

MOŽNOSTI PRÍPRAVY α -DIKETÓNOV A α -DIKETÓNOVÝCH MONOMÉROV

JAROSLAV MOSNÁČEK a IVAN LUKÁČ

Ústav polymérov, Centrum excelentnosti pre degradáciu biopolymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
 upolmosj@savba.sk

Došlo 25.10.04, prijaté 21.2.05.

Kľúčové slová: α -diketón, syntéza, monomér

Obsah

1. Úvod
2. Príprava α -diketónov
 - 2.1. Oxidácia α -metylénových skupín ketónov
 - 2.2. Oxidácia α -hydroxykarbonylových zlúčenín
 - 2.3. Oxidácia α -halogénketónov
 - 2.4. Oxidácia iných tried zlúčenín s funkčnou skupinou CX-C=O
3. Príprava funkčných monomérov
4. Záver

1. Úvod

Je veľmi dobre známe, že α -diketóny, najmä benzil (difenyletán-1,2-dión) a gáforchinón, slúžia ako fotoiniciátory radikálových polymerizácií^{1,2}. Fotoiniciovaná polymerizácia bola využitá v takých dôležitých oblastiach, ako je svetelné vytvrdzovanie náterov a farieb, príprava fotorezistov, najmä pre mikroelektroniku a tlačiarenské platne, v bezstriebrovej fotografii a pri záznamoch informácií. Zmes benzilu a polyméru obsahujúceho alylové skupiny a viazaný kremík poskytuje vysoko citlivé rezisty s vysokým rozlíšením a dobrou odolnosťou voči kyslíkovej plazme³. Iné fotopolyméry obsahujúce dvojité väzby a pridaný benzil boli použité pre prípravu farebných fotografických materiálov⁴.

V polymérnom filme benzil poskytuje ožarovaním benzoylperoxid^{5,6}. Jeho rozkladom vznikajú radikály, ktoré môžu z reťazca polyméru odštiepovať atóm vodíka, pričom môže dochádzať, v závislosti od typu vinylového polyméru, k sieťovaniu polyméru alebo jeho degradácii. V prípade, ak je benzilová štruktúra v bočnom reťazci polyméru⁷⁻¹⁰, možno využiť radikály vzniknuté termickým alebo fotochemickým rozpadom peroxidu k očkovaniu polyméru vinylovými zlúčeninami. Veľmi významným využitím monomérov

obsahujúcich α -dikarbonylovú skupinu je príprava rôznych makrofotoiniciátorov¹¹.

Pre štúdium α -diketónov je niekedy potrebné si najskôr diketón so žiadanou štruktúrou pripraviť. Prehľadných článkov, ktoré sa zaoberajú prípravou α -diketónov, je vzhľadom na ich rozsiahle možnosti využitia veľmi málo¹²⁻¹⁵. α -Diketóny je možné pripraviť mnohými spôsobmi, ktorých výber sa mení jednak v závislosti od štruktúry pripravovaného diketónu, jednak od východiskovej zlúčeniny. V tejto práci je aktualizovaný prehľad možností prípravy α -diketónov, ktorý je rozdelený podľa typu východiskových látok.

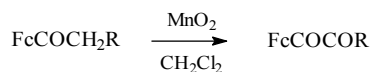
2. Príprava α -diketónov

2.1. Oxidácia α -metylénových skupín ketónov

Niektoré ketóny v reakcii s amylnitritom dávajú α -izonitrozoketóny, ktoré sa za miernych podmienok menia na α -diketóny¹⁵. Týmto spôsobom boli syntetizované 1-fenylpropán-1,2-dión z propiofenónu a gáforchinón z gáfru. V reakcii alkylnitrity vystupujú ako zdroj nitrozylových kationov NO⁺. Ketóny sú v α -polohe úspešne oxidované i ďalšími činidlami, ktoré sú zdrojom NO⁺ *in situ*, napr. anorganickými nitrátmi v prítomnosti kyselín, nitrozylhalogenidmi a nitrososulfátmi¹⁵.

Také oxidačné činidlo, ako je manganistan draselný, zvyčajne štiepi karbonyly na kyseliny. Avšak KMnO₄ zakotvený na Al₂O₃ môže selektívne oxidovať α -metylénové skupiny ketónov. Touto reakciou sa cyklohexanón mení pri izbovej teplote po 120 h na cyklohexán-1,2-dión v 58% výťažku¹⁶.

V práci¹⁷ boli prvýkrát pripravené ferocenyldiketóny s výťažkami 50–65 % oxidáciou ferocenylyketónov s MnO₂ v prostredí dichlórmetánu (schéma 1).



R = Fc, 4-PhC₆H₄, Ph

Schéma 1

Účinným činidlom používaným na oxidáciu α -metylénovej skupiny ketónov je aj V₂O₅ zakotvený na montmorillonite alebo na SiO₂ (cit.¹⁸).

Ekvimolárna zmes I₂ a Cu(OAc)₂ v zriedenej kyseline octovej oxiduje po 15 h α -metylénovú skupinu cyklohexanónu a jeho derivátov na α -diketón vo výťažku 70 % (cit.¹⁹). FTIR a NMR spektrá ukázali, že produkty boli získané v enolforme (schéma 2).

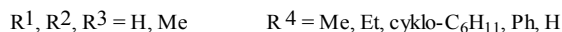
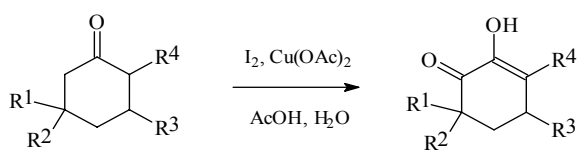


Schéma 2

Ďalším významným oxidačným činidlom je pyridíniumchlorochromát (PCC) v roztoku dichlórmetánu, ktorý je však vhodný len pre aromatické ketóny. Výťažky sa pohybujú v rozmedzí 60–85 % (cit.²⁰) (schéma 3).

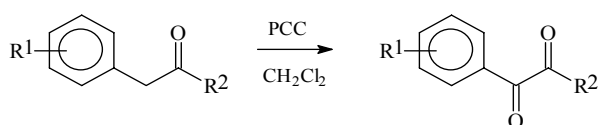


Schéma 3

Vo výťažkoch 21–83 % vznikajú α-diketóny tak, že sodné soli β-diketónov sa najskôr ozonolyzujú za vzniku ozonidov, ktoré sa pôsobením peroxidu vodíka alebo dimetylsulfoxidom rozkladajú²¹ (schéma 4).

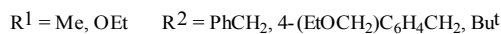
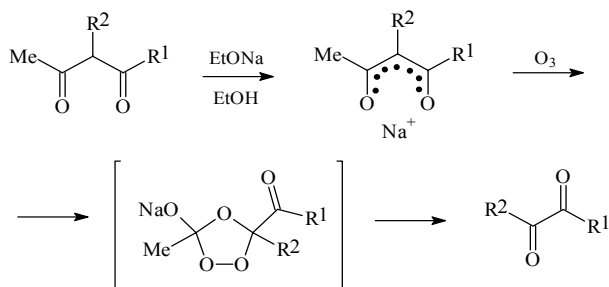


Schéma 4

Veľmi dobrým činidlom na prípravu α-diketónov je oxid seleničitý SeO_2 a kyselina seleničitá H_2SeO_3 (cit.¹⁵). Obe tieto činidlá selektívne oxidujú α-metylénovej skupinu alifatických a aromatických ketónov, ako aj cyklických ketónov vo výťažkoch vyšších ako 70 %. Reakciu možno uskutočniť zahrievaním v rôznych rozpúšťadlách ako napr. voda, etanol, kyselina octová, dioxán, acetanhydrid alebo pyridín. Kyselina seleničitá vo vodnom dioxáne ľahko oxiduje pri izbovej teplote cyklohexanón na cyklohexán-1,2-dión vo výťažku 60 %. Napriek vysokej účinnosti a selektivite týchto dvoch činidiel, ich nevýhodou je veľmi ťažké úplné odstránenie selénu z produktu.

Pri oxidácii α-metylénovej skupiny ketónov sa ukázal veľmi účinný aj systém dimetylsulfoxid (DMSO) / vodný HBr. 1,2-Difenyletanón je premenený týmto systémom na benzil za 24 h v kvantitatívnom výťažku²². Toto činidlo umožňuje oxidáciu α-metylénovej skupiny bez toho aby sa porušila trojitá väzba prítomná v zlúčenine²³ (schéma 5).

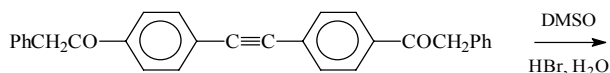


Schéma 5

I keď trojitá väzba je inertná voči tomuto činidlu, dvojité väzby sa týmto systémom oxidujú na α-dikarbonylovú zlúčeninu²⁴ (schéma 6).

Podobne možno 1,2-difenyletanón oxidovať aj zmesou DMSO s koncentrovanou H_2SO_4 za prítomnosti katalytického množstva jódu¹⁵.

N-Brómsukcínimid (NBS) v suchom DMSO taktiež oxiduje 1,2-diaryletanóny pri izbovej teplote na príslušné α-diketóny²⁵. NBS tu pravdepodobne vystupuje ako bromčné činidlo za vzniku brómketónu, ktorý sa ďalej oxiduje dimetylsulfoxidom na diketón.

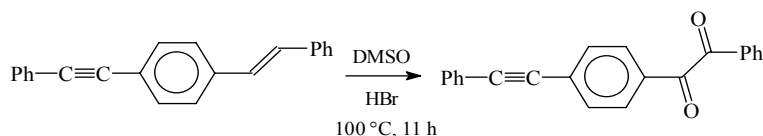
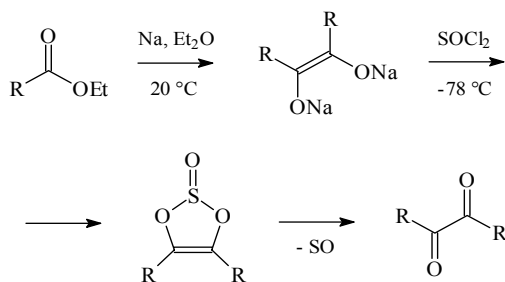


Schéma 6

2.2. Oxidácia α -hydroxykarbonylových zlúčenín

Oxidácia α -hydroxykarbonylových zlúčenín na α -diketóny je veľmi dobre preštudovaný proces. Najviac činidiel bolo skúšaných pri oxidácii benzoinu na benzil. Prehľad týchto činidiel¹⁵ je v tabuľke I.

Symetrické α -diketóny možno pripraviť aj z esterov kyselín reakciou so sodíkom v dietyléteri cez sodné soli enolformy hydroxyketónov, ktoré sa následne oxidujú tionylchloridom²⁶ (schéma 7).



R = Me, Et, Bu^t, cyklo-C₃H₅, Ph

Schéma 7

Aromatické α -hydroxyketóny sa ľahko oxidujú aj systémom DMSO / acetanhydrid (Ac₂O), avšak pri alifatických zlúčeninách sú výťažky veľmi malé¹⁵.

2.3. Oxidácia α -halogénketónov

Oxidácia α -halogénketónov je veľmi používaná metóda na prípravu α -diketónov. Najjednoduchšou a zároveň

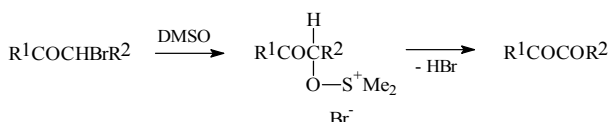
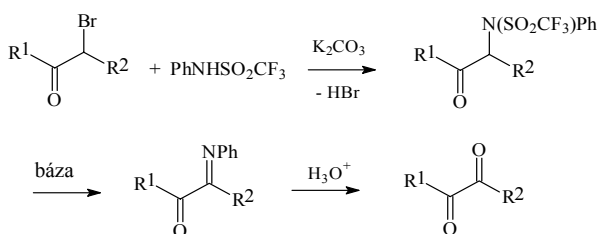


Schéma 8



R¹ = C₈H₁₇, OEt R² = Me, Pr, C₆H₁₃

Schéma 9

Tabuľka I

Činidlá na oxidáciu α -hydroxykarbonylových zlúčenín na α -diketóny

Činidlo	Rozpúšťadlo	Teplota [°C]	Čas [h]	Výťažok [%]
O ₂ , CuSO ₄	C ₅ H ₅ N	100	2,0	86
Cu(OAc) ₂ , NH ₄ NO ₃	AcOH	reflux	1,5	90–100
PhSe(O)Se(O)Ph	THF	reflux	3,0	92
Chinolinium-fluórochromát	CH ₂ Cl ₂	20	2,0	98
Trichlórmelamin	CH ₂ Cl ₂	20	125,0	98
DMSO, HBr, H ₂ O	–	55	24,0	95
Bi ₂ O ₃	AcOH, EtO(CH ₂) ₂ OH	104	1,0	95
Zn(BiO ₃) ₂	Xylén	reflux	0,7	97
Ba(MnO ₄) ₂	MeCN	reflux	0,25	96
BaFeO ₄ · H ₂ O	MeCN	reflux	6,0	95
AgBrO ₃ , AlCl ₃	MeCN	reflux	0,5	97
NaBrO ₃ , AlCl ₃	MeCN	reflux	0,75	97
Bu ₄ N ⁺ IO ₄ ⁻	CHCl ₃	reflux	2,5	85
FeCl ₃ · 6H ₂ O	AcOH, H ₂ O	reflux	0,8	90–95
2-Jodylbenzoová kyselina	THF, DMSO	20	6,0	>90
2-Jodylbenzoová kyselina	THF, DMSO	reflux	0,2	92
NaBrO ₃	H ₂ O	100	5–6	84–95
Bipyridylperoxid chrómu	MeCN	reflux	3,0	90

najprístupnejšou metódou sa javí oxidácia halogénketónov pomocou DMSO (cit.¹⁵). Oxidácia s DMSO často prebieha pri izbovej teplote. Mechanizmus je znázornený v schéme 8.

Benzil vzniká oxidáciou 1,2-difenylobrometanólu s bezvodým DMSO pri izbovej teplote v 95% výťažku¹⁵. Ukázalo sa tiež, že prídavok jodidu draselného k zmesi DMSO s Na₂CO₃ zkráti reakčný čas oxidácie.

α -Brómketóny reagujú za miernych podmienok s *N*-fenzyl(trifluór)metánsulfónamidom. Vznikajúci produkt sa ľahko rozpadá na anil, ktorý sa hydrolyzuje na príslušný α -diketón²⁷ (schéma 9). Výťažky sú okolo 60–80 %.

Monoketály alifatických α -diketónov možno pripraviť vo výťažkoch 43–87 % nasledovnou dvojstupňovou syntézou²⁸ (schéma 10).

α -Brómketóny sa oxidujú aj reakciou s dusičnanom strieborným, pričom vzniknutý ester kyseliny dusičnej sa ďalej oxiduje dimetylsulfoxidom v prítomnosti bezvodého octanu sodného na príslušný α -diketón²⁹ (schéma 11).

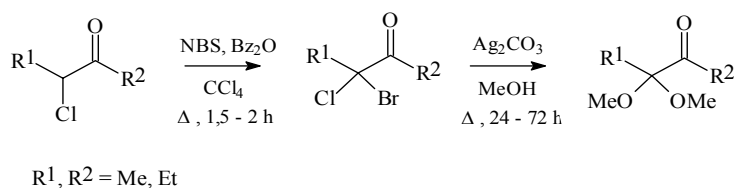


Schéma 10

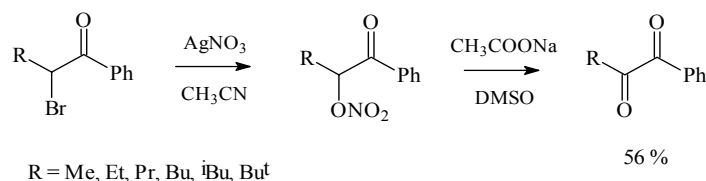


Schéma 11

2.4. Oxidácia iných tried zlúčenín s funkčnou skupinou $CX-C=O$

Veľa α -diketónov sa pripravilo fotooxidáciou α -ketoenamínov vo výťažkoch 58–92 % (cit.³⁰, schéma 12). Fotooxidácia prebieha pri -78°C s následným zahriatím re-

akčnej zmesi na 25°C . Metóda je vysoko selektívna.

Pohodlnou a rýchlou metódou je oxidácia pyridín-*N*-oxidom medzi produktu reakcie ketónu s [(2,4-dinitrobenzénsulfonyloxy)(hydroxy)- λ^3 -jodanyl]benzénom (HNIB)³¹ (schéma 13). Výhodou tejto metódy sú mierne podmienky, vysoké výťažky a možnosť urýchlenia reakcie mikrovlnným žiarením (MWI). Nie je potrebné použiť rozpúšťadlo.

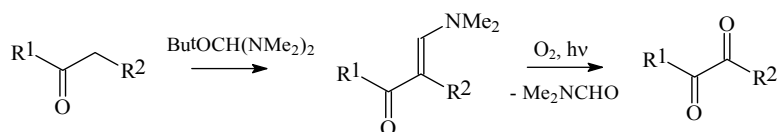


Schéma 12

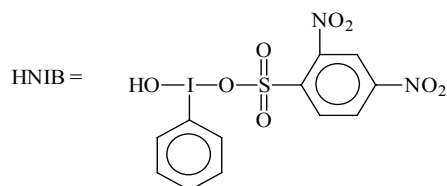
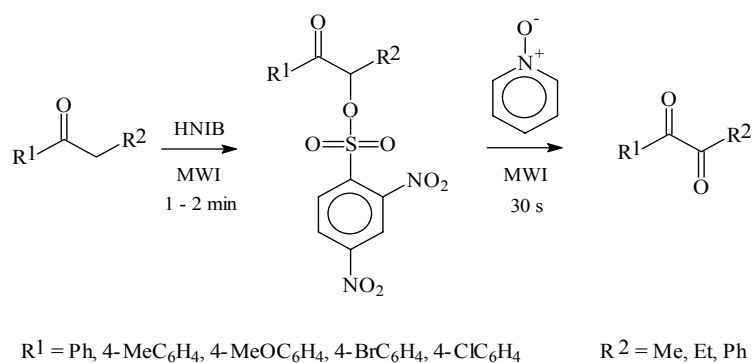


Schéma 13

HNIB sa jednoducho pripravuje v 90% výťažku reakciou diacetyljódbenzénu s kyselinou 2,4-dinitrobenzén-sulfónovou³².

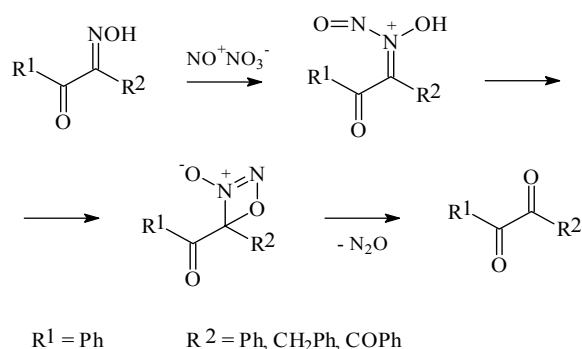


Schéma 14

Ukázalo sa, že i reakciou α -(hydroxyimino)ketónov s N₂O₄ v tetrahydrofuráne (THF) alebo acetonitrile pri -20 °C sa pripravujú α -diketóny s výťažkom 60 % (cit.¹⁵, schéma 14).

Všeobecnou reakciou sa zdá byť aj príprava α -diketónov oxidáciou α -hydroxyimínov, ktoré sa pripravujú reakciou alkylbromidu s 2,6-dimetylfenylizokyanidom a aldehydmi v prítomnosti SmI₂. Výťažky α -diketónov sú vyššie 90 % (cit.³³, schéma 15).

SmI₂ sa používa aj na prípravu α -diketónov reakciou dvoch arylhalogenidov v THF pri izbovej teplote s výťažkami okolo 70 % (cit.³⁴).

V práci³⁵ použili pri príprave α -diketónov 1,3-ditián s výťažkami 54–87 %, keď ako medziprodukt vznikol (1-hydroxyalkyl)-1,3-ditián, ktorý sa v prítomnosti NBS oxiduje na príslušný α -diketón (schéma 16).

Na oxidáciu (1-hydroxyalkyl)-1,3-ditiánu možno použiť aj NaNO₂ v trifluóroctovej kyseline³⁶. α,α -Bis(alkyl-

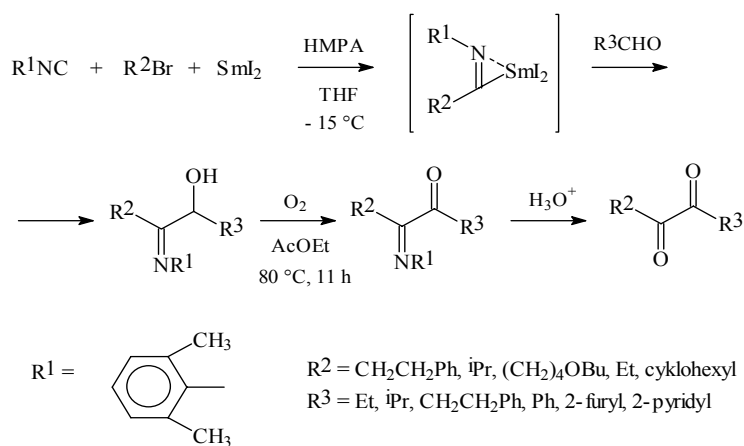


Schéma 15

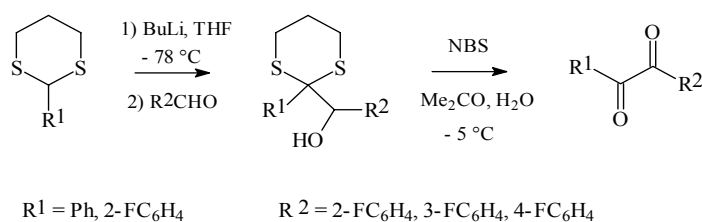


Schéma 16

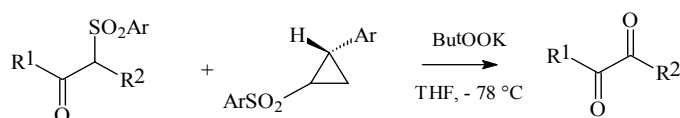


Schéma 17

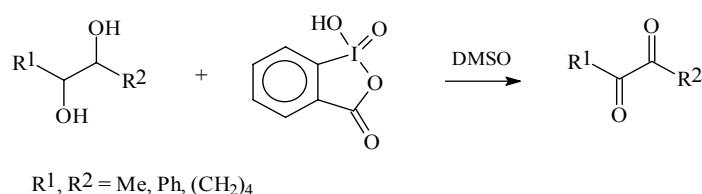


Schéma 18

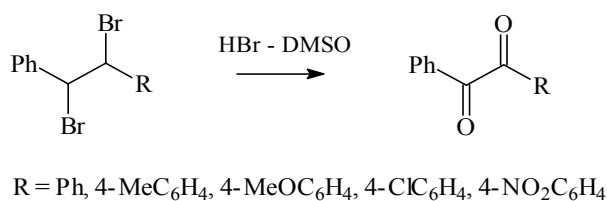


Schéma 19

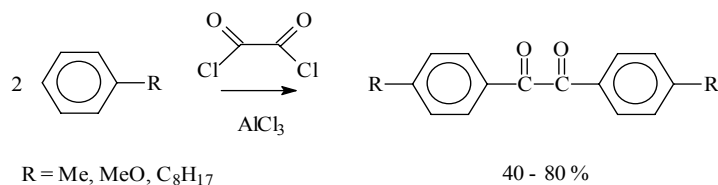


Schéma 20

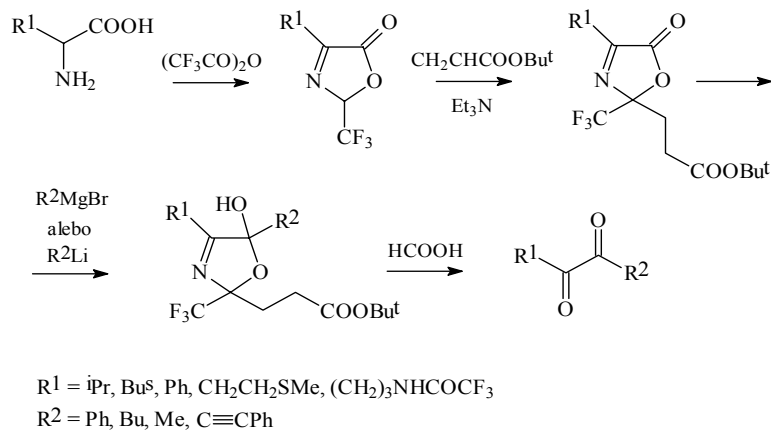


Schéma 21

sulfanyl)ketóny sa oxidujú na α -diketóny v 80% výťažku pomocou $\text{PhI(OCOCF}_3)_2$ v acetonitrile³⁷.

Mierne podmienky možno použiť pri príprave α -diketónov z α -(arylsulfonyl)ketónov za pomoci oxaziridínu s výťažkami 67–83 % (cit.³⁸, schéma 17).

Oxidácia glykolov na α -diketóny sa dá uskutočniť pri izbovej teplote pomocou 2-jodylbenzoovej kyseliny v DMSO s takmer kvantitatívnymi výťažkami³⁹ (schéma 18).

Namiesto 2-jodylbenzoovej kyseliny je možné DMSO použiť aj s dichloridom kyseliny šťavelovej v prítomnosti trietylamínu (Et_3N , cit.⁴⁰).

Aromatické α -diketóny sa dajú pripraviť i z 1,2-diaryl-1,2-dibrómetánu oxidáciou so systémom DMSO-vodný HBr. Reakcia beží pri 110 °C počas 4–8 h s výťažkom 70–80 % (cit.⁴¹, schéma 19).

α -Diketóny sa pripravajú aj dvojnásobnou Friedelovou-Craftsovou acyláciou z dichloridu kyseliny

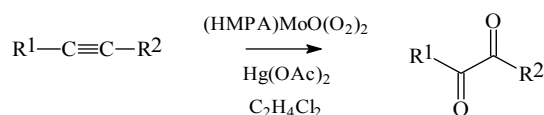


Schéma 22

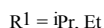
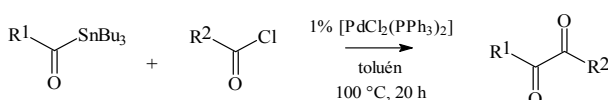


Schéma 23

šťavelovej⁴² (schéma 20).

Medzi metódy prípravy α -diketónov cez heterocykly patrí napríklad ich príprava z α -amínokyselín, pričom medzi produktom sú 5-hydroxyoxazolíny, ktoré dávajú príslušné α -diketóny v prítomnosti kyseliny mravčej v celkom dobrých výťažkoch⁴³ (schéma 21).

Alkíny sa oxidujú na príslušné α -diketóny pomocou molybdénových a volfrámových peroxykomplexov vo výťažku 65–90 %^{44–46} (schéma 22).

„Cross coupling“ acyltributylstanánov (ktoré možno pripraviť v 80% výťažku reakciou Bu_3SnMgCl s nadbytkom aldehydu) s acylchloridmi v toluéne v prítomnosti dichlór-bis(trifenylfosfín)paládia umožňuje prípravu nesymetrických α -diketónov vo výťažkoch 40–65 % (cit.⁴⁷, schéma 23).

3. Príprava funkčných monomérov

Kedže žiadne z prístupnejších činidiel na prípravu α -diketónov nie je dostatočne selektívne v prítomnosti dvojitej väzby, ale vzniká zmes produktov, v ktorých je oxidovaná i dvojitá väzba, je potrebné dvojitú väzbu vytvoriť až nakoniec. Spôsob vytvorenia dvojitej väzby je veľmi závislý od celkovej štruktúry syntetizovaného monoméru. V tejto časti sú vypísané niektoré reakcie, ktoré boli použité na prípravu monomérov obsahujúcich α -dikarbonylovú skupinu, alebo by sa vzhľadom na reakčné podmienky na prípravu takýchto monomérov dali použiť.

Z jednoduchých reakcií, ktoré boli použité na prípravu monomérov obsahujúcich α -dikarbonylovú skupinu, je to príprava monomérov metakrylátového typu, kde na zavedenie dvojitej väzby bola použitá esterifikácia metakrylovej kyseliny a pripravenej α -dikarbonylovej zlúčeniny obsahujúcej skupinu OH, v prítomnosti koncentrovanej H_2SO_4 a CuCl (cit.⁴⁸, schéma 24).

Podobne monomér obsahujúci gáforchinónovú skupinu bol pripravený esterifikáciou chloridu metakrylovej kyseliny v prítomnosti malého množstva 2,6-di-*tert*-butyl-4-metylphenolu na potlačenie polymerizácie⁴⁹ (schéma 25).

Ďalší monomér, ktorý obsahoval α -dikarbonylovú skupinu, bol pripravený dehydrochloráciou 4-(3-chlórpropanoyl)benzilu s octanom sodným v acetonitrile⁵⁰ (schéma 26).

Dvojitú väzbu možno vytvoriť aj dehydratáciou alkoholov rôznymi činidlami. Jedným z dehydratačných činidiel, pri ktorých netreba používať príliš drastické podmienky, ktoré by viedli k polymerizácii vznikajúceho monoméru, je napr. kyselina *p*-toluénsulfónová (TsOH, cit.⁵¹). Reflux alkoholu s TsOH v benzéne po dobu 45 min dáva dvo-

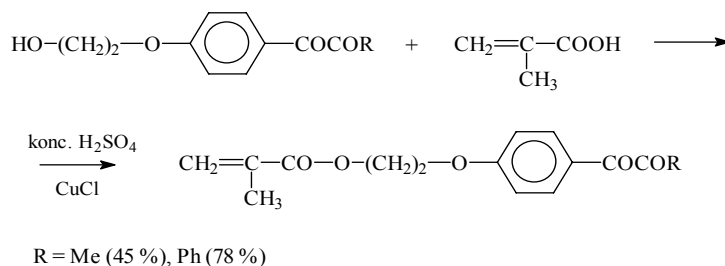


Schéma 24

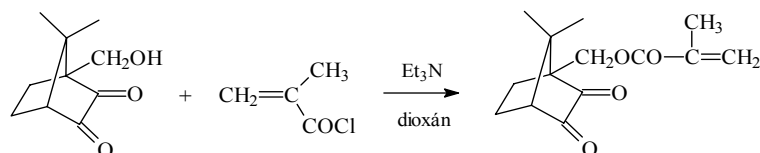


Schéma 25

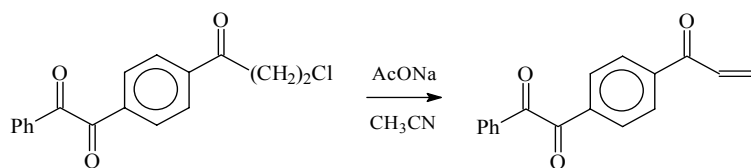


Schéma 26

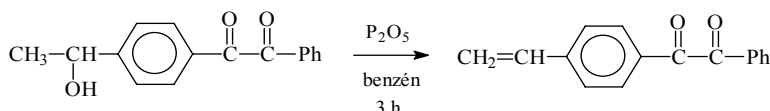
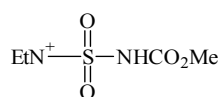
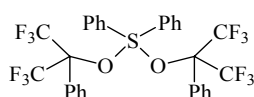


Schéma 27



Burgessove činidlo



Martinove činidlo

Schéma 28

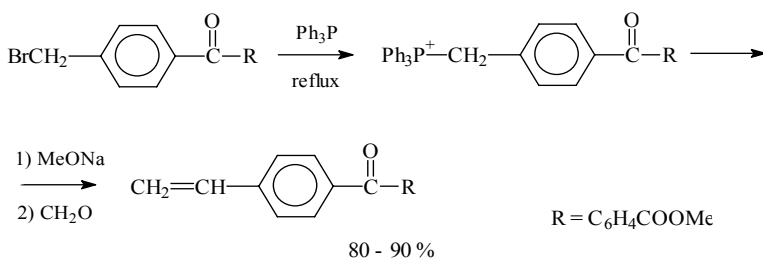


Schéma 29

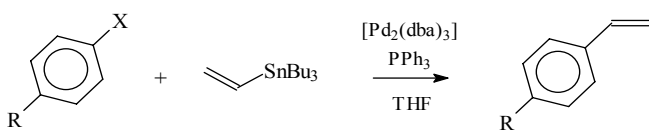


Schéma 30

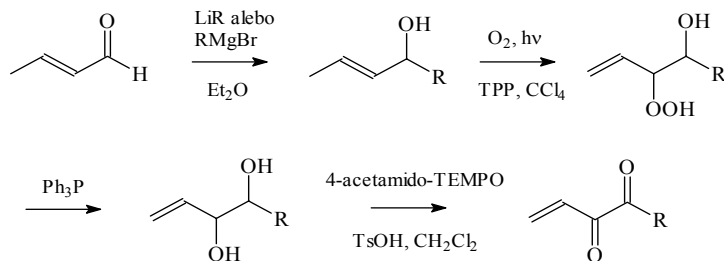
jitú väzbu v 90% výt'azku. Pôsobením kyseliny sírovej v dimetylformamide (DMF) na alkohol počas 3 h pri 95 °C sa získa dehydratačný produkt v 70% výt'azku⁵². Podobne sa na dehydratáciu používa aj trifluoóctová kyselina za miernych podmienok⁵³. Dvojité väzbu sa z alkoholu pripraví za miernych podmienok aj pomocou SOCl₂ v THF za prítomnosti imidazolu⁵⁴ alebo POCl₃ v pyridíne⁵⁵. Niektoré zo spomenutých dehydratačných činidiel, ako

i niektoré ďalšie (trifenylfosfín v CCl₄, BF₃OEt₂ v dichlórmetáne a FeCl₃ na silikagéli), sa použili na prípravu 1-fenyl-2-(4-vinylfenyl)etán-1,2-diónu (VBz) z 1-fenyl-2-(4-(1-hydroxyetyl)fenyl)etán-1,2-diónu¹⁰. Pri väčšine použitých činidiel sa však získal najmä polymér, kvôli príliš veľkej reaktivite monoméru. VBz sa nakoniec pripravil pri izbovej teplote pomocou P₂O₅ v benzéne v prítomnosti malého množstva hydrochinónu¹⁰ (schéma 27).

Zo špeciálnejších činidiel sa používajú na dehydratáciu Burgessove⁵⁶ a Martinove⁵⁷ činidlo. Napriek vysokej selektivitě je ich nevýhoda v ich vysokej cene (schéma 28).

Wittigovou reakciou fosfóniovej soli s formaldehydom vzniká dvojité väzba vo vysokých výt'azkoch i v prítomnosti karbonylových a karboxylových skupín⁵⁸ (schéma 29). Daná obecná metóda prípravy látok obsahujúcich vinylovú skupinu sa však doteraz nevyužila pri príprave derivátov benzilu.

Vhodnou reakciou na prípravu rôznych monomérov s výt'azkami okolo 80 % sa zdá byť Stillova „cross-coupling“ reakcia aryl- alebo vinylhalogenidov s organostanními



R = Me, iPr, Bu, hexyl, Ph, PhCH₂CH₂

TPP = 5,10,15,20-tetrafenyl-21*H*,23*H*-porfín

Schéma 31

katalyzovaná tris(dibenzylidénacetón)dipaládiom ($[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$) v prítomnosti rôznych ligandov, napríklad trifenyfosfinu⁵⁹ (schéma 30).

Deriváty vinyl etán-1,2-diónu boli pripravené viacstupňovou syntézou z krotonaldehydu⁶⁰ (schéma 31). U pripravených látok nebola popísaná polymerizácia vznikajúcich monomérov, na rozdiel od vinyl ketónov, ktoré polymerizujú výnimočne ľahko.

4. Záver

Možnosti prípravy α -diketónov sú skutočne rozsiahle. Napriek tomu, pre prípravu každej zlúčeniny je množstvo použiteľných katalyzátorov a systémov obmedzené. Preto, najmä pri plánovaní viacstupňovej syntézy, je potrebné mať obstojný prehľad, aby sa našla optimálna syntetická cesta pre prípravu žiadanej zlúčeniny, berúc do úvahy všetky faktory ako je výťažok, reakčné podmienky a v nemalej miere i dostupnosť východiskových látok. Treba zdôrazniť, že prehľadných článkov zaoberajúcich sa syntézou α -diketónov a ich monomérov je veľmi málo. Práve preto sme sa v tomto článku snažili podať čo najlepší, i keď nie vyčerpávajúci, prehľad systémov najčastejšie používaných pri syntéze α -diketónov.

Autori týmto ďakujú grantovej agentúre VEGA za financovanie v rámci projektu 2/3002/23.

Z o z n a m p o u ž i t ý c h s k r a t i e k

Ac	acetyl
Bu, ⁱ Bu, Bu ^t	butyl, izobutyl, terc. butyl
dba	dibenzylidénacetón
DMF	dimetylformamid
DMSO	dimetylsulfoxid
Et	etyl
Fc	ferocenyl
HMPA	hexametylfosforamid
HNIB	[(2,4-dinitrobenzénsulfonyloxy) (hydroxy)- λ^3 -jodanyl]benzén
Me	metyl
NBS	<i>N</i> -brómsukcínimid
PCC	pyridínium chlorochromát
Ph	fényl
Pr, ⁱ Pr	propyl, <i>izo</i> -propyl
THF	tetrahydrofurán
TPP	5,10,15,20-tetrafenyl-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porfín
TsOH	kyselina <i>p</i> -toluénsulfónová
VBz	1-fenyl-2-(4-vinylfenyl)etán-1,2-dión

LITERATÚRA

- Pappas S. P.: *Comprehensive Polymer Science* (ed. Allen G.) 4, str. 337, Pergamon Press, Oxford 1989.
- Encinas M. V., Lissi E. A.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 22, 2469 (1984).
- Okuma N., Takenochi M., Mizagawa M. (Canon K. K.): JP 01046745; Chem Abstr. 112, 28141 (1989).
- Sakata Y., Ito T. (OKI Electric IndustrY Co.): JP 03028852; Chem Abstr. 115, 18635 (1991).
- Lukáč I., Kósa Cs.: *Macromol. Rapid Commun.* 15, 929 (1994).
- Kósa Cs., Lukáč I., Weiss R. G.: *Macromol. Chem. Phys.* 200, 1080 (1999).
- Kósa Cs., Lukáč I., Weiss R. G.: *Macromolecules* 33, 4015 (2000).
- Mosnáček J., Weiss R. G., Lukáč I.: *Macromolecules* 35, 3870 (2002).
- Mosnáček J., Lukáč I., Chromik Š., Kostič I., Hrdlovič P.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42, 765 (2004).
- Mosnáček J., Weiss R. G., Lukáč I.: *Macromolecules* 37, 1304 (2004).
- Corrales T., Catalina F., Peinando C., Allen N. S.: *J. Photochem. Photobiol., A* 159, 103 (2003).
- Rubin M. B.: *Chem. Rev.* 75, 177 (1975).
- Seitz G., Imming P.: *Chem. Rev.* 92, 1227 (1992).
- Krongauz E. S.: *Usp. Khim.* 46, 112 (1977).
- Filimonov V. D., Jusubov M. S., Chi K.-W.: *Usp. Khim.* 67, 803 (1998).
- Zhao D., Lee D. G.: *Synthesis* 1994, 915.
- Glidewell C., Ahmed S. Z., Gottfried M., Lightfoot P., Royles B. J. L., Scott J. P., Wonnemann J.: *J. Organomet. Chem.* 530, 177 (1997).
- Choudary B. M., Reddy G. V. S., Rao K. K.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 323.
- Horiuchi C. A., Kiyomiga H., Takahashi M., Suzuki Y.: *Synthesis* 1989, 785.
- Bonadies F., Bonini C.: *Synth. Commun.* 18, 1573 (1988).
- Si Z.-X., Jiao X.-Y., Hu B.-F.: *Synthesis* 1990, 509.
- Floyd M. B., Du M. T., Fabio P. F., Jacob L. A., Johnson B. D.: *J. Org. Chem.* 50, 5022 (1985).
- Jusubov M. S., Filimonov V. D., Chlebnikova I. V., Vasileva V. P., Čajkovskij V. K.: *Zh. Org. Khim.* 29, 1843 (1993).
- Jusubov M. S., Filimonov V. D., Vasiljeva V. P., Chi K.-W.: *Synthesis* 1995, 1234.
- Tatsugi J., Izawa Y.: *Synth. Commun.* 28, 859 (1998).
- Olah G.: *Synthesis* 1991, 1177.
- Bergeron R. J., Hoffman P. G.: *J. Org. Chem.* 44, 1835 (1979).
- Mahrn M. R., Abdou W. A., Sidki M. M., Wamhoff H.: *Synthesis* 1987, 506.
- Wagner P. J., Zepp R. G., Liu K. Ch., Thomas M., Lee T. J., Turro N. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 98, 8125 (1976).

30. Wasserman H. H., Fukuyama J.: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 371 (1989).
31. Lee J. C., Park H.-J., Park J. Y.: *Tetrahedron Lett.* **43**, 5661 (2002).
32. Lee J. C., Chou J.-H., Lee Y. C.: *Syn. Lett.* **10**, 1563 (2001).
33. Murakami M., Kimotto I., Ito H., Ito Y.: *Synlett* **1993**, 511.
34. Concellon J. M., Rodriguez – Solla H., Bardales E., Huerta M.: *Eur. J. Org. Chem.* **9**, 1775 (2003).
35. Page P. C. B., Graham A. E., Park B. K.: *Tetrahedron* **48**, 7265 (1992).
36. Rozwadowska M. D., Chrzanovska M.: *Tetrahedron* **41**, 2885 (1985).
37. Forns P., Fernandez M. M., Diez A., Rubiralta M., Cherrier M. P., Bonin M., Quirion J. C.: *Synthesis* **1999**, 258.
38. Paquette L. A., Barriault L., Pissarnitski D., Johnston J. N.: *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 619 (2000).
39. Frigerio M., Santagostino M.: *Tetrahedron Lett.* **35**, 8019 (1994).
40. Yamato T., Fujita K., Okuyama K., Tsuzuki H.: *New J. Chem.* **24**, 221 (2000).
41. Jusubov M. S., Filimonov V. D.: *Zh. Org. Khim.* **25**, 1561 (1989).
42. Sakaimo Y., Sugawara K., Terao Y., Fujiwara Y., Mori Y., Maeda K.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **277**, 271 (1996).
43. Leyendecker J., Niewohner U., Steglich W.: *Tetrahedron Lett.* **24**, 2375 (1983).
44. Ballistreri F. P., Failla S., Spina E., Tamaselli G. A.: *J. Org. Chem.* **54**, 947 (1989).
45. Ishii Y., Sakata Y.: *J. Org. Chem.* **55**, 5545 (1990).
46. Sakaguchi S., Watase S., Katayama Y., Sakata Y., Nishiyama Y., Ishii Y.: *J. Org. Chem.* **59**, 5681 (1994).
47. Kosugi M., Naka H., Harada S., Sano H., Migita T.: *Chem. Lett.* **1987**, 1371.
48. Lukáč I., Zvara I., Hrdlovič P.: *Eur. Polym. J.* **18**, 427 (1982).
49. Angiolini L., Caretti D., Salatelli E.: *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 2646 (2000).
50. Lukáč I., Hrdlovič P.: *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 2233 (1994).
51. Shishido K., Goto K., Miyoshi S., Takaishi Y., Shibuya S.: *J. Org. Chem.* **59**, 406 (1994).
52. Hajos Z. G., Parrish D. R.: *Org. Synth. Coll. Vol.* **7**, 363 (1990).
53. Meyer W. L., Brannon M. J., Merritt A., Seebach D.: *Tetrahedron Lett.* **27**, 1449 (1986).
54. Sólyom S., Szilagyi K., Toldy I.: *J. Prakt. Chem.* **330**, 309 (1988).
55. Yueh W., Bauld N. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5671 (1995).
56. Higashibayashi S., Mori T., Shinko K., Hashimoto K., Nakata M.: *Heterocycles* **57**, 111 (2002).
57. Martin J. C., Arhart R. J., Franz J. A., Perozzi E. F., Kaplan L. J.: *Org. Synth.* **57**, 22 (1977).
58. Nishide H., Nambo M., Miyasaka M.: *J. Mater. Chem.* **12**, 3578 (2002).
59. Geng X., Miller M. L., Lin S., Ojima I.: *Org. Lett.* **5**, 3733 (2003).
60. Habel L. W., De Keersmaecker S., Wahlen J., Jacobs P. A., De Vos D. E.: *Tetrahedron Lett.* **45**, 4057 (2004).

J. Mosnáček and I. Lukáč (*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic*): **Methods of Preparation of α -Diketones and α -Diketone Monomers**

α -Diketones are widely used in various branches of industry as photoinitiators in radical polymerization, paint curing, preparation of highly sensitive photoresists, polymer grafting, dental resins, as macrophotoinitiators, etc. In this review, various methods of α -diketone preparation are presented and classified according to the starting material structure. Oxidation of ketones having in the α -position the methylene group, the hydroxy group, a halogen atom or other functional groups is described. Methods of preparation of unsaturated α -dicarbonyl compounds are described as well.