G.Resnati. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 7245 (1992)
124. L.Feldberg, Y.Sasson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1807 (1994)
125. C.Djerassi, H.J.Ringold, G.Rozenkranz. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5533 (1954)
126. S.Thuan, J.Weimann. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **272**, 621 (1972)
127. W.Weiss, H.Staudinger. *Liebigs Ann. Chem.*, **754**, 152 (1971)

128. R.Heilmann, P.Baret. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **267**, 579 (1968)
129. Д.Тоттер, У.Дарби. В кн. *Синтезы органических препаратов. Т.3. Изд-во иностр. лит., Москва, 1952. С.472*
130. M.W.Miller. *Tetrahedron Lett.*, 2545 (1969)
131. L.DeBorger, M.Anteunis, H.Lammens, M.Verzele. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **73**, 73 (1964)
132. S.N.Kilenyi. In *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 7.* (Ed. B.Trost). Pergamon Press, New York, 1991. P.653
133. N.Kornblum, W.J.Jones, G.J.Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4113 (1959)
134. K.Torssell. *Acta. Chem. Scand.*, **27**, 1 (1967)
135. K.Torssell. *Tetrahedron Lett.*, 4445 (1967)
136. J.M.Hunsberger, J.M.Tien. *Chem. Ind. (London)*, 88 (1959)
137. L.A.Carpino. *J. Org. Chem.*, **29**, 2820 (1964)
138. D.P.Bauer, R.S.Macomber. *J. Org. Chem.*, **40**, 1990 (1975)
139. K.Hattori, T.Yoshida, K-i.Rikuta, T.Miyakoshi. *Chem. Lett.*, 1885 (1994)
140. R.N.Iacona, A.T.Rowland, H.R.Nace. *J. Org. Chem.*, **29**, 3495 (1964)
141. K.Sato, S.Suzuki, Y.Kojima. *J. Org. Chem.*, **32**, 339 (1967)
142. K.Sato, Y.Kojima, H.Sato. *J. Org. Chem.*, **35**, 2374 (1970)
143. K.Sato, S. Inoue, M.Hirayama, M.Ohashi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1647 (1977)
144. N.Kornblum, H.W.Frazier. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 865 (1966)
145. R.E.Brown, H.V.Hansen, D.M.Lustgarten, R.J.Stonaback, R.I.Meltzer. *J. Org. Chem.*, **33**, 4180 (1968)
146. R.L.Letzinger, D.Jamison. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 193 (1961)
147. H.Sliwa, A.Tartar. *J. Org. Chem.*, **41**, 160 (1976)
148. S.Mukaiyama, J. Inanaga, Y.Yamaguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2221 (1981)
149. V.E.Gunn, J.-P.Anselme. *J. Org. Chem.*, **42**, 754 (1977)
150. R.J.Bergeron, P.G.Hoffman. *J. Org. Chem.*, **44**, 1835 (1979)
151. N.DeKimpe, E.Stanoeva, M.Boeykens. *Synthesis*, 427 (1994)
152. M.R.Mahran, W.A.Abdou, M.M.Sidki, H.Wamhoff. *Synthesis*, 506 (1987)
153. H.H.Wasserman, J.L.Ives. *J. Org. Chem.*, **50**, 3573 (1985)
154. H.H.Wasserman, J.Fukuyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 371 (1989)
155. R.Conrow, P.S.Portoghese. *J. Org. Chem.*, **51**, 938 (1986)
156. K.Kim, Y.H.Kim. *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **14**, 649 (1993)
157. T.Wieland, D.Grimm. *Chem. Ber.*, **96**, 275 (1963)
158. M.Murakami, I.Komoto, H.Ito, Y.Ito. *Synlett*, 511 (1993)
159. M.Murakami, H.Masuda, T.Kawano, H.Nakamura. *J. Org. Chem.*, **56**, 1 (1991)
160. A.Miyashita, H.Matsuda, T.Higashino. *Chem. Pharm. Bull.*, **40**, 2627 (1992)
161. H.-J.Bestmann, O.Klein, L.Gothlich, H.Buckschewski. *Chem. Ber.*, **96**, 2259 (1963)
162. R.Gleiter, G.Krennrich, M.Langer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 999 (1986)
163. A.Saba. *Synth. Commun.*, **24**, 695 (1994)
164. P.Darkins, N.McCarthy, M.A.McKervey, T.Ye. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1222 (1993)
165. T.Hirao, Y.Ohshiro. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3917 (1990)
166. B.Ortiz, P.Villanueva, F.Walls. *J. Org. Chem.*, **37**, 2748 (1972)
167. T.Ibata, G.S.Singh. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2581 (1994)
168. B.Gregoire, M.-C.Carre, P.Caubere. *J. Org. Chem.*, **51**, 1419 (1986)
169. M.-C.Carre, P.Caubere. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 3103 (1985)
170. E.Corey, B.W.Erickson. *J. Org. Chem.*, **40**, 231 (1971)
171. P.C.B.Page, A.E.Graham, B.K.Park. *Tetrahedron*, **48**, 7265 (1992)
172. M.D.Rozwadowska, M.Chrzanowska. *Tetrahedron*, **41**, 2885 (1985)
173. D.R.Williams, L.A.Robinson, G.S.Amato, M.H.Osterhout. *J. Org. Chem.*, **57**, 3740 (1992)
174. K.Schauk, C.Lick. *Synthesis*, 392 (1983)
175. H.H.Wasserman, G.H.Kuo. *Tetrahedron*, **48**, 7071 (1992)
176. R.A.Aitken, J.I.G.Cadogan, I.Cosney. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **101**, 281 (1995)
177. E.C.Taylor, R.A.Conley, D.K.Jonson, A.McKillop, M.E.Ford. *J. Org. Chem.*, **45**, 3433 (1980)
178. R.M.Moriarty, J.S.Kroszowshahi, O.Prakash. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2961 (1985)
179. A.J.Fatiadi. *Synthesis*, 229 (1971)
180. T.K.M.Shing. In *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 7.* (Ed. B.Trost). Pergamon Press, New York, 1991. P.703
181. Л.П.Степовик, В.А.Додонов, М.В.Хаджи. *Журн. общ. химии*, **63**, 2364 (1993)
182. Ю.Дзегец, Г.Андриевски. *Журн. общ. химии*, **63**, 1938 (1993)
183. C.A.Amon, M.G.Banwell, G.L.Gravatt. *J. Org. Chem.*, **52**, 4851 (1987)
184. R.Schobert. *Synthesis*, 741 (1987)
185. M.Frigerio, M.Santagostino. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8019 (1994)
186. Пат. 658533 Европа; *Chem. Abstr.*, **123**, 285513 (1995)
187. T.Iwahama, S.Sakaguchi, Y.Nishiyama, Y.Ishii. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1523 (1995)
188. T.Miyazawa, T.Endo. *J. Org. Chem.*, **50**, 3930 (1985)
189. R.Siedlecka, J.Skarzewski, J.Mlochowski. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2177 (1990)
190. P.L.Anelli, S.Banfi, F.Montanari, S.Quici. *J. Org. Chem.*, **54**, 2970 (1989)
191. M.G.Banwell, V.S.Bridges, J.R.Dupuche, S.L.Richards, J.M.Walter. *J. Org. Chem.*, **59**, 6338 (1994)
192. S.L.Regen, G.M.Whitesides. *J. Org. Chem.*, **37**, 1832 (1972)
193. Y.Masuyama, M.Takahashi, Y.Kurusu. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4417 (1984)
194. G.Green, W.P.Griffith, D.M.Hollinshead, S.V.Ley, M.Schroder. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 681 (1984)
195. A.McKillop, L.S.Mills. *Synth. Commun.*, **17**, 647 (1987)
196. R.A.Sheldon, J.Dakka. *Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem.*, **109**, 520 (1993)
197. A.J.Bailey, W.P.Griffith, S.I.Mostafa, P.A.Sherwood. *Inorg. Chem.*, **32**, 268 (1993)
198. S.Campestrini, F.DiFuria, F.Novello. *J. Mol. Catal.*, **78**, 159 (1993)
199. Пат. 67670 Япония; *Chem. Abstr.*, **122**, 313080 (1995)
200. Пат. 1806127 СССР; *Бюл. изобрет.* (12), 179 (1993)
201. A.Cabrera, J.L.Arias, S.E.Almaraz. *Afinidad*, **51**, 287 (1994)
202. P.Bovicelli, P.Lupatteli, A.Sanetti. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3031 (1995)
203. T.R.Kelly, T.E.Schmidt, J.G.Haggerty. *Synthesis*, 544 (1972)
204. T.Cohen, T.Tsuji. *J. Org. Chem.*, **26**, 1681 (1961)
205. T.Tsuji. *Tetrahedron Lett.*, 2975 (1967)
206. T.M.Santosusso, D.Swern. *Tetrahedron Lett.*, 4261 (1968)
207. T.M.Santosusso, D.Swern. *J. Org. Chem.*, **40**, 2764 (1975)
208. T.Tsuji. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 645 (1989)
209. D.Villemin, M.Hammadi. *Synth. Commun.*, **25**, 3141 (1995)
210. P.Raubo, J.Wicha. *J. Org. Chem.*, **59**, 4356 (1994)
211. М.С.Юсубов, В.Д.Филимонов, В.Д.Огородников. *Журн. орг. химии*, **34**, 94 (1998)
212. Y.D.Vankar, S.P.Singh. *Chem. Lett.*, 1939 (1986)
213. Y.D.Vankar, R.K.Saksena, A.Bawa. *Chem. Lett.*, 1241 (1989)
214. Y.D.Vankar, K.Shah, A.Bawa, S.P.Singh. *Tetrahedron*, **47**, 8883 (1991)
215. H.Suzuki, K.Ninomiya, M. Inouye. *Chem. Lett.*, 821 (1985)
216. М.С.Юсубов, В.Д.Филимонов. *Журн. орг. химии*, **25**, 1561 (1989)
217. D.Villemin, M.Hammadi. *Synth. Commun.*, **25**, 3145 (1995)
218. М.С.Юсубов, Е.А.Краснокутская, В.Д.Филимонов. *Журн. орг. химии*, **28**, 869 (1992)
219. Е.А.Краснокутская, М.С.Юсубов, В.Д.Филимонов, В.Хабихер. *Журн. орг. химии*, **32**, 1041 (1996)
220. A.H.Abdourazak, Z.Marcinow, H.E.Folson, F.R.Fronczek, R.Sygula, A.Sygula, P.W.Rabideau. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3857 (1994)
221. M.D.Clayton, Z.Marcinow, P.W.Rabideau. *J. Org. Chem.*, **61**, 6052 (1996)
222. B.M.Trost. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 918 (1969)
223. J.Leyendecker, U.Niewohner, W.Steglich. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2375 (1983)
224. A.K.Mukherjee, P.Margaretha, W.C.Agosta. *J. Org. Chem.*, **61**, 3388 (1996)
225. А.Ю.Яговкин. Дис. канд. хим. наук. ТПУ, Томск. 1994
226. М.М.Дашевский. *Аценафтен*. Химия, Москва, 1966
227. К.Ф.Аллен, Дж.А.Ван Аллен. В кн. *Синтезы органических препаратов. Т.3. Изд-во иностр. лит., Москва, 1952. С.82*
228. А.С.Эджиня, С.Р.Трусов, О.Я.Нейланд. *Журн. орг. химии*, **24**, 452 (1988)
229. С.Р.Трусов, А.С.Эджиня. *Нефтехимия*, **30**, 419 (1990)
230. С.Р.Трусов, А.С.Эджиня. *Нефтехимия*, **31**, 666 (1991)
231. В.А.Додонов, Е.И.Зиновьева. *Металлоорг. химия*, **6**, 375 (1993)
232. D.H.R.Barton, W.Chavasiri, D.R.Hill, B.Hu. *New. J. Chem.*, **18**, 611 (1994)

233. J.Cossy, D.Belotti, V.Bellosta, D.Brocce. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 6089 (1994)
234. А.Хейнс. *Методы окисления органических соединений*. Мир, Москва, 1988
235. K.A.Javadi, N.Sonoda, S.Tsutsumi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2056 (1969)
236. K.B.Sharpless, R.F.Lauer, O.Repic, A.Y.Teranishi, D.R.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3303 (1971)
237. H.P.Jensen, K.B.Sharpless. *J. Org. Chem.*, **39**, 2314 (1974)
238. C.D.Hurd, R.W.McNamee, F.O.Green. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2979 (1939)
239. D.G.Lee, V.S.Chang. *J. Org. Chem.*, **43**, 1532 (1978)
240. S.Baskaran, J.Das, S.Chandrasekaran. *J. Org. Chem.*, **54**, 5182 (1989)
241. И.Л.Кунянц, С.А.Постовой, Н.И.Делягина, Ю.В.Зейфман. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2256 (1987)
242. Ю.В.Зейфман, С.А.Постовой, Н.И.Делягина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 738 (1989)
243. W.A.Herrmann, S.J.Eder. *Chem. Ber.*, **126**, 31 (1993)
244. Пат. 4210733 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **120**, 269719 (1994)
245. J.Urbanski, L.Wrobel. *Pol. J. Chem.*, **58**, 899 (1984)
246. J.Muzart, A.N'Ait Ajjou. *New. J. Chem.*, **18**, 731 (1994)
247. С.Р.Трусов, А.Л.Маделис, А.С.Эджия. *Нефтехимия*, **33**, 341 (1993)
248. Y.Ogata, I.Urasaki. *J. Org. Chem.*, **38**, 100 (1973)
249. М.С.Юсубов, В.Д.Филимонов. *Журн. орг. химии*, **25**, 218 (1989)
250. Пат. 1824390 СССР; *Бюл. изобрет.* (24), 55 (1993)
251. M.S.Yusubov, V.D.Filimonov, V.P.Vasilyeva, Ki-Whan Chi. *Synthesis*, 1234 (1995)
252. M.S.Yusubov, V.D.Filimonov. *Synthesis*, 131 (1991)
253. M.S.Yusubov, E.A.Krasnokutskaya, V.P.Vasilyeva, V.D.Filimonov, Ki-Whan Chi. *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **16**, 86 (1995)
254. М.С.Юсубов, Ки Ван Чи, Е.А.Краснокутская, В.П.Васильева, В.Д.Филимонов. *Журн. орг. химии*, **31**, 1675 (1995)
255. Е.А.Краснокутская, В.Хабихер, М.С.Юсубов, В.Д.Филимонов. *Журн. орг. химии*, **33**, 179 (1997)
256. М.С.Юсубов, Е.А.Краснокутская, В.Д.Филимонов, Л.Ф.Ковалева. *Химия гетероцикл. соединений*, 1477 (1992)
257. W.Tochtermann, M.Naase, R.Dibbern. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 189 (1988)
258. L.Bhat, A.Thomas, H.Ila, H.Junappa. *Tetrahedron*, **47**, 305 (1991)
259. С.Р.Трусов, А.Л.Маделис. *Нефтехимия*, **33**, 345 (1993)
260. A.Krebs, H.Kimling. *Tetrahedron Lett.*, 761 (1970)
261. M.Tiecco, L.Testaferri, M.Tingoli, D.Chianelli, D.Bartoli. *J. Org. Chem.*, **56**, 4529 (1991)
262. A.J.Fatiadi. *Synthesis*, 85 (1987)
263. S.Wolf, C.F. Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7755 (1983)
264. А.Н.Новиков, Л.Ф.Ковалева, В.П.Лопатинский, Л.П.Бородулина. *Журн. орг. химии*, **22**, 2214 (1986)
265. Л.Ф.Ковалева, О.И.Реутова, Т.А.Сарычева, О.А.Шелудяков, А.Н.Новиков, В.Д.Филимонов. *Журн. орг. химии*, **24**, 650 (1988)
266. D.G.Lee, E.J.Lee, W.D.Chandler. *J. Org. Chem.*, **50**, 4306 (1985)
267. M.Schroder. *Chem. Rev.*, **80**, 178 (1980)
268. M.Schroder, W.P.Griffith. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1599 (1978)
269. Bassignani, A.Brandt, V.Caciagli, L.Re. *J. Org. Chem.*, **43**, 4245 (1978)
270. P.C.B.Page, S.Rosenthal. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1947 (1986)
271. S.Torii, T. Inokuchi, Y.Hirata. *Synthesis*, 377 (1987)
272. R.Zibuck, D.Seebach. *Helv. Chim. Acta*, **71**, 237 (1988)
273. G.Pattenden, M.Tankard, P.C.Cherry. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 2677 (1993)
274. P.Müller, J.Godoy. *Helv. Chim. Acta*, **64**, 2531 (1981)
275. P.Müller, J.Godoy. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3661 (1982)
276. A.McKillop, O.H.Oldenzel, B.P.Swann, E.C.Taylor, E.C.Robey. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1296 (1973)
277. F.P.Ballistreri, S.Failla, G.A.Tomaselli, R.Curci. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5139 (1986)
278. F.P.Ballistreri, S.Failla, G.A.Tomaselli. *J. Org. Chem.*, **53**, 830 (1988)
279. F.P.Ballistreri, S.Failla, E.Spina, G.A.Tomaselli. *J. Org. Chem.*, **54**, 947 (1989)
280. F.P.Ballistreri, S.Failla, G.A.Tomaselli. *Tetrahedron*, **48**, 9999 (1992)
281. Y.Ishii, Y.Sakata. *J. Org. Chem.*, **55**, 5545 (1990)
282. S.Sakaguchi, S.Watase, Y.Katayama, Y.Sakata, Y.Nishiyama, Y.Ishii. *J. Org. Chem.*, **59**, 5681 (1994)
283. W.D.Emmons, A.S.Pagano. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 80 (1955)
284. Z.Zhu, J.H.Espenson. *J. Org. Chem.*, **60**, 7728 (1995)
285. J.P.Guette, G.Mattioda, B. Metivier. *Actual. Chim.*, 23 (1982)
286. Ю.И.Кукушкин, В.В.Кобзев, Л.П.Морозова. *Журн. прикл. химии*, **43**, 2759 (1970)
287. А.И.Козлов, С.М.Брайловский, О.Н.Темкин. *Кинетика и катализ*, **35**, 551 (1994)
288. B.Rihter, J.Masnovi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 35 (1988)
289. B.Rihter, S.SriHari, S.Hunter, J.Masnovi. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3918 (1993)
290. Y.Ogata, Y.Sawaki, T.Ohno. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 216 (1982)
291. R.Curci, M.Fiorentino, C.Fusco, R.Mello. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 7929 (1992)
292. R.W.Murray, M.Singh. *J. Org. Chem.*, **58**, 5076 (1993)
293. Е.Б.Меркушев, Л.Г.Карпицкая, Г.И.Новосельцева. *Докл. АН СССР*, **245**, 607 (1979)
294. В.П.Васильева, И.Л.Халфина, Л.Г.Карпицкая, Е.Б.Меркушев. *Журн. орг. химии*, **23**, 2225 (1987)
295. Л.Г.Карпицкая, В.П.Васильева, Е.Б.Меркушев. *Журн. орг. химии*, **27**, 1961 (1991)
296. Е.Б.Меркушев, Л.Г.Карпицкая, Г.И.Новосельцева. В кн. *V Всесоюз. конф. по химии дикарбонильных соединений. (Тез. докл.)*. Рига, 1981. С.143
297. Б.С.Жайшинбеков, А.К.Патсиев, К.Б.Ержанов. *Журн. орг. химии*, **24**, 2460 (1988)
298. S.Ranganathan, D.Ranganathan, P.V.Ramachandran. *Tetrahedron*, **40**, 3145 (1984)
299. G.Gabeyehu, E.McNelis. *J. Org. Chem.*, **45**, 4280 (1980)
300. S.Wolf, W.R.Pilgrim, T.F.Garrard, P.Chamberlain. *Can. J. Chem.*, **49**, 1099 (1971)
301. М.Л.Кештов, Н.М.Беломина, Т.М.Казиева, А.Л.Русанов, А.К.Микитаев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 670 (1996)
302. А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, Н.М.Беломина, А.К.Микитаева, Г.Б.Саркисян, С.В.Кештов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 810 (1997)
303. М.С.Юсубов, Г.А.Жолобова, В.П.Васильева, В.Хабихер, В.Д.Филимонов. *Журн. орг. химии*, **32**, 1276 (1996)
304. Ki-Whan Chi, M.S.Yusubov, V.D.Filimonov. *Synth. Commun.*, **24**, 2119 (1994)
305. Пат. 296274 ГДР; *Chem. Abstr.*, **116**, 193773 (1993)
306. M.Cariou. *Tetrahedron*, **47**, 799 (1991)
307. *Общая органическая химия. Т. 1.* (Под. ред. Н.К.Кочеткова). Химия, Москва, 1981

OXIDATIVE METHODS IN THE SYNTHESIS OF VICINAL DI- AND POLY-CARBONYL COMPOUNDS

V.D.Filimonov, M.S.Yusubov, Ki-Whan Chi

Tomsk Polytechnical University

30, Prosp. Lenina, 634004 Tomsk, Russian Federation, Fax +7(382)241-5235

Ulsan University, 680-749 Ulsan, Republic of Korea

Oxidative methods for the synthesis of vicinal carbonyl compounds are summarised. The scope and limitations of the oxidative reagents employed in these syntheses are discussed.

Bibliography — 307 references.

Received 2nd April 1998