

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
(ИОХ РАН)

на правах рукописи



БИТЮКОВ ОЛЕГ ВАДИМОВИЧ

**Реакции пероксидирования, ацилоксилирования и
галогенирования карбонильных соединений с использованием
окислительных систем на основе пероксидов или электрического
тока**

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент РАН, д.х.н.
Терентьев А.О.

МОСКВА – 2020

Выражаю глубокую благодарность научному руководителю член-корр. РАН, проф. РАН, д.х.н. Терентьеву Александру Олеговичу, за предоставленную возможность выполнять научную работу в лаборатории мирового уровня, в окружении высоко квалифицированного научного состава, за интересную тему работы и помощь по ходу её выполнения.

Особую благодарность выражаю соруководителю к.х.н. Виль Вере Андреевне за всестороннюю помощь, конструктивную критику и участие в каждом этапе профессионального роста.

Благодарю советника РАН, член-корр. РАН, д.х.н. Никишина Геннадия Ивановича за ценные советы и предложения по ходу выполнения работы, к.х.н. Капустину Надежду Ивановну за консультирование в процессе выполнения исследований, к.х.н. Иловайского Алексея Игоревича, к.х.н. Крылова Игоря Борисовича, аспиранта Радулова Петра Сергеевича, к.х.н. Мулину Ольгу Михайловну, к.х.н. Павельева Станислава Алексеевича за полезные дискуссии.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Синтез ациклических геминальных биспероксидов (литературный обзор)	9
1. Введение	9
2. История синтеза геминальных биспероксидов	11
3. Геминальные бисгидропероксиды	14
4. Геминальные биспероксиды	32
5. Бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды	44
6. 1-Гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксиды	51
7. Заключение	52
ГЛАВА 2. Реакции пероксидирования, ацилоксилирования и галогенирования карбонильных соединений с использованием окислительных систем на основе пероксидов или электрического тока (обсуждение результатов)	53
1. Пероксидирование β -дикетонов и β -кетозэфиров <i>трет</i> -бутилгидропероксидом в присутствии $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{SiO}_2$	53
2. Пероксидирование барбитуровых кислот <i>трет</i> -бутилгидропероксидом	57
3. Окислительное С-О сочетание β -дикарбонильных соединений с циклическими диацилпероксидами, катализируемое диоксидом кремния	62
4. Декарбоксилирование продуктов окислительного С-О сочетания β -дикарбонильных соединений с циклическими диацилпероксидами, катализируемое диоксидом кремния.....	70
5. Электрохимическое окислительное С-О сочетание дикарбонильных соединений с карбоновыми кислотами.....	75
6. Синтез α -бромэфиров из альдегидов в гетерогенной системе $\text{CAN} - \text{LiBr}$	83
7. Синтез галогенкетонов из вторичных спиртов с использованием системы пероксид водорода – галогенводородная кислота	86
ГЛАВА 3. Экспериментальная часть	92
Экспериментальная часть к главе 2.1. Пероксидирование β -дикетонов и β -кетозэфиров <i>трет</i> -бутилгидропероксидом с участием $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{SiO}_2$	92
Экспериментальная часть к главе 2.2. Пероксидирование барбитуровых кислот <i>трет</i> -бутилгидропероксидом.....	97
Экспериментальная часть к главе 2.3. Окислительное С-О сочетание β -дикарбонильных соединений с циклическими диацилпероксидами, катализируемое диоксидом кремния.....	108
Экспериментальная часть к главе 2.4. Декарбоксилирование продуктов окислительного С-О сочетания β -дикарбонильных соединений с циклическими диацилпероксидами, катализируемое диоксидом кремния.....	118

Экспериментальная часть к главе 2.5. Электрохимическое окислительное С-О сочетание дикарбонильных соединений с карбоновыми кислотами	127
Экспериментальная часть к главе 2.6. Синтез α -бромэфиров из альдегидов в гетерогенной системе CAN - LiBr	138
Экспериментальная часть к главе 2.7. Синтез галогенкетонов из вторичных спиртов с использованием системы пероксид водорода – галогенводородная кислота	143
ВЫВОДЫ	156
ПЕРЕЧЕНЬ СТАТЕЙ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ	158
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	158
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	160

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена развитию новых подходов к пероксидированию, ацилоксилированию и галогенированию карбонильных соединений с использованием окислительных систем на основе пероксидов или электрического тока.

В настоящее время существует широкий ряд методов создания связей углерод-кислород и углерод-галоген на основе реакций нуклеофильного замещения и кросс-сочетания. В последние годы активно развивается альтернативный подход к созданию химических связей - окислительное кросс-сочетание. Этот подход позволяет под действием окислителей *in situ* генерировать из исходных реагентов реакционноспособные частицы, взаимодействие которых приводит к продукту сочетания. Окислительное сочетание позволяет с высокой атомной эффективностью создавать новые химические связи и, в отличие от классических реакций кросс-сочетания, не требует дополнительных синтетических стадий для введения функциональных групп. Несмотря на значительный прогресс в окислительном сочетании за последние десятилетия, избирательная активация и трансформация определенной связи C-H остается труднодостижимой целью. Среди всего многообразия реакций сочетания, позволяющих создавать связи C-X (X = N, O, S, P, C), образование связи C-O является наименее изученным; для такого типа сочетания особенно остро выражена проблема протекания побочных процессов окисления и фрагментации.

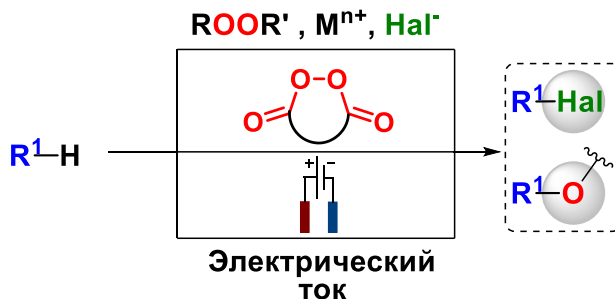
Наряду с методами создания C-O связи, в диссертационной работе получили развитие подходы к селективной C-H функционализации с образованием α -галоген карбонильных соединений. В настоящее время методы синтеза таких соединений основаны преимущественно на высокоотходной реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского, открытой в конце 19 века (бромирование карбоновых кислот молекулярным бромом в присутствии красного фосфора или трибромида фосфора с последующей обработкой реакционной смеси водой или спиртом).

Идея настоящей работы заключается в создании селективных методов окислительной C-H функционализации с образованием связей C-O и C-Hal с использованием различных по природе окислителей: (1) гидропероксидов и их комбинаций с металлами переменной валентности, (2) диацилпероксидов, особенность которых заключается в том, что они одновременно являются и O-компонентами для сочетания, и окислителями, а также (3) электрического тока.

Классические реакции кросс-сочетания



Диссертационная работа



Цель работы. Поиск и исследование новых селективных окислительных процессов с участием диацилпероксидов, электрического тока, а также гидропероксидов и их комбинаций с металлами переменной валентности. Разработка методов пероксидирования карбонильных соединений с использованием гомо- и гетерогенных каталитических систем. Развитие стратегии электрохимического окислительного С-О сочетания на примере процесса ацилоксилирования карбонильных соединений. Создание новых способов синтеза α -бромэфиров карбоновых кислот, α -галогенкетонов с использованием системы соль металла переменной валентности – соль галогенводородной кислоты и пероксид водорода – галогенводородная кислота.

Научная новизна и практическая значимость работы. Открыт ряд процессов окислительного сочетания с образованием связи углерод-кислород на примере сочетания С-реагентов (карбонильных соединений) с О-реагентами (гидропероксиды, диацилпероксиды, карбоновые кислоты) с применением окислительных систем на основе как химических окислителей, так и электрического тока.

Впервые осуществлено селективное пероксидирование β -дикарбонильных соединений *трет*-бутилгидропероксидом в условиях гетерогенного катализа. Этот результат нетривиален, поскольку как правило, пероксиды склонны к распаду на твердой поверхности в гетерогенных условиях.

Обнаружено, что трет-бутилгидропероксид и циклические диацилпероксиды в реакциях окислительного С-О сочетания могут одновременно выполнять две функции: окислителя и О-реагента. На основе этой находки разработан метод пероксидирования α -замещенных барбитуровых кислот *трет*-бутилгидропероксидом и метод ацилоксилирования β -дикарбонильных соединений циклическими диацилпероксидами.

Расширен подход к созданию связи углерод-кислород, основанный на использовании циклических диацилпероксидов и как окислителей, и как О-компонентов. Обнаружено, что силикагель обладает высокой каталитической активностью в реакции окислительного С-О

сочетания β -дикетонов, β -кетозэфиров и β -кетолактонов с диацилпероксидами, а также способствует последующему декарбоксилированию полученных продуктов.

Разработан метод электрохимически индуцируемого межмолекулярного C-O сочетания β -дикарбонильных соединений с карбоновыми кислотами. Главной особенностью обнаруженного процесса ацилоксилирования является высокая селективность, несмотря на большое количество возможных путей окисления и восстановления в неразделенной электрохимической ячейке.

Предложен ряд подходов к созданию связи углерод-галоген. Разработана окислительная система на основе солей церия и бромидов щелочных металлов, позволяющая получать эфиры карбоновых кислот и α -бромэфиры карбоновых кислот напрямую из альдегидов. Установлено, что порядок смешения реагентов гетерогенной реакционной смеси определяет направление реакции в сторону селективного образования либо эфиров карбоновых кислот, либо α -бромэфиров карбоновых кислот. Предложенный метод синтеза α -бромэфиров карбоновых кислот расширяет спектр подходов к получению этого класса соединений, которые ранее преимущественно синтезировали по реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского, открытой в конце 19 века.

Разработан универсальный метод синтеза α -галогенкетонов и α,α' -дигалогенкетонов путем последовательного окисления и галогенирования вторичных спиртов с помощью системы пероксид водорода – галогенводородная кислота.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 9 статей в ведущих отечественных и зарубежных журналах и 16 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

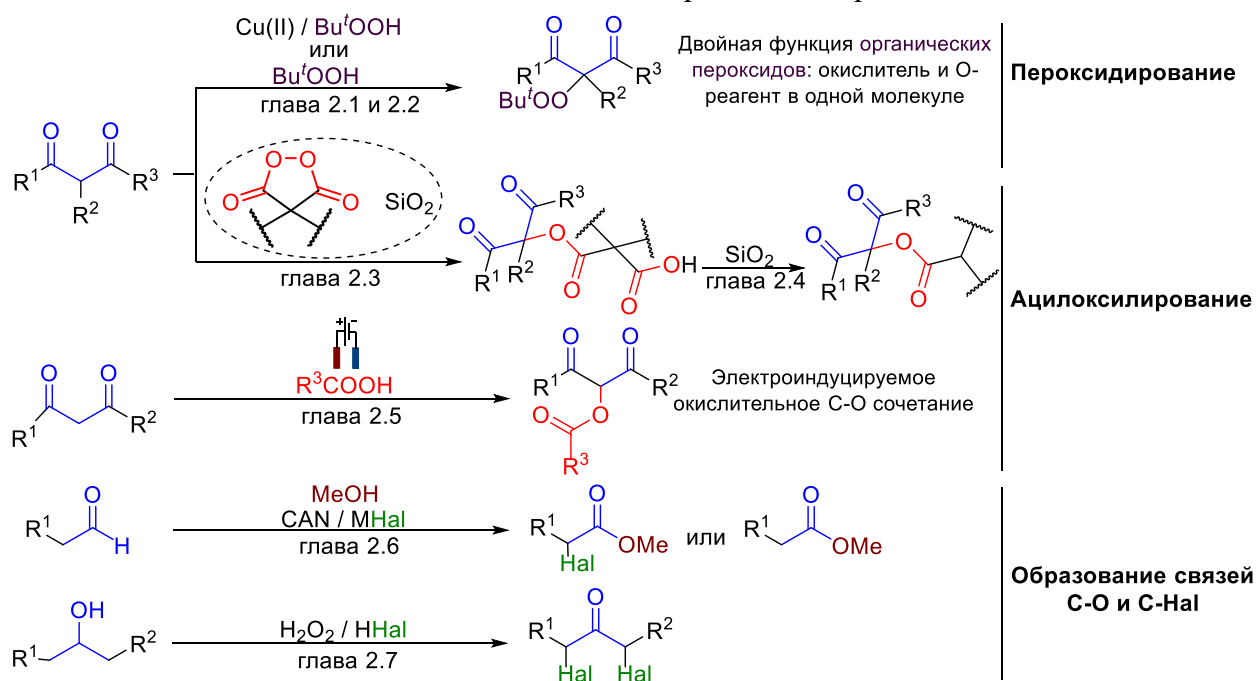
Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2015), I Всероссийской молодёжной школе-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2016), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), XII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2016), VII Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2017), XX Молодежной школе-конференции по органической химии (Казань, 2017), XXIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2017), Школе-конференции молодых ученых по органической химии «WSOC-2018» (Красновидово, 2018), V Всероссийской с международным участием конференции по органической химии (Владикавказ, 2018), Школе-конференции молодых ученых по органической химии «WSOC-2019» (Красновидово, 2019), Международной конференции «Catalysis and Organic Synthesis» (Москва, 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), Всероссийской конференции «Взаимосвязь

ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем» (Москва, 2019), Школе-конференции молодых ученых по органической химии «WSOC-2020» (Красновидово, 2020), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2020» (Москва, 2020).

Структура и объем работы. Материал диссертации изложен на 194 страницах и состоит из введения, обзора литературы на тему «Синтез ациклических геминальных биспероксидов», обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Библиографический список состоит из 438 наименований.

Содержание диссертационной работы представлено в 7 главах (схема 1). В главах 2.1 и 2.2 рассмотрены методы пероксидирования β -дикарбонильных соединений и барбитуровых кислот *трет*-бутилгидропероксидом. В главах 2.3 и 2.4 освещен метод селективного C-O сочетания β -дикарбонильных соединений с циклическими диацилпероксидами и процесс декарбоксилирования полученного продукта C-O сочетания. Разработанной электрохимической стратегии межмолекулярного C-O сочетания β -дикарбонильных соединений с карбоновыми кислотами посвящена глава 2.5. Новые процессы получения эфиров карбоновых кислот, α -бромэфиров карбоновых кислот и галогенкетонов, рассмотрены в главах 2.6 и 2.7, соответственно.

Схема 1. Общий план диссертационной работы.

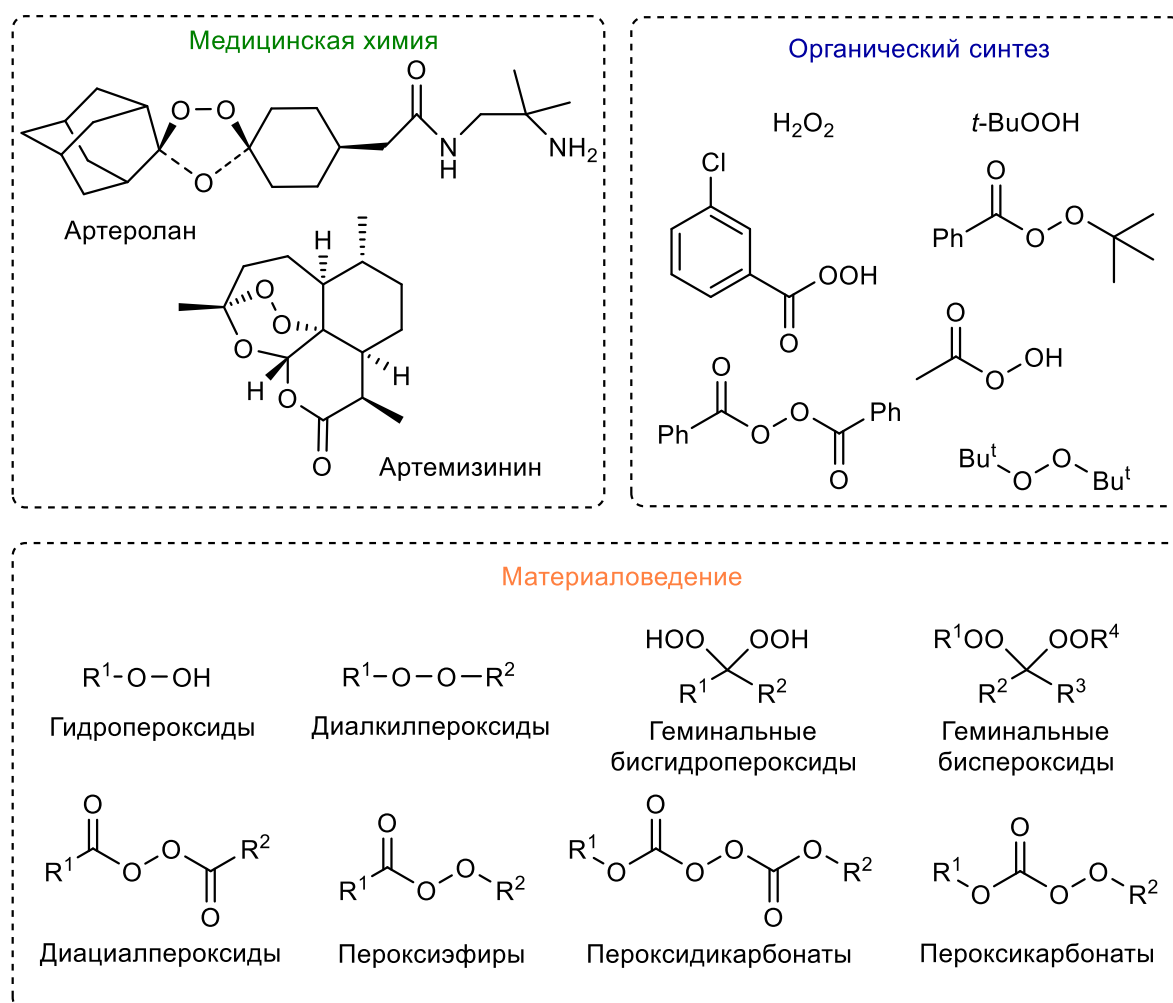


ГЛАВА 1. Синтез ациклических геминальных биспероксидов (литературный обзор)

1. Введение

Более чем вековая история химии органических пероксидов тесно связана с производством широкого ряда практически ценных молекул и материалов: противомаларийных (артеролан и артемизинин), [1-9] противоопухолевых, [10-12] антигельминтных, [13-15] противовирусных [16-18] и противомикробных [19-23] препаратов, окислителей, [24-27] инициаторов полимеризации и вулканизирующих веществ, [28-30] а также взрывчатых соединений [31] (схема 1). Несмотря на долгую историю развития химии пероксидов, их селективный синтез и труднодоступность как определенных классов пероксидов, так и отдельных структур остаются фундаментальной проблемой. [32-38]

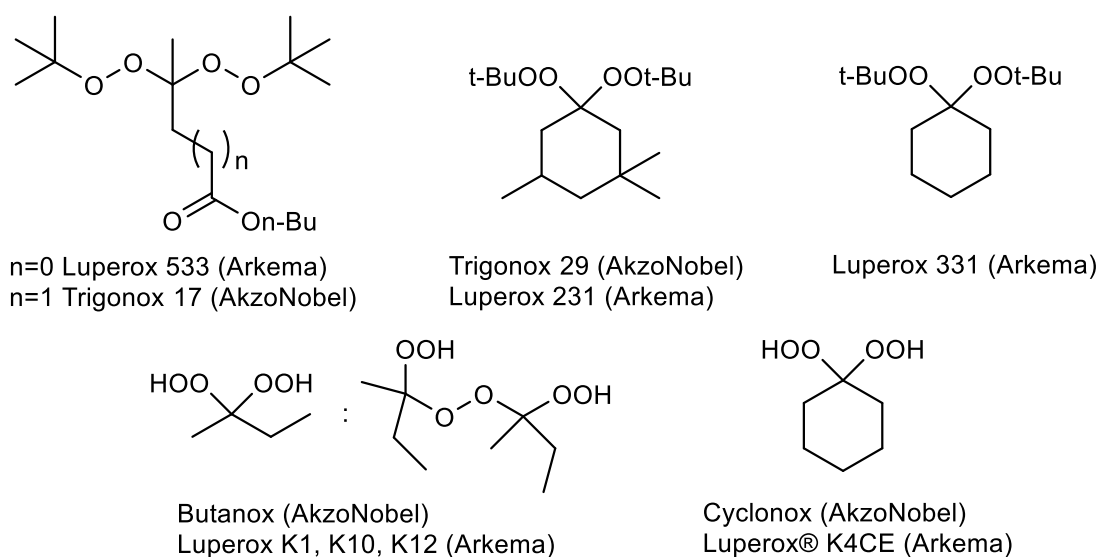
Схема 1. Основные области использования органических пероксидов.



Обозреваемый промежуток времени, с 1940-х по настоящее время, в целом характеризуется разработкой новых, эффективных, промышленных методов получения соединений содержащих пероксидный фрагмент, поскольку они твердо закрепились в роли

важных радикальных инициаторов в промышленном производстве полимеров. Такие органические пероксиды как, алкил- и арилгидропероксиды, диалкил- и диацилпероксиды, пероксиэфиры, пероксидкарбонаты, пероксиацетали и неорганические пероксиды, являются наиболее важными классами радикальных инициаторов в промышленных процессах для производства полимеров из ненасыщенных мономеров. [39-42] Большое химическое и структурное разнообразие промышленных мономеров и их составов требует использования различных классов пероксидов в качестве инициаторов. Такие химические гиганты как Akzo Nobel Polymer Chemicals и Arkema в промышленном масштабе производят широкий спектр органических пероксидов, большинство из которых являются геминальными биспероксидами (схема 2).

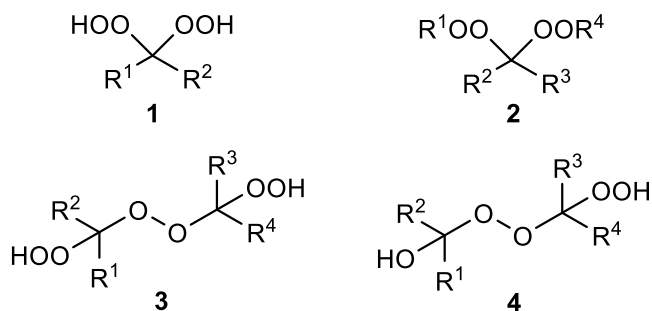
Схема 2. Радикальные инициаторы на основе биспероксидов.



Иницирование радикальных процессов осуществляется, как правило, термическим методом (в интервале температур от 25 до 250 °С), в некоторых случаях с использованием добавок соединений переходных металлов. Органические пероксиды применяются при полимеризации стирола, бутадиена, винилхлорида, акрилатов, этилена и тетрафторэтилена, а также в процессах получения силиконового, акрилонитрил-бутадиенового и фторированного каучука, полиэтилена и этилен-пропиленовых сополимеров. [43-46] Растущий спрос на огромный спектр полимерных материалов требует быстрого расширения ассортимента инициаторов полимеризации, которые имеют различную структуру и свойства.

В настоящем обзоре обобщены и описаны известные на сегодняшний день подходы к синтезу ациклических геминальных биспероксидов, таких как геминальные бисгидропероксиды **1**, геминальные биспероксиды **2**, бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды **3** и 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксиды **4** (схема 3).

Схема 3. Представленные в обзоре ациклические геминальные биспероксиды.



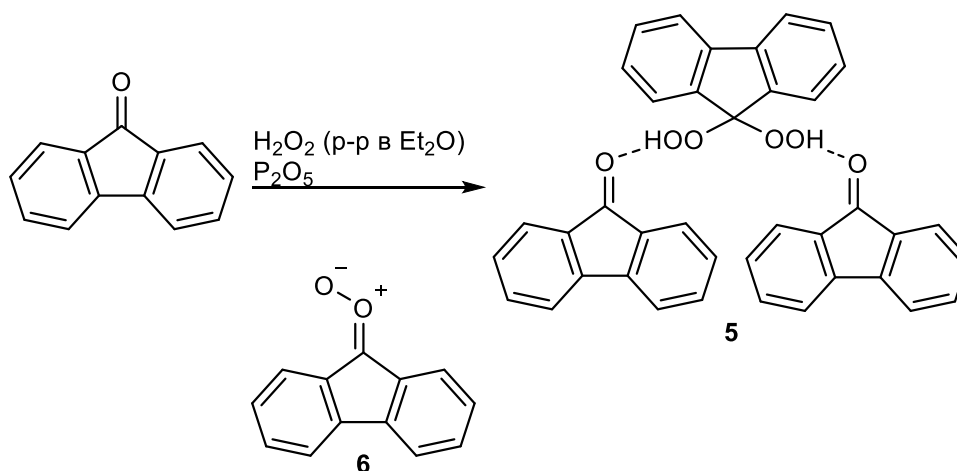
В предыдущих обзорах по синтезу и свойствам геминальных бисгидропероксидов [47-49] и α -замещенных гидропероксидов [50] обсуждался в основном общий прогресс в химии ациклических пероксидов, [51] без существенного акцента на конкретные синтетические методы их получения. В настоящем обзоре систематизирован материал по синтезу ациклических геминальных биспероксидов, а поскольку подходы к синтезу различных классов органических пероксидов часто зависят от их конкретной структуры, построение этого обзора основано на типах пероксидных фрагментов, представленных на схеме 3. В обзоре описывается история открытия геминальных биспероксидов как класса и первые методы их синтеза, далее обсуждается получение геминальных бисгидропероксидов **1**, геминальных биспероксидов **2**, бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **3** и 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкил пероксидов **4**. К настоящему времени известен довольно широкий спектр подходов к синтезу геминальных биспероксидов. Главным образом эти методы основаны на реакциях карбонильных соединений с пероксидом водорода, алкилгидропероксидами и геминальными бисгидропероксидами, а также на озонлизе ненасыщенных соединений в присутствии пероксида водорода. Большинство описанных методов требуют использования кислот Льюиса (Lewis) и Бренстеда (Bronsted) в качестве катализаторов.

2. История синтеза геминальных биспероксидов

К середине 20-го века органические пероксиды были уже хорошо известны химическому сообществу. К тому времени были получены, изучены и охарактеризованы такие важные классы органических пероксидов, как перкислоты, гидропероксиды и диацилпероксиды. [52] Несмотря на то, что были известны многочисленные циклические ди- и трипероксиды, ациклические геминальные биспероксиды и бисгидропероксиды не были выделены в индивидуальном виде, и упоминались только как нестабильные промежуточные соединения. В 1940 году Виттиг (Wittig) и Пайпер (Pieper) впервые синтезировали геминальный бисгидропероксид **5** из флуорен-9-она (схема 4). [53] Используя элементный анализ и криоскопический метод (оценка молекулярной массы), для установления структуры, им не удалось правильно определить структуру полученного соединения; вместо этого они

предположили образование оксониевой соли **6**. Истинная структура полученного соединения была установлена Криге (Criegee) в 1949 г. [54] На основании результатов дополнительных экспериментов по взаимодействию полученного соединения с ацетатом свинца (IV) и бензоилхлоридом Криге (Criegee) предположил, что соединение, полученное Виттигом (Wittig) и Пипером (Pieper), содержало гидропероксигруппу. Значения молекулярной массы, температуры плавления, содержания активного кислорода и водорода указывали на то, что полученное соединение **5** представляет собой смесь двух молекул флуорен-9-она с одной молекулой бисгидропероксида.

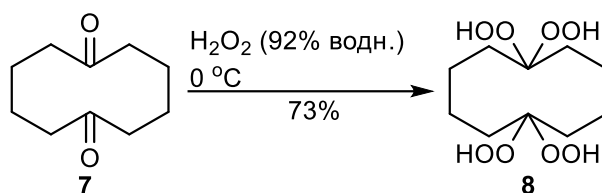
Схема 4. Синтез первого геминального биспероксида.



В течение длительного периода времени химия геминальных бисгидропероксидов развивалась медленно.[55] Основными сдерживающими факторами стали: нестабильность полученных соединений, отсутствие техники их выделения, а главное - недостаточно развитые методы физико-химического анализа, позволяющие надежно определять структуру вещества.

В 1948 году Криге (Criegee) и Дитрих (Dietrich) сообщили о методе синтеза циклического геминального бисгидропероксида **8** с четырьмя гидропероксигруппами из циклического дикетона **7** с использованием 92% водного раствора пероксида водорода (Схема 5). [56] Предположение о структуре продукта было основано на данных элементного анализа и молекулярной массе, полученной криоскопическим методом.

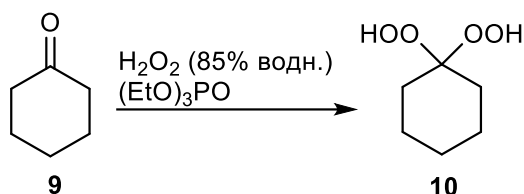
Схема 5. Синтез 1,1,6,6-тетрагидроперокси циклододекана **8**.



Образование геминального бисгидропероксида **10** в реакции циклогексанона **9** с пероксидом водорода предполагалось в нескольких исследованиях [54, 57-60] на основании аналогичных реакций с соответствующими производными других кетонов.[54, 56, 61-63]

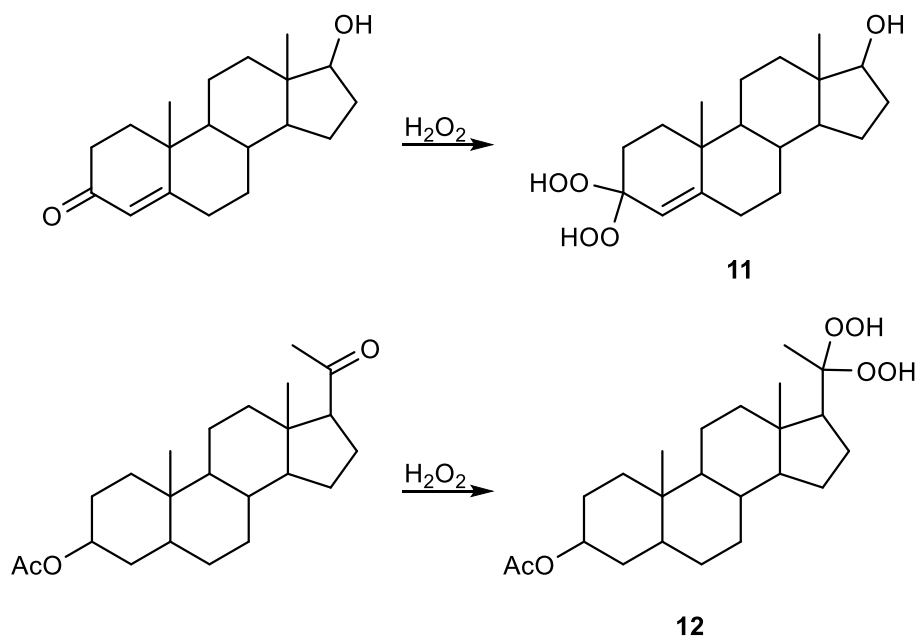
Однако о выделении соединения **10** в индивидуальном виде и полном описании его физико-химических характеристик не сообщалось до 1968 года, когда Cosijn и Ossewold удалось получить бисгидропероксид **10**, выделить его с помощью хроматографии в граммовых количествах и охарактеризовать (Схема 6).[64]

Схема 6. Первый синтез 1,1-дигидропероксициклогексана **10**.



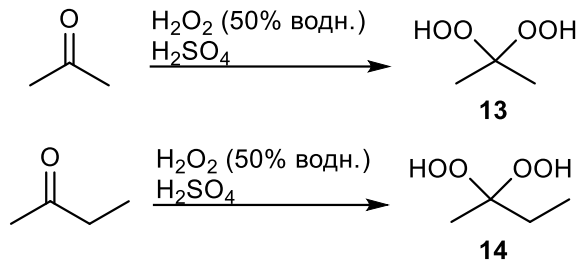
В 1957 году Веллуз (Velluz) и его коллеги сообщили о синтезе стероидных геминальных бисгидропероксидов **11** и **12** из соответствующих кетонов и пероксида водорода (Схема 7).[62, 63]

Схема 7. Синтез стероидных геминальных бисгидропероксидов **11** и **12**.



Получение геминальных бисгидропероксидов **13** и **14** из ацетона и бутан-2-она, соответственно, было описано в 1959 году Миласом (Milas) и Голубовичем (Golubovic') (Схема 8).[65, 66] Спустя три года компания J. R. Short Milling Company закрепила за собой патентное право на отбеливающие композиции для муки, включающие в свой состав 2,2-бис(гидроперокси)бутан **14**. [67]

Схема 8. Синтез геминальных бисгидропероксидов **13** и **14** из ацетона и метилэтил кетона.

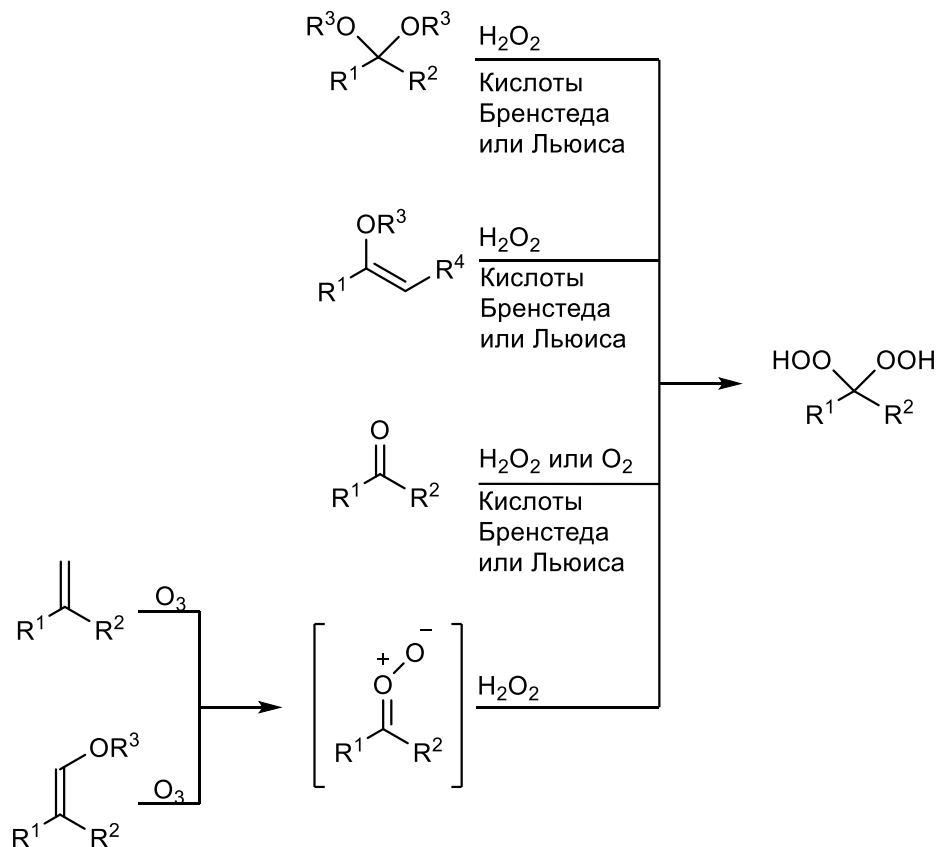


В 1975 году структура геминального бисгидропероксидного фрагмента была впервые подтверждена методом рентгеноструктурного анализа на примере 1,1-бис(гидроперокси)циклододекана.[68]

3. Геминальные бисгидропероксиды

Наиболее широко распространенные подходы к синтезу геминальных бисгидропероксидов основаны на кислотнo-катализируемом присоединении пероксида водорода к ацеталям, енол эфирам или карбонильным соединениям и озонолузу енол эфиров или геминальных дизамещенных алкенов в присутствии пероксида водорода (Схема 9).

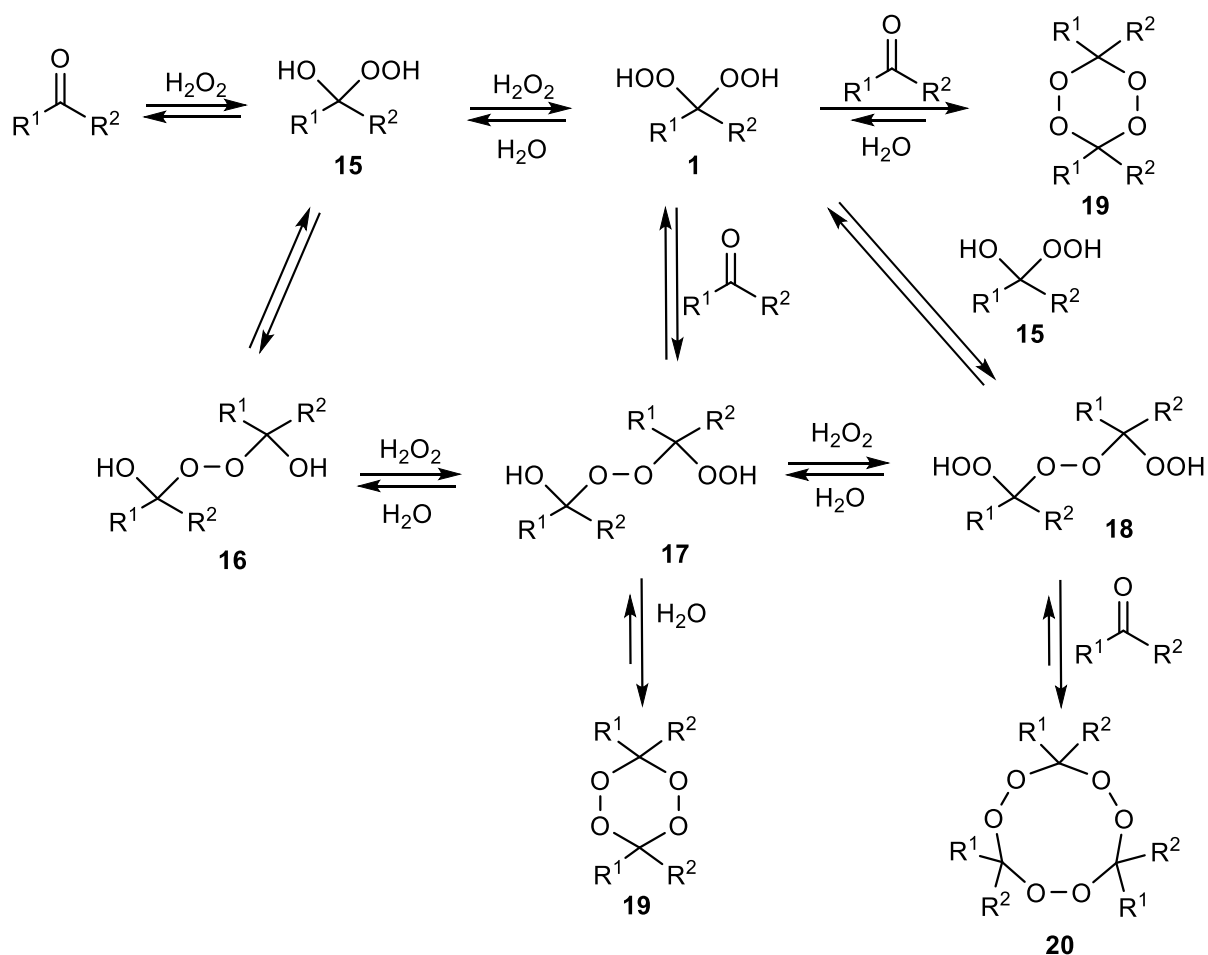
Схема 9. Подходы к синтезу геминальных бисгидропероксидов.



С практической точки зрения наиболее привлекательным подходом для получения геминальных бисгидропероксидов является реакция карбонильных соединений с пероксидом

водорода. Однако, в большинстве случаев в этих реакциях наблюдается образование многокомпонентных смесей разных продуктов, содержащих пероксидный фрагмент. Добиться селективного образования геминальных бисгидропероксидов **1** трудно, поскольку они легко реагируют с исходным карбонильным соединением или с промежуточными гидроксигидроперокси соединениями **15** с образованием бис(1-гидроксиалкил)пероксидов **16**, 1 гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксидов **17**, бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **18**, 1,2,4,5-тетраоксанов **19**, 1,2,4,5,7,8-гексаоксанов **20** и линейных олигомеров (Схема 10). Соотношение продуктов зависит от субстрата, катализатора, количества пероксида водорода и условий реакции.[69, 70]

Схема 10. Возможные продукты пероксидирования карбонильных соединений пероксидом водорода.

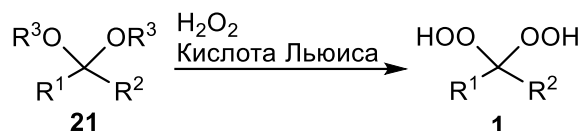


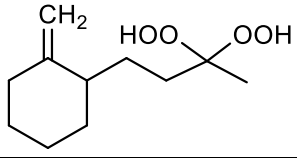
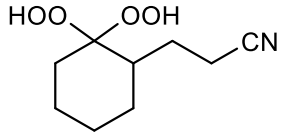
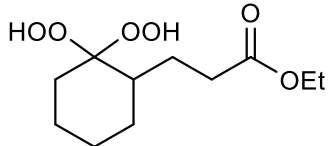
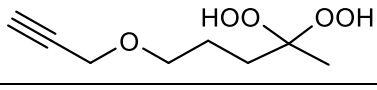
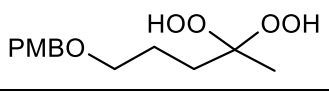
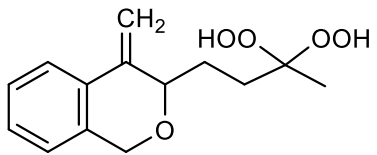
3.1 Конденсация кеталей или енол эфиров с пероксидом водорода

Впервые проблему селективного образования геминальных бисгидропероксидов, удалось решить путем использования в качестве исходных реагентов кеталей или енол эфиров в реакциях с пероксидом водорода. Описанные подходы к получению геминальных бисгидропероксидов **1** из кеталей **21**, включают использование вольфрамовой кислоты

(H₂WO₄), [71] комплекса трифторида бора и диэтилового эфира [72, 73] или фосфорномолибденовой кислоты [H₃Mo₁₂O₄₀P · xH₂O] в качестве катализатора (Таблица 1). [74]

Таблица 1. Синтез геминальных бисгидропероксидов **1** из кеталей **21** и пероксида водорода.

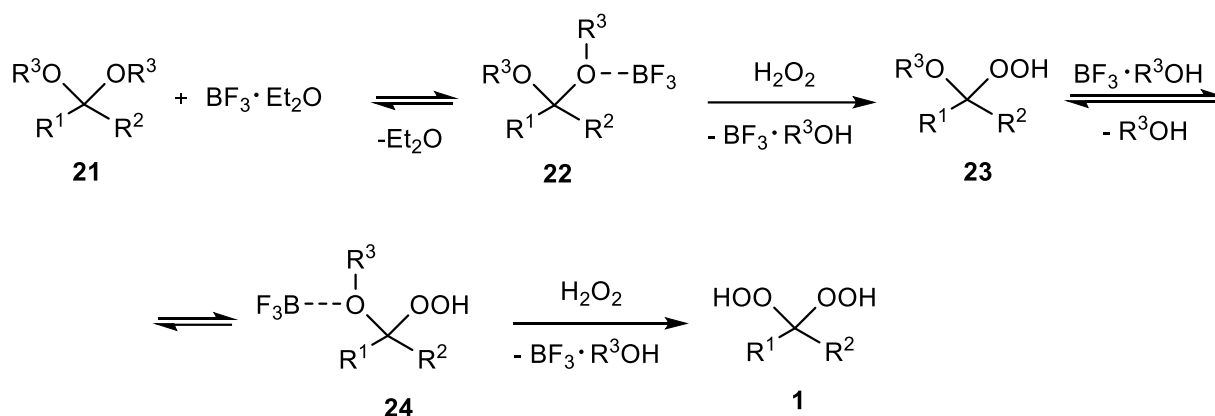


Геминальный бисгидропероксид 1	Реакционные условия	Выход, %	Ссылка
R ¹ R ²			
-(CH ₂) ₄ -	H ₂ WO ₄ , H ₂ O ₂ (30% водн.), CH ₃ CN	83	[71]
-(CH ₂) ₅ -		81	
-(CH ₂) ₁₁ -		67	
Bu Bu		72	
Et Hex		70	
	H ₂ WO ₄ , H ₂ O ₂ (30% водн.), ТГФ	86	
-(CH ₂) ₄ -	BF ₃ ·MeOH, H ₂ O ₂ (p-p в Et ₂ O), Et ₂ O	61	[72]
-(CH ₂) ₁₀ -		91	
-(CH ₂) ₃ -	BF ₃ ·Et ₂ O, H ₂ O ₂ (p-p в Et ₂ O), Et ₂ O	60	[72, 73]
-(CH ₂) ₅ -		80	
-(CH ₂) ₆ -		71	
Me <i>i</i> -Bu		78	
C ₇ H ₁₅ C ₇ H ₁₅		48	[72]
	H ₃ Mo ₁₂ O ₄₀ P · xH ₂ O (PMA), H ₂ O ₂ (p-p в Et ₂ O), Et ₂ O	93	[74]
		92	
		90	
PMBO 		97	
		96	

		95	
---	--	----	--

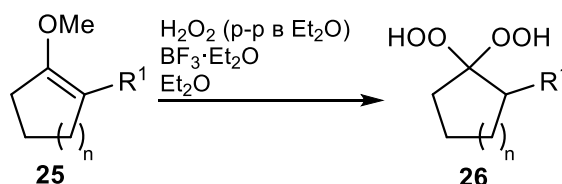
Реакция кеталей с пероксидом водорода, катализируемая комплексом трифторид бора-диэтиловый эфир, может происходить по механизму, изображенному на схеме 11. На первой стадии происходит образование аддукта **22**. Далее нуклеофильная атака пероксида водорода на **22** приводит к алкоксигидропероксиду **23**, который образует комплекс с трифторидом бора **24**. Реакция комплекса **24** с пероксидом водорода приводит к геминальному бисгидропероксиду **1** (Схема 11).[73]

Схема 11. Предполагаемый механизм взаимодействия кеталей **21** и пероксида водорода, катализируемого комплексом трифторид бора-диэтиловый эфир.



При взаимодействии циклических енол эфиров **25** с пероксидом водорода, катализируемом комплексом трифторид бора-диэтиловый эфир, с хорошими выходами образуются геминальные бисгидропероксиды **26** (Таблица 2).[73]

Таблица 2. Синтез геминальных бисгидропероксидов **26** из енол эфиров **25** и пероксида водорода.



n	R ¹	Выход, %	Ссылка
1	H	83	[73]
2	H	99	
2	Me	79	
8	(CH ₂) ₁₈ Me	64	

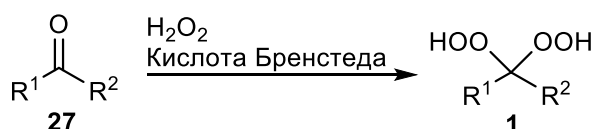
3.2 Конденсация карбонильных соединений с пероксидом водорода

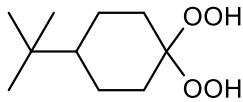
Используя в качестве катализаторов широкий спектр кислот Бренстеда и Льюиса удалось достигнуть большого прогресса в селективном синтезе геминальных бисгидропероксидов непосредственно из кетонов или альдегидов и пероксида водорода. Также большое внимание уделено созданию гетерогенных катализаторов, на основе кислот Бренстеда и Льюиса нанесенных на твердую подложку, для селективного синтеза геминальных бисгидропероксидов.

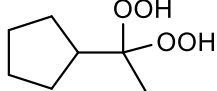
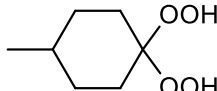
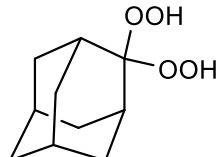
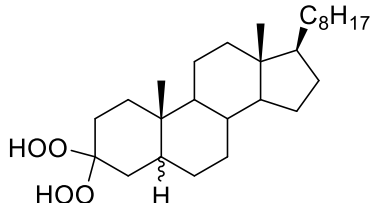
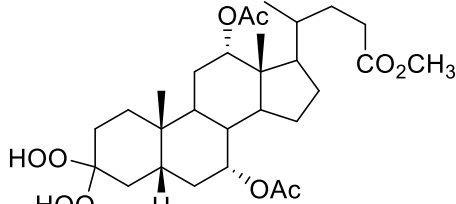
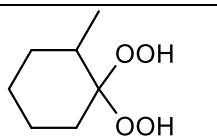
3.2.1 Конденсация, катализируемая кислотами Бренстеда

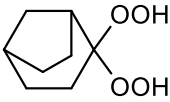
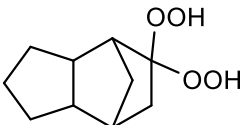
Геминальные бисгидропероксиды **1** могут быть получены реакцией карбонильных соединений **27** с пероксидом водорода с использованием кислот Бренстеда в качестве катализаторов при температуре от 0 до 25 °С (Таблица 3). В качестве пероксидирующего агента использовали водные растворы пероксида водорода и комплекса поли (N-винилпирролидона) с пероксидом водорода (PVD/H₂O₂). Роль катализатора могут выполнять такие кислоты, как муравьиная,[75-78] уксусная,[79] пропионовая,[76] хлорная,[76] серная,[80] соляная,[81-83] сульфаминовая,[84] и камфорсульфоная кислоты [85] а также комплекс поли (4-винилпиридина) с серной кислотой (PVP/H₂SO₄).[86] Самые высокие выходы геминальных бисгидропероксидов **1** удается достичь в случае пероксидирования циклоалканоновых субстратов. Геминальные бисгидропероксиды **1** из диалкилкетонов и альдегидов могут быть получены с выходами от умеренных до хороших.

Таблица 3. Катализируемый кислотой Бренстеда синтез геминальных бисгидропероксидов **1** из карбонильных соединений **27** и пероксида водорода.



Геминальный бисгидропероксид 1		Реакционные условия	Выход, %	Ссылка
R ¹	R ²			
	-(CH ₂) ₆ -	HCO ₂ H, H ₂ O ₂ (30% водн.)	26	[75]
	-(CH ₂) ₁₁ -		46	[76]
	-(CH ₂) ₁₂ -		25	[77]
Bu	Bu		24	[75]
(CH ₂) ₄ Me	(CH ₂) ₄ Me		27	
		HCO ₂ H, H ₂ O ₂ (50% водн.), CH ₂ Cl ₂	99	[78]

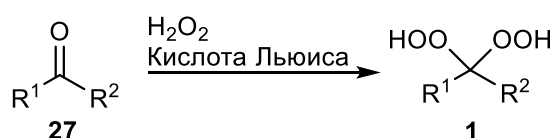
		AcOH, H ₂ O ₂ (30% водн.)	47	[79]
-(CH ₂) ₁₁ -		EtCO ₂ H, HClO ₄ , H ₂ O ₂ (34% водн.), CH ₃ CN	47	[76]
-(CH ₂) ₄ -		H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ (37% водн.), ТГФ	80	[80]
-(CH ₂) ₅ -			81	
-(CH ₂) ₆ -			86	
-(CH ₂) ₇ -			39	
-(CH ₂) ₁₁ -			12	
Me	<i>i</i> -Bu		67	
Pent	Pent		43	
Me	Bu		72	
			90	
			78	
		HCl (37%), H ₂ O ₂ (30% водн.), ТГФ	44-48	[81]
		HCl (37%), H ₂ O ₂ (30% водн.), CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN	97	[82]
-(CH ₂) ₄ -			31	[83]
-(CH ₂) ₅ -			23	
			28	
Ph	Me	H ₂ NSO ₃ H (Аминосульфоновая кислота), H ₂ O ₂ (30% водн.), CH ₃ CN	73	[84]

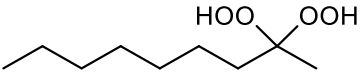
H	Me	Камфора-10-сульфо кислота, H ₂ O ₂ (70% водн.), Et ₂ O	34	[85]
H	Et		42	
H	Pr		64	
H	Bu		28	
		1. PVP:H ₂ SO ₄ (1:5), ТГФ, комн. темп. 2. PVD:H ₂ O ₂ , (1:4.5), 24 ч.	64	[86]
			71	

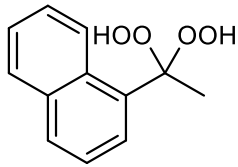
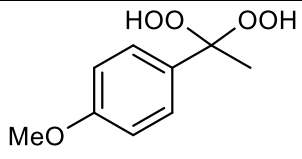
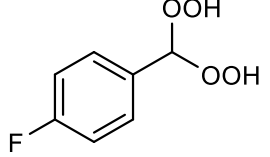
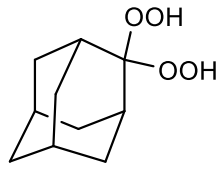
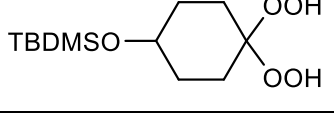
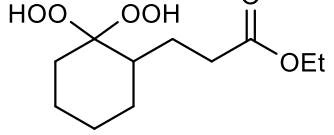
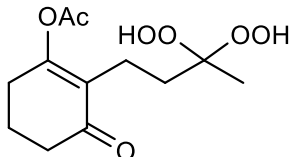
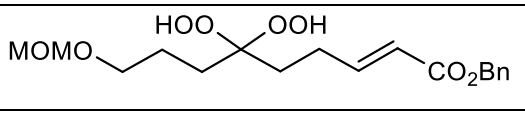
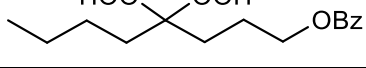
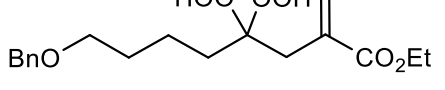
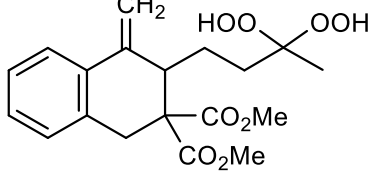
3.2.2 Конденсация, катализируемая кислотами Льюиса

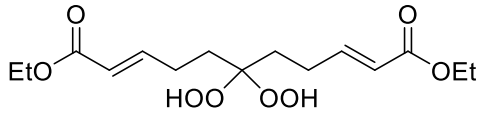
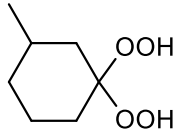
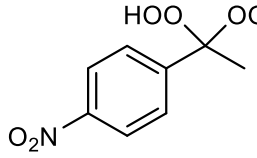
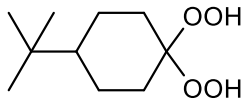
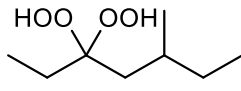
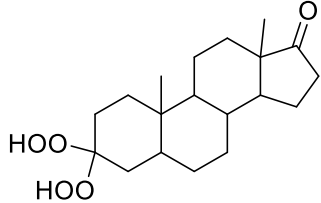
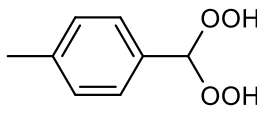
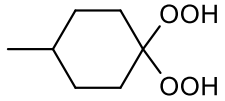
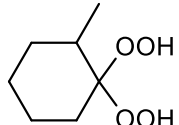
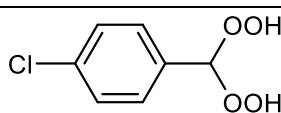
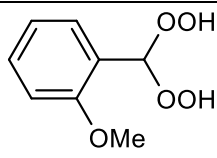
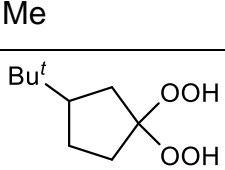
Также для синтеза геминальных бисгидропероксидов **1** путем пероксидирования карбонильных соединений **27** может быть использован широкий ряд кислот Льюиса. К ним относятся хлорид олова (II), [87] хлорид стронция (II), [88] трихлорид алюминия, [89] хлорид цинка (II), [90] молекулярный йод, [91, 92] аммоний-церий (IV) нитрат, [93] фосфорномолибденовая кислота, [74, 94] трифторметансульфонат висмута (III), [95] метилтриоксорений (VII) (MeReO₃), [96] оксид рения (VII) [97, 98] и комплекс трифторид бора-диэтиловый эфир. [99] Эти катализаторы обеспечивают высокие выходы геминальных бисгидропероксидов **1** из циклоалканонов или алкилкетонов, но пероксидирование альдегидов или арилметилкетонов в большинстве случаев дает низкие или умеренные выходы (Таблица 4).

Таблица 4. Катализируемый кислотой Льюиса синтез геминальных бисгидропероксидов **1** из карбонильных соединений **27** и пероксида водорода.



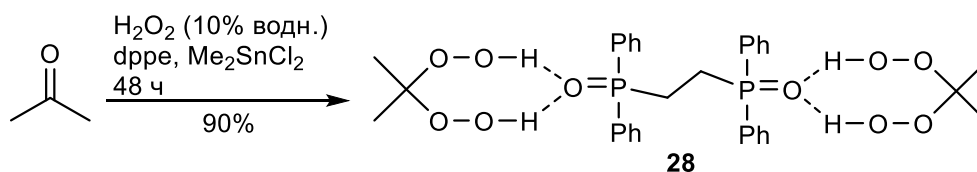
Геминальный бисгидропероксид 1		Реакционные условия	Выход, %	Ссылка
R ¹	R ²			
Et	Et	SnCl ₂ ·2H ₂ O, H ₂ O ₂ (30% водн.), CH ₃ CN	93	[87]
-(CH ₂) ₄ -			94	
-(CH ₂) ₅ -			90	
-(CH ₂) ₆ -			90	
			95	
Me	<i>i</i> -Bu	SrCl ₂ ·6H ₂ O, H ₂ O ₂ (30% водн.), CH ₃ CN	92	[88]
Ph	Me		45	

		95	[89]
		82	
		70	[90]
Me	<i>i</i> -Pr	85	[95]
Me	Pr	91	
		94	
		95	[74, 94]
		92	[74]
		89	
		90	
		89	
		74	
		96	
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 (30% водн.), CH_3CN			
ZnCl_2 , H_2O_2 (30% водн.), CH_3CN			
$\text{Bi}(\text{OTf})_3$, H_2O_2 (30% водн.), $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$			
$\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PMA), H_2O_2 (p-p в Et_2O)			

	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, H_2O_2 (p-p в Et_2O), Et_2O	45	[99]
	CAN , H_2O_2 (50% водн.), CH_3CN	85	[93]
$-(\text{CH}_2)_{11}-$		92	
		25	
	I_2 , H_2O_2 (30% водн.), CH_3CN	91	[91]
		50	
		77	
		70	
	CH_3ReO_3 (MTO), H_2O_2 (30% водн.), TFE	90	[96]
	Re_2O_7 , H_2O_2 (50% водн.), CH_3CN	88	[97]
		96	
		94	
Me		Pentyl	
		84	[98]

Реакция пероксида водорода и 1,2-бис(дифенилфосфино)этана в ацетоне, катализируемая дихлордиметилстаннаном, приводит к образованию аддукта 1,2-бис(дифенилфосфорил)этана и 2,2-бис(гидроперокси)пропана **28** в соотношении 1:2, стабилизированному водородными связями между гидропероксидными группами и атомами кислорода фосфорильных групп (Схема 12).[100] Это единственный пример, когда бисгидропероксид образуется селективно из низкомолекулярного кетона с высоким выходом.

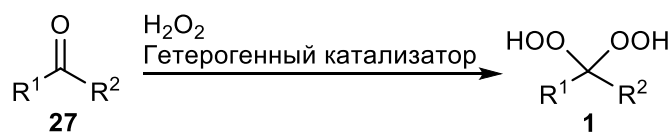
Схема 12. Образование аддукта из 1,2-бис(дифенилфосфорил)этана и 2,2-бис(гидроперокси)пропана.



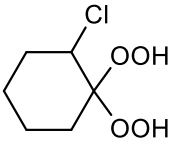
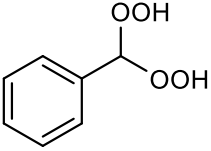
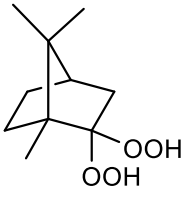
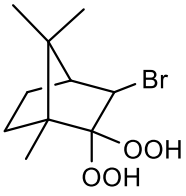
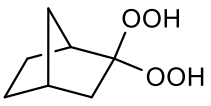
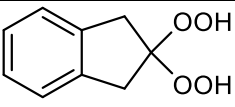
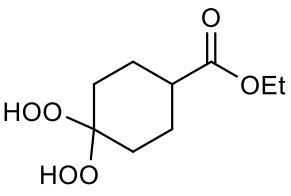
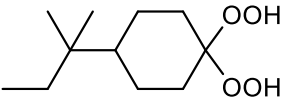
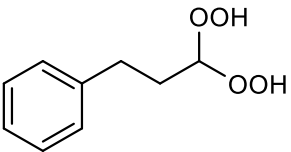
3.2.3 Конденсация, катализируемая нанесенными на подложку кислотами Бренстеда и Льюиса (гетерогенный катализ)

Существующие подходы для получения геминальных бисгидропероксидов основаны не только на использовании гомогенных катализаторов, также разработаны более технологичные и удобные методики с применением гетерогенного катализа. Кроме того, гетерогенный катализ часто в большей степени удовлетворяет общим принципам «зеленой» химии: катализаторы можно регенерировать и использовать в нескольких последовательных циклах без потери эффективности. Принимая во внимание большое значение геминальных бисгидропероксидов для полимерной промышленности, методы их синтеза из карбонильных соединений в гетерогенных условиях систематизированы в таблице 5. Гидросульфат натрия, нанесенный на силикагель,[101] силикагель, пропитанный серной кислотой,[102] функционализированные трифторметансульфоновой кислотой магнитные наночастицы (γ -Fe₂O₃@SiO₂-TfOH),[103] а также гетерополикислота, нанесенная на цеолит,[104] являются эффективными катализаторами для синтеза геминальных бисгидропероксидов из карбонильных соединений с использованием водного раствора пероксида водорода.

Таблица 5. Синтез геминальных бисгидропероксидов **1** из карбонильных соединений **27** и пероксида водорода с использованием гетерогенных катализаторов.



Геминальный бисгидропероксид 1		Реакционные условия	Выход, %	Ссылка
R ¹	R ²			

Me	Bu		96	
Me	<i>i</i> -Bu		90	
Et	Et		92	
		NaHSO ₄ ·SiO ₂ , H ₂ O ₂ (50% водн.), CH ₃ CN	40	[101]
			68	
		SiO ₂ -H ₂ SO ₄ (SSA), H ₂ O ₂ (30% водн.), CH ₃ CN	85	[102]
			75	
		γ-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -TfOH, H ₂ O ₂ (30% водн.), CH ₃ CN	94	[103]
			84	
			81	
			90	
		H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /NaY zeolite, H ₂ O ₂ (30% водн.), CH ₃ CN	96	[104]

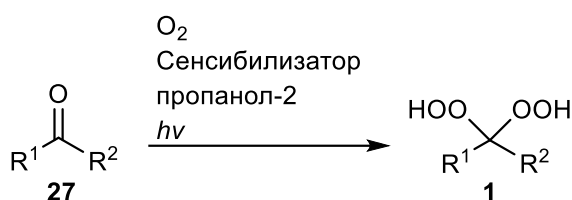
Следует отметить, что селективное образование желаемых продуктов пероксидирования в гетерогенных условиях являются скорее исключением из практики химии пероксидов, [105-

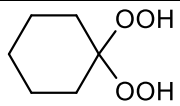
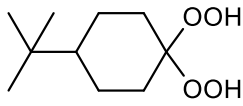
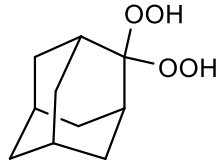
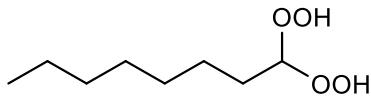
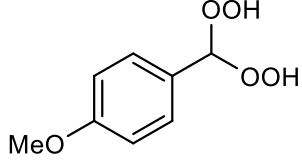
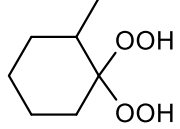
107] поскольку подавляющее большинство превращений пероксидов в присутствии твердой поверхности или солей переходных металлов происходит с разрывом связи О-О. [108-113]

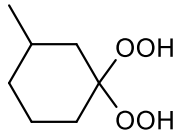
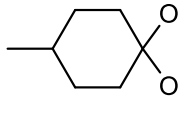
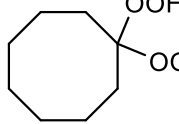
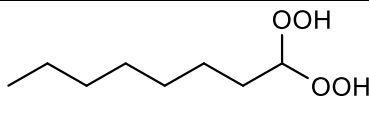
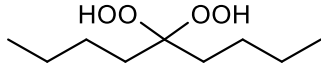
3.2.4 Синтез геминальных бисгидропероксидов без использования кислот в качестве катализатора

Ито (Itoh) и его коллеги сообщили о фотокаталитическом методе пероксидирования карбонильных соединений **27** с использованием молекулярного кислорода, пропанола-2 и антрацена [114] или антрахинона-9,10 [115] в качестве фотосенсибилизатора. (Таблица 6)

Таблица 6. Фотокатализируемый синтез геминальных бисгидропероксидов **1** из карбонильных соединений **27** при облучении светом.

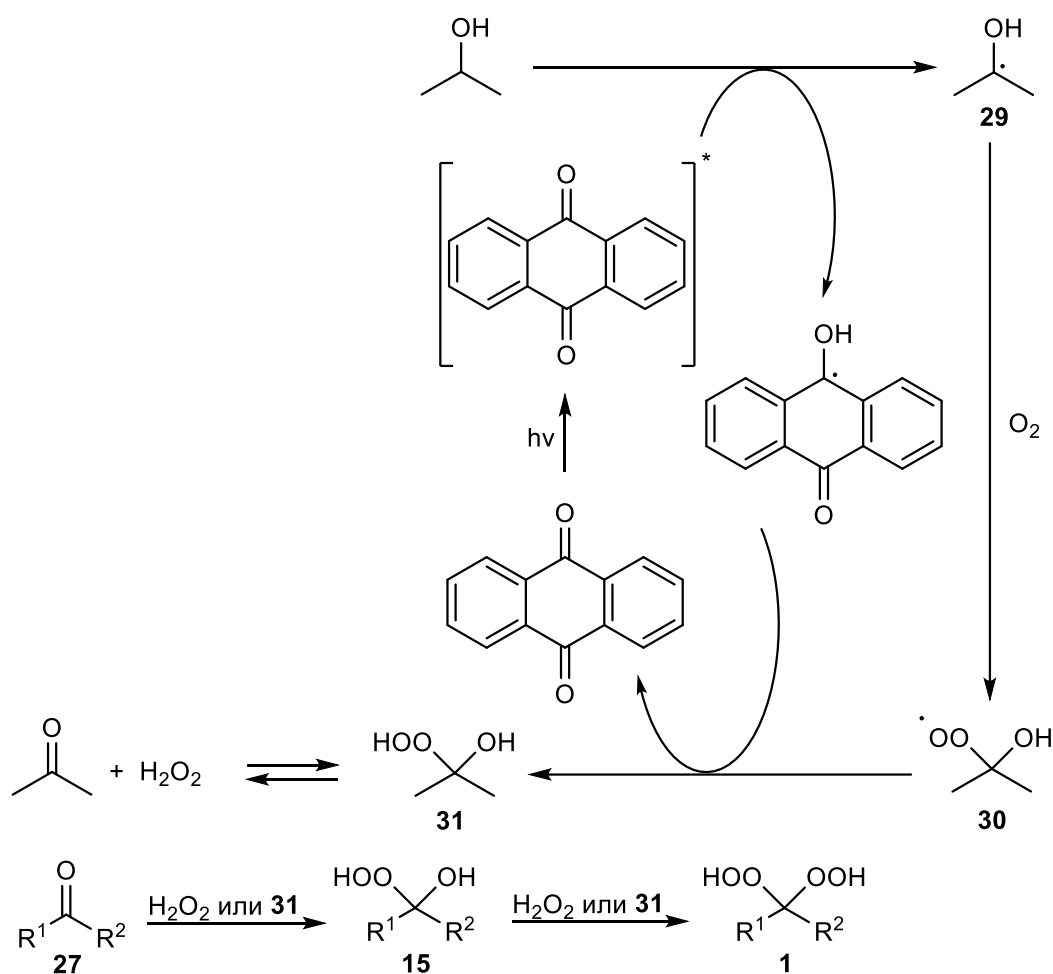


Геминальный бисгидропероксид 1	Реакционные условия	Выход, %	Ссылка
	<i>hν</i> (500W хелон), O ₂ , антрацен (2 mol%), пропанол-2 (5 мл)	62	[114]
		86	
		81	
		33	
		20	
	<i>hν</i> (VIS), O ₂ , антрахинон (10 mol%), пропанол-2 (5	58	[115]

	мл)	76	
		97	
		72	
		71	
		73	

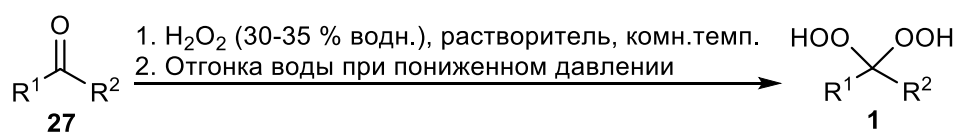
Авторы предполагают, что образовавшийся при поглощении видимого света антрахинон-9,10 в возбужденном состоянии отрывает атом водорода от пропанола-2 с образованием радикальной частицы **29**, которая перехватывается молекулярным кислородом (Схема 13).[114] Гидроксигидропероксид **31** образуется через пероксирадикал **30**. Гидроксигидропероксид **31** (или пероксид водорода, генерируемый *in situ*) реагирует с карбонильным соединением **27** с образованием геминального бисгидропероксидного продукта **1** через гидроксигидропероксид **15**.

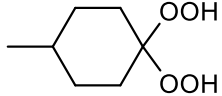
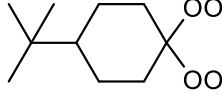
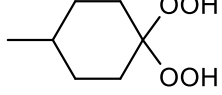
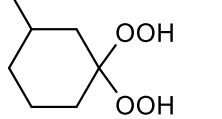
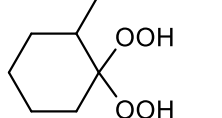
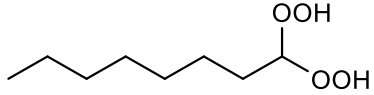
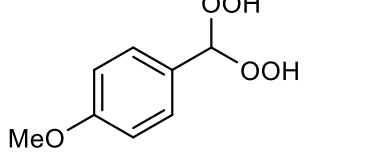
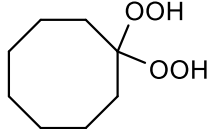
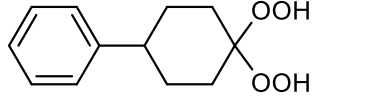
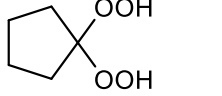
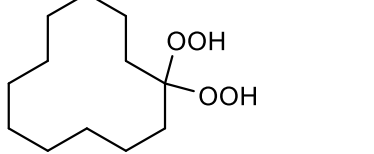
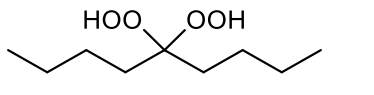
Схема 13. Предполагаемый механизм *in situ* генерации пероксида водорода с последующим синтезом геминальных бисгидропероксидов **1**.

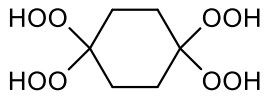
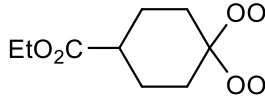
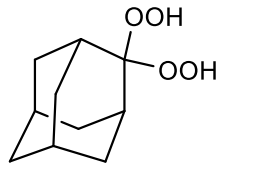


Геминальные бисгидропероксиды **1** были успешно получены из карбонильных соединений и 30-35% водного раствора пероксида водорода, методом азеотропной отгонки воды из реакционной смеси (Таблица 7). [116, 117] В работах Ито (Itoh), [116] азеотропная отгонка воды отдельно не обсуждалась, но были приведены выходы геминальных бисгидропероксидов **1**, полученных таким способом. Более подробно этот процесс изучался группой Искры (Iskra).[117] Используя метод азеотропной отгонки воды, удалось селективно и с высокими выходами (72-99%) получить соответствующие геминальные бисгидропероксиды **1** из циклических и ациклических кетонов **27** (Таблица 7).

Таблица 7. Синтез геминальных бисгидропероксидов **1** из карбонильных соединений **27** и пероксида водорода методом азеотропной отгонки воды.



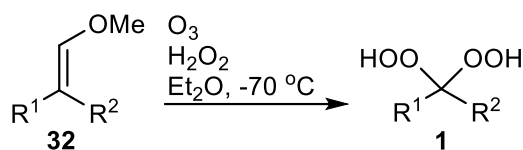
Геминальный бисгидропероксид 1	Реакционные условия	Выход 1 , %	Ссылка
	35% водн. H ₂ O ₂ (5 экв.), ДМЕ (3 мл), комн.темп., 10 мин.	73	[116]
	35% водн. H ₂ O ₂ (5 экв.), ДМЕ (3 мл), комн.темп., 20 мин.	99	
	35% водн. H ₂ O ₂ (5 экв.), ДМЕ (3 мл), комн.темп., 10 мин.	90	
	35% водн. H ₂ O ₂ (5 экв.), ДМЕ (3 мл), комн.темп., 15 мин.	89	
	35% водн. H ₂ O ₂ (5 экв.), ДМЕ (3 мл), комн.темп., 15 мин.	65	
	35% водн. H ₂ O ₂ (5 экв.), ДМЕ (3 мл), комн.темп., 5 мин.	80	
	35% водн. H ₂ O ₂ (5 экв.), ДМЕ (3 мл), комн.темп., 5 мин.	85	
	35% водн. H ₂ O ₂ (5 экв.), ДМЕ (3 мл), комн.темп., 1 мин.	81	
	30% водн. H ₂ O ₂ (8 экв.), CH ₃ CN (10 мл), 40 °С, 24 ч.	99	[117]
	30% водн. H ₂ O ₂ (4 экв.), CH ₃ CN (10 мл), комн.темп., 24 ч.	94	
	30% водн. H ₂ O ₂ (8 экв.), CH ₃ CN (10 mL), 40 °С, 24 ч.	78	
	30% водн. H ₂ O ₂ (8 экв.), CH ₃ CN (10 мл), 40 °С, 24 ч.	86	

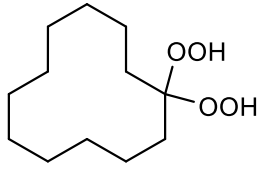
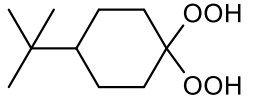
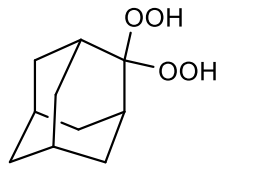
	30% водн. H ₂ O ₂ (8 экв.), CH ₃ CN (10 мл), комн. темп., 24 ч.	72	
	30% водн. H ₂ O ₂ (8 экв.), CH ₃ CN (10 мл), 40 °C, 24 ч.	94	
	30% водн. H ₂ O ₂ (8 экв.), CH ₃ CN (10 мл), 40 °C, 24 ч.	95	

3.3 Озонолиз енол эфиров и алкенов в присутствии пероксида водорода

Озонолиз циклических енол эфиров **32** при температуре -70 °C в диэтиловом эфире в присутствии избытка пероксида водорода приводит к образованию геминальных бисгидропероксидов **1** с выходом 33-47% (Таблица 8). [118]

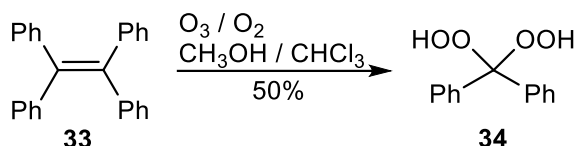
Таблица 8. Синтез геминальных бисгидропероксидов **1** методом озонолиза циклических енол эфиров **32** в присутствии пероксида водорода.



Геминальный бисгидропероксид 1	Реакционные условия	Выход, %	Ссылка
	O ₃ , H ₂ O ₂ , Et ₂ O, -70 °C	33	[118]
		47	
		42	

При озонолизе тетрафенилэтилена **33** вместо ожидаемого метоксигидропероксидного производного был получен бис(гидроперокси)дифенилметан **34** (Схема 14). [119]

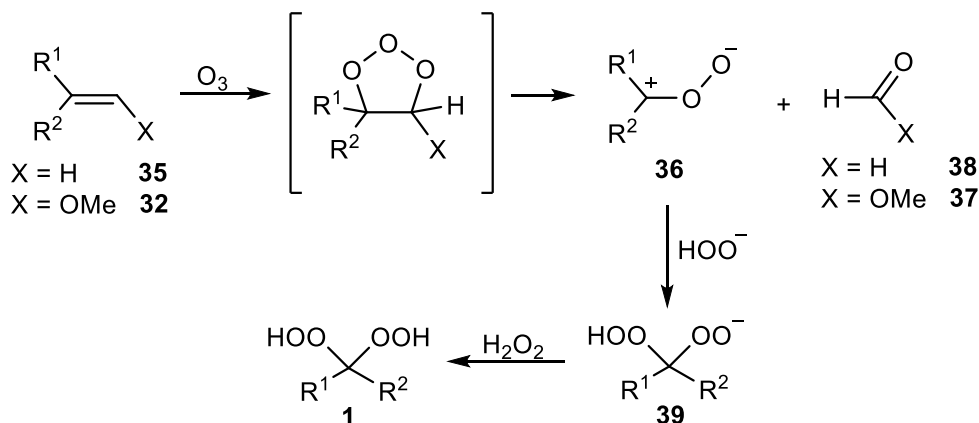
Схема 14. Синтез бис(гидроперокси)дифенилметана **34** озонлизом тетрафенилэтилена **33**.



Существенным недостатком использования озона для синтеза геминальных бисгидропероксидов **1** из енол эфиров **32** (X = OMe) является низкая селективность и ограниченная применимость для субстратов, в структуре которых содержатся заместители, чувствительные к высокоактивному озону.

Ключевой стадией превращения енол эфиров **32** или алкенов **35** в геминальные бисгидропероксиды **1** является разложение образующегося на первой стадии озонида на карбонилксид **36** и метилформиат (**37**, X = OMe) или формальдегид (**38**, X = H). Геминальный бисгидропероксид **1** образуется в результате атаки гидропероксидного аниона по карбонилксиду **36** с последующим переносом протона от пероксида водорода к промежуточному соединению **39** (Схема 15).[120, 121]

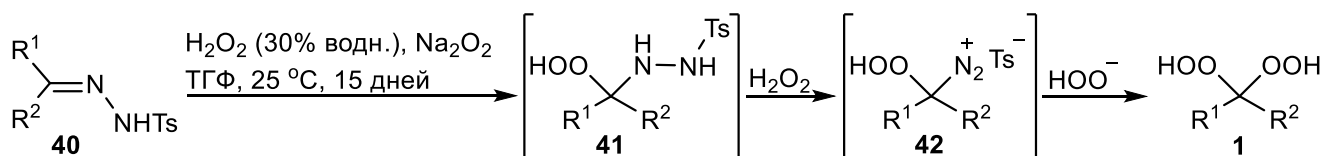
Схема 15. Ключевые стадии озонлиза енолэфиров **32** и алкенов **35** в механизме образования геминальных бисгидропероксидов.

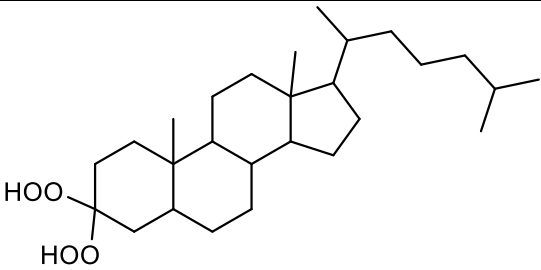


3.4 Реакции тозилгидразонов с пероксидом водорода

Образование геминальных бисгидропероксидов **1** при окислении тозилгидразонов **40** пероксидом водорода в присутствии пероксида натрия происходит в результате присоединения пероксида водорода по C=N связи. Последующее окисление аддукта **41** пероксидом водорода и разложение получающейся геминальной гидропероксидазониевой соли **42** под действием пероксида водорода приводит к геминальному бисгидропероксиду **1** (Таблица 9).[122]

Таблица 9. Окисление тозилгидразонов **40** с образованием геминальных бисгидропероксидов **1**.

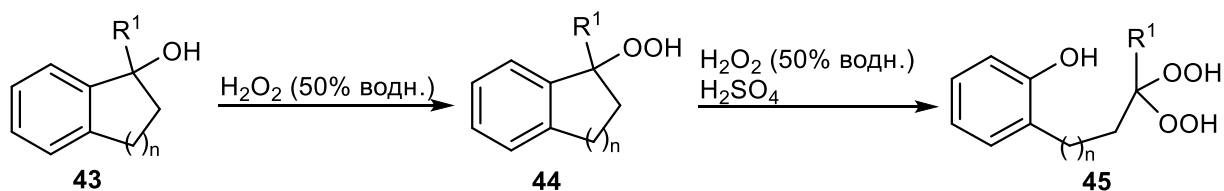


R ¹	R ²	Выход, %	Ссылка
-(CH ₂) ₅ -		20	[122]
		22	

3.5 Окислительная трансформация бензиловых спиртов

Геминальные бисгидропероксиды **45** с выходом до 42% могут быть получены в результате окислительного превращения соответствующих бензиловых спиртов **43** через стадию образования бензильных гидропероксидов **44**. Реакцию проводят при комнатной температуре в течение 3 дней (Таблица 10).[123]

Таблица 10. Синтез геминальных бисгидропероксидов **45** путем окислительной трансформации гидропероксидов **43**.

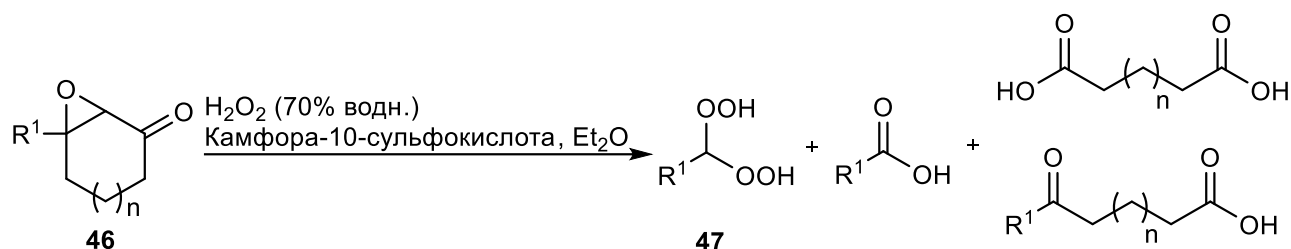


R ¹	n	Выход 45 , %	Ссылка
Me	2	42	[123]
Me	3	12	
Et	2	32	

3.6 Реакции циклических α,β-эпокси кетонов с пероксидом водорода

При взаимодействии циклических α,β-эпокси кетонов **46** с пероксидом водорода, катализируемом (+) - камфорсульфоновой кислотой (Таблица 11) из смеси продуктов реакции удается выделить геминальные бисгидропероксиды **47**. [124]

Таблица 11. Синтез геминальных бисгидропероксидов **47** путем окислительной трансформации циклических α,β -эпоксидов кетонов **46**.

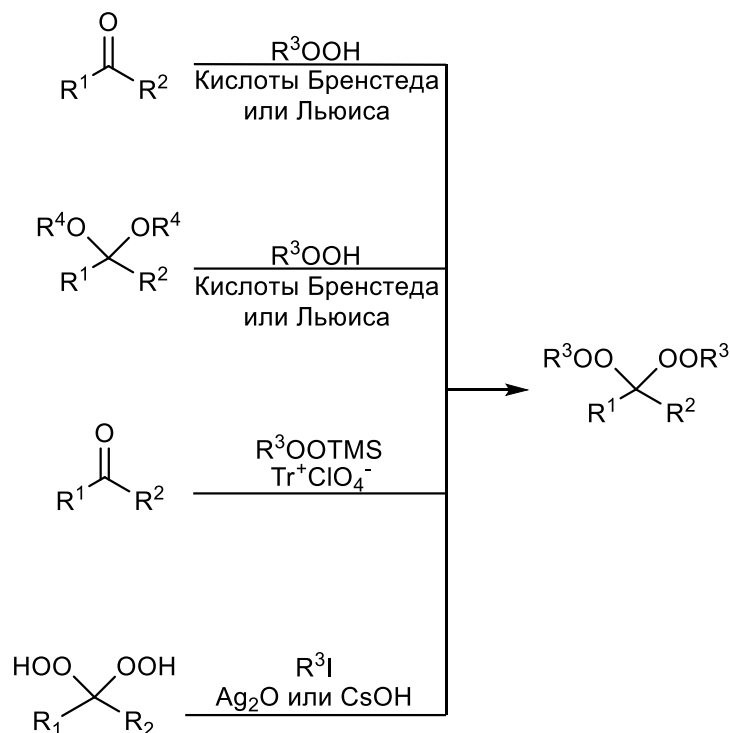


R ¹	n	Выход 47 , %	Ссылка
Me	0	2	[124]
Me	1	12	
Me	3	4	
Et	1	19	
Ph	1	19	

4. Геминальные биспероксиды

Основные подходы к синтезу геминальных биспероксидов основаны на кислотно-катализируемых реакциях карбонильных соединений или кеталей с гидропероксидами, тритилперхлорат-катализируемой конденсации карбонильных соединений с *трет*-бутилтриметилсилилпероксидом и алкилированием геминальных бисгидропероксидов алкилйодидами (Схема 16). Первая группа этих реакций была подробно рассмотрена в монографиях и обзорах,[33-37, 125-127] поэтому в данном обзоре обсуждаются только наиболее значимые и интересные работы.

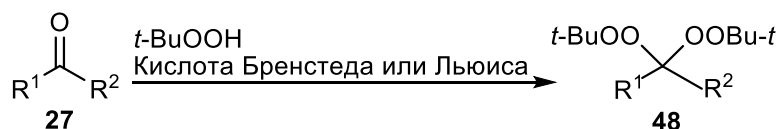
Схема 16. Основные подходы к синтезу геминальных биспероксидов.



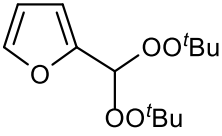
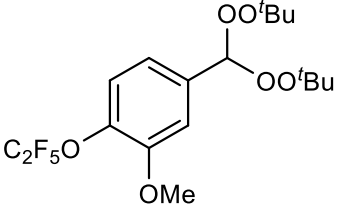
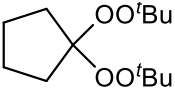
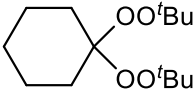
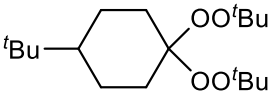
4.1 Кислотно катализируемые реакции карбонильных соединений с гидропероксидами

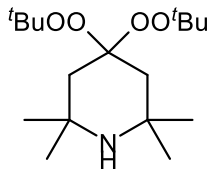
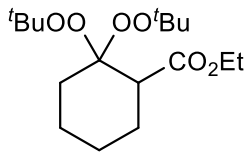
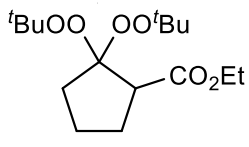
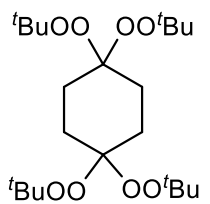
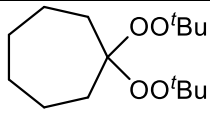
Реакция карбонильных соединений **27** с *tert*-бутилгидропероксидом приводит к образованию геминальных ди-*tert*-бутилпероксидов **48** (Таблица 12). Синтез протекает в присутствии серной,[128-131] соляной,[132-136] хлорной,[133, 137-142] 4-толуолсульфоновой,[143] и других кислот, как правило, с использованием водоотнимающих агентов (CaCl₂, Na₂SO₄, B₂O₃ и т.д.). Молекулярный йод также может быть использован в качестве катализатора.[92]

Таблица 12. Кислотно-катализируемый синтез геминальных биспероксидов **48** из карбонильных соединений **27** и *tert*-бутилгидропероксида.



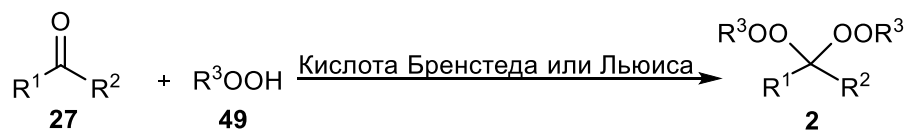
Геминальный биспероксид 48		<i>t</i> -BuOOH (экв.)	Реакционные условия	Выход, %	Ссылка
R ¹	R ²				
H	Et	(2)	35% HCl, 0-30 °C	76	[132]
H	Pr	(2)	70% HClO ₄ , 5-7 °C → комн. темп.	85	[133]

H	<i>i</i> Pr	(2)	→ 60 °C	80	
H	Ar	(2)	35% HClO ₄ , CaCl ₂ , 0-40 °C	80-85	[137]
		Не указано	35% HCl, гексан или 35% HClO ₄ , CaCl ₂ , 0-10 °C	≈70	[134]
H	<i>i</i> C ₄ H ₉	100% (5)	PTSA, CH ₂ Cl ₂ , комн.темп., 30 мин.	92	[143]
H	CH(CH ₃)=CH ₂	(3)	72% HClO ₄ , CH ₂ Cl ₂ , комн.темп., 48 ч.	70	[138]
		(2)	35% HClO ₄ , CaCl ₂ , CCl ₄ , 0-25 °C	54-67	[139]
Me	CH ₂ Cl	100% (2)	35% HCl, CaCl ₂ , комн.темп., 10- 12 ч.	58	[135]
Me	(CH ₂) ₂ COOR	70% (2)	H ₂ SO ₄ , бензол, 25-30 °C	87-93	[128]
		99% (2.5)	72% HClO ₄ , комн.темп., 5-6 ч.	60-79	[140, 141]
Bn	CH ₃ , Bn, H	70%	35% HCl, CaCl ₂ , гексан, 0-5 °C, 1-4 ч.	11-83	[136]
Alk	Alk	(2)	35% HCl, CaCl ₂ , 0-5 °C, 1 ч.	56-70	[133]
Alk	HetAr	(2)		31	
		70% (0.7- 2.0)	65% H ₂ SO ₄ , кумол, 0-10 °C, 1.5 ч.	36	[129]
		70% (2.2)	65% H ₂ SO ₄ (1 экв.), 15 °C, 2 ч.	89	[130]
		70% (2)	65% H ₂ SO ₄ (0.78 экв.), кумол, 0- 10 °C, 0.5 ч.	43	[129]
		60% в декане (2)	I ₂ (0.1 экв.), CH ₃ CN, комн.темп., 24 ч.	82	[92]

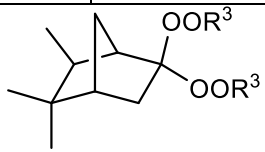
	Не указано	70% водн. HClO ₄	64	[142]
	~90% (2.5)	70% H ₂ SO ₄ (1.2 экв.), H ₂ O, -5 – - 20 °С, 3 ч.	~95%	[131]
	~90% (2.5)		~85	
	Не указано	35% HCl, гексан или 35% HClO ₄ , CaCl ₂ , 0 – -10 °С	73	[134]
	70% (2.5)	70% H ₂ SO ₄ (1.9 экв.), кумол, -5 – -10 °С, 1.5 ч.	17	[129]

Кислотно-катализируемое взаимодействие карбонильных соединений **27** с алкилгидропероксидами **49** приводит к образованию геминальных диалкилпероксидов **2** (Таблица 13). Наиболее часто используемые кислоты для проведения такого превращения: соляная кислота [133, 135] и хлорная кислота.[137, 140, 141] Также возможно использование катионообменной смолы KRS-40t.[144]

Таблица 13. Кислотно-катализируемый синтез геминальных биспероксидов **2** из карбонильных соединений **27** и алкилгидропероксидов **49**.

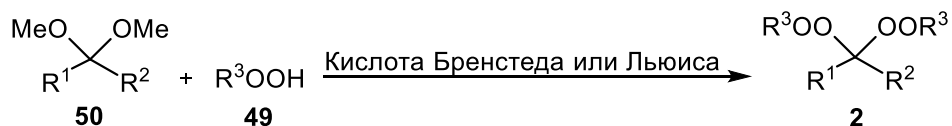


Геминальный биспероксид 2		49 (экв.)	Реакционные условия	Выход 2 , %	Ссылка
R ¹	R ²				
H	Alk	EtCMe ₂ OOH (2)	35% HCl, CaCl ₂ , 0-5 °С, 1 ч.	78-81	[133]
H	Ph	HC≡CCMe ₂ OOH	35% HClO ₄ , CaCl ₂ , 0-40 °С	73	[137]

		(2)			
Alk	Alk	EtCMe ₂ OOH (2)	35% HCl, CaCl ₂ , 0-5 °C, 1 ч.	58-79	[133]
Me	CH ₂ Cl	AlkCMe ₂ OOH (2)	35% HCl, CaCl ₂ , комн.темп., 10-12 ч.	47-73	[135]
Me	(CH ₂) ₂ COOAlk	99% AlkCMe ₂ OOH (2.5)	72% HClO ₄ , комн.темп., 5-6 ч.	62-71	[140, 141]
CH ₃	HetAr	EtCMe ₂ OOH (2)	35% HCl, CaCl ₂ , 0-5 °C, 1 ч.	32	[133]
		AlkCMe ₂ OOH (24)	катионообменная смола KRS-40t, гексан, 20-23 °C, 24 ч.	70-91	[144]

Кислотно-катализируемая реакция карбонильных соединений с гидропероксидами является удобным методом получения геминальных биспероксидов, но высокие выходы достигаются только в случае использования в качестве стартовых реагентов пяти-, шести- и семичленных циклических кетонов, алкилметилкетонов и альдегидов. Кетали **50** также можно использовать для получения геминальных биспероксидов **2** (Таблица 14). Превращения осуществляются за счет катализа 4-толуолсульфокислотой[145] либо тетрафторборной кислотой.[146, 147]

Таблица 14. Кислотно-катализируемый синтез геминальных биспероксидов **2** из кеталей **50** и алкилгидропероксидов **49**.



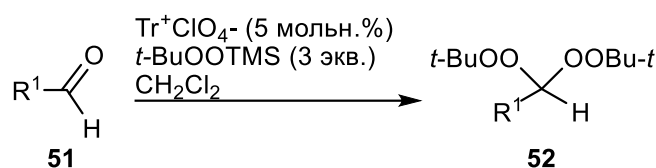
Геминальный биспероксид 2		49 (экв.)	Реакционные условия	Выход, %	Ссылка
R ¹	R ²				
-(CH ₂) ₅ -		95% AlkCMe ₂ OOH (3)	<i>n</i> -Толуолсульфоновая кислота, ДМСО, 15-20 мм.рт.ст., 7 ч.	88-92	[145]
Cycloalkyl		70% водн. ^t BuOOH	HBF ₄ (50% водн.),	70-92	[146]

Alk	Alk	(3-5)	CaCl ₂ , петролейный эфир, комн.темп., 0.3-3 ч.		
-(CH ₂) ₅ -		70% водн. ^t BuOOH	HBF ₄ (40% водн.), пентан, комн.темп., 2 ч.	33	[147]

4.2 Конденсация альдегидов с *трет*-бутилтриметилсилилпероксидом, катализируемая тритилперхлоратом

Катализируемая тритилперхлоратом реакция альдегидов **51** с *трет*-бутилтриметилсилилпероксидом приводит к образованию геминальных ди-*трет*-бутилпероксидов **52** с высокими выходами (Таблица 15).[148] *Трет*-бутилтриметилсилилпероксид используют в виде раствора в толуоле с концентрацией 4,0 моль×кг⁻¹,[149] а тритилперхлорат получают из трифенилметанола с хлорной кислотой в уксусном ангидриде.[150]

Таблица 15. Синтез геминальных ди-*трет*-бутилпероксидов **52** из альдегидов **51**.

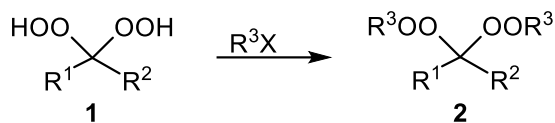


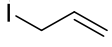
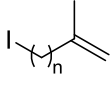
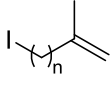
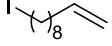
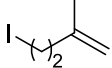
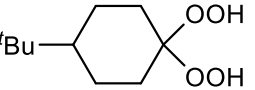
R ¹	T, °C	Время, ч	Выход, %	Ссылка
PhCH ₂ CH ₂ -	-45	0.15	95	[148]
Ph	-78	12	88	
PhCH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	0	0.15	72	
CH ₂ =CH(CH ₂) ₈ -	-45	3	92	
<i>o</i> -Br-C ₆ H ₄ -	-45	2.5	89	
<i>p</i> -CH ₃ S-C ₆ H ₄ -	-78	12	78	

4.3 Алкилирование и ацилирование геминальных бисгидропероксидов

Геминальные биспероксиды могут быть получены путем алкилирования или ацилирования бисгидропероксидов с использованием алкилгалогенидов, алкилтрифторметансульфонатов или ацилхлоридов. Синтез симметричных геминальных биспероксидов **2** из соответствующих бисгидропероксидов **1** достигается с помощью широкого спектра алкилгалогенидов: йодидов или бромидов или алкилтрифторметансульфонатов в присутствии различных оснований (Ag₂O, CsOH, Cs₂CO₃, *t*-BuOK, KOH) (Таблица 16).[75, 118, 151-154]

Таблица 16. Синтез симметричных биспероксидов **2** по реакции алкилирования бисгидропероксидов **1** алкилгалогенидами.

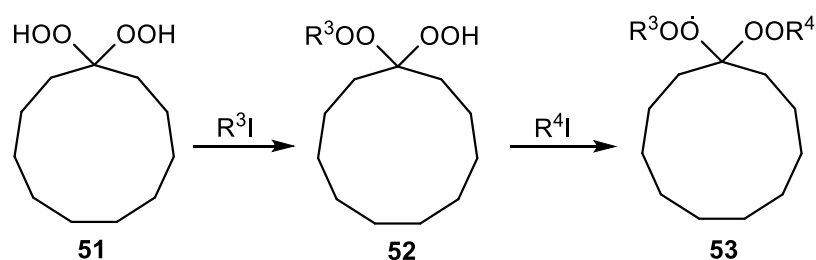


Геминальный бисгидропероксид 1		R ³ X	Реакционные условия	Выход, %	Ссылка
R ¹	R ²				
-(CH ₂) ₁₁ -		CH ₃ I	Ag ₂ O (2-3 экв.), EtOAc, 0°C → комн. темп.	83	[151]
		C ₂ H ₅ I		87	
		C ₄ H ₉ I		13	
				24	
		 n=1		35	[153]
		 n=2		58	
		n-C ₁₀ H ₂₁ I		93	[154]
		n-C ₁₀ H ₂₁ Br		-	
		n-C ₆ H ₁₃ I		79	
		BnBr		56	
				79	
	sec-C ₈ H ₁₇ I	-			
-(CH ₂) ₅ -				22	[152]
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃ I		92	[151]
		CH ₃ I		92	[154]
		n-C ₁₀ H ₂₁ I		89	
-(CH ₂) ₁₁ -		CH ₃ I	CsOH·H ₂ O (2 экв.), ДМФА, 0°C → комн. темп.	57	[151]
		C ₂ H ₅ I		46	
		n-C ₃ H ₇ I		25	
		n-C ₄ H ₉ I		33	[154]
		n-C ₁₀ H ₂₁ I		19	
		sec-C ₈ H ₁₇ I		следы	
		n-C ₁₀ H ₂₁ I	CsCO ₃ (2 экв.), ДМФА, 0°C → комн. темп.	7	

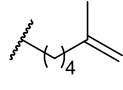
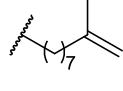
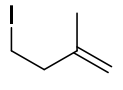
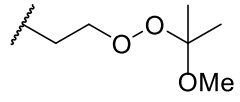
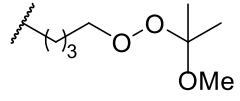
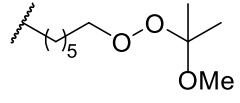
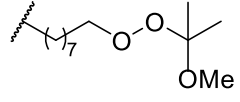
		<i>t</i> -BuOK (2.1 экв.), ТГФ, 0 °С → комн.темп.	80	
			68	
			53	
			42	
	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ I		-	
	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ Br	50% водн. КОН (4 экв.), ТВАВ (10%) циклогексан, 50 °С	-	

Моноалкилированные геминальные биспероксиды **52** получают из 1,1-бис(гидроперокси)циклоундекана **51** путем взаимодействия с 1 эквивалентом йодистого алкила. Последующее алкилирование **52** приводит к образованию несимметричных 1,1-бис(алкилперокси) соединений **53** (Таблица 17).[151, 153]

Таблица 17. Синтез несимметричных биспероксидов **53** последовательным алкилированием 1,1-бис(гидроперокси)циклоундекана **51** алкил йодидами.



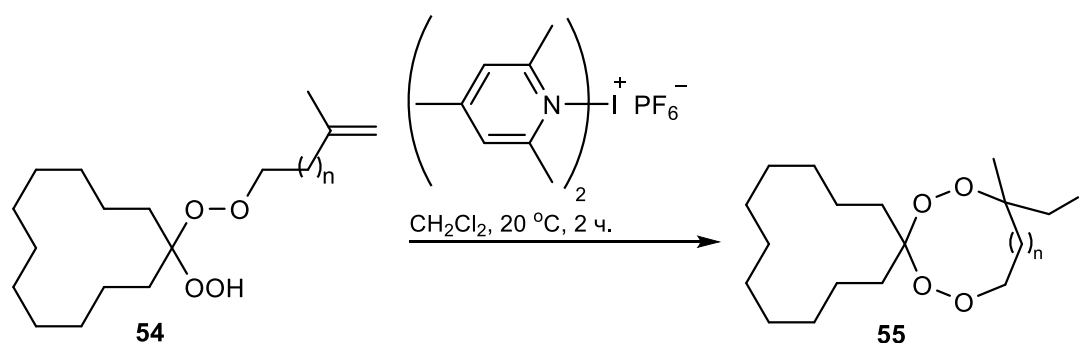
R ³	R ⁴	Реакционные условия	Выход 52 , %	Выход 53 , %	Ссылка
	CH ₃	Ag ₂ O (1-2 экв.), EtOAc, 0°С → комн.темп.	55	83	[151]
C ₄ H ₉	CH ₃		66	83	
Ph(CH ₂) ₂ CH ₂	CH ₃		60	75	
CH ₃			62	53	
CH ₃			62	52	
	CH ₃		47	78	
	CH ₃		54	98	

	-	Ag ₂ O (0.7 экв.), CH ₂ Cl ₂ , 17 ч., комн. темп.	55	-	[153]
	-		53	-	
			51	72	
			51	74	
			51	75	
		51	76		

Описанные в таблицах 16 и 17 подходы ограничены необходимостью использования первичных галогеналканов для алкилирования геминальных бисгидропероксидов. Вторичные алкильные заместители могут быть введены только при использовании производных трифторметансульфоната и *трет*-бутоксиды калия в качестве алкилирующего агента и основания, соответственно (Таблица 16).[154]

Внутримолекулярная циклизация моноалкилзамещенных биспероксидов **54**, катализируемая бис(2,4,6-триметилпиридин)йод (I) гексафторфосфатом, позволяет получать циклические геминальные биспероксиды **55** (Таблица 18).[153]

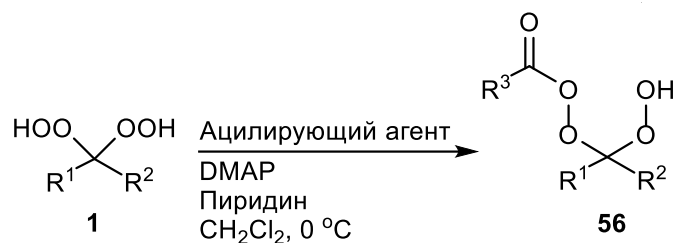
Таблица 18. Синтез циклических геминальных биспероксидов **55** внутримолекулярной циклизацией моноалкилбиспероксидов **54**.



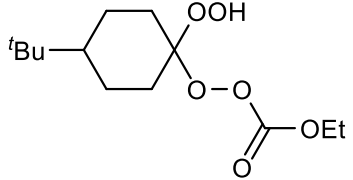
n	Выход, %	Ссылка
1	95	[153]
3	57	
6	52	

Моноацилированные геминальные биспероксиды **56** получают из геминальных бисгидропероксидов **1** путем ацилирования уксусным ангидридом или ацилхлоридами (Таблица 19).[98, 155] Продукты **56** удается выделить с выходами от умеренных до хороших.

Таблица 19. Синтез моноацилированных геминальных биспероксидов **56** из геминальных бисгидропероксидов **1**.

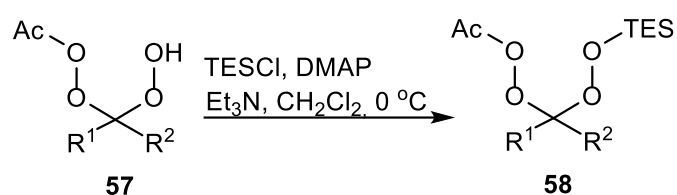


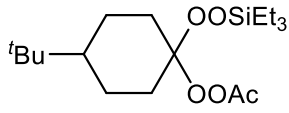
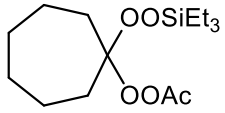
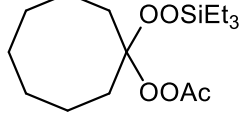
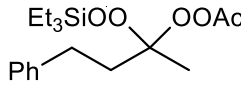
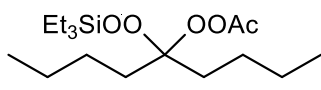
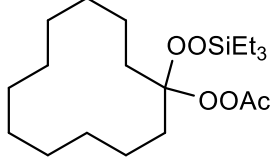
Моноацилированные геминальные биспероксиды 56	Ацилирующий агент	Выход, %	Ссылка
	Ac ₂ O	84	[98]
		76	
		73	
		86	
		76	
		84	
		81	
		BzCl	

	EtO ₂ CCl	76	
---	----------------------	----	--

Несимметричные геминальные биспероксиды **58** могут быть получены с хорошими выходами из моноацилированных геминальных биспероксидов **57** путем силилирования триэтилхлорсиланом (Таблица 20).[98]

Таблица 20. Синтез несимметричных геминальных биспероксидов **58** из моноацилированных геминальных биспероксидов **57**.



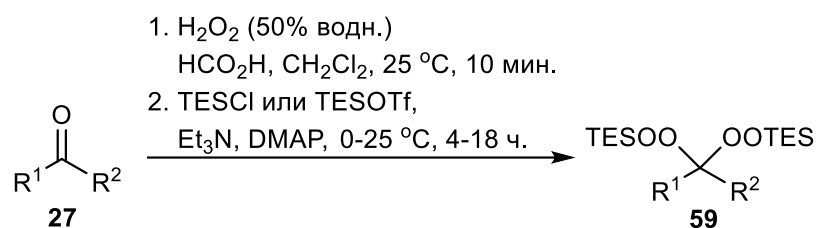
Несимметричные геминальные биспероксиды 57	Выход, %	Ссылка
	58	[98]
	81	
	70	
	79	
	73	
	80	

4.4 Силилирование бисгидропероксидов

Геминальные бис-силилпероксиды **59** могут быть получены из кетонов **27** с выходом 48–75% путем превращения в соответствующие бисгидропероксиды с использованием системы

пероксид водорода / муравьиная кислота с последующим силилированием триэтилхлорсиланом или триэтилсилилтрифторметансульфонатом (Таблица 21).[78]

Таблица 21. Синтез геминальных бисилилпероксидов **59** из кетонов **27**.

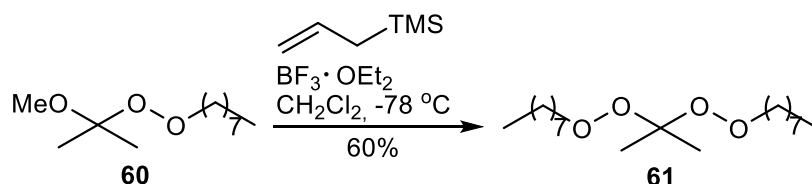


Геминальные бисилилпероксиды 59	Выход, %	Ссылка
	75	[78]
	53	
	54	
	54	
	48	

4.5 Другие методы синтеза геминальных биспероксидов

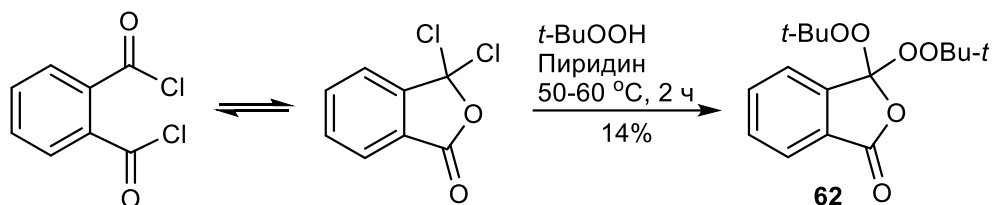
При взаимодействии аллилтриметилсилана с 2-метокси-2-(октилперокси)пропаном **60** в присутствии комплекса трифторид бора-диэтиловый эфир с выходом 60% образуется 2,2-бис(октилперокси)пропан **61** (Схема 17).[156]

Схема 17. Синтез 2,2-бис(октилперокси)пропана **61**.



При нагревании фталоилхлорида с *трет*-бутилгидропероксидом в пиридине нуклеофильное замещение атомов хлора *трет*-бутилгидропероксидом приводит к образованию 3,3-бис(*трет*-бутилперокси)изобензофуран-1(3*H*)-она **62** (Схема 18).[157]

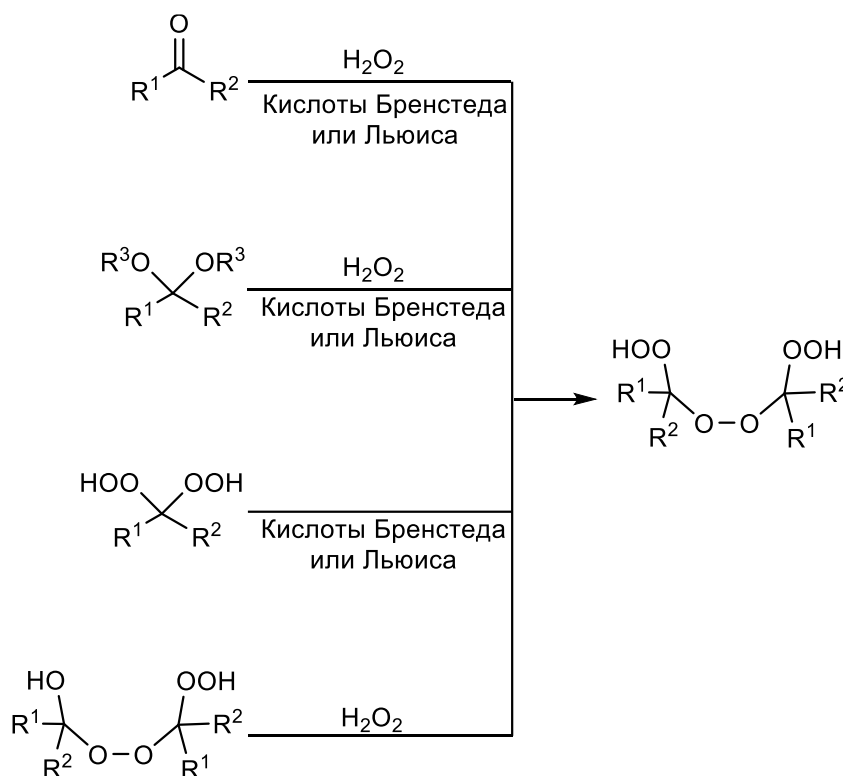
Схема 18. Синтез 3,3-бис(*трет*-бутилперокси)изобензофуран-1(3*H*)-она **62**.



5. Бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды

Бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды (1,1'-бис(гидроперокси)бис(алкил)пероксиды) могут быть получены из карбонильных соединений, кеталей или бисгидропероксидов при взаимодействии с пероксидом водорода, катализируемом различными кислотами (Схема 19). Замена гидроксигруппы на гидропероксигруппу в 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксидах также приводит к образованию бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов (Схема 19). Другие подходы к синтезу бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов включают озонлиз енол эфиров или алкенов.

Схема 19. Основные подходы к синтезу бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов.

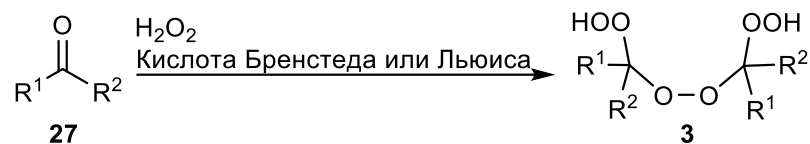


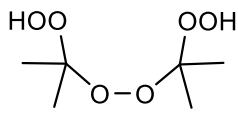
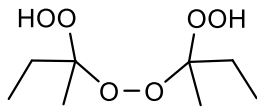
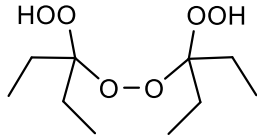
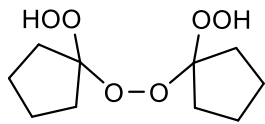
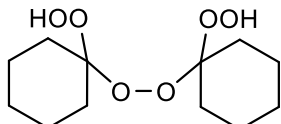
5.1 Синтез бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов из карбонильных соединений и их производных

Бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды **3** могут быть получены при взаимодействии карбонильных соединений **27** с пероксидом водорода [158] или его растворами в карбоновых кислотах, [76, 77] ацетонитриле [69, 159] или диэтиловом эфире [54, 160-162] в присутствии

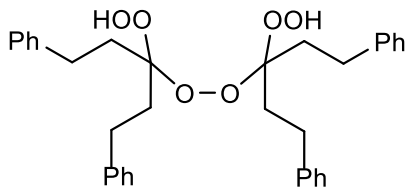
серной, [66, 69, 163-166] хлорной,[159] соляной,[163, 165-167] или 10-камфорсульфоновой кислот[161, 162] (Таблица 22).[168, 169] В качестве катализатора также могут быть использованы кислоты Льюиса: метилтриоксорений (VII) (MeReO₃) [170] и оксид рения (VII).[97]

Таблица 22. Синтез бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **3** из кетонов **27**.



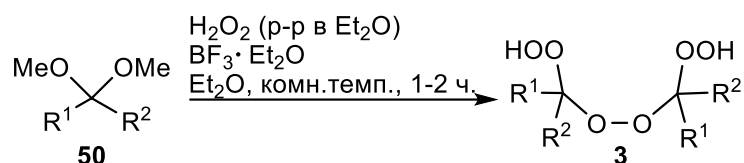
Бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды 3	Реакционные условия	Выход, %	Ссылка
	H ₂ O ₂ (86% водн.), конц. H ₂ SO ₄ , CH ₃ CN, -10 °C, 1 ч.	75	[69]
	H ₂ O ₂ (85% водн.), комн.темп., 17 дней.	51	[158]
	H ₂ O ₂ (50% водн.), конц. H ₂ SO ₄ , -5 - 0 °C, 4 ч.	45	[66]
	H ₂ O ₂ (50% водн.), конц. H ₂ SO ₄ , 0 °C, 3.5 ч.	85	[163]
	H ₂ O ₂ (30% водн.), 70% H ₂ SO ₄	22	[69]
	H ₂ O ₂ (30% водн.), водн. HCl, ЭДТА-Na ₂ , комн.темп., 1 неделя	31	[167]
	H ₂ O ₂ (37% водн.), конц. HCl, 20 °C, 48 ч.	41	[165, 166]
	H ₂ O ₂ (p-p в Et ₂ O), Et ₂ O, 30 °C, 2 ч.	43	[54, 160]
	H ₂ O ₂ (70% водн.), конц. H ₂ SO ₄ , бензол-H ₂ O, 0 - 5 °C, 2 ч. → 15 - 20 °C, 20 ч.	94	[164]
	H ₂ O ₂ (86% водн.), конц. H ₂ SO ₄ , комн.темп., 10 ч.	65	[69]
	H ₂ O ₂ (90% водн.), 70% водн. HClO ₄ , CH ₃ CN, комн.темп., 5 ч.	94	[159]
	H ₂ O ₂ (30% водн.), конц. H ₂ SO ₄ , 10-15 °C, 1 ч.	63	[165, 166]

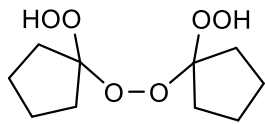
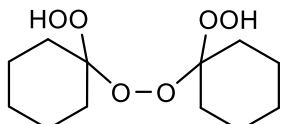
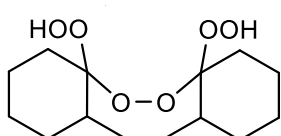
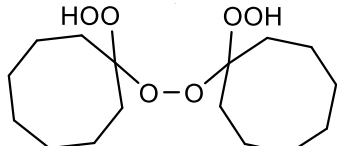
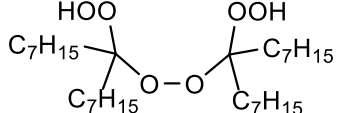
	H_2O_2 (70% водн.), конц. H_2SO_4 , бензол- H_2O , 0 - 5 °C, 2 ч. → 15 - 20 °C, 20 ч.	60	[164]
	H_2O_2 (50% водн.), Re_2O_7 , CH_2Cl_2 , комн. темп., 0.5 ч.	30	[97]
	H_2O_2 (30% водн.), MeReO_3 , CH_2Cl_2	41	[170]
	H_2O_2 (70% водн.), конц. H_2SO_4 , бензол- H_2O , 0 - 5 °C, 2 ч. → 15 - 20 °C, 20 ч.	46	[164]
	H_2O_2 (70% водн.), Камфора-10-сульфокислота, Et_2O , комн. темп., 16 ч.	19	[161, 162]
	H_2O_2 (70% водн.), конц. H_2SO_4 , бензол- H_2O , 0 - 5 °C, 2 ч. → 15 - 20 °C, 20 ч.	56	[164]
	H_2O_2 (37% водн.), конц. HCl , -8 - 20 °C, 1.5 ч.	43	[165, 166]
	H_2O_2 (34% водн.), HCO_2H , комн. темп., 2 мин.	51	[76]
	H_2O_2 (34% водн.), HCO_2H	9	[77]
	H_2O_2 (86% водн.), конц. H_2SO_4 , CH_3CN , -10 °C, 1 ч.	55	[69]

	H_2O_2 (30% водн.), MeReO_3 , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	11	[170]
---	---	----	-------

Альтернативный метод синтеза бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **3** основан на реакции кеталей **50** с пероксидом водорода, катализируемой комплексом трифторид бора-диэтиловый эфир или трифторид бора-метанол (Таблица 23).[72]

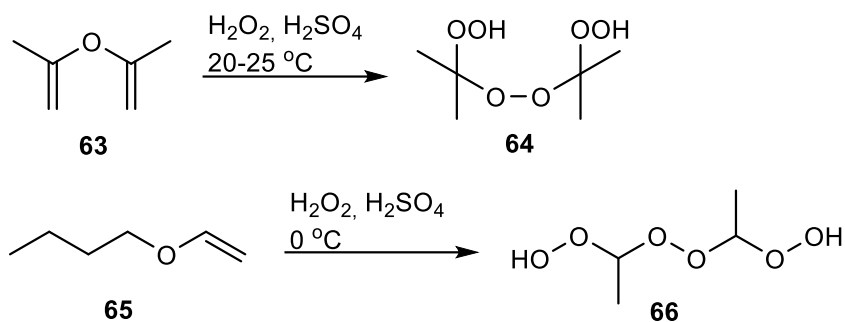
Таблица 23. Синтез бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **3** из кеталей **50**.



Бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды 3	Выход, %	Ссылка
	30	
	59	
	15	[72]
	59	
	22	

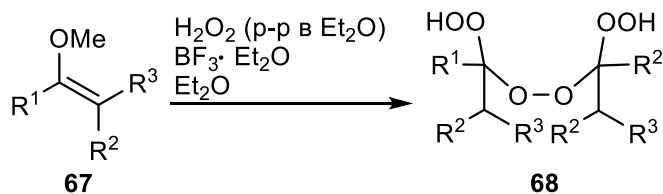
Взаимодействие енол эфиров **63** и **65** с пероксидом водорода в кислой среде приводит к образованию симметричных бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **64** и **66** соответственно (Схема 20).[158, 171]

Схема 20. Синтез симметричных бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **64** и **66** из енол эфиров **63** и **65** соответственно.



Известно, что бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды **68** являются одним из продуктов в реакции енол эфиров **67** с пероксидом водорода (Таблица 23), [73] но недоступность исходных енол эфиров ограничивает практическое использование этого метода.

Таблица 23. Синтез бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **68** из енол эфиров **67**.

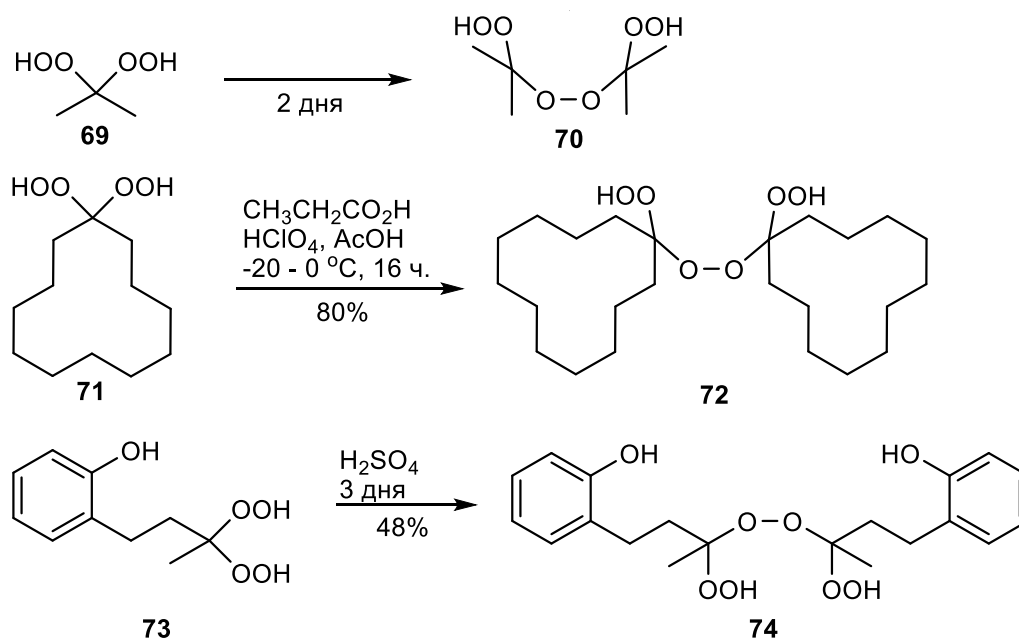


Бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды 3	Выход, %	Ссылка
	29	[73]
	52	
	29	
	12	
	16	

5.2 Конденсация геминальных бисгидропероксидов

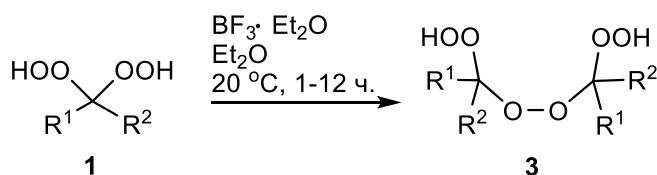
Гомоконденсация геминальных бисгидропероксидов **69**, **71** и **73** приводит к получению бисгидропероксидных производных ацетона **70**, циклододеканона **72** и фенолсодержащего кетона **74** с умеренным выходом (Схема 21).[65, 123, 172]

Схема 21. Синтез симметричных бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **70**, **72** и **74** из енол эфиров **69**, **71** и **73**.

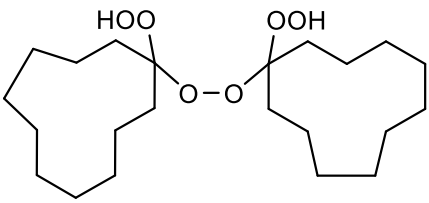
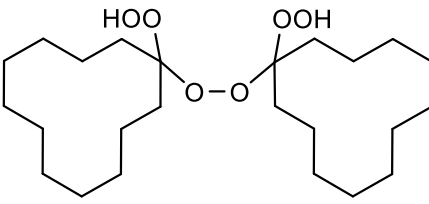
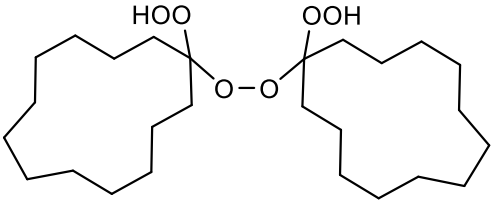
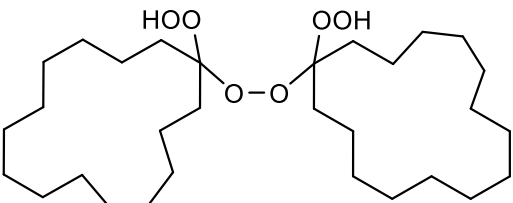


Конденсация 1,1-бис(гидроперокси)циклоалканов **1** в присутствии комплекса трифторид бора-диэтиловый эфир позволяет получать бис(1-гидропероксициклоалкил)пероксиды **3** с выходами от умеренным до хороших (Таблица 24).[173, 174] Благодаря широкому спектру подходов к получению исходных геминальных бисгидропероксидов этот метод является наиболее перспективным для получения бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов.

Таблица 24. Конденсация 1,1-бис(гидроперокси)циклоалканов **1** катализируемая трифторидом бора.



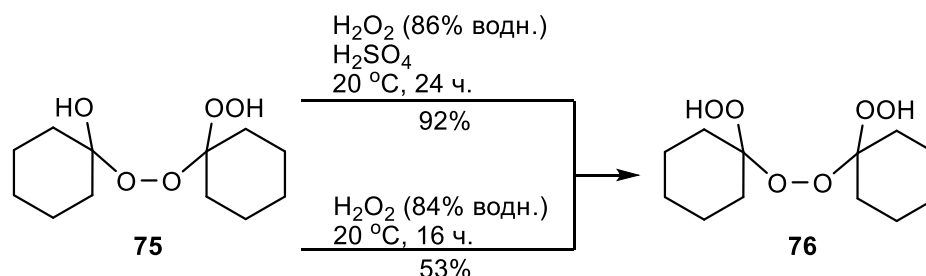
Бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды 3	Выход, %	Ссылка
	36	[173]

	64	
	86	
	64	
	84	

5.3 Замещение гидроксигруппы на гидроперокси группу

В нейтральной или кислой среде геминальная гидроксигруппа 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксида может быть заменена гидропероксидной группой. Так, бис(1-гидропероксициклогексил)пероксид **76** может быть получен из гидроксид-аналога **75** с хорошим выходом (Схема 22).[54, 69]

Схема 22. Синтез бис(1-гидропероксициклогексил)пероксида **76**.

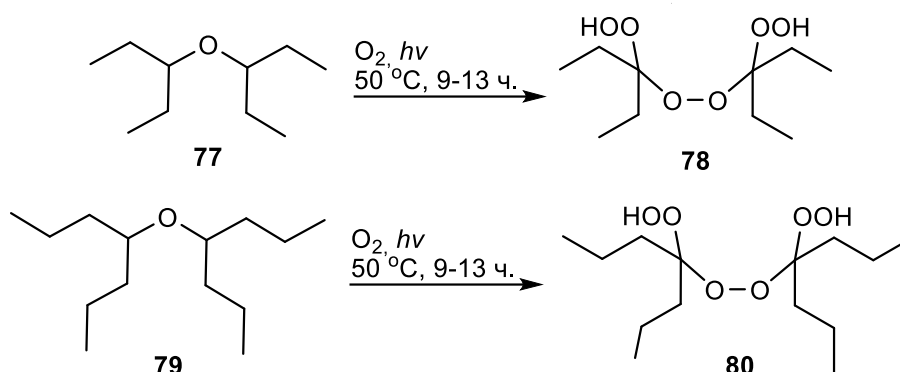


5.4 Другие методы синтеза бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов

Бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды могут быть получены из простых эфиров при облучении в атмосфере кислорода. При мощном облучении (500 Вт) в кварцевом реакторе эфиры **77** и **79** окисляются до соответствующих гидропероксидов (Схема 23).[175] Фактически,

эта реакция моделирует хорошо известные процессы автоокисления простых эфиров (например, диэтилового эфира или тетрагидрофурана) молекулярным кислородом.[176, 177]

Схема 23. Синтез бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **78** и **80** из простых эфиров **77** и **79**.



6. 1-Гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксиды

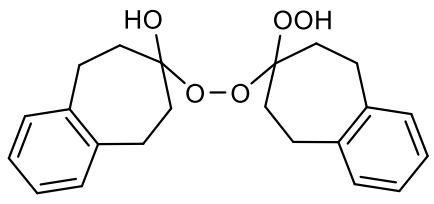
6.1 Синтез из кетонов

1-Гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксиды (1-гидроперокси-1'-гидроксибис(алкил)пероксиды) **4** можно получить из циклических кетонов **81** и пероксида водорода в присутствии кислоты: соляной,[54, 58, 160, 178-180] серной,[69] азотной [181] или хлорной[182] с хорошими выходами (Таблица 25).

Таблица 25. Синтез 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксидов **4** из циклических кетонов **81**.



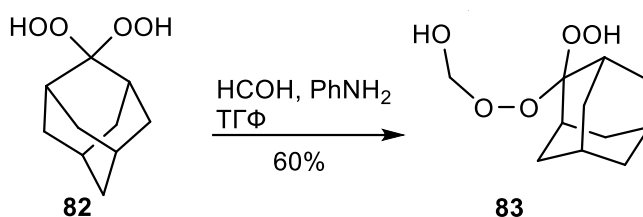
1-Гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксиды 4	Реакционные условия	Выход, %	Ссылка
	H ₂ O ₂ (30% водн.), 2Н НСl, 25 °С, 1 ч.	51	[54, 160, 178]
	H ₂ O ₂ (30% водн.), 2Н НСl	62	[58, 179, 180]
	H ₂ O ₂ (86% водн.), конц. H ₂ SO ₄ , 10 °С, 1 ч.	84	[69]
	H ₂ O ₂ (30 % водн.), конц. HNO ₃ , 18 °С, 12 ч.	96	[181]

	H_2O_2 (30% водн.), 10% водн. HClO_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, 0 °С, 18 ч.	90	[182]
---	---	----	-------

6.2 Синтез из геминальных бисгидропероксидов

Несимметричный 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксид **83** может быть получен из геминального бисгидропероксида **82** при взаимодействии с формальдегидом в присутствии анилина с выходом 60% (Схема 24).[183]

Схема 24. Синтез 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксида **83** из геминального бисгидропероксида **82**.



7. Заключение

Анализ литературных данных показал, что к настоящему моменту известен достаточно широкий спектр подходов к синтезу геминальных биспероксидов. Главным образом эти методы основаны на реакциях карбонильных соединений с пероксидом водорода, алкилгидропероксидами и геминальными бисгидропероксидами, а также на озонлизе ненасыщенных соединений в присутствии пероксида водорода. Большинство описанных методов синтеза требуют использования катализаторов на основе кислот Льюиса и Бренстеда.

Прогресс в химии геминальных биспероксидных соединений был и остается тесно связан с использованием карбонильных соединений и алкенов в качестве исходных субстратов. И дальнейшее развитие методов синтеза геминальных бисгидропероксидов, биспероксидов, 1,1'-бис(гидроперокси)бис(алкил)пероксидов, 1-гидроперокси-1'-гидроксибис(алкил)пероксидов и аналогичных структур может основываться на поиске новых подходов и реагентов, которые могут реагировать с гидропероксисоединениями.

ГЛАВА 2. Реакции пероксидирования, ацилоксилирования и галогенирования карбонильных соединений с использованием окислительных систем на основе пероксидов или электрического тока (обсуждение результатов)

1. Пероксидирование β -дикетонов и β -кетозэфиров *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{SiO}_2$

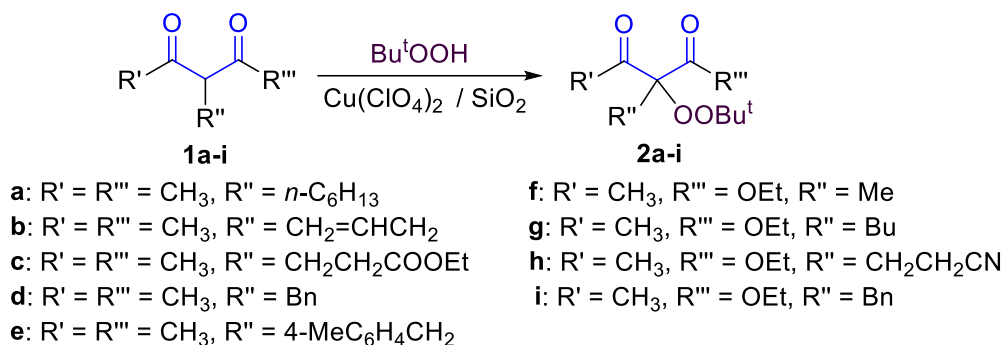
Органические пероксиды более полувека используются в промышленности в качестве инициаторов радикальной полимеризации и сшивки. Интерес к получению недорогих эффективных инициаторов радикальной полимеризации и биологически активных веществ является основным стимулом для разработки новых методов синтеза пероксидов, главным образом на основе кетонов и их производных в реакциях с пероксидом водорода и гидропероксидами.[72, 74, 85, 93, 97, 101, 184-186]

Переходные металлы Cu, Mn и Co в сочетании с гидропероксидами впервые были использованы Харашем (Kharasch) для получения пероксидов из алкенов, кетонов и третичных аминов более 60 лет назад.[187-189] Впоследствии образование пероксидов наблюдали в реакциях гидропероксидов в присутствии солей металлов (меди,[190-194] кобальта [195, 196] и железа [197-200]) или их комплексов (комплексов никеля, [201] ацетата палладия [202] и бипиридина рутения на монтмориллоните[203]). Отмечено образование пероксидов при окислении циклических β -дикетонов синглетным кислородом,[204] системой CeCl_3/O_2 ,[205] а также при окислении азотсодержащих гетероциклов под действием солей марганца и кислорода.[206] Важно отметить, что практически все исследования по пероксидированию проводили в гомогенных условиях, что обусловлено склонностью пероксидов к распаду на твердой поверхности в гетерогенных условиях.[207] Приведенные выше реакции получения пероксидов с использованием солей металлов переменной валентности являются скорее исключением из практики химии пероксидов, поскольку применимы только к соединениям определенного строения, а подавляющее большинство превращений пероксидов в присутствии солей металлов происходит с разрывом связи O-O.[108, 111, 112]

В настоящей работе осуществлено пероксидирование β -дикарбонильных соединений по α -положению *трет*-бутилгидропероксидом в гетерогенных условиях с использованием нанесенного на силикагель гексагидрата перхлората меди (II) в качестве катализатора. В роли

стартовых реагентов для получения целевых пероксидов **2a-i** были использованы замещенные по α -положению β -дикетоны **1a-e** и β -кетозэфиры **1f-i** (схема 1.1).

Схема 1.1. Синтез α -*трет*-бутилперокси- β -дикарбонильных соединений **2a-i**.



Исследование образцов исходного силикагеля и приготовленного на его основе катализатора (20 мас.% Cu(ClO₄)₂ на SiO₂) методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) показало, что структура образца несколько изменяется после обработки. Коммерческий образец содержит мелкие частицы силикагеля на поверхности более крупных зерен (рисунок 1.1). В образце силикагеля с нанесенным перхлоратом меди (II) количество мелких частиц на поверхности крупных зерен значительно возрастает (рисунок 1.2). При помощи метода рентгеновского микроанализа установлено, что катализатор равномерно распределен по поверхности силикагеля. Концентрация ионов меди и хлора, измеренная при сканировании вдоль произвольно взятых линий на поверхности образца, была постоянной.

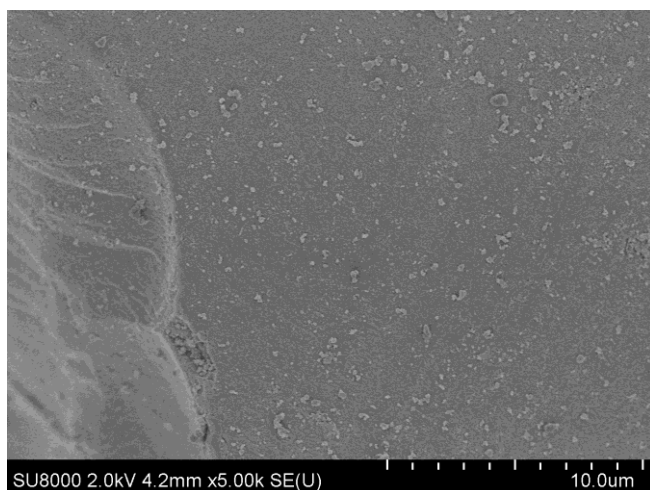


Рисунок 1.1 Микрофотография
коммерческого SiO₂

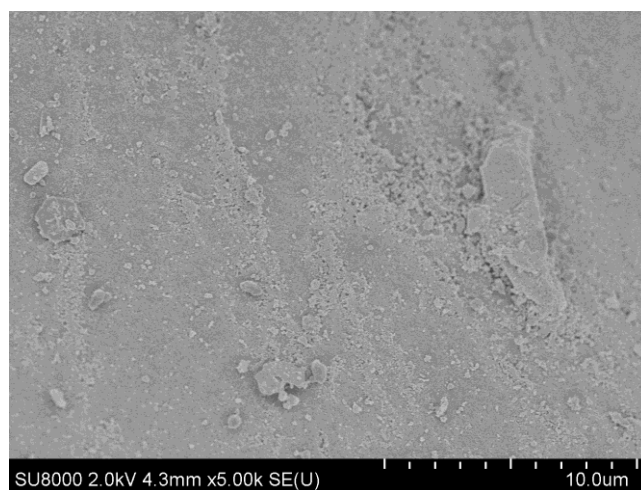
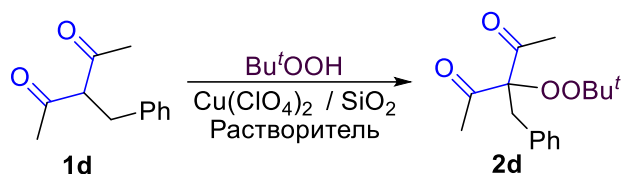


Рисунок 1.2 Микрофотография образца
катализатора Cu(ClO₄)₂ / SiO₂

Поиск оптимальных условий синтеза *трет*-бутилперокси замещенного β -дикетона проводили на примере пероксидирования α -бензилацетилаcetона **1d** (таблица 1.1).

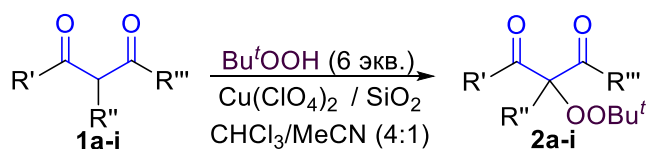
Таблица 1.1. Пероксидирование β -дикетона **1d** *tert*-бутилгидропероксидом.

№ опыта	Способ перемешивания ^a	Растворитель	Выход продукта, %
1	МП	CHCl ₃ /MeCN (4:1)	79
2	УЗ	CHCl ₃ /MeCN (4:1)	80
3	МП	CHCl ₃ /MeCN (10:1)	73
4	УЗ	CHCl ₃ /MeCN (10:1)	75
5	МП	CHCl ₃ /MeCN (20:1)	65
6	УЗ	CHCl ₃ /MeCN (20:1)	59
7	МП	CHCl ₃ /MeCN (100:1)	следы
8	МП	CHCl ₃	следы

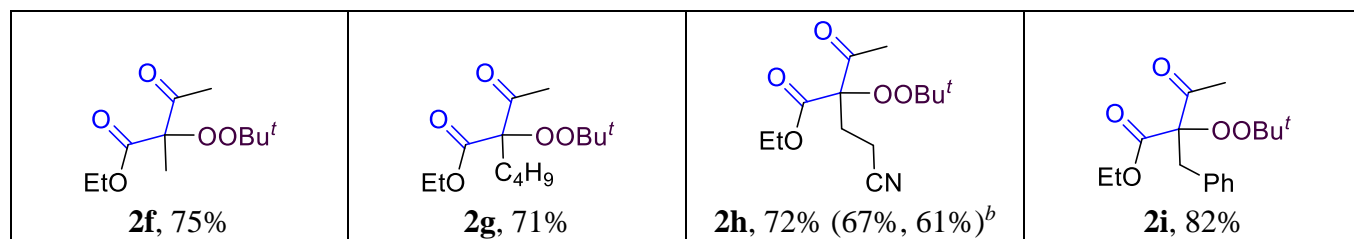
Общие условия реакции: К раствору дикетона **1d** (500.0 мг, 2.63 ммоль) в 7 мл растворителя добавляли катализатор Cu(ClO₄)₂·6H₂O/SiO₂ (20 мол.% Cu(ClO₄)₂·6H₂O на 1 моль **1d**). Далее при кипячении в течении 6 часов добавляли 70%-ный водный раствор Bu^tOOH (2.03 г, 15.8 ммоль, 6 экв.). ^a МП - механическое перемешивание, УЗ - ультразвук.

Продукт **2d** образуется с приемлемым выходом при объемном соотношении CHCl₃:MeCN, равном от 4:1 до 20:1 (таблица 1.1, опыты 1-6). При соотношении CHCl₃:MeCN = 100:1 (опыт 7) пероксид **2d** практически не наблюдается. Образование **2d** не происходит и при использовании чистого хлороформа (опыт 8), что, по-видимому, можно объяснить низкой растворимостью Cu(ClO₄)₂.

В условиях опыта 1 (таблица 1.1) осуществлен синтез пероксидов **2a-c**, **2e-i** различного строения (таблица 1.2). При вовлечении в процесс β -кетоефиров **1f-i** требовалось большее количество катализатора, чем при пероксидировании β -дикетонов **1a-e**. На примере пероксидирования соединения **1e** показана возможность пятикратного увеличения загрузки. Возможность повторного использования катализатора продемонстрирована на примере субстрата **1h**.

Таблица 1.2. Синтез α -*tert*-бутилперокси- β -дикарбонильных соединений **2a-i**.

2a , 68%	2b , 65%	2c , 72%	2d , 79%	2e , 75%, (73%) ^a



Общие условия реакции: К раствору дикетона **1a-e** (500.0 мг, 2.45-3.57 ммоль) в 7 мл смеси растворителей $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ (4:1) добавляли катализатор $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (20 мол.% $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на 1 моль **1a-e**) (в случае кетоэфира **1f-i**, добавляли катализатор $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (40 мол.% $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на 1 моль **1f-i**)). Далее при кипячении в течении 6 часов добавляли 70%-ный водный раствор $\text{Bu}'\text{OON}$ (1.89-2.76 г, 14.7-21.4 ммоль, 6 экв.). ^aПри пятикратном масштабировании загрузки. ^bПри двух повторных использованиях катализатора.

Возможность использования регенерированного катализатора показана на примере синтеза пероксида **2d** в системе растворителей $\text{CHCl}_3:\text{MeCN}$ (10:1), в которой растворимость $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ незначительна (таблица 1.3). С хорошим выходом продукт пероксидирования **2d** получали в первых трех циклах использования катализатора, а в последующих циклах он был заметно ниже. Во всех опытах потеря массы катализатором $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ в результате частичного растворения перхлората меди и потерь при регенерации была незначительной, 3-5% после каждого цикла.

Таблица 1.3. Эффективность каталитической системы $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ в шести каталитических циклах при получении пероксида **2d**.

№ Цикла	Масса взятого в реакцию катализатора, мг	Потеря массы $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{SiO}_2$ в % от начальной массы ^a	Выход 2d ^b , %
1	687	-	73
2	667	3	71
3	646	3	68
4	627	3	55
5	596	5	43
6	572	4	33

^aОт начальной массы катализатора, взятого в цикл. ^bВыход выделенного продукта.

Заключение:

Впервые осуществлено селективное пероксидирование β -дикарбонильных соединений *трет*-бутилгидропероксидом в условиях гетерогенного катализа. Данный результат является нетривиальным, поскольку, как правило, пероксиды склонны к распаду на твердой поверхности в гетерогенных условиях. Катализатор может быть регенерирован и достаточно эффективно использован в трех циклах.

2. Пероксидирование барбитуровых кислот *трет*-бутилгидропероксидом

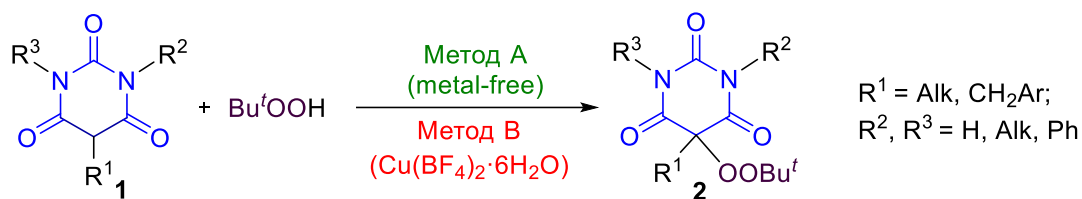
Селективное образование химической связи с высокой атомной эффективностью является одной из самых сложных проблем современной органической химии.[208, 209] Несмотря на значительный прогресс в окислительном сочетании за последние десятилетия,[210, 211] избирательная активация и трансформация определенной связи С-Н остается трудновыполнимой задачей.[212] Окислительное сочетание с образованием связи С-О остается наименее изученным и наиболее трудноосуществимым среди всех типов окислительного сочетания.[213-218]

Реакция Хараша (Kharasch), обнаруженная более шестидесяти лет назад, является первым примером процесса окислительного С-О сочетания.[187] В этой реакции система переходный металл / гидропероксид используется для введения алкилпероксигруппы в алкены, кетоны и третичные амины.[188, 189] Таким образом, общей характеристикой реакции Хараша (Kharasch) является применение металлсодержащих соединений или соединений гипervalентного йода в качестве катализаторов.

Основная идея настоящей работы - исключить металл и йодсодержащие системы из процесса пероксидирования.

Было обнаружено, что пероксидирование sp^3 -гибридизованного атома углерода в α -замещенных барбитуровых кислотах происходит без использования каталитических систем, содержащих металл переменной валентности и соединения гипervalентного йода. В предложенном методе пероксидирования достигается высокая селективность по целевому продукту и полная конверсия исходного субстрата, а *трет*-бутилгидропероксид одновременно выполняет роль О-реактента и окислителя. В ходе работы на широком круге производных барбитуровых кислот было проведено сравнение двух методов пероксидирования: катализируемое солями Cu(II) и в условиях, когда *трет*-бутилгидропероксид является реагентом и одновременно выполняет роль инициатора (схема 2.1).

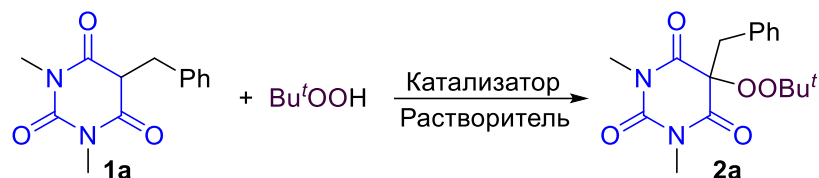
Схема 2.1. Окислительное С-О сочетание барбитуровых кислот с *трет*-бутилгидропероксидом.



Оптимизацию условий реакции пероксидирования (катализатор, природа растворителя, температура, мольное соотношение исходных реагентов) проводили на модельной реакции α -

бензилбарбитуровой кислоты **1a** с *tert*-бутилгидропероксидом (70% водный р-р) с получением α -бензил- α -*tert*-бутилпероксибарбитурата **2a** (таблица 2.1).

Таблица 2.1. Пероксидирование α -бензилбарбитуровой кислоты **1a** *tert*-бутилгидропероксидом.



№ опыта	Моль ТВНП / 1 моль 1a	Катализатор	Время, ч	Выход 2a , %
1	3	Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.5	63
2	3	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	0.5	55
3	3	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.5	58
4	3	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.5	76
5	3	Cu(NO ₃) ₂ ·7H ₂ O	0.5	65
6	3	Cu(BF₄)₂·6H₂O	0.5	81
7	3	FeCl ₂ ·4H ₂ O	0.5	36
8	3	Fe(ClO ₄) ₃ ·8H ₂ O	0.5	60
9	3	Mn(OAc) ₃ ·2H ₂ O	0.5	41
10	3	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.5	50
11	3	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	0.5	12
12	3	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.5	68
13	3	Cu(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	1	80
14	3	Cu(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	2	75
15	5	Cu(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.5	73
16	5	Cu(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	5	59
17 ^a	3	Cu(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.5	следы
18 ^b	3	Cu(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.5	37
19	3	-	1	10
20	3	-	2	58
21	3	-	5	59
22	5	-	2	63
23	5	-	5	91
24 ^a	5	-	5	0
25 ^b	5	-	5	0

26 ^c	5	-	5	68
27 ^d	5	-	5	76
28 ^e	5	-	5	30

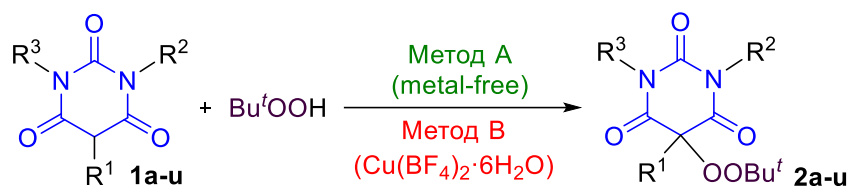
Общие условия реакции: Катализатор (0.1 ммоль), 70%-ый водный раствор Bu'OOH (386.2-643.7 мг, 3.0-5.0 ммоль) добавляли к раствору α -бензилбарбитуровой кислоты **1a** (1.0 ммоль, 246.3 мг) в CH₃CN (5 мл). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 0.5-5 часов. ^a 25 °С. ^b 50 °С. ^c В качестве растворителя использовался EtOH (5 мл). ^d В качестве растворителя использовался ТГФ (5 мл). ^e В качестве растворителя использовался ДХЭ (5 мл).

В качестве катализаторов в модельной реакции пероксидирования α -бензилбарбитуровой кислоты **1a** были использованы соли металлов: Cu(II), Fe(II) и Fe(III), Mn(II) и Mn(III), Ni(II) и Co(II) (таблица 2.1, опыты 1-12). Наилучший результат был достигнут с гексагидратом тетрафторбората меди (II) в качестве катализатора (опыт 6), целевой продукт **2a** был получен с выходом 81%. Влияние времени реакции было продемонстрировано в опытах 6, 13, 14 (таблица 2.1). При увеличении времени реакции от 0.5 до 1 часа выход продукта **2a** существенно не изменялся (80%, опыт 13). Дальнейшее увеличение времени реакции привело к снижению выхода продукта (72%, опыт 14). Увеличение количества ТВНР не привело к повышению выхода **2a** (опыты 15-16). Проведение процесса пероксидирования при температуре 50 °С привело к значительному снижению выхода целевого продукта **2a** (опыты 17 и 18).

Следующим шагом исследования модельной реакции пероксидирования α -бензилбарбитуровой кислоты **1a** с ТВНР стали опыты без добавления солей металлов переменной валентности, в качестве катализатора (таблица 2.1, опыты 19-28). Удивительно, но образование продукта **2a** происходило с умеренным выходом 58-59% (опыты 20, 21), хотя и с более продолжительным временем реакции. Обращая внимание на этот результат, мы рассмотрели влияние других факторов на выход целевого пероксида **2a** (опыты 22-28). Выход **2a** увеличился до 91%, когда реакцию проводили в течение 5 часов и использовали значительный избыток ТВНР 5 экв. (опыт 23). ДХЭ, ТГФ и EtOH оказались неподходящими растворителями для исследуемого процесса пероксидирования (опыты 26-28).

В оптимальных условиях (метод А - таблица 2.1, опыт 23 и метод В - таблица 2.1, опыт 6) был получен широкий ряд пероксидов **2a-u** с различными типами заместителей (таблица 2.2).

Продукты пероксидирования **2a-u** были получены с использованием обоих методов (метод А и метод В) (таблица 2.2). Метод В оказался более надежным: используя такой подход образование целевых пероксидов **2a-u** наблюдалось во всех случаях. Метод А в большинстве примеров показал сравнимые с методом В выходы пероксидов **2a-u**, однако плохие результаты были получены в случае пероксидирования исходных субстратов **1c**, **1d**, **1k**, **1l** и **1s**.

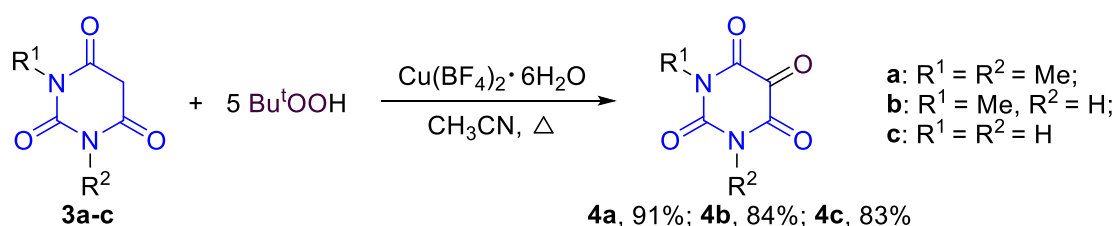
Таблица 2.2. Структура и выход пероксидов **2a-u**.

	R H 2a , 91% (A), 81% (B) 4-OMe 2b , 88% (A), 70% (B) 4- <i>i</i> -Pr 2c , следы (A), 63% (B) 2-Me 2d , 5% (A), 75% (B) 4-F 2e , 89% (A), 96% (B) 4-NO ₂ 2f , 18% (A), 28% (B) 2-NO ₂ 2h , 26% (A), 34% (B) 2,4-Cl 2i , 54% (A), 61% (B)		2g , 79% (A), 62% (B)
2j , 35% (A), 94% (B)	2k , 6% (A), 74% (B)	2l , 0% (A), 76% (B)	2m , 85% (A), 37% (B)
2n , 89% (A), 76% (B)	2o , 72% (A), 40% (B)	2p , 20% (A), 70% (B)	2q , 17% (A), 54% (B)
2r , 70% (A), 65% (B)	2s , следы (A), 68% (B)	2t , 39% (A), 51% (B)	2u , 41% (A), 46% (B)

Общие условия реакции: Метод А: Bu^tOOH (70% водн. р-р) (643.7 мг, 5.0 ммоль) добавляли к раствору **1a-u** (1.0 ммоль, 156.1-315.2 мг) в CH_3CN (5 мл). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 5 часов. Метод В: Bu^tOOH (70% водн. р-р) (386.2 мг, 3.0 ммоль) добавляли к раствору **1a-u** (1.0 ммоль, 156.1-315.2 мг) и $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 ммоль, 34 мг) в CH_3CN (5 мл). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 0.5 часа.

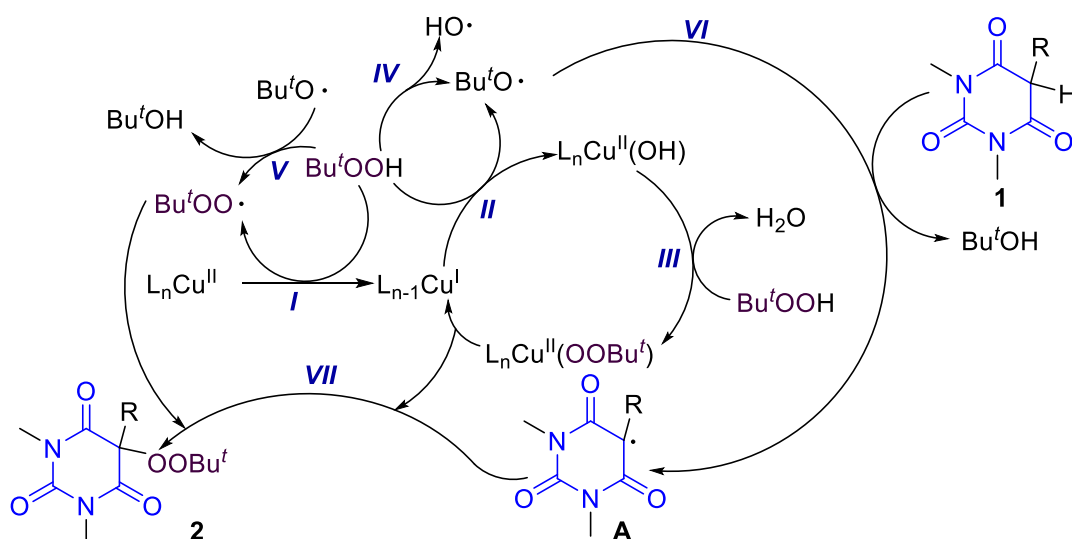
В случае пероксидирования α -незамещенных барбитуровых кислот **3a-c** выход продуктов окисления **4a-c** составил 83-91% (схема 2.2). Следует отметить, что реакции окисления α -незамещенных барбитуровых кислот **3a-c** протекают только в присутствии катализатора - гексагидрата тетрафторбората меди (II).

Схема 2.2. Окисление α -незамещенных барбитуровых кислот **3a-c** трет-бутилгидропероксидом.



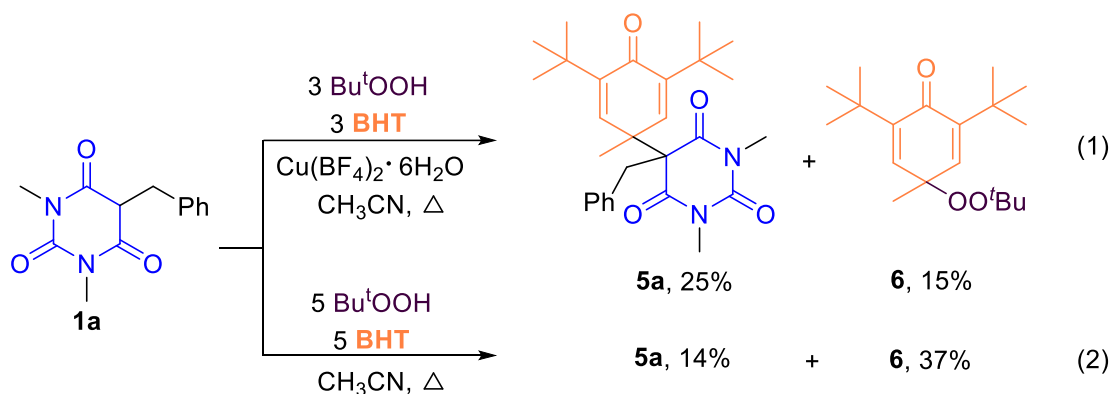
Предполагаемый механизм пероксидирования α -замещенных барбитуровых кислот **1** *трет*-бутилгидропероксидом представлен на схеме 2.3. На первой стадии Cu(II) окисляет Bu^tOOH до радикала Bu^tOO· с образованием Cu(I) (стадия I).[190, 194, 219] Затем Cu(I) окисляется *трет*-бутилгидропероксидом с образованием Cu(II) и Bu^tO· радикала (стадия II). Образовавшиеся на стадии II частицы Cu(II) реагируют с ТВНР, что приводит к комплексу ТВНР с Cu(II) [220] (стадия III). В результате разложения ТВНР при повышенной температуре также наблюдается образование Bu^tO· (стадия IV), что позволяет проводить реакцию без катализа солями переходных металлов.[221] Bu^tO· отрывает атом водорода от молекулы *трет*-бутилгидропероксида (стадия V) или от α -замещенной барбитуровой кислоты **1** (стадия VI) с образованием соответственно Bu^tOO· или промежуточного радикала **A**. Затем в результате рекомбинации радикала **A** с Bu^tOO· или его комплексом Cu(II)(OO^tBu) образуется продукт пероксидирования **2** (стадия VII).[222]

Схема 2.3. Предполагаемый механизм пероксидирования барбитуровых кислот *трет*-бутилгидропероксидом.



Для подтверждения образования радикалов **A** и Bu^tOO· пероксидирование барбитуровой кислоты **1a** проводили в присутствии ВНТ (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) как в оптимальных условиях метода А, (схема 2.4, опыт 2) так и в условиях метода В (схема 2.4, опыт 1). В обоих случаях образование продукта **2a** не наблюдалось. Был выделен продукт **5a** (продукт сочетания ВНТ с радикалом **A**) и пероксид **6** (продукт сочетания ВНТ с Bu^tOO· радикалом), что подтвердило предположение о значительном вкладе радикального пути в образование целевых пероксидов **2**.

Схема 2.4. Дополнительные эксперименты: пероксидирование барбитуровых кислот *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии ВНТ.



Заключение:

Обнаружено, что *трет*-бутилгидропероксид в реакциях пероксидирования барбитуровых кислот, одновременно выполняет две функции: окислителя и пероксидирующего агента. На основе этой находки разработан метод пероксидирования α -замещенных барбитуровых кислот *трет*-бутилгидропероксидом без использования традиционных для такого типа реакций каталитических систем на основе металлов переменной валентности и соединений гипервалентного йода.

3. Окислительное С-О сочетание β -дикарбонильных соединений с циклическими диацилпероксидами, катализируемое диоксидом кремния

Циклические диацилпероксиды, известные с 1950-х годов,[223-228] в настоящее время переживают эпоху возрождения. Сегодня к этим соединениям привлечено повышенное внимание: благодаря уникальным химическим свойствам они нашли широкое применение в органической химии, с их помощью удастся проводить стереоселективные реакции дигидроксилирования алкенов [229-237] и окислять арены до фениловых эфиров и фенолов.[238-242] В отличие от своих линейных аналогов (например бензоилпероксид или сукцинилпероксид), циклические диацилпероксиды, обладают уникальной способностью окислять непредельные соединения без использования катализаторов. По окислительному потенциалу циклические диацилпероксиды близки к надкислотам, но, в отличие от них, не содержат кислотного протона, что исключает протекание побочных кислотно-катализируемых процессов. Такая особенность этого класса органических пероксидов открывает перед ними возможность стать перспективными реагентами для окисления енаминов, эфиров енолов и других лабильных соединений.

Традиционно, окисление с использованием пероксидов сопровождается переносом активного кислорода [243]. Особенностью обнаруженного нами процесса является исключительное химическое поведение пероксида: атом кислорода не переносится на субстрат, а становится линкером, соединяющим два углеродсодержащих фрагмента целевой молекулы.

Представленное исследование объединяет два фундаментальных направления современной органической химии: новые процессы окислительного сочетания с использованием органических пероксидов и селективная функционализация β -дикарбонильных соединений.

Оксифункционализация β -дикарбонильных соединений и их гетероаналогов ранее ограничивалась, главным образом, гидроксированием,[205, 244-262] пероксидированием,[206, 263] сочетанием с N–O фрагментами [264, 265] и фенолами [266]. В ряде работ замещенные 2-ацилокси-1,3-дикарбонильные продукты синтезировали с помощью соединений гипервалентного иода,[267-269] $\text{Bu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$,[270, 271] ацетата марганца(III),[272, 273] ацетата свинца(IV),[274] и солей железа(III) [275]. Для проведения бензоилоксилирования менее реакционноспособным окислителем, бензоил пероксидом, дикарбонильные соединения предварительно превращают в енамины,[276-279] медные комплексы [280] или еноляты [281, 282]. В отличие от α -гидроксирования, методы межмолекулярной окислительной ацилоксифункционализации β -дикарбонильных соединений диацилпероксидами не были ранее известны.

Стратегия органического синтеза в настоящее время предполагает использование катализа для обеспечения эффективности химических процессов.[283] Также современные тренды органической химии заключаются в минимизации или полном отказе от использования органических растворителей с целью уменьшения ущерба окружающей среде и стоимости конечных продуктов.[284-286] В представленной работе продемонстрировано, что силикагель может быть применён в качестве эффективного гетерогенного катализатора процесса окислительного C–O сочетания β -дикарбонильных соединений с циклическими диацилпероксидами без использования растворителя.

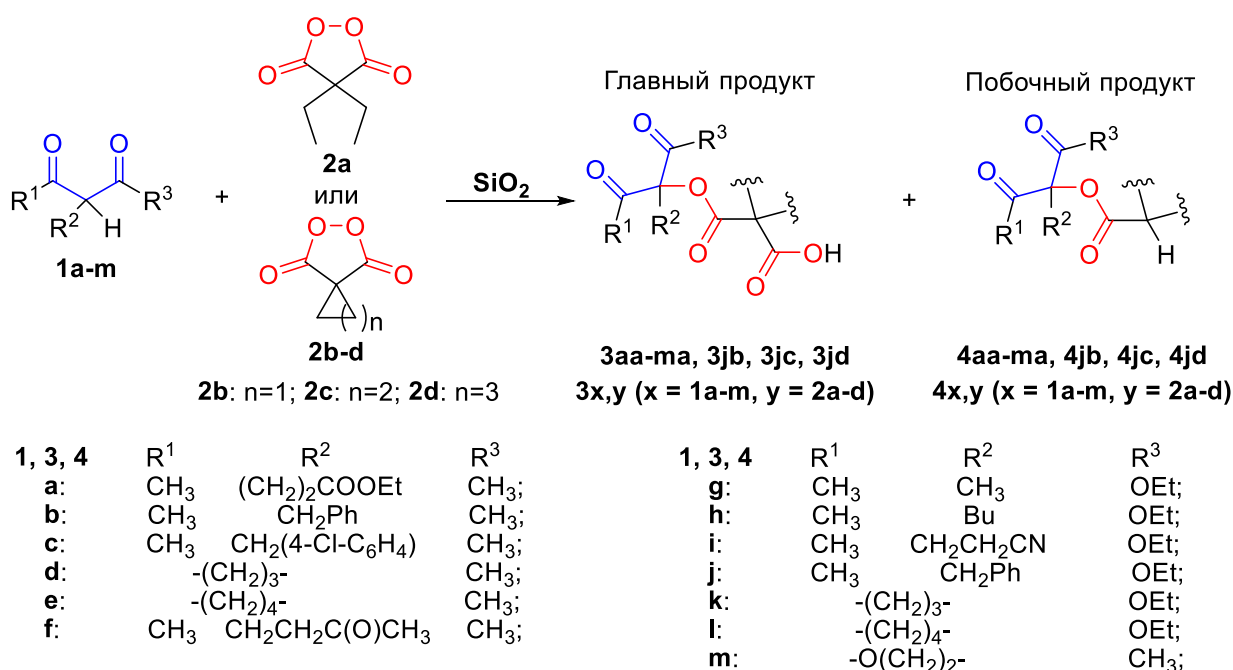
Силикагель и материалы на его основе находят широкое применение в химической, медицинской и многих других отраслях промышленности.[287, 288] Разнообразие использования силикагеля определяется его доступностью, возможностью контроля свойств (пористость, размер и форма частиц), высокой адсорбционной способностью, большой удельной поверхностью и термостойкостью.[289]

Силикагель широко используется для создания катализаторов: он выступает подложкой для различных реагентов [290-292] и каталитических систем: металлов,[293] их оксидов,[294] солей (включая кислоты Льюиса),[295] комплексов,[296] кислот Бренстеда,[297-299]

гетерополикислот.[300] Также силикагель является непосредственным катализатором в процессах окисления спиртов, дибензотиофена и его 4,6-диметилпроизводного, [301] галогенирования кетонов,[302] нитрования аренов,[303] нуклеофильного замещения.[304] Конденсация альдегидов с активированными органическими галогенидами или метилакрилатом,[305] эпоксидов с азотными гетероциклами,[306] реакция Дильса-Альдера фуранов с метил 3-бромпропиолатом,[307] трехкомпонентный синтез 2,3-дизамещенных 4-тиазолидинонов,[308] циклизация *o*-фенилендиаминов с нитроолефинами [309] и ароматическими альдегидами,[310] а также генерация ионов эписульфония [311] проводились с использованием силикагеля. В большинстве исследований каталитическая активность диоксида кремния объясняется влиянием кислотных групп Si-OH, но полное понимание каталитических свойств силикагеля и нанесенных на него каталитических систем на носителе все еще представляет собой актуальную фундаментальную проблему. Широкое применение, низкая стоимость, высокая стабильность и низкая токсичность силикагеля делают его перспективным материалом для разработки гетерогенных каталитических систем в соответствии с современными требованиями зеленой химии.

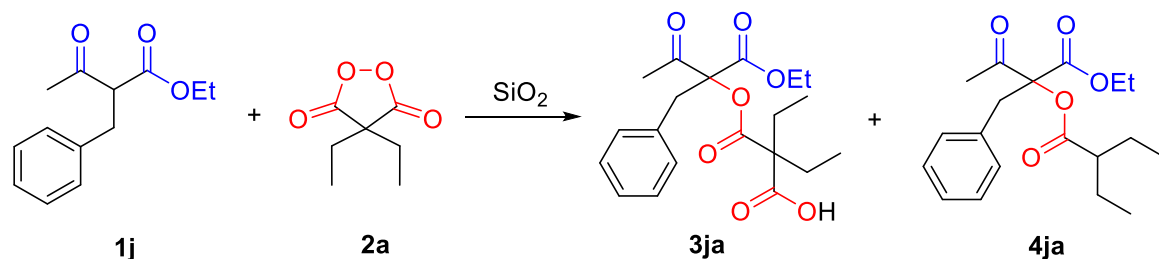
Окислительное С-О сочетание β -дикарбонильных соединений с циклическими диацилпероксидами представлено на схеме 3.1. В качестве субстратов были выбраны наиболее реакционноспособные β -дикетоны **1a-e** и умеренно реакционноспособные β -кетозфиры **1g-l**, а также β,δ -трикетон **1e** и лактон **1m**. В качестве окислителей (О-компонентов) были использованы циклические диацилпероксиды **2a-d**.

Схема 3.1. Окислительное С-О сочетание β -дикарбонильных соединений **1a-m** с циклическими диацилпероксидами **2a-d** с образованием продуктов С-О сочетания **3x,y** и **4x,y**.



В качестве модельной реакции для изучения каталитической активности силикагеля было выбрано окислительное сочетание этил 2-бензил-3-оксобутаноата **1j** с диэтилмалонилпероксидом **2a**. Было исследовано влияние типа SiO₂, его количества, времени реакции и температуры на выход продуктов **3ja** и **4ja** (таблица 3.1).

Таблица 3.1. SiO₂-катализируемое окислительное С-О сочетание этил 2-бензил-3-оксобутаноата **1j** с диэтилмалонилпероксидом **2a**.



№ опыта	SiO ₂ (размер частиц, мкм) (моль SiO ₂ / 1 моль 1j)	T, °C	Время, ч.	Конв. 1j , %	Выход 3ja , %	Выход 4ja , %
1	-	20	24	<10 %	следы	-
2	SiO ₂ (60-200) (3)	20	24	81	60	следы
3	SiO ₂ (60-200) (2)	20	24	89	83	следы
4	SiO ₂ (60-200) (1)	20	24	54	43	следы
5	SiO ₂ (40-60) (3)	20	24	85	66	следы
6	SiO ₂ (40-63, A) (2)	20	24	84	71	следы
7	SiO ₂ (40-63, B) (2)	20	24	75	62	следы
8	SiO ₂ (5-40) (2)	20	24	69	38	следы
9	SiO ₂ (nano) (2)	20	12	60	47	следы
10	SiO ₂ (60-200) (2)	40	3	67	43	следы
11	SiO ₂ (60-200) (2)	40	24	92	74	следы
12	-	40	24	49	37	-
13	SiO ₂ (60-200) (2)	70	2	<95	68	19
14	SiO ₂ (60-200) (2)	70	9	<95	66	24
15	SiO ₂ (60-200) (2)	100	2	<95	58	29
16 ^a	SiO ₂ (60-200) (3)	20	24	41	31	следы
17 ^a	SiO ₂ (60-200) (3)	40	24	84	52	следы
18 ^b	SiO ₂ (60-200) (3)	40	24	83	61	следы
19 ^c	SiO ₂ (60-200) (3)	40	24	87	41	следы

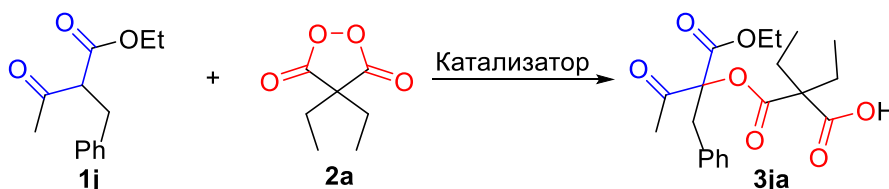
Общие условия реакции: Этил 2-бензил-3-оксобутаноат **1j** (100.0 мг, 0.45 ммоль) добавляли к SiO₂ (27.2-81.7 мг, 0.45-1.36 ммоль, 1-3 моль SiO₂ / 1 моль **1j**) (размер частиц: 60-200 мкм; 40-60 мкм; 40-63 мкм; 5-40 мкм). После этого по каплям при перемешивании в течение 5 минут добавляли диэтилмалонилпероксид **2a** (107.6 мг, 0.68 ммоль, 1.5 моль **2a** / 1 моль **1j**). Смесь перемешивали в течение 2-24 ч при 20-190 °С. ^a **1j** и **2a** добавляли к SiO₂ в CH₂Cl₂ (2 мл). ^b **1j** и **2a** добавляли к SiO₂ в толуоле (3 мл). ^c **1j** и **2a** добавляли к SiO₂ в MeOH (3 мл).

Реакция окислительного С-О сочетания этил 2-бензил-3-оксобутаноата **1j** с диэтилмалонилпероксидом **2a** не проходит при комнатной температуре в отсутствие SiO₂

(таблица 3.1, опыт 1). При использовании силикагеля с различным размером частиц продукт С-О сочетания **3ja** был получен с выходом от 38 до 83% (опыты 2-9). В процессе поиска оптимальных условий для протекания реакции С-О сочетания (опыт 3) были проварьированы такие параметры как: тип силикагеля, его количество и время реакции (опыты 2-9). Двухкратный избыток SiO₂ (60-200 мкм) по отношению к исходному субстрату **1j** является оптимальным для эффективного протекания реакции С-О сочетания и позволяет легко смешивать компоненты реакции в условиях отсутствия растворителя, получая целевой продукт **3ja** с выходом 83% (опыт 3). Применение силикагеля с меньшим размером частиц (опыты 5-9) снижает выход продукта С-О сочетания **3ja** до 38-71%. Температура кардинальным образом влияет на выход и соотношение продуктов **3ja** и **4ja**: при нагревании реакционной смеси от 20-25 °С до 40 °С (опыты 10-11) выход **3ja** незначительно уменьшается. В отсутствие силикагеля при 40 °С реакция сочетания протекает с низким выходом (опыт 12). Проведение реакции при 70 °С позволяет достичь полной конверсии этил 2-бензил-3-оксобутаноата **1j** (опыты 13, 14), однако в этом случае вместе с целевым продуктом сочетания **3ja** образуется побочный продукт **4ja**, как результат декарбоксилирования **3ja**. Дальнейшее повышение температуры до 100 °С (опыт 15) приводит к значительному превращению **3ja** в соответствующий продукт декарбоксилирования **4ja** с выходом 29%. При использовании органических растворителей (хлористый метилен (опыт 16, 17), толуол (опыт 18) и MeOH (опыт 19)) выход **3ja** не превышает 61%.

TiO₂, Al₂O₃ и ZSM-5, в отличие от SiO₂, катализируют процесс окислительного С-О сочетания гораздо хуже. Это продемонстрировано на реакции этил 2-бензил-3-оксобутаноата **1j** с диэтилмалонилпероксидом **2a** (таблица 3.2). Во всех опытах наблюдается низкая конверсия **1j**, целевой продукт **3ja** образуется с выходом 9-32%, продукт декарбоксилирования **4ja** не был обнаружен.

Таблица 3.2. Окислительное С-О сочетание этил 2-бензил-3-оксобутаноата **1j** с диэтилмалонилпероксидом **2a** с использованием в качестве катализатора TiO₂, Al₂O₃ и ZSM-5.



№ опыта	Катализатор (моль катализатора / 1 моль 1j)	Конверсия 1j , %	Выход 3ja , %
1	TiO ₂ (2)	41	12
2	Al ₂ O ₃ (2)	59	17
3 ^a	Al ₂ O ₃ (2)	60	32
4 ^b	Al ₂ O ₃ (2)	45	31

5	ZSM-5	34	9
---	-------	----	---

Общие условия реакции: Этил 2-бензил-3-оксобутаноат **1j** (100.0 мг, 0.45 ммоль) добавляли к TiO₂ (anatase) (72.5 мг, 0.91 ммоль, 2 моль TiO₂ / 1 моль **1j**) или Al₂O₃ (нейтральный) (92.6 мг, 0.91 ммоль, 2 моль Al₂O₃ / 1 моль **1j**) или ZSM-5 (SiO₂ / Al₂O₃ = 80) (100.0 мг). После этого по каплям при перемешивании в течение 5 минут добавляли диэтилмалонилпероксид **2a** (107.6 мг, 0.68 ммоль, 1.5 моль **2a** / 1 моль **1j**). Смесь перемешивали в течение 24 ч при 20-25 °С. ^a Использовали Al₂O₃ (слабокислый) (50-200 мкм) (92.6 мг, 0.91 ммоль, 2 моль Al₂O₃ / 1 моль **1j**). ^b Использовали Al₂O₃ (основной) (50-200 мкм) (92.6 мг, 0.91 ммоль, 2 моль Al₂O₃ / 1 моль **1j**).

Исследование различных типов силикагеля, с помощью полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии, показало, что каждый тип силикагеля в основном содержит частицы фиксированного размера. Силикагель (60-200 мкм) содержит частицы размером около 100 мкм (рисунок 3.1). Морфология поверхности силикагеля нерегулярна.

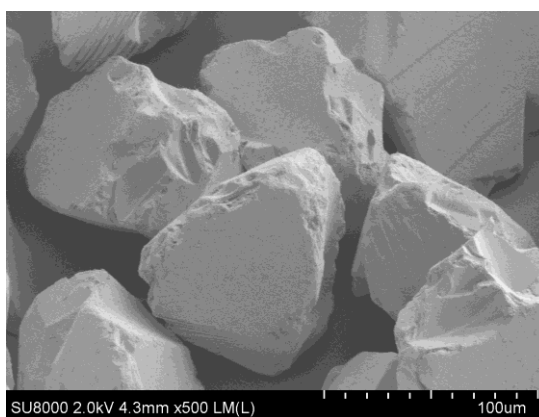


Рисунок 3.1. Микрофотография образца силикагеля 60-200 мкм

Дисперсионный рентгеновский микроанализ показал, что в образцах силикагеля не содержится примесей тяжелых металлов (рисунок 3.2).

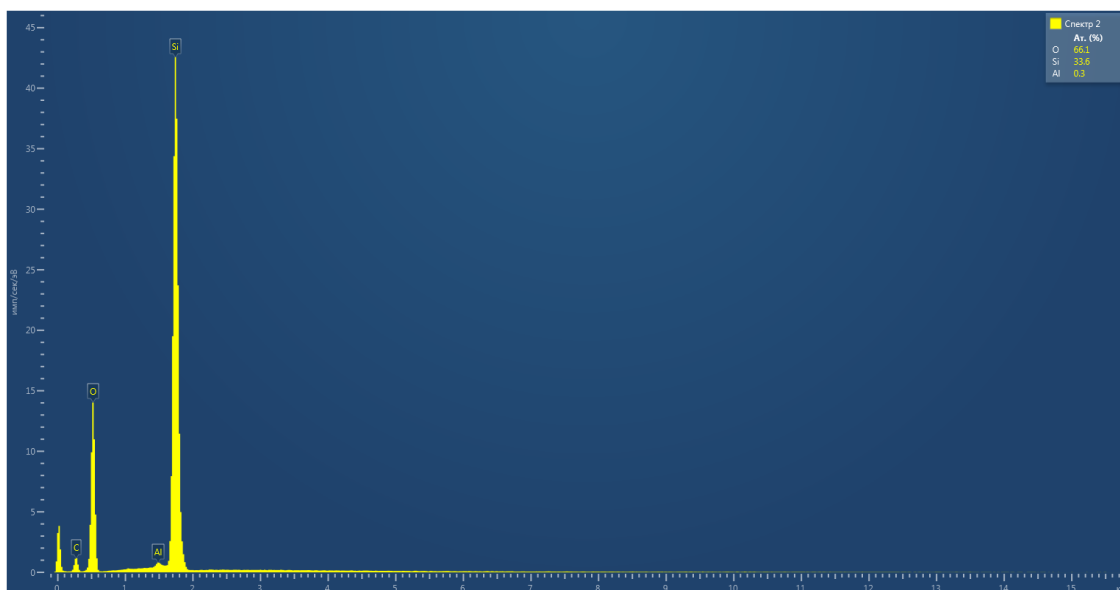
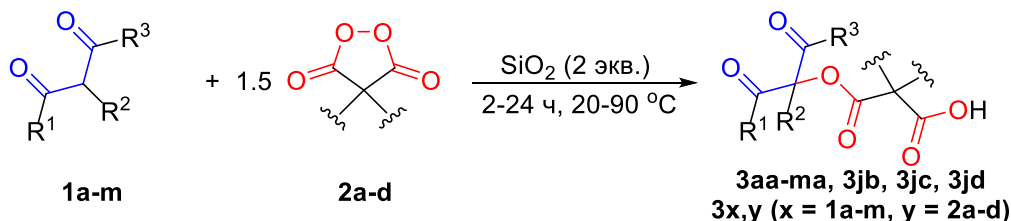


Рисунок 3.2. Дисперсионный рентгеновский микроанализ силикагеля 60-200 мкм

Реакционная способность различных циклических диацилпероксидов **2a-d**, была изучена в реакциях сочетания с β -дикетонами **1a-e**, β,δ -трикетоном **1f**, β -кетозэфирами **1g-1** и лактоном **1m** (таблица 3.3). Реакции сочетания проводили в оптимизированных условиях, представленных в таблице 3.1, опыт 3.

Таблица 3.3. Окислительное С-О сочетание β -дикарбонильных соединений **1a-m** с циклическими диацил пероксидами **2a-d**.



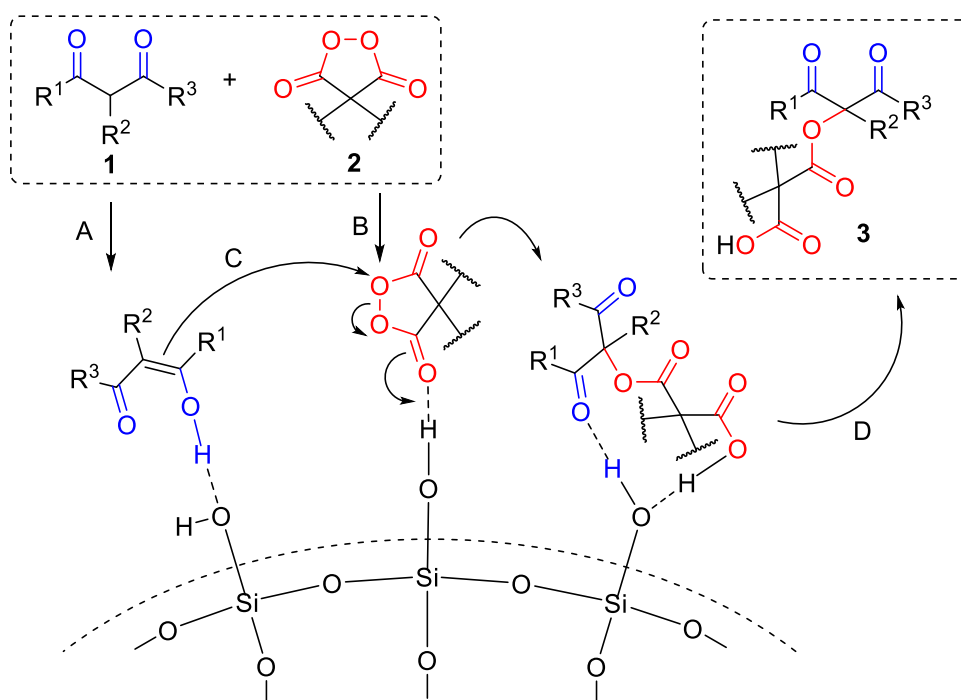
Общие условия реакции: SiO₂ (60-200 мкм) (267.0-475.6 мг, 4.45-7.93 ммоль, 2 моль SiO₂ / 1 моль **1a-m**) добавляли в колбу на 5 мл. После этого добавляли β -дикетон **1a-f** (500.0 мг, 2.23-3.96 ммоль), β -кетозфир **1g-1** (500.0 мг, 2.27-3.47 ммоль) или лактон **1m** (500.0 мг, 3.90 ммоль). Диацилпероксид **2a-d** (527.4-939.4 мг, 3.34-5.95 ммоль, 1.5 моль **2a-d** / 1 моль **1a-m**) добавляли по каплям при перемешивании в течение 5 минут. Смесь перемешивали в течение 24 часов при 20-25 °С. ^aДиэтилмалонилпероксид **2a** добавляли по каплям при перемешивании в течение 30 минут при 0 °С. Смесь перемешивали в течение 24 часов при 20-25 °С. ^bСиликагель (60-200 мкм) использовался повторно после каждого эксперимента.

^cСмесь перемешивали в течение 2 часов при 90 °С. ^dСмесь перемешивали в течение 24 часов при 60 °С.
^eСмесь перемешивали в течение 24 часов при 40 °С.

Продукты сочетания **3aa-ca**, **3fa-ja** из β -дикетонов **1a-c**, **1f** и из менее реакционноспособных кетоэфиров **1g-j** были получены с хорошими выходами (64-86%) (таблица 3.3). Важным преимуществом разработанного метода сочетания является возможность использования различных циклических диацилпероксидов **2a-d**: соответствующие продукты C-O сочетания **3ja**, **3jb**, **3jc** и **3jd** были получены с выходом от 63 до 86% (таблица 3.3). Возможность повторного использования SiO₂ (60-200 мкм) была проверена в четырех циклах синтеза продукта **3ja** (таблица 3.3): потеря массы SiO₂ после регенерации была низкой (3-5% после каждого цикла).

На основании литературного анализа,[312, 313] и полученных экспериментальных данных был предложен механизм SiO₂-катализируемого окислительного C-O сочетания дикарбонильных соединений **1** с диацилпероксидами **2a-d** (схема 3.2). Вероятно, на первой стадии енольная форма β -дикарбонильного соединения образует с гидроксильными группами силикагеля водородные связи (стадия А). Пероксидная связь активируется для нуклеофильной атаки путем координации гидроксильной группы SiO₂ с атомом кислорода карбонильной группы диацилпероксида (стадия В). Далее, енольная форма β -дикарбонильного соединения как нуклеофил атакует диацилпероксид (стадия С). Последним этапом является десорбция продукта с поверхности силикагеля (стадия D).

Схема 3.2. Предполагаемый механизм SiO₂-катализируемого окислительного C-O сочетания β -дикарбонильных соединений **1** с циклическими диацилпероксидами **2**.



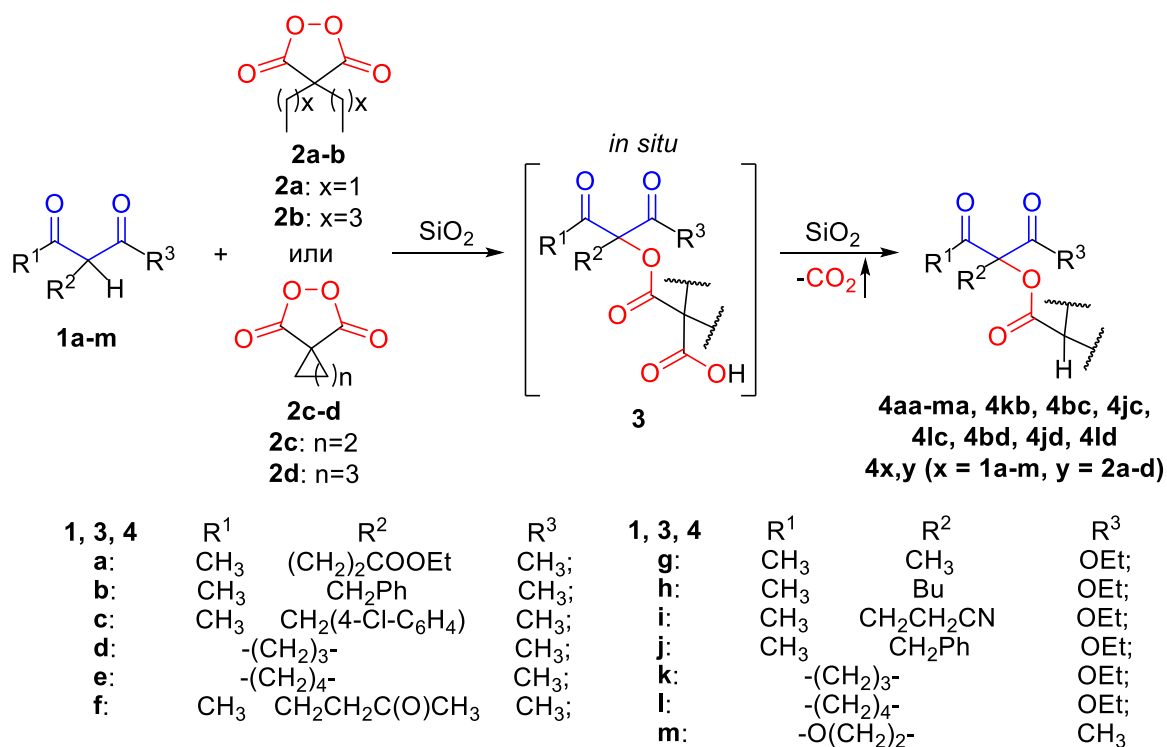
Заключение:

Был расширен подход к созданию связи углерод-кислород, основанный на использовании циклических диацилпероксидов и как окислителей, и как O-компонентов. Обнаружено, что силикагель обладает высокой каталитической активностью в реакции окислительного C-O сочетания β -дикетонов, β -кетэфиров и β -кетолактонов с диацилпероксидами. Предложенный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с описанными ранее подходами: простота выделения, хорошие выходы целевых продуктов и отсутствие органического растворителя. Открытый метод окислительного C-O сочетания позволяет селективно получать значительный структурный ряд продуктов C-O сочетания с высоким выходом.

4. Декарбоксилирование продуктов окислительного C-O сочетания β -дикарбонильных соединений с циклическими диацилпероксидами, катализируемое диоксидом кремния

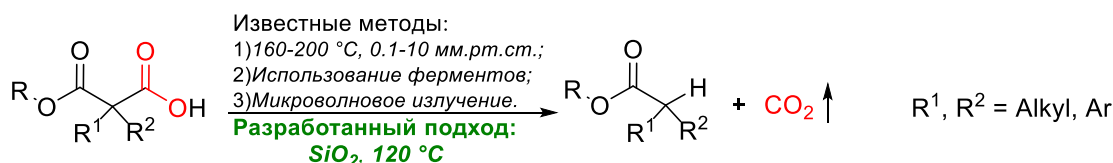
В ходе работы по SiO₂-катализируемому окислительному C-O сочетанию β -дикарбонильных соединений с циклическими диацилпероксидами было обнаружено, что образующиеся продукты в определенных условиях могут вступать в реакцию декарбоксилирования с образованием α -ацилоксипроизводных β -дикарбонильных соединений (схема 4.1). Декарбоксилирование тетракарбонильных соединений **3**, синтезированных *in situ* по реакции окислительного C-O сочетания β -дикарбонильных соединений **1** с циклическими диацилпероксидами **2**, приводит к продуктам **4aa-ma**, **4kb**, **4jc**, **4lc**, **4bd**, **4jd**, **4ld** (схема 4.1).

Схема 4.1. Декарбоксилирование тетракарбонильных соединений **3**, синтезированных *in situ* по реакции окислительного C-O сочетания β -дикарбонильных соединений **1** с циклическими диацилпероксидами **2**.



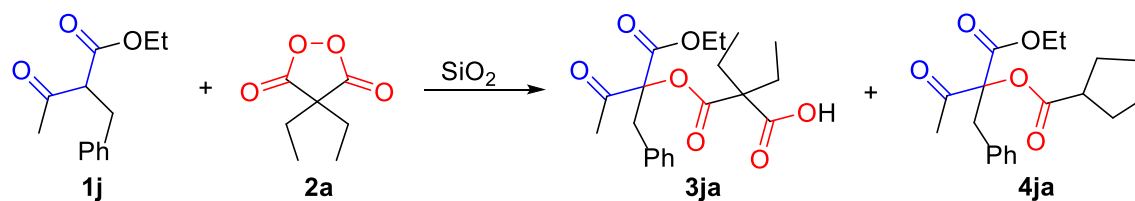
Нужно отметить, что декарбоксилирование α,α -дизамещенных моноэфиров малоновых кислот является нетривиальной задачей. Подходы к проведению такого процесса в литературе практически не представлены. Для декарбоксилирования α,α -дизамещенных моноэфиров малоновых кислот требуются жесткие условия (160-200 °C, 0.1-10 мм.рт.ст.), [314, 315] использование ферментов [316] или микроволнового излучения [317] (схема 4.2).

Схема 4.2. Подходы к декарбоксилированию α,α -дизамещенных моноэфиров малоновых кислот.



Оценка влияния типа силикагеля, его количества, температуры и времени реакции на выход продуктов **3ja** и **4ja** была проведена на модельной реакции β -кетозэфира **1j** и малонилпероксида **2a** (таблица 4.1).

Таблица 4.1. SiO₂-катализируемое окислительное C-O сочетание этил 2-бензил-3-оксобутаноата **1j** с диэтилмалонилпероксидом **2a**.



№ опыта	Моль SiO ₂ / 1 моль 1j	T, °C	Время, ч.	Конверсия 1j , %	Выход 3ja , %	Выход 4ja , %
---------	--	-------	-----------	-------------------------	----------------------	----------------------

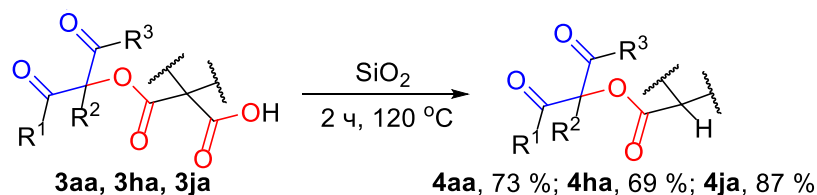
1	-	25	24	<10	следы	-
2	2	25	24	89	83	следы
3	-	40	24	49	37	-
4	2	70	2	>95	68	19
5	2	70	9	>95	66	24
6	2	100	2	>95	58	29
7	2	120	2	>95	-	87
8	-	120	2	>95	27	49
9	2	200	2	>95	-	85

Общие условия реакции: β-кетозфир **1j** (100.0 мг, 0.45 ммоль, 1.0 экв.) смешивали с SiO₂ (54.4 мг, 0.9 ммоль, 2.0 экв.). Затем диацилпероксид **2a** (107.6 мг, 0.68 ммоль, 1.5 экв.) медленно добавляли в хорошо перемешиваемую реакционную смесь в течение 5 минут. Реакционную массу перемешивали от 2 до 24 часов при 25-200 °С.

Ключевая роль силикагеля в образовании продуктов **3ja** и **4ja** отражена в опытах 1-3 в таблице 4.1. Продукт окислительного С-О сочетания **3ja** был получен с выходом 83% с использованием двух эквивалентов SiO₂ (опыт 2), в то время как в отсутствие силикагеля **3ja** образовывался с низким выходом (опыты 1 и 3). Смесь продуктов **3ja** и **4ja** с преобладанием **3ja** образовывалась при повышении температуры от 25 до 100 °С (опыты 4-6). При температуре 120 °С (опыт 7) и 200 °С (опыт 9) был выделен только продукт декарбоксилирования **4ja**. Следует отметить, что эксперимент без SiO₂ при 120 °С (опыт 8) приводил к смеси **3ja** и **4ja**. Использование силикагеля позволяет избежать нагрева реакционной массы до температуры 200 °С, что входит в температурный диапазон критической стабильности для большей части сложных органических соединений.

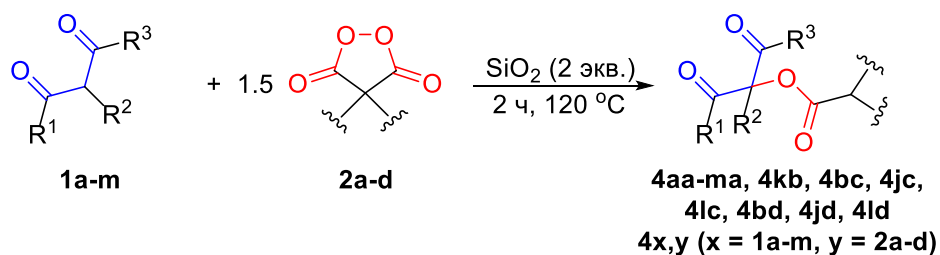
Для подтверждения пути реакции, т.е. окисление исходного субстрата **1** с получением продукта С-О сочетания **3** и его последующее превращение в **4**, были проведены дополнительные эксперименты (схема 4.3). Продукты С-О сочетания **3aa**, **3ha**, **3ja** нагревали с силикагелем в течение 2 часов. В результате были получены соответствующие продукты декарбоксилирования **4aa**, **4ha**, **4ja** с высоким выходом 69-87% (схема 4.3).

Схема 4.3. SiO₂-катализируемое декарбоксилирование продуктов окислительного С-О сочетания **3aa**, **3ha** и **3ja**.



Из β-дикарбонильных соединений **1** и диацилпероксидов **2** был получен ряд продуктов декарбоксилирования **4aa-ma**, **4kb**, **4jc**, **4lc**, **4bd**, **4jd**, **4ld** (таблица 4.2).

Таблица 4.2. Декарбоксилирование продуктов окислительного С-О сочетания β-дикарбонильных соединений **1a-m** с циклическими диацилпероксидами **2a-d**.



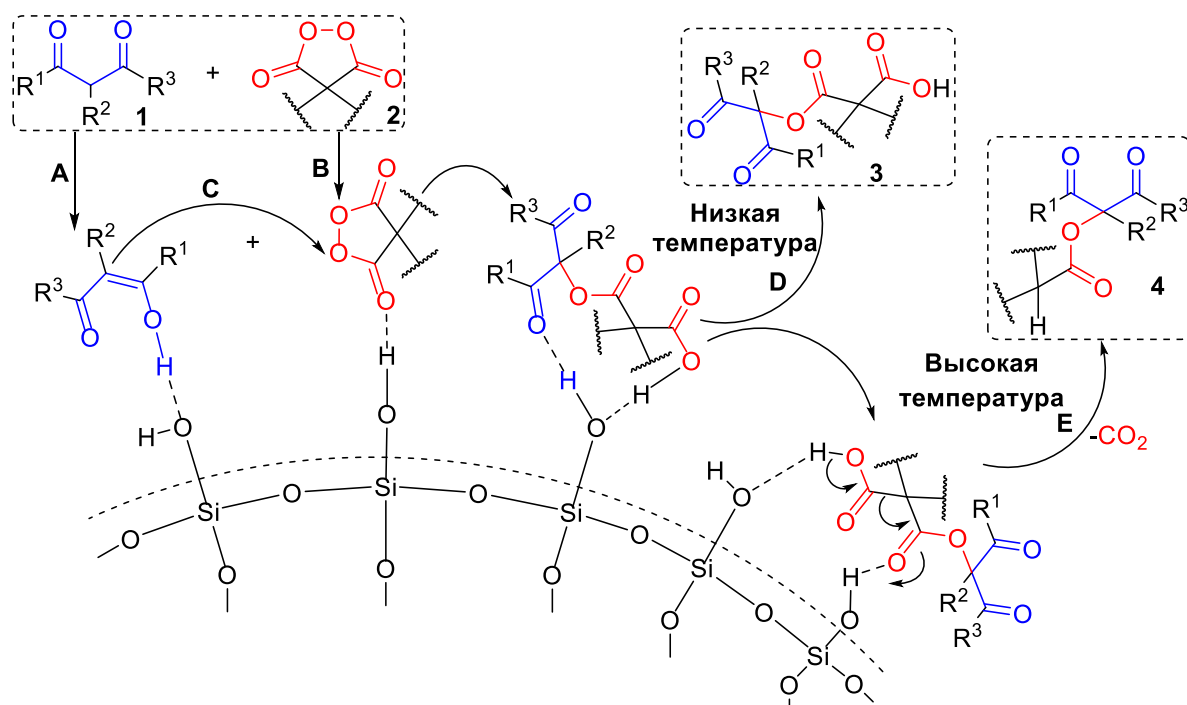
 4aa , 82%	 4ba , 79%	 4ca , 78%	 4da , 85%
 4ea , 87%	 4fa , 69%	 4ga , 86%	 4ha , 79%
 4ia , 61%	 4ja , 87%	 4ka , 81%	 4la , 89%
 4ma , 46%	 4kb , 59%	 4jc , 36%	 4lc , 38%
 4bd , 36%	 4jd , 47%	 4ld , 51%	

Общие условия реакции: β-Дикетон **1a-f** (500.0 мг, 2.23-3.96 ммоль, 1.0 экв.), β-кетозфир **1g-1** (500.0 мг, 2.27-3.47 ммоль, 1.0 экв.) или лактон **1m** (500.0 мг, 3.90 ммоль, 1.0 экв.) смешивали с SiO₂ (267.0-475.6 мг, 4.45-7.93 ммоль, 2.0 экв.). Затем малонилпероксид **2** (505.7-1028.8 мг, 3.34-5.95 ммоль, 1.5 экв.) медленно добавляли в хорошо перемешиваемую реакционную смесь в течение 5 минут. Реакционную массу перемешивали в течение 2 ч при 120 °С.

На основании литературного анализа и полученных экспериментальных данных [318, 319] мы предполагаем следующий механизм SiO₂-катализируемого окислительного С-О сочетания дикарбонильных соединений **1** с диацилпероксидами **2a-d** с последующим декарбоксилированием (схема 4.4). Вероятно, на первой стадии енольная форма β-

дикарбонильного соединения образует водородные связи с гидроксильными группами силикагеля (стадия А). Пероксидная связь активируется для нуклеофильной атаки путем координации гидроксильной группы SiO_2 с атомом кислорода карбонильной группы диацилпероксида (стадия В). Далее енольная форма β -дикарбонильного соединения как нуклеофил атакует диацилпероксид (стадия С). При низкой температуре продукт С-О сочетания **3** десорбируется с поверхности силикагеля (стадия D). При высокой температуре энтропийный фактор является решающим, и силикагель катализирует декарбоксилирование соединений **3** с образованием α -ацилоксипроизводных **4** (стадия E).

Схема 4.4. Предполагаемый механизм SiO_2 -катализируемого окислительного С-О сочетания β -дикарбонильных соединений **1** с циклическими диацилпероксидами **2** с последующим декарбоксилированием.



Заключение:

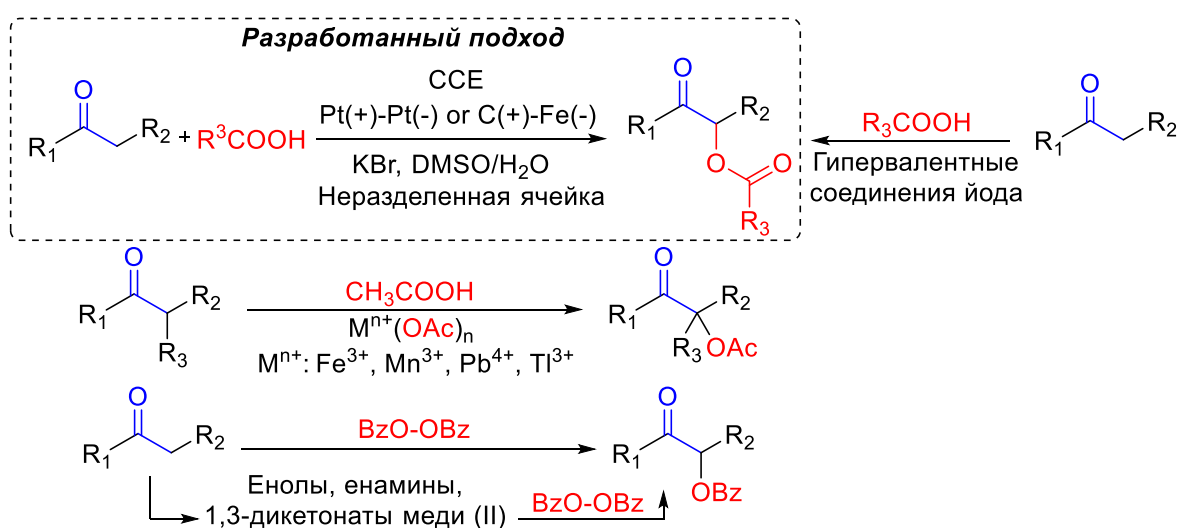
Был расширен подход к созданию связи углерод-кислород, основанный на использовании циклических диацилпероксидов и как окислителей, и как O-компонентов. Разработан метод синтеза α -ацилокси- β -дикарбонильных соединений на основе силикагель-катализируемого окислительного С-О сочетания β -дикетонов, β -кетозэфиров и β -кетолактонов с диацилпероксидами, и последующего *in situ* декарбоксилирования свободной карбоксильной группы. Впервые силикагель был применен для селективного декарбоксилирования. Использование силикагеля позволяет избежать нагрева реакционной массы до температуры 200 °С, что входит в диапазон температур критической стабильности большей части сложных органических соединений.

5. Электрохимическое окислительное C-O сочетание дикарбонильных соединений с карбоновыми кислотами

Поиск реакций окислительного кросс-сочетания и разработка на их основе надежных методов синтеза органических соединений – перспективная и динамично развивающаяся область современной органической химии. Окислительное сочетание позволяет с высокой атомной эффективностью создавать новые химические связи и, в отличие от классических реакций сочетания, не требует проведения дополнительных синтетических стадий для введения функциональных групп.[210, 320-323] Среди всего многообразия реакций сочетания, позволяющих создавать связи C-X (X = N, O, S, P, C), образование связи C-O является наименее изученным, поскольку для такого типа сочетания особенно остро выражена проблема протекания побочных процессов окисления и фрагментации.[211, 215, 324-326]

В настоящей работе разработан электрохимический подход к созданию C-O связи между β -дикарбонильными соединениями (C-H реагенты) и карбоновыми кислотами (O-H реагенты), который позволяет селективно и с высокими выходами получать α -ацилокси- β -дикарбонильные соединения. Ранее, подобные превращения удавалось проводить только с использованием стехиометрических количеств химических окислителей: соединений гипервалентного йода,[268, 269, 327] ацетата марганца (III),[272, 273] ацетата свинца (IV)[274] и солей железа (III).[275] Бензоилоксилирование β -дикарбонильных соединений бензоилпероксидом основано на их предварительном превращении в енамины,[276-279] комплексы меди [280] или еноляты [281, 282, 328] (схема 5.1).

Схема 5.1. Подходы к ацилоксилированию карбонильных соединений.



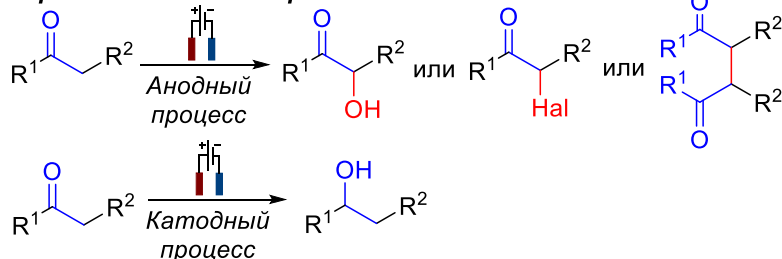
Одна из основных идей нашей работы заключается в замене химических окислителей, применяемых для межмолекулярного окислительного C-O сочетания карбонильных соединений с карбоновыми кислотами, электрическим током (схема 5.1).

В последние годы все больше внимания уделяется использованию электрохимии в окислительно-восстановительных процессах органического синтеза по следующим причинам: доступность и низкая стоимость электрического тока, разнообразие механизмов электрохимических реакций и уменьшение количества отходов.[329-334] Электролиз можно проводить в разделенной или неразделенной электрохимической ячейке в условиях контролируемого потенциала или постоянного тока. Использование неразделенной ячейки является более практичным, но в то же время более трудным для реализации, поскольку активные частицы, образовавшиеся на одном электроде, могут подвергаться нежелательным реакциям с частицами, одновременно полученными на другом электроде.[335]

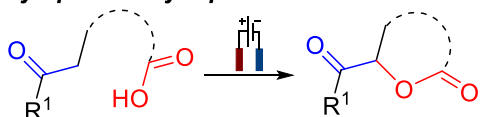
Несмотря на то, что многие процессы анодной природы,[336-340] такие как гидроксילирование,[341-345] галогенирование,[346] димеризация [347-349] и катодные процессы, например восстановление карбонильной группы,[350-355] могут происходить в аналогичных системах, (схема 5.2, а) в предложенных условиях селективно образуется только продукт ацилоксилирования (схема 5.2, с).

Схема 5.2. Электрохимическое окислительное превращение карбонильных соединений.

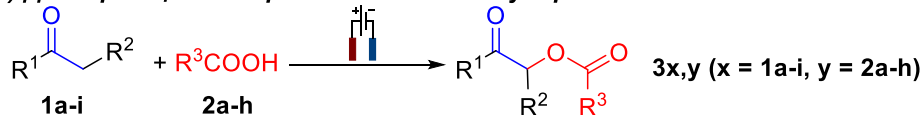
а) Возможные превращения карбонильных соединений в неразделенной электрохимической ячейке



б) Внутримолекулярное C-O сочетание



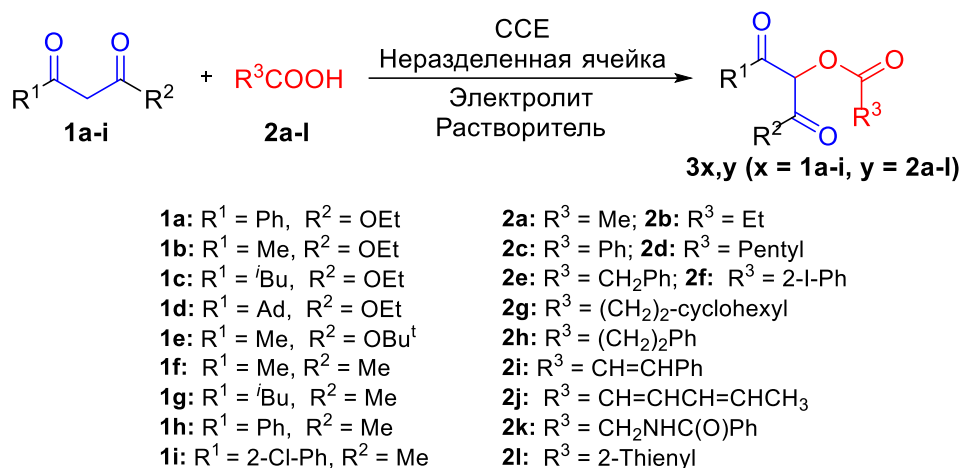
с) Диссертационная работа: Межмолекулярное C-O сочетание



Ранее была опубликована работа по однонаправленной электрохимической внутримолекулярной лактонизации [356] (схема 5.2, b). В настоящей работе была решена более сложная задача: провести электрохимически индуцированное межмолекулярное C-O сочетание β-дикарбонильных соединений с карбоновыми кислотами в неразделенной ячейке при постоянном токе (схема 5.2, с).

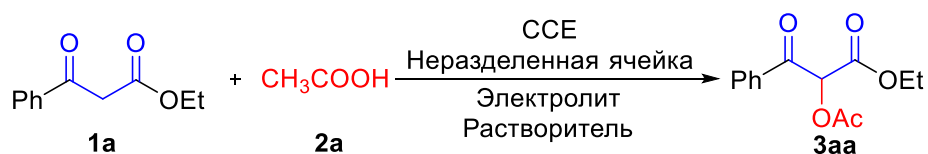
Для осуществления окислительного сочетания в качестве C-H реагентов были использованы β-дикарбонильные соединения **1a-i**, в качестве O-H реагентов - карбоновые кислоты **2a-l**. (схема 5.3).

Схема 5.3. Электрохимическое окислительное сочетание β-дикарбонильных соединений **1a-i** с карбоновыми кислотами **2a-l**.



В ходе оптимизации изучено влияние природы электролита и его количества, мольного соотношения исходных реагентов, типа растворителя, количества пропущенного электрического тока и его плотности, а также материала электродов на выход продукта ацилоксилирования **3aa** (таблица 5.1).

Таблица 5.1. Оптимизация условий электрохимического окислительного сочетания **1a** с уксусной кислотой **2a**.



№ опыта	Электролит (моль / моль 1a)	Растворитель	Мольное соотношение 2a/1a	Кол-во эл-ва, F/mol 1a	Выход 3aa , %
1	KI (1)	DMCO/H ₂ O	10	4.5	50
2	NH ₄ I (1)	DMCO/H ₂ O	10	4.5	76
3	NaBr (1)	DMCO/H ₂ O	10	4.5	80
4	KBr (1)	DMCO/H₂O	10	4.5	81
5	NH ₄ Br (1)	DMCO/H ₂ O	10	4.5	67
6	<i>n</i> -Bu ₄ NBr (1)	DMCO/H ₂ O	10	4.5	58
7	HBr (1)	DMCO/H ₂ O	10	4.5	0
8	KCl (1)	DMCO/H ₂ O	10	4.5	0
9	KBrO ₃ (1)	DMCO/H ₂ O	10	4.5	27
10	LiClO ₄ (1)	DMCO/H ₂ O	10	4.5	0
11	NaBF ₄ (1)	DMCO/H ₂ O	10	4.5	0
12	KBr (1)	AcOH/H ₂ O	180	4.5	0
13	KBr (1)	ТГФ/Н ₂ О ^a	10	4.5	<5
14	KBr (1)	CH ₃ CN/H ₂ O	10	4.5	17
15	KBr (1)	EtOH/H ₂ O	10	4.5	<5
16	KBr (1)	DMCO ^b	10	4.5	36
17 ^c	KBr (1)	DMCO/H ₂ O	10	4.5	72

18 ^d	KBr (1)	ДМСО/Н ₂ О	10	4.5	65
19 ^e	KBr (1)	ДМСО/Н ₂ О	10	4.5	59
20	KBr (0.5)	ДМСО/Н ₂ О	10	4.5	35
21	KBr (2)	ДМСО/Н ₂ О	10	4.5	63
22	KBr (1)	ДМСО/Н ₂ О	2	4.5	46
23	KBr (1)	ДМСО/Н ₂ О	5	4.5	62
24	KBr (1)	ДМСО/Н ₂ О	20	4.5	83
25	KBr (1)	ДМСО/Н ₂ О	10	2.0	33
26	KBr (1)	ДМСО/Н ₂ О	10	9.0	29
27	KBr (1)	ДМСО/Н ₂ О	10	0	0
28 ^f	KBr (1)	ДМСО/Н ₂ О	10	4.5	38
29 ^g	KBr (1)	ДМСО/Н ₂ О	10	4.5	77

Общие условия реакции: неразделенная электрохимическая ячейка, платиновый катод и анод (15 мм × 20 мм × 0.1 мм), постоянный ток = 0.1 А ($j = 33.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$), **1a** (1.0 ммоль, 213.6 мг, техническая чистота 90%), ДМСО (10.0 мл), Н₂О (1.0 мл), 35-40 °С. ^a ТГФ (10.0 мл), Н₂О (3.0 мл). ^b ДМСО (10.0 мл), без добавления воды. ^c Медный катод. ^d Графитовый анод. ^e Графитовый анод и железный катод. ^f 0-5 °С. ^g 160 °С.

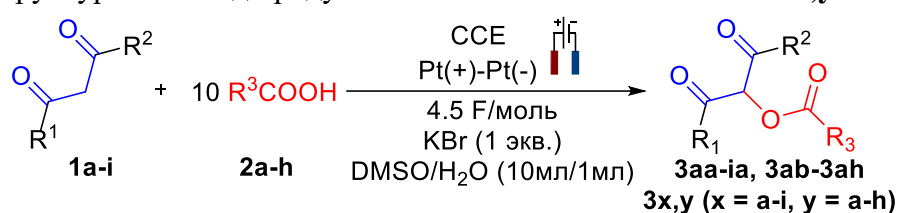
В результате оптимизации было показано, что природа электролита играет ключевую роль в эффективности реакции С-О сочетания (таблица 5.1, опыты 1-11). Применение NaBr (опыт 3) и KBr (опыт 4) в качестве электролитов позволяет достичь наилучших результатов. В случае использования NH₄Br (опыт 5) и *n*-Bu₄NBr (опыт 6) в качестве электролитов продукт **3aa** был получен с выходом 67% и 58% соответственно. Йодиды KI, NH₄I (опыты 1, 2) и KCl (опыт 8) были менее эффективными в исследуемом процессе. При использовании в качестве электролитов HBr, KBrO₃, LiClO₄ и NaBF₄ выход **3aa** не превышал 27% (опыты 7, 9-11). Также на выход целевого соединения **3aa** значительно влияет природа растворителя (опыты 12-16). При использовании уксусной кислоты одновременно в роли реагента и растворителя, желаемый продукт **3aa** не образовывался (опыт 12). Системы растворителей ТГФ / Н₂О (опыт 13), CH₃CN / Н₂О (опыт 14) и EtOH / Н₂О (опыт 15) были неподходящими для исследуемого процесса окислительного С-О сочетания, продукт **3aa** образовывался в небольших количествах. Добавление Н₂О в качестве соразтворителя было необходимым условием для высокого выхода **3aa** (опыты 4 и 16).

Использование различных материалов электрода показало, что графитовые или платиновые аноды и медные, платиновые или железные катоды дали сравнимые выходы **3aa** (опыты 17-19). Также было исследовано влияние количества электролита (KBr). Выход **3aa** уменьшался, при использовании 0.5 или 2 моль KBr на моль β-дикарбонильного соединения **1a**, (опыты 20-21). Опыт 22-24 иллюстрируют влияние количества карбоновой кислоты на выход продукта **3aa**. По сравнению с 10-кратным избытком кислоты **2a** на моль β-дикарбонильного соединения **1a** (опыт 4) использование 2-х или 5-кратного избытка кислоты **2a** приводит к снижению выхода **3aa** до 46% и 62% (опыты 22 и 23 соответственно). Значительное увеличение **2a** до 20 эквивалентов не привело к существенному увеличению выхода **3aa** (83%, опыт 24).

Уменьшение (опыт 25) или увеличение (опыт 26) количества электрического тока, пропущенного через реакционную смесь, не приводило к увеличению выхода целевого продукта **3aa**. Электрический ток является обязательным условием для протекания процесса C-O сочетания (опыт 27). Снижение температуры реакции до 0-5 °С (опыт 28) привело к низкому выходу **3aa** (38%), увеличение до 60 °С (опыт 29) не оказало значительного влияния на выход продукта (77%).

В оптимизированных условиях (таблица 5.1, опыт 4) был получен широкий ряд продуктов окислительного C-O сочетания различных β-дикарбонильных соединений **1a-i** с карбоновыми кислотами **2a-l** (таблица 5.2).

Таблица 5.2. Структуры и выход продуктов окислительного сочетания **3x,y**.



 3aa , 76% (59%)	 3ba , 70%	 3ca , 81%	 3da , 36%
 3ea , 78%	 3fa , 73% (62%)	 3ga , 39%	 3ha , 70%
 3ia , 67%	 3ab , 92% (51%)	 3ac , 85%	 3ad , 88%
 3ae , 54%	 3af , 29%	 3ag , 83% (64%)	 3ah , 48%
 3ai , 67%	 3aj , 58%	 3ak , 56%	 3al , 38%

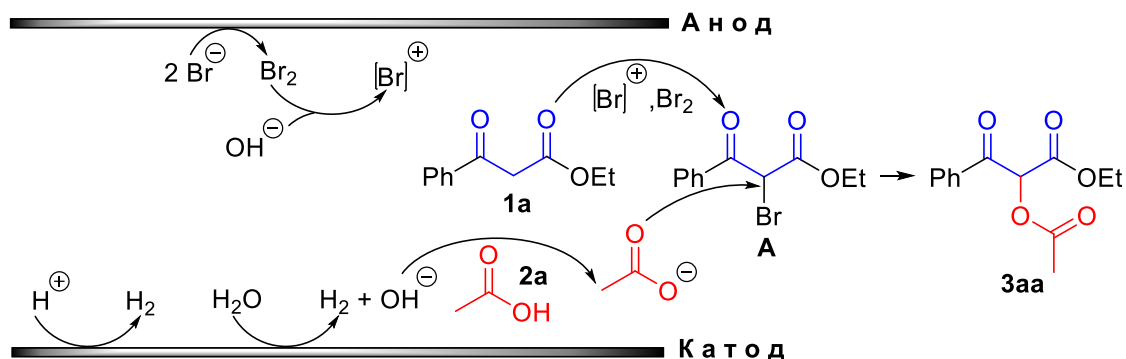
Общие условия реакции: Раствор β-дикарбонильного соединения **1a-i** (1.0 ммоль, 100.1-250.3 мг), карбоновой кислоты **2a-l** (10.0 ммоль, 601.0-1791.8 мг) и электролита KBr (1.0 ммоль, 119.0 мг) в 10 мл ДМСО и 1 мл H₂O (соразтворитель) подвергали электролизу в условиях постоянного тока (I = 0.1 А, j =

33.3 мА/см²) при 35-40 °С и перемешивании. Неразделенная ячейка, платиновые катод и анод (15 мм × 20 мм × 0,1 мм). Для значений в скобках использовались графитовый анод и железный катод.

Различные β-кетоефиры **1a-e** реагировали с уксусной кислотой **2a** с получением желаемых продуктов **3aa-ea** с хорошими выходами (**3ba**, 70%; **3ca**, 81%). Исключение составляет этил 3-(адамантан-1-ил)-3-оксoproпаноат **1d**, выход продукта **3da** составлял 36%. Легкоокисляемые β-дикетоны **1f-i** также были успешно введены в процесс, выход продуктов **3fa-3ia** составил 39-73%. Природа карбоновой кислоты **2a-l** не сильно влияет на выход продуктов **3ab-3al**. При замене платиновых электродов на более дешевый графитовый анод и железный катод, α-ацилокси-β-дикарбонильные соединения **3aa**, **3fa**, **3ab**, **3ag** получали с более низким выходом.

Предполагаемый механизм межмолекулярного С-О сочетания β-дикарбонильных соединений **1** с карбоновыми кислотами **2** с образованием α-ацилокси-β-дикарбонильных соединений **3** включает электрохимическую и химическую стадии. Схема 5.4 иллюстрирует механизм на примере реакции **1a** с **2a**.

Схема 5.4. Предполагаемый механизм реакции.



Взаимодействие молекулярного брома, электрохимически генерированного на поверхности анода, или $[Br]^+$, полученного из аниона брома и гидроксид-аниона, [357, 358] с этилбензоилацетатом **1a** приводит к образованию α-бромированного этилбензоилацетата **A**. Эта механистическая стадия подтверждается отсутствием продукта **3a** при использовании не содержащих анион брома электролитов $LiClO_4$ и $NaBF_4$ (опыты 10 и 11, таблица 5.1). Вероятно, гидроксид-анион, генерированный на поверхности катода, отрывает протон от уксусной кислоты **2a** с образованием ацетат-аниона. Полученный ацетат-анион замещает атом брома в α-бромированном этилбензоилацетате **A** с образованием целевого α-ацилокси-β-дикарбонильного соединения **3aa**. Основные свойства среды [359, 360] способствует катодной реакции образования основания и затем ацетат-аниона. Это заключение подтверждается опытом 7 (таблица 5.1) с использованием HBr в качестве электролита, в этом случае продукт **3aa** не образовывался.

Предположение о образовании брома в анодном слое подтверждается данными ЦВА (рисунки 5.1-5.3), которые показывают, что из всех возможных окисляемых соединений в

реакционной смеси окисляется только анион брома (рисунок 5.1), этилбензоилацетат **1a** и уксусная кислота **2a** не окисляются в этих условиях (рисунки 5.2, 5.3).

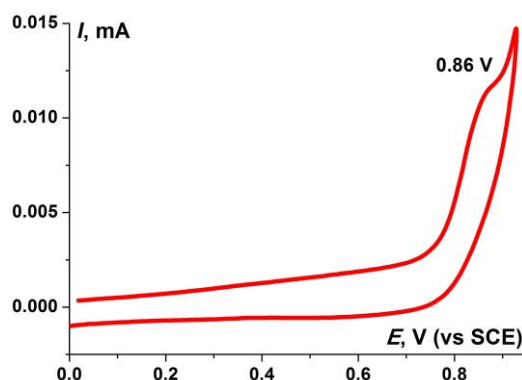


Рисунок 5.1. ЦВА кривые 3.0 ммоль/л раствора KBr в ДМСО/Н₂О (10/1 об.) в 0.1 М Et₄NClO₄ на рабочем Pt электроде ($d = 1$ мм) при скорости наложения потенциала 0.1 В/с.

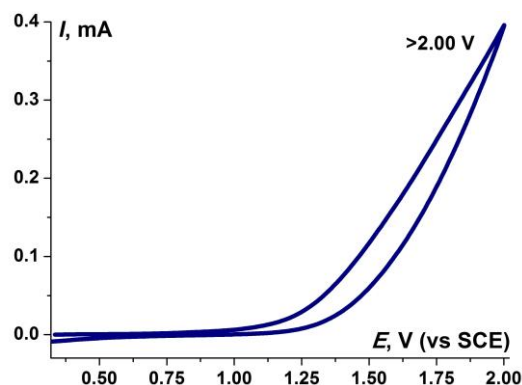


Рисунок 5.2. ЦВА кривые 3.0 ммоль/л раствора AcOH в ДМСО/Н₂О (10/1 об.) в 0.1 М Et₄NClO₄ на рабочем Pt электроде ($d = 1$ мм) при скорости наложения потенциала 0.1 В/с.

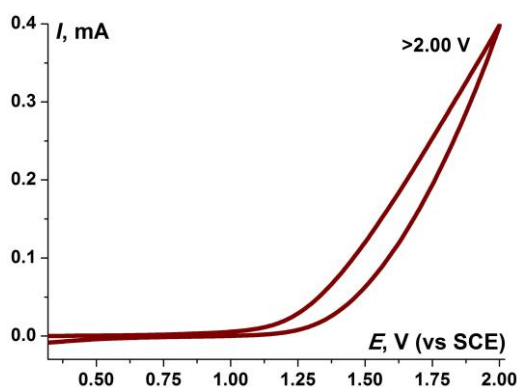
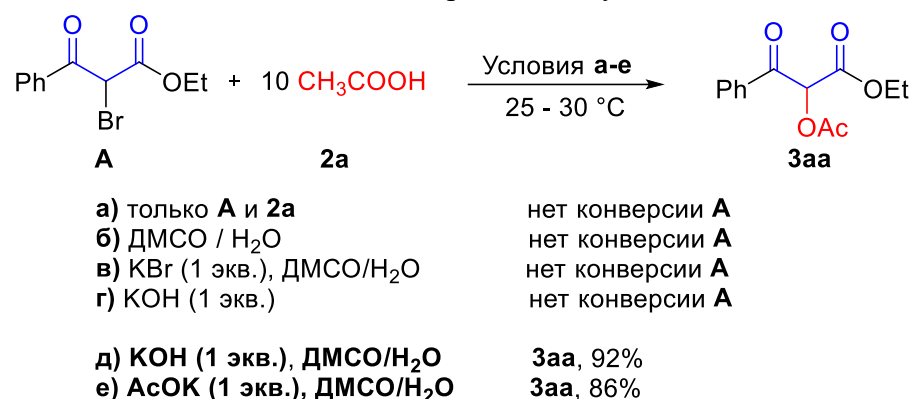


Рисунок 5.3. ЦВА кривые 3.0 ммоль/л раствора **1a** в ДМСО/Н₂О (10/1 об.) в 0.1 М Et₄NClO₄ на рабочем Pt электроде ($d = 1$ мм) при скорости наложения потенциала 0.1 В/с.

Дополнительные доказательства в поддержку предложенного механизма (схема 5.4) были получены из дополнительных экспериментов по ацетоксилированию α -бромированного этилбензоилацетата **A** (схема 5.5).

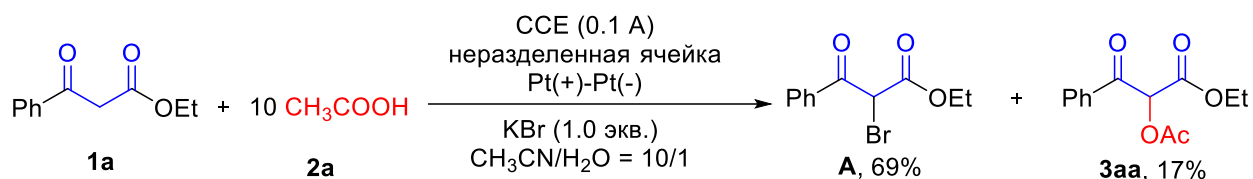
Схема 5.5. Контрольные опыты по замещению атома брома в бромированном этилбензоилацетате **A** в различных условиях.



Реакция между уксусной кислотой **2a** и α -бромированным этилбензоилацетатом **A** не протекает в случае CH₃COOH, смесей CH₃COOH / ДМСО / H₂O, CH₃COOH / ДМСО / H₂O с комбинацией KBr и CH₃COOH с КОН (схема 5.5 а-е). На основе предложенного механизма (схема 5.4) мы успешно осуществили синтез α -ацилокси- β -дикарбонильного соединения **3aa** (92% и 86% соответственно) только в системе растворителей ДМСО / H₂O с добавлением КОН или АсОК (схема 5.5 д, е). Важно отметить, что в отсутствие ДМСО нуклеофильное замещение брома в **A** не происходит (схема 5.5 г). Этот факт может быть объяснен образованием суперосновной среды в системе КОН / ДМСО [361-363] даже в присутствии воды.[364, 365] Вероятно, также ДМСО способствует нуклеофильному замещению галогена нуклеофилом посредством образования галогенида сульфония.[366, 367] Таким образом, замена ДМСО на ТГФ или EtOH (таблица 5.1, опыты 13 и 15 соответственно) приводит к низкой конверсии **1a**, образованию незначительных количеств α -бромированного этилбензоилацетата **A** и отсутствию целевого продукта **3aa**. Совокупность этих данных говорит о том, что среда КОН / ДМСО играет важную роль в замещении атома брома ацетат-анионом в α -бромированном этилбензоилацетате **A**.

Следует отметить, что использование CH₃CN в качестве растворителя (таблица 5.1, опыт 14) приводит к образованию α -бромированного этилбензоилацетата **A** (69%) и продукта С-О сочетания **3aa** (17%) (схема 5.6). Этот результат также подтверждает важную роль суперосновных сред (КОН / ДМСО) в электрохимически индуцированном окислительном С-О сочетании β -дикарбонильных соединений с карбоновыми кислотами.

Схема 5.6. Контрольные эксперименты по влиянию суперосновных сред на результат электрохимической реакции окислительного С-О сочетания β-дикарбонильных соединений с карбоновыми кислотами.



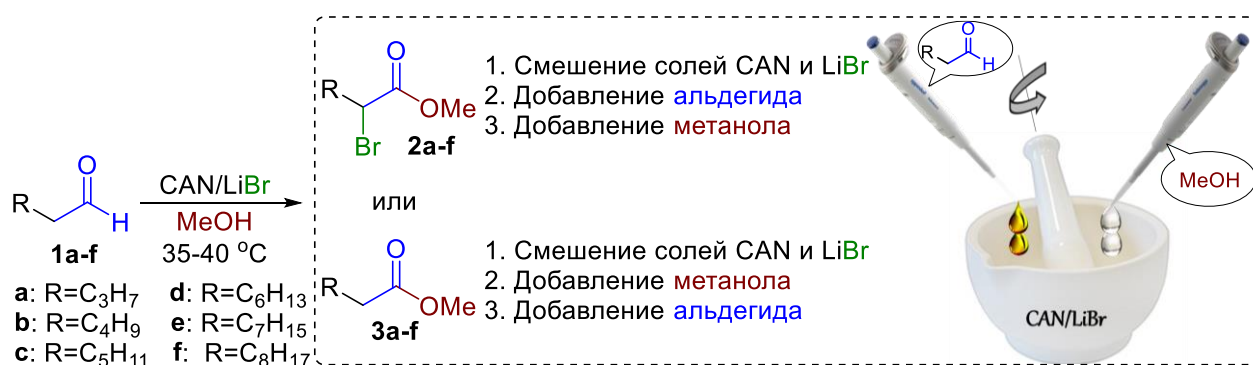
Заключение:

Разработан метод электрохимически индуцируемого межмолекулярного С-О сочетания β-дикарбонильных соединений с карбоновыми кислотами. Главной особенностью обнаруженного метода ацилоксилирования является высокая селективность, несмотря на большое количество возможных путей окисления и восстановления в неразделенной электрохимической ячейке.

6. Синтез α-бромэфиров из альдегидов в гетерогенной системе CAN - LiBr

Разработан метод окислительной дифункционализации альдегидов с одновременным образованием связи С-О и С-Br. Было показано, что с использованием системы CAN/LiBr, контролируя порядок смешения реагентов, из альдегидов **1a-f** при участии метанола можно селективно и с высокими выходами получать как α-бромэфиры карбоновых кислот **2a-f**, так и сложные эфиры **3a-f** (схема 6.1).

Схема 6.1. Окислительная дифункционализация альдегидов **1a-f** с одновременным образованием связи С-О и С-Br.

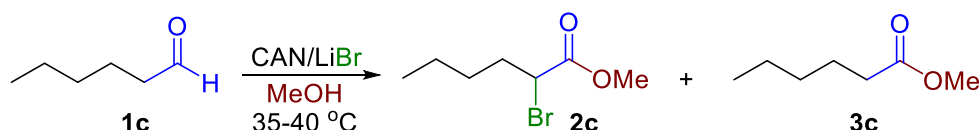


Следует отметить, что методы синтеза α-бромэфиров карбоновых кислот и α-бром карбоновых кислот, в настоящее время основаны преимущественно на реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского, открытой в конце 19 века (бромирование карбоновых кислот молекулярным бромом в присутствии красного фосфора или трибромид фосфора с последующей обработкой реакционной смеси водой или спиртом).[368-370] Предложенный

метод расширяет спектр подходов к получению α -бромэфиров карбоновых кислот, а также позволяет избежать использования токсичного жидкого брома в качестве бромлирующего агента.

Оптимизацию условий получения α -бромэфиров карбоновых кислот и эфиров карбоновых кислот проводили на примере окисления-бромирования гептанола **1c**. Изучали влияние температуры, времени реакции и соотношения исходных реагентов (таблица 6.1) на выход продукта **2c** и **3c**.

Таблица 6.1. Оптимизация условий окисления-бромирования гептанола **1c**.



№ опыта	Мольное соотношение 1c :CAN:LiBr:MeOH	Конверсия 1c , %	Выход 2c , %	Выход 3c , %
1	1:1:1:1	50	следы	45
2	1:2:1:1	80	3	66
3	1:2:1:2	93	следы	79
4	1:3:3:2	100	48	40
5	1:4:1:2	97	11	74
6	1:4:2:2	98	67	22
7	1:4:3:2	100	83	11
8 ^a	1:4:3:2	100	87	7
9	1:4:4:2	95	57	24
10	1:5:3:2	100	63	19
11 ^b	1:4:3:2	98	49	39
12 ^c	1:4:3:2	99	следы	77

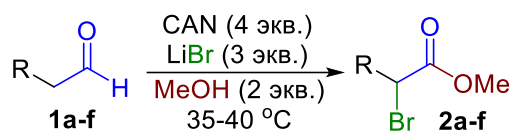
Общие условия реакции: К смеси CAN (0.548-2.74 г, 1.0-5.0 ммоль), LiBr (87-347 мг, 1.0-4.0 ммоль) добавляли альдегид **1c** (114 мг, 1.0 ммоль), реакционную массу перемешивали и оставляли на 10-15 минут. Добавляли метанол (32-64 мг, 1.0-2.0 ммоль), реакционную массу перемешивали и оставляли на 20 часов при 20 °С. Конверсию альдегида **1c** и выход продуктов **2c** и **3c** определяли с помощью газовой хроматографии с использованием метил пентаноата и метил деканоата в качестве стандарта. ^a 3.5 часа при 35-40 °С вместо 20 часов при 20 °С. ^b NaBr (309 мг, 3.0 ммоль) вместо LiBr. ^c NH₄Br (294 мг, 3.0 ммоль) вместо LiBr.

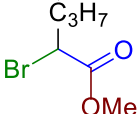
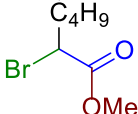
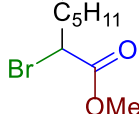
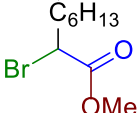
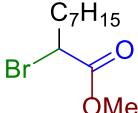
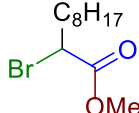
Наилучшие результаты были получены при использовании реагентов **1c**: CAN: LiBr: MeOH в соотношении 1:4:3:2 при 20 °С в течение 20 ч или 35-40 °С в течение 3.5 ч (опыты 7 и 8), 2-бромгептаноат **2c** получали с выходом 83% и 87% соответственно. Уменьшение количества CAN или LiBr привело к снижению выхода **2c** (опыты 1-6). Увеличение количества

этих реагентов привело к снижению выхода **2c** и образованию сложного эфира **3c** (опыты 9 и 10). При использовании NaBr вместо LiBr продукты **2c** и **3c** были получены с сопоставимым выходом (опыт 11). В случае использования NH₄Br вместо LiBr образовывался только сложный эфир **3c** (опыт 12).

В оптимизированных условиях (опыты 7 и 8, таблица 6.1) из альдегидов **1a-f** были получены соответствующие α-бромэфиры **2a-f** с хорошими выходами (таблица 6.2). Выход продуктов **2a-c** с длиной углеродной цепи равной 5-7 атомам составлял 77-82% (таблица 6.2). Выход продуктов **2d-f** с увеличенной длиной углеродной цепи (8-10 атомов) снижался до 53-70% (таблица 6.2). Выходы сложных эфиров **3a-f** увеличивались в ряду альдегидов от пентанала до деканала.

Таблица 6.2. Окисление-бромирование альдегидов **1a-f**.

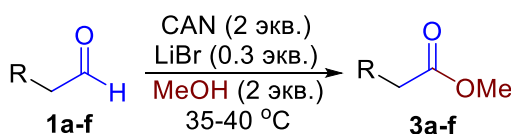


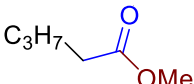
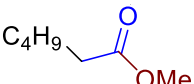
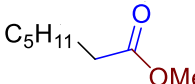
 2a , 77%	 2b , 80% ^a	 2c , 82% ^a
 2d , 70% ^a	 2e , 60% ^a	 2f , 53% ^a

Общие условия реакции: К смеси CAN (2.2 г, 4.0 ммоль), LiBr (261 мг, 3.0 ммоль) добавляли альдегид **1a-f** (86-156 мг, 1.0 ммоль), реакцию перемешивали и оставляли на 10-15 минут. Добавляли метанол (64 мг, 2.0 ммоль), реакцию перемешивали и оставляли на 20 часов при 20 °C. ^a 3.5 часа при 35-40 °C.

На основании результатов, полученных в таблице 6.1 была разработана препаративная методика синтеза сложных эфиров **3a-f**. Изменения в методике синтеза сложных эфиров **3a-f** заключаются в последовательности добавления реагентов в смесь CAN/LiBr: сначала добавляли метанол, затем - альдегид, а также в мольном соотношении исходных реагентов **1c**:CAN:LiBr:MeOH (1:2:0.3:2) (таблица 6.3).

Таблица 6.3. Окисление альдегидов **1a-f** в сложные эфиры **3a-f**.



		
---	---	---

3a , 70%	3b , 73%	3c , 73%
3d , 70%	3e , 76%	3f , 74%

Общие условия реакции: К смеси CAN (1.1 г, 2.0 ммоль), LiBr (26 мг, 0.3 ммоль) добавляли метанол (64 мг, 2.0 ммоль), реакционную массу перемешивали. Добавляли альдегид **1a-f** (86-156 мг, 1.0 ммоль), реакционную массу перемешивали и оставляли на 3.5 часа при 35-40 °С.

Сложные эфиры **3a-f** были получены с выходом 70-76%. Окисление протекает без использования растворителя, что делает процесс удобным для препаративного синтеза сложных эфиров карбоновых кислот.

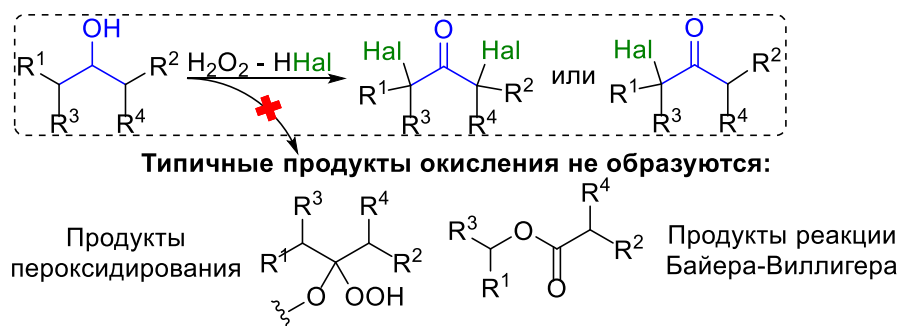
Заключение:

Разработана окислительная система на основе солей церия и бромидов щелочных металлов, позволяющая получать эфиры карбоновых кислот и α -бромэфиры карбоновых кислот напрямую из альдегидов. Установлено, что направление реакции в сторону селективного образования либо эфиров карбоновых кислот, либо α -бромэфиров карбоновых кислот можно регулировать порядком смешения реагентов гетерогенной реакционной смеси. Предложенный синтез α -бромэфиров карбоновых кислот расширяет спектр подходов к получению этого класса соединений, которые ранее получали по высокоотходной реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского, открытой в конце 19 века.

7. Синтез галогенкетонов из вторичных спиртов с использованием системы пероксид водорода – галогенводородная кислота

Был осуществлен новый синтез дихлор-, дибром- и монобромкетонов методом *one-pot* окисления-галогенирования вторичных спиртов с использованием системы H_2O_2 -HCl или H_2O_2 -HBr соответственно (схема 7.1).

Схема 7.1. Общая схема синтеза α -моно- и α,α' -дигалогенкетонов из вторичных спиртов.



Важно отметить, что разработанный метод позволяет селективно получать исключительно α -моно- и α,α' -дигалогенкетоны; традиционные продукты окисления по Байеру-Виллигеру [371-373] или биспероксиды, [51, 74, 80, 85, 88, 91, 93, 117, 374-378] которые могли бы получаться в

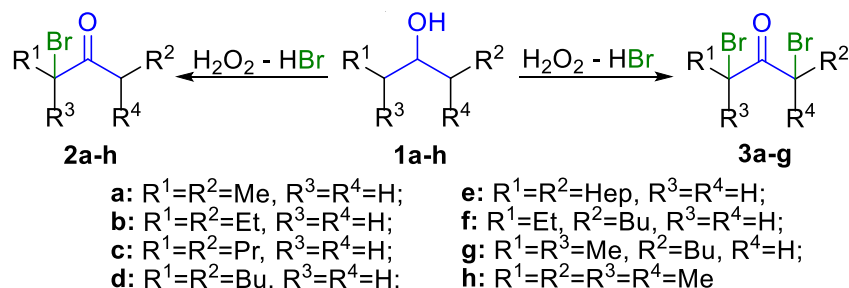
результате взаимодействия карбонильной группы с пероксидом водорода, не образуются (схема 7.1).

Система H_2O_2 - NHAl широко представлена в органической химии реакциями окисления вторичных и первичных спиртов до кетонов [379-382] и альдегидов соответственно, галогенирования олефинов,[383, 384] кетонов,[382, 385] оксимов и аренов.[383, 384, 386, 387] Эта система характеризуется использованием недорогих реагентов, незначительным воздействием на окружающую среду и отсутствием органических отходов, что делает её хорошей альтернативой существующим методам окисления или галогенирования.

Галогенкетоны - универсальные реагенты в органической химии.[388, 389] Они легко превращаются в ненасыщенные кетоны и кетоны, содержащие функциональные группы.[390, 391] Перегруппировка Фаворского приводит к образованию сложных эфиров из α -галогенкетонов.[392] α,α' -Дигалогенкетоны являются предшественниками 1,2-диалкилциклопропенонов,[393, 394] и дивинилкетонов,[395] которые являются исходными реагентами для синтеза циклопентенонов по реакции Назарова.[392]

Исходными субстратами для окисления-бромирования служили симметричные **1a-e**, **1h** и несимметричные алифатические спирты **1f-g** и бензиловые спирты **4a-e** (схемы 7.2 и 7.3).

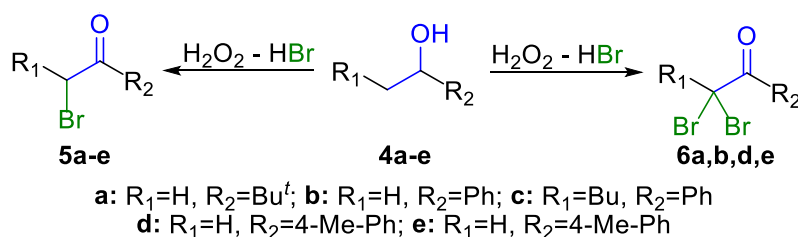
Схема 7.2. Общая схема синтеза α -бромкетонов **2a-h** и α,α' -дибромкетонов **3a-g** из вторичных спиртов **1a-h**.



В зависимости от условий эксперимента (количество HBr и H_2O_2), селективно образовывались α -бромкетоны **2a-h** или α,α' -дибромкетоны **3a-g** (схема 7.2).

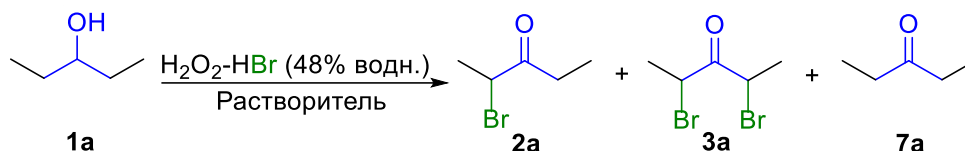
α -Бромкетоны **5a-e** и α,α -дибромкетоны **6a, b, d, e** селективно образуются в реакциях окисления-бромирования исходных спиртов **4a-e** (схема 7.3).

Схема 7.3. Общая схема синтеза α -бромкетонов **5a-e** и α,α -дибромкетонов **6a,b,d,e** из вторичных спиртов **4a-e**.



Влияние условий эксперимента на селективность процесса и выход α -бромкетона **2a**, α,α' -дибромкетона **3a** и кетона **7a** исследовали на примере пентанола-3 **1a** (таблица 7.1).

Таблица 7.1. Оптимизация условий синтеза α,α' -дибромкетона **2a** и α -бромкетона **3a** из пентанола-3 **1a**.



№ опыта	Моль HBr или H ₂ O ₂ на моль 1a		Растворитель	Время, ч	Выход, %		
	HBr	H ₂ O ₂			2a	3a	7a
1	1.2	5	CH ₃ CN	6	38		55
2	1.2	10	CH ₃ CN	6	80	следы	следы
3	1.4	10	CH ₃ CN	6	76	13	-
4	2	10	CH ₃ CN	6	60	35	следы
5	2.5	10	CH ₃ CN:H ₂ O (1:1)	6	14	44	33
6	2.5	10	H ₂ O	6	38	43	следы
7	2.5	15	CH ₃ CN	6	следы	80	-
8	6	15	CH ₃ CN	10	следы	90	-
9	1.2	10	MeOH	6	40	-	52
10	1.2	10	ТГФ	6	31	-	47
11	1.2	10	1,2-ДЭХ	6	71	-	20

Общие условия реакции: К раствору спирта **1a** (88.2 мг, 1.0 ммоль) и HBr (48% водн., 0.136-0.679 мл, 1.2-6 ммоль) в 1 мл растворителя добавляли H₂O₂ (35% водн., 0.43-1.29 мл, 5-15 ммоль) порциями (0.2-0.3 мл) в течении 6-10 часов при температуре 65-70 °С. Выход продуктов **2a**, **3a** и **7a** определяли с помощью газовой хроматографии с использованием гептана-4-она и ундекана-6-она в качестве стандарта.

Наибольший выход монобромкетона **2a** был достигнут при 10-кратном мольном избытке H₂O₂ и 1.2 эквивалентах HBr (таблица 7.1, опыт 2). Увеличение количества HBr с 1.2 до 2.5 эквивалентов (опыты 2-5) привело к снижению выхода продуктов **2a**, **3a** и **7a**. При использовании воды в качестве растворителя (опыт 5) наблюдалось образование смеси монобромкетона **2a** и дибромкетона **3a**. Наилучший выход дибромкетона **3a** был достигнут при 15-кратном мольном избытке H₂O₂ (опыты 6-8). При увеличении количества HBr до 6 эквивалентов и времени реакции до 10 часов (опыт 7) продукт **3a** получен с максимальным выходом 90%. Результаты оптимизации (таблица 7.1) показывают, что на направление реакции, в основном, влияет мольное соотношение вторичного спирта, пероксида водорода и бромистоводородной кислоты. В оптимизированных условиях реакции (таблица 7.1, опыт 2) был получен ряд монобромкетонов **2a-h** и **5a-e** (таблица 7.2).

Таблица 7.2. Синтез α -бромкетонов **2a-h** и **5a-e**.

	R CH ₃ C ₂ H ₅ C ₃ H ₇ C ₄ H ₉ C ₆ H ₁₃	2a , 79% 2b , 82% 2c , 73% 2d , 81% 2e , 64%			78% (общий выход 2f и 2f') 82% (общий выход 2g и 2g')
 2h , 87%	 5a , 91%	 5b , 85%	 5c , 77%	 5d , 78%	 5e , 52%

Общие условия реакции: К раствору спирта **1a-h**, **4a-e** (88.2-256.5 мг, 1.0 ммоль) и HBr (48% водн., 0.136 мл, 1.2 ммоль) в CH₃CN (1 мл) добавляли H₂O₂ (35% водн., 0.86 мл, 10 ммоль) порциями (0.2-0.3 мл) в течении 6 часов при температуре 65 °C.

Дибромкетоны **3a-g** и **6a**, **6b**, **6d**, **6e**, были получены с выходом от 47 до 88% с использованием оптимальных условий опыта 8, таблица 7.1 (таблица 7.3).

Таблица 7.3. Синтез дибромкетонов **3a-g** и **6a**, **6b**, **6d**, **6e**.

	R CH ₃ C ₂ H ₅ C ₃ H ₇ C ₄ H ₉ C ₆ H ₁₃	3a , 79% 3b , 83% 3c , 88% 3d , 74% 3e , 67%	 3f , 72%	 3g , 65%
 6a , 84%	 6b , 80%	 6d , 65%	 6e , 47%	

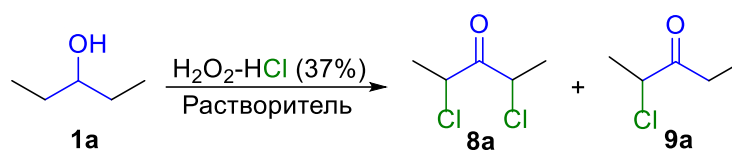
Общие условия реакции: К раствору спирта **1a-h**, **4a-e** (88.2-256.5 мг, 1.0 ммоль) и HBr (48% водн., 0.136 мл, 6 ммоль) в CH₃CN (1 мл) добавляли H₂O₂ (35% водн., 1.29 мл, 15 ммоль) порциями (0.2-0.3 мл) в течении 10 часов при температуре 65 °C.

Спирты неразветвленной структуры **1a-f** легко превращаются в α -бромкетоны (таблица 7.2) и в α,α' -дибромкетоны (таблица 7.3) с хорошими выходами. Диизопропилкарбинол **1h** превращается только в соответствующий α -бромкетон **2h** (таблица 7.2), образование α,α' -дибромкетона из диизопропилкарбинола **1h** не наблюдается, вероятно, из-за стерических затруднений. В случае изопропиламилкарбинола **1g** образуются два изомерных монобромида, 2-бром-2-метилоктан-3-он **2g** и 4-бром-2-метилоктан-3-он **2g'** в соотношении 1:1 (таблица 7.2).

Окислительное бромирование пропиламилкарбинола **1f** также приводит к двум монобромкетонам, 3-бромонан-4-ону **2f** и 5-бромонан-4-ону **2f'** (~1:1) (таблица 7.2). Метил-*трет*-бутилкарбинол **4a** и метилфенилкарбинол **4b** превращаются в α,α -дибромкетон **6a** и α,α -дибромкетон **6b** (таблица 7.3). Амилфенилкарбинол **4c** подвергается только монобромированию с образованием **5c** (таблица 7.2).

Исследуя химию галогенкарбонильных соединений, на следующем этапе был выполнен синтез α -хлоркетонов. На модельной реакции окисления-хлорирования пентанола-3 **1a** проведена оценка влияния мольного соотношения исходных реагентов и типа растворителя на выход α,α' -дихлоркетона **8a** и α -хлоркетона **9a** (таблица 7.4).

Таблица 7.4. Оптимизация условий синтеза α,α' -дихлоркетона **8a** из пентанола-3 **1a**.



№ опыта	Моль HCl или H ₂ O ₂ на моль 1a		Растворитель	Время, ч	Конв. 1a , %	Выход, %	
	HCl	H ₂ O ₂				8a	9a
1	1.4	10	CH ₃ CN	10	36	12	18
2	2	10	CH ₃ CN	10	80	61	11
3	3	10	CH ₃ CN	10	75	67	следы
4	4	10	CH ₃ CN	10	81	69	следы
5	4	10	CH ₃ CN	6	80	61	13
6 ^a	4	10	CH ₃ CN	6	47	29	13
7	4	5	CH ₃ CN	10	41	32	следы
8	6	10	CH ₃ CN	10	95	80	следы
9	8	10	CH ₃ CN	10	95	83	следы
10	8	15	CH ₃ CN	10	99	87	-
11	6	10	ТГФ	10	64	40	21
12	6	10	MeOH	10	32	11	14
13	6	10	1,2-ДХЭ	10	29	11	13

Общие условия реакции: К раствору спирта **1a** (88.2 мг, 1.0 ммоль) и HCl (37% водн., 0.14-0.79 мл, 1.4-8 ммоль) в 1 мл растворителя добавляли H₂O₂ (35% водн., 0.43-1.29 мл, 5-15 ммоль) в 1 мл растворителя порциями (0.2-0.3 мл) в течении 6-10 часов при температуре 65 °С. ^a При температуре 40 °С.

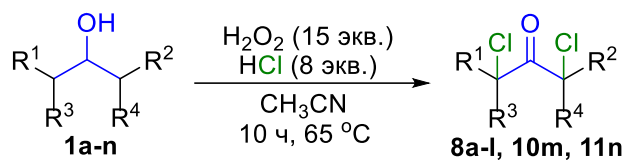
Наибольший выход α,α' -дихлоркетона **8a** был достигнут при 15-кратном мольном избытке H₂O₂ и 8 эквивалентах HCl (опыт 10, таблица 7.4). Уменьшение избытка HCl с 8 до 1.4 эквивалентов (опыты 1-4, 8, 9) и H₂O₂ до 5-10 эквивалентов (опыты 1-9) приводило к уменьшению выхода **8a**.

Результаты оптимизации (таблица 7.4) показывают, что на направление реакции в большей степени влияет мольное соотношение исходного спирта, пероксида водорода и соляной кислоты. Из результатов таблицы 7.4 можно сделать вывод, что пентанон-3 образуется

в качестве промежуточного продукта при окислении спирта **1a**, и что α -хлоркетон **9a**, образующийся на следующей стадии, реагирует с $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ (водн.) быстрее, чем исходный спирт **1a**. В опытах, в которых конверсия **1a** была не полная, наблюдалось образование только α,α' -дихлоркетона **8a** и α -хлоркетона **9a**, 3-пентанона **7a** в реакционной массе не обнаружено.

В оптимизированных условиях (опыт 10, таблица 7.4), был получен ряд α,α' -дихлоркетонов **8a-l** (таблица 7.5). Спирты **1a-i** с неразветвленной структурой легко превращались в α,α' -дихлоркетоны **8a-i** с хорошим выходом, из разветвленных спиртов **1j-l** также успешно были получены соответствующие α,α' -дихлоркетоны **8j-l**; реакция может быть рекомендована как удобный метод синтеза α,α' -дихлоркетонов. Окисление-хлорирование диизопропилкарбинола **1m** и метил-*трет*-бутилкарбинола **1n** приводит к образованию α -хлоркетона **10m** и α,α -дихлоркетона **11n**, соответственно.

Таблица 7.5. Окисление-хлорирование спиртов **1a-n** с получением α,α' -дихлоркетонов **8a-l**, α,α -дихлоркетона **11n** и α -хлоркетона **10m**.



<p>8a, 80%</p>	<p>8b, 72%</p>	<p>8c, 69%</p>	<p>8d, 68%</p>	<p>8e, 64%</p>
<p>8f, 64%</p>	<p>8g, 66%</p>	<p>8h, 65%</p>	<p>8i, 62%</p>	
<p>8j, 69%</p>	<p>8k, 68%</p>	<p>8l, 67%</p>	<p>10m, 79%</p>	<p>11n, 81%</p>

Общие условия реакции: К раствору спирта **1a-l** (88.2-256.5 мг, 1.0 ммоль) и HCl (37% водн., 0.79 мл, 8 ммоль) в CH_3CN (1 мл) добавляли H_2O_2 (35% водн., 1.29 мл, 15 ммоль) в CH_3CN (1 мл) порциями (0.2-0.3 мл) в течении 10 часов, при температуре 65 °C.

Заключение:

Разработан универсальный метод синтеза α -галогенкетонов и α,α' -дигалогенкетонов путем последовательного *one pot* окисления и галогенирования вторичных спиртов с помощью системы пероксид водорода – галогенводородная кислота.

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

Предупреждение. Пероксиды являются потенциально взрывоопасными соединениями. Хотя с упоминаемыми в методиках пероксидами взрывов не наблюдалось и не описано, все операции должны проводиться квалифицированным персоналом, за защитным экраном и с персональной защитой (очки, одежда).

Спектральные приборы. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах *Bruker AW-300* (300.13 МГц для ^1H , 75.4 МГц для ^{13}C) в растворителе CDCl_3 , $\text{DMSO-}d_6$, химические сдвиги приведены в м.д. по шкале δ относительно ТМС. Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) получены с использованием ионизации распылением в электрическом поле (ESI), прибор *Bruker MicroTOF*, прибор *Bruker MaXis*. ИК-спектры регистрировали на спектрометре *Bruker ALPHA FT-ИК*.

Хроматографические методы. ТСХ-анализ проводили с использованием хроматографических пластинок Silufol UV-254. Для хроматографии применяли силикагель (0.060-0.200 мм, 60А, CAS 7631-86-9).

Прочие приборы. Температуры плавления определяли с использованием нагревательного столика Кофлера.

Экспериментальная часть к главе 2.1. Пероксидирование β -дикетонров и β -кетозэфиров *трет*-бутилгидропероксидом с участием $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{SiO}_2$

Исходные материалы. Растворители: этилацетат (ЭА), петролейный эфир 40/70 (ПЭ), ацетонитрил (MeCN), хлороформ (CHCl_3) – очищали перед использованием перегонкой. Реактивы: этил-2-метил-3-оксобутаноат (**1f**), *трет*-бутилгидропероксид (70%-ный водный раствор), SiO_2 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 – были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки.

Дикарбонильные соединения 3-гексил-2,4-пентандион (**1a**), [396] 3-аллилпентан-2,4-дион (**1b**), [397] этил-4-ацетил-5-оксогексаноат (**1c**), [398] 3-бензил-2,4-пентандион (**1d**), [399] 3-(4-метилбензил)пентан-2,4-дион (**1e**), [400] этил-2-ацетилгексаноат (**1g**), [401] этил-2-(2-цианоэтил)-3-оксобутаноат (**1h**), [402] этил-2-бензил-3-оксобутаноат (**1i**) [403] были синтезированы с использованием методов, описанных в литературе.

3-Гексил-2,4-пентандион, **1a** [396]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.83 (t, 3H, $J = 6.60$ Гц), 1.22-1.26 (m, 8H), 1.78 (q, 1.5H, $J = 7.34$ Гц), 2.02-2.17 (m, 6.5H), 3.56 (t, 0.6H, $J = 7.34$ Гц), 16.63 (br.s., 0.4H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.91, 22.43, 22.57, 22.75, 23.63, 27.45, 27.54, 28.27, 28.93, 29.00, 29.21, 29.71, 30.29, 30.59, 31.39, 31.55, 68.99, 110.55, 190.84, 204.43.

3-Аллилпентан-2,4-дион, 1b [397]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 16.67 (br.s., 0.5H), 5.86-4.93 (m, 3H), 3.69 (t, 0.5H, $J = 7.3$ Гц), 2.95 (d, 1H, $J = 5.1$ Гц), 2.57 (m, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.06 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 203.57, 191.4, 135.6, 134.02, 117.43, 114.8, 107.0, 67.90, 32.13, 31.08, 29.2, 22.8.

Этил 4-ацетил-5-оксгексаноат, 1c [398]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 16.68 (br.s., 0.7H), 4.10-4.02 (m, 2H), 3.68 (t, 0.3H, $J = 6.87$ Гц), 2.55-2.42 (m, 1.6H), 2.28-2.01 (m, 7H), 1.86-1.77 (m, 1.4H), 1.18 (t, 3H, $J = 7.33$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 208.07, 203.69, 191.22, 173.08, 172.46, 66.95, 60.50, 60.24, 42.34, 34.73, 33.11, 31.48, 29.77, 29.15, 22.89, 22.73, 18.75, 14.07.

3-Бензил-2,4-пентандион, 1d [399]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 16.82 (br.s., 0.4H), 7.32-7.13 (m, 5H), 4.00 (t, 0.6H, $J = 7.34$ Гц), 3.65 (s, 0.5H), 3.14 (d, 1.5H, $J = 8.07$ Гц), 2.12 (s, 4H), 2.07 (s, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 203.45, 191.83, 139.57, 137.92, 128.64, 128.59, 128.51, 127.33, 126.67, 126.23, 108.19, 69.82, 34.15, 32.80, 29.65, 23.19.

3-(4-Метилбензил)пентан-2,4-дион, 1e [400]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 16.83-16.81 (br.s., 0.5H), 7.15-6.97 (m, 4H), 3.99 (t, 0.5H, $J = 7.3$ Гц), 3.61 (s, 1H), 3.10 (d, 1H, $J = 7.3$ Гц), 2.32 (s, 1.5H), 2.30 (s, 1.5H), 2.11 (s, 6H), 2.06 (s, 3H).

Этил-2-ацетилгексаноат, 1g [401]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 4.14 (q, 2H, $J = 7.3$ Гц), 3.33 (t, 1H, $J = 7.3$ Гц), 2.17 (s, 3H), 1.87-1.72 (m, 2H), 1.35-1.16 (m, 7H), 0.84 (t, 3H, $J = 6.6$ Гц).

Этил-2-(2-цианоэтил)-3-оксобутаноат, 1h [402]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 4.19 (q, 2H, $J = 7.0$ Гц), 3.60 (t, 1H, $J = 6.9$ Гц), 2.40 (t, 2H, $J = 7.0$ Гц), 2.25 (s, 3H), 2.16-2.05 (m, 2H), 1.25 (t, 3H, $J = 6.9$ Гц).

Этил-2-бензил-3-оксобутаноат, 1i [403]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 7.27-7.14 (m, 5H), 4.13 (q, 2H, $J = 7.3$ Гц), 3.76 (t, 1H, $J = 7.3$ Гц), 3.14 (d, 2H, $J = 8.1$ Гц), 2.16 (s, 3H), 1.18 (t, 3H, $J = 7.3$ Гц).

Приготовление катализатора

К 5 мл MeOH при перемешивании добавили 195 мг $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а затем после полного растворения соли добавили 495 мг SiO_2 (80 мас.% в расчете на $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$). Смесь обрабатывали ультразвуком 10 мин. Растворитель упарили в вакууме водоструйного насоса при 60 °С в течение 20 мин. Получили 687 мг $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ с массовым содержанием $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ около 20%. Катализатор с содержанием $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ около 40% получали аналогично, используя 150 мг SiO_2 (60 мас.% SiO_2 в расчете на $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$).

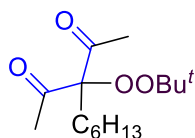
Эксперимент к Таблице 1.1

К раствору дикетона **1d** (500.0 мг, 2.63 ммоль) в 7 мл растворителя добавляли катализатор $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (20 мол.% $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на 1 моль **1d**). Далее при кипячении в течении 6 часов добавляли 70%-ный водный раствор Bu^tOOH (2.03 г, 15.8 ммоль, 6 экв.) с промежутком в 1 ч. Смесь подвергали действию ультразвука или интенсивному механическому перемешиванию на протяжении всего процесса кипячения. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 15 мл CH_2Cl_2 , декантировали с осадка 13 мл растворителя, такую процедуру проводили пять раз. Объединенные органические фазы промывали 1%-ным водным раствором HCl (10 мл), затем водой (2×15 мл) и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир-этилацетат с увеличением доли последнего от 5 до 30%.

Эксперимент к Таблице 1.2, синтез пероксидов 2a-e

К раствору дикетона **1a-e** (500 мг, 2.45-3.57 ммоль) в 7 мл растворителя добавляли катализатор 642-935 мг $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (0.2 моля [Cu] на 1 моль субстрата), а затем при кипячении 70%-ный водный раствор Bu^tOOH (1.89-2.76 г, 14.7-21.4 ммоль, 6 молей Bu^tOOH на 1 моль субстрата) шестью порциями (по 0.32-0.46 г) с промежутком в 1 ч. После добавления последней порции смесь кипятили 1 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 15 мл CH_2Cl_2 , декантировали с осадка 13 мл растворителя, такую процедуру проводили пять раз. Объединенные органические фазы промывали 1%-ным водным раствором HCl (10 мл), затем водой (2×15 мл) и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир-этилацетат с увеличением доли последнего от 5 до 30%.

3-Гексил-3-(трет-бутилперокси)пентан-2,4-дион, 2a

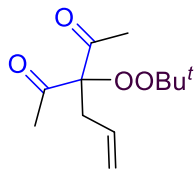


Выход: 68% (502.6 мг, 1.85 ммоль), масло, $R_f = 0.60$ (PE:EtOAc = 20:1).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 2.18 (s, 6H), 2.03-1.96 (m, 2H), 1.26-1.22 (m, 17H), 0.83 (t, 3H, $J = 6.9$ Гц).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 203.5, 97.3, 80.7, 31.4, 31.2, 29.4, 26.9, 26.5, 22.8, 22.5, 13.9.

3-Аллил-3-(*трет*-бутилперокси)пентан-2,4-дион, 2b

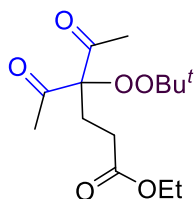


Выход: 68% (529.3 мг, 2.31 ммоль), масло, $R_f = 0.65$ (PE:EtOAc = 20:1).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 5.79-5.65 (m, 1H), 5.10-5.04 (m, 2H), 2.79 (d, 2H, $J = 7.3$ Гц), 2.16 (s, 6H), 1.29 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 202.7, 131.5, 119.1, 97.0, 80.9, 35.6, 26.9, 26.5.

Этил-4-ацетил-4-(*трет*-бутилперокси)-5-оксогексаноат, 2c

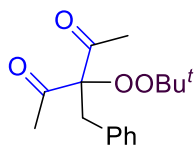


Выход: 72% (518.4 мг, 1.80 ммоль), масло, $R_f = 0.68$ (PE:EtOAc = 10:1).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 4.07 (q, 2H, $J = 7.3$ Гц), 2.38-2.24 (m, 4H), 2.18 (s, 6H), 1.27 (s, 9H), 1.20 (t, 3H, $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 202.6, 172.6, 96.2, 81.0, 60.5, 28.2, 26.7, 26.4, 26.3, 14.1.

3-Бензил-3-(*трет*-бутилперокси)пентан-2,4-дион, 2d

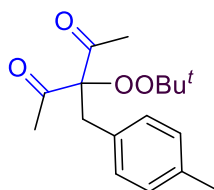


Выход: 80% (585.3 мг, 2.10 ммоль), масло, $R_f = 0.56$ (PE:EtOAc = 20:1).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.23-7.15 (m, 5H), 3.35 (s, 2H), 1.97 (s, 6H), 1.33 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 203.3, 135.0, 130.5, 128.0, 126.7, 97.0, 81.3, 37.0, 27.2, 26.6.

3-(4-Метилбензил)-3-(*трет*-бутилперокси)пентан-2,4-дион, 2e



Выход: 75% (536.8 мг, 1.84 ммоль), масло, $R_f = 0.47$ (PE:EtOAc = 20:1).

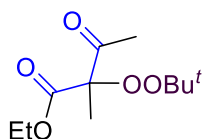
^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.05 (m, 4H), 3.31 (s, 2H), 2.29 (s, 3H), 1.98 (s, 6H), 1.33 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 203.6, 136.3, 131.8, 130.4, 128.8, 97.0, 81.3, 36.7, 27.3, 26.7, 21.0.

Эксперимент к Таблице 1.2, синтез пероксидов 2f-i

К раствору дикетона **1f-i** (500 мг, 2.27-3.47 ммоль) в 7 мл растворителя добавляли катализатор 594-1148 мг $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (0.4 моля [Cu] на 1 моль субстрата), а затем при кипячении 70%-ный водный раствор Bu^tOOH (1.75-2.68 г, 13.62-20.82 ммоль, 6 молей Bu^tOOH на 1 моль субстрата) шестью порциями (по 0.29-0.44 г) с промежутком в 1 ч. После добавления последней порции смесь кипятили 1 ч. Смесь подвергали действию ультразвука или интенсивному механическому перемешиванию с использованием верхнеприводной мешалки на протяжении всего процесса кипячения. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 15 мл CH_2Cl_2 , декантировали с осадка 13 мл растворителя, такую процедуру проводили пять раз. Объединенные органические фазы промывали 1%-ным водным раствором HCl (10 мл), затем водой (2×15 мл) и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир-этилацетат с увеличением доли последнего от 5 до 30%.

Этил-2-метил-2-(*трет*-бутилперокси)-3-оксобутаноат, 2f

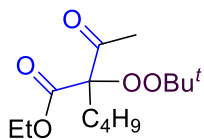


Выход: 75% (604.2 мг, 2.60 ммоль), масло, $R_f = 0.77$ (PE:EtOAc = 10:1).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 4.17 (q, 2H, $J = 7.3$ Гц), 2.24 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 1.25-1.20 (m, 12H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 203.6, 167.9, 89.6, 80.6, 61.6, 26.3, 25.5, 18.2, 13.9.

Этил-2-ацетил-2-(*трет*-бутилперокси)гексаноат, 2g

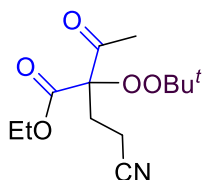


Выход: 71% (522.9 мг, 1.91 ммоль), масло, $R_f = 0.79$ (PE:EtOAc = 20:1).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 4.17 (q, 2H, $J = 7.3$ Гц), 2.22 (s, 3H), 2.14-1.99 (m, 2H), 1.33-1.18 (m, 16H), 0.86 (t, 3H, $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 203.5, 167.6, 92.1, 80.5, 61.4, 30.8, 26.4, 24.9, 22.2, 14.0, 13.8.

Этил-2-(*трет*-бутилперокси)-2-(2-цианоэтил)-3-оксобутаноат, 2h

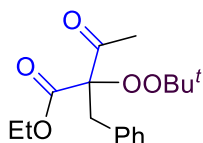


Выход: 72% (533.1 мг, 1.96 ммоль), масло, $R_f = 0.48$ (PE:EtOAc =10:1).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 4.18 (q, 2H, $J = 7.3$ Гц), 2.48 (t, 2H, $J = 7.3$ Гц), 2.35-2.30 (m, 2H), 2.24 (s, 3H), 1.24-1.20 (m, 12H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 201.0, 165.8, 118.9, 90.4, 81.3, 62.2, 26.5, 26.2, 25.9, 13.7, 11.3.

Этил-2-бензил-2-(*tert*-бутилперокси)-3-оксобутаноат, **2i**



Выход: 82% (574.0 мг, 1.86 ммоль), масло, $R_f = 0.60$ (PE:EtOAc =10:1).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.26-7.16 (m, 5H), 4.24-4.11 (m, 2H), 3.56 (d, 1H, $J = 13.9$ Гц), 3.33 (d, 1H, $J = 13.9$ Гц), 1.89 (s, 3H), 1.30 (s, 9H), 1.22 (t, 3H, $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 203.5, 167.6, 134.9, 130.6, 127.9, 126.7, 92.6, 81.1, 61.6, 37.1, 27.1, 26.6, 13.9.

Эксперимент к Таблице 1.3

К раствору дикетона **1d** (500.0 мг, 2.63 ммоль) в 7 мл растворителя добавляли катализатор $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (20 мол.% $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на 1 моль **1d**). Далее при кипячении в течении 6 часов добавляли 70%-ный водный раствор Bu^tOOH (2.03 г, 15.8 ммоль, 6 экв.) с промежутком в 1 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 15 мл CH_2Cl_2 , декантировали с осадка 13 мл растворителя, такую процедуру проводили пять раз. Объединенные органические фазы промывали 1%-ным водным раствором HCl (10 мл), затем водой (2×15 мл) и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир-этилацетат с увеличением доли последнего от 5 до 30%. Катализатор использовали повторно в течении шести циклов пероксидирования.

Экспериментальная часть к главе 2.2. Пероксидирование барбитуровых кислот *tert*-бутилгидропероксидом

Исходные материалы. Растворители: этилацетат (ЭА), петролейный эфир 40/70 (ПЭ), CH_3CN , ТГФ, CH_2Cl_2 – очищали перед использованием перегонкой. Реактивы: *tert*-бутилгидропероксид (70%-ный водный раствор), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

$Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Na_2SO_4 , EtOH, ДХЭ - были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки.

Эксперимент к Таблице 2.1, опыты 1-18

Катализатор (0.1 ммоль, 0.1 экв.) и 70%-ый водный раствор Bu^tOOH (386.2-643.7 мг, 3.0-5.0 ммоль, 3.0-5.0 экв.) добавляли к раствору α -бензилбарбитуровой кислоты **1a** (1.0 ммоль, 246.3 мг, 1.0 экв.) в CH_3CN (5 мл). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 0.5-5 часов. Затем реакционную массу охлаждали до 20-25 °С и выливали в 20 мл воды, экстрагировали хлористым метиленом (3×15 мл). Объединенные органические фазы сушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст.). Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир:этилацетат (5:1).

Эксперимент к Таблице 2.1, опыты 19-28

70%-ый водный раствор Bu^tOOH (386.2-643.7 мг, 3.0-5.0 ммоль, 3.0-5.0 экв.) добавляли к раствору α -бензилбарбитуровой кислоты **1a** (1.0 ммоль, 246.3 мг, 1.0 экв.) в растворителе (CH_3CN , EtOH, ТГФ, 1,2-дихлорэтан) (5 мл). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 1-5 часов. Затем реакционную массу охлаждали до 20-25 °С и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст.). Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир:этилацетат (5:1).

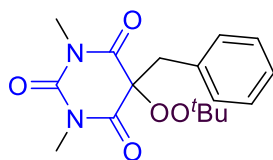
Эксперимент к Таблице 2.2 (Метод А)

70% водный раствор Bu^tOOH (643.7 мг, 5.0 ммоль, 5.0 экв.) добавляли к раствору α -замещенных барбитуровых кислот **1a-u** (1.0 ммоль, 156.1-315.2 мг, 1.0 экв.) в CH_3CN (5 мл). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 5 часов. Затем реакционную массу охлаждали до 20-25 °С и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст.). Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир:этилацетат (5:1).

Эксперимент к Таблице 2.2 (Метод В)

70% водный раствор Bu^tOOH (386.2 мг, 3.0 ммоль, 3.0 экв.) добавляли к раствору α -замещенных барбитуровых кислот **1a-u** (1.0 ммоль, 156.1-315.2 мг, 1.0 экв.) и $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.1 ммоль, 34 мг, 0.1 экв.) в CH_3CN (5 мл). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 0.5 часа. Затем реакционную массу охлаждали до 20-25 °С и выливали в 20 мл воды, экстрагировали хлористым метиленом (3×15 мл). Объединенные органические фазы сушили сушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст.). Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир:этилацетат (5:1).

5-Бензил-5-(*трет*-бутилперокси)-1,3-диметилпиримидин-2,4,6-(1*H*, 3*H*, 5*H*)-трион, **2a**



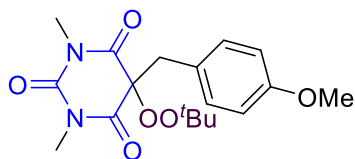
Выход: 91% (304.3 мг, 0.91 ммоль, метод А), 81% (270.8 мг, 0.81 ммоль, метод В).

Белые кристаллы, $R_f = 0.35$ (PE:EtOAc = 5:1), $T_{пл} = 95$ °С.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.23-7.21 (m, 3H), 7.00-6.98 (m, 2H), 3.26 (s, 2H), 3.10 (s, 6H), 1.23 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 168.1, 150.1, 130.8, 129.5, 128.7, 128.3, 84.0, 82.2, 41.8, 28.4, 26.4.

5-(Трет-бутилперокси)-1,3-диметил-5-(4-метоксибензил)пиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2b



Выход: 88% (320.7 мг, 0.88 ммоль, метод А), 70% (255.1 мг, 0.70 ммоль, метод В).

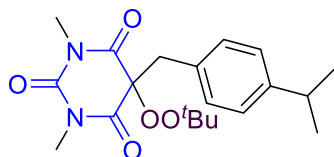
Белые кристаллы, $R_f = 0.38$ (PE:EtOAc = 5:1), $T_{пл} = 122$ -124 °С.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 6.90 (d, $J = 8.8$ Гц, 2H), 6.73 (d, $J = 8.8$ Гц, 2H), 3.74 (s, 3H), 3.21 (s, 2H), 3.13 (s, 6H), 1.22 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 168.3, 159.4, 150.2, 130.6, 122.5, 114.1, 84.0, 82.1, 55.2, 40.9, 28.4, 26.4.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{NaO}_6]^+$: 387.1527. Найдено: 387.1525.

5-(Трет-бутилперокси)-5-(4-изопропилбензил)-1,3-диметилпиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2c



Выход: используя метод А пероксид **2c** образовывался в следовых количествах, 63% (237.2 мг, 0.63 ммоль, метод А).

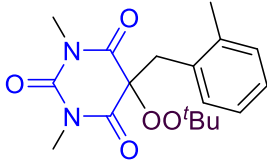
Масло, $R_f = 0.45$ (PE:EtOAc = 10:1).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.07 (d, $J = 7.3$ Гц, 2H), 6.90 (d, $J = 7.3$ Гц, 2H), 3.23 (s, 2H), 3.10 (s, 6H), 2.82 (sept, $J = 6.9$ Гц, 1H), 1.22 (s, 9H), 1.17 (d, $J = 6.6$ Гц, 6H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 168.2, 150.1, 149.1, 129.4, 127.9, 126.7, 84.1, 82.1, 41.5, 33.7, 28.4, 26.4, 23.8.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{NaO}_5]^+$: 399.1890. Найдено: 399.1879.

5-(Трет-бутилперокси)-1,3-диметил-5-(2-метилбензил)пиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2d



Выход: 5% (17.4 мг, 0.05 ммоль, метод А), 75% (261.3 мг, 0.75 ммоль, метод В).

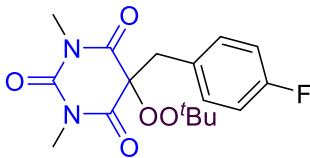
Масло, $R_f = 0.47$ (PE:EtOAc = 10:1).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 6.97-7.08 (m, 3H), 6.84 (d, $J = 7.7$ Гц, 1H), 3.29 (s, 2H), 3.08 (s, 6H), 2.18 (s, 3H), 1.21 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 167.9, 149.9, 137.2, 130.9, 129.8, 129.0, 128.1, 125.7, 83.6, 81.9, 38.3, 28.4, 26.3, 19.1.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{NaO}_5]^+$: 371.1577. Найдено: 371.1569.

5-(Трет-бутилперокси)-1,3-диметил-5-(4-фторбензил)пиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2e



Выход: 89% (313.6 мг, 0.89 ммоль, метод А), 96% (338.3 мг, 0.96 ммоль, метод В).

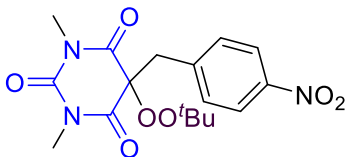
Белые кристаллы, $R_f = 0.64$ (PE:EtOAc = 5:1), $T_{\text{пл}} = 102-105$ °C.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 6.88-7.00 (m, 4H), 3.25 (s, 2H), 3.14 (s, 6H), 1.21 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 168.1, 162.5 (d, $J = 247.7$ Гц), 150.0, 131.3 (d, $J = 7.7$ Гц), 126.6 (d, $J = 2.8$ Гц), 115.74 (d, $J = 21.6$ Гц), 83.6, 82.3, 40.6, 28.5, 26.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{FN}_2\text{NaO}_5]^+$: 375.1327. Найдено: 375.1323.

5-(Трет-бутилперокси)-1,3-диметил-5-(4-нитробензил)пиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2f



Выход: 18% (68.3 мг, 0.18 ммоль, метод А), 28% (106.2 мг, 0.28 ммоль, метод В).

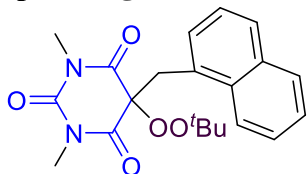
Белые кристаллы, $R_f = 0.35$ (PE:EtOAc = 5:1), $T_{\text{пл}} = 158-161$ °C.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.09 (d, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.23 (d, $J = 8.8$ Гц, 2H), 3.40 (s, 2H), 3.18 (s, 6H), 1.20 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 167.5, 149.9, 147.8, 138.7, 130.9, 123.8, 82.8, 82.6, 40.3, 28.6, 26.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{17}H_{21}N_3NaO_7]^+$: 402.1272. Найдено: 402.1266.

5-(Трет-бутилперокси)-1,3-диметил-5-(нафтален-1-илметил)пиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2g



Выход: 79% (303.7 мг, 0.79 ммоль, метод А), 62% (238.3 мг, 0.62 ммоль, метод В).

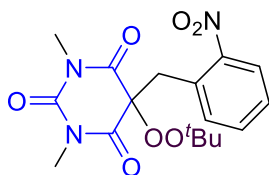
Желтые кристаллы, $R_f = 0.32$ (PE:EtOAc = 10:1), $T_{пл} = 92-93$ °C (с разложением).

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7.91 (d, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.74-7.81 (m, 2H), 7.42-7.53 (m, 2H), 7.33 (t, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.20 (d, $J = 6.6$ Гц, 1H), 3.75 (s, 2H), 2.80 (s, 6H), 1.29 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.1, 149.7, 133.7, 131.7, 129.2, 128.9, 128.6, 127.1, 126.4, 126.0, 124.8, 123.4, 84.1, 82.2, 38.3, 28.4, 26.4.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{21}H_{24}N_2NaO_5]^+$: 407.1577. Найдено: 407.1569.

5-(Трет-бутилперокси)-1,3-диметил-5-(2-нитробензил)пиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2h



Выход: 26% (98.6 мг, 0.26 ммоль, метод А), 34% (129.0 мг, 0.34 ммоль, метод В).

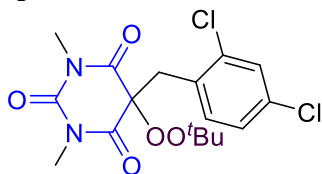
Белые кристаллы, $R_f = 0.22$ (PE:EtOAc = 5:1), $T_{пл} = 139-140$ °C.

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7.96-7.99 (m, 1H), 7.54-7.59 (m, 1H), 7.39-7.48 (m, 2H), 3.64 (s, 2H), 3.26 (s, 6H), 1.15 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 167.1, 150.5, 149.2, 134.3, 132.7, 129.0, 128.0, 125.1, 82.4, 81.5, 38.4, 28.9, 26.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{17}H_{21}N_3NaO_7]^+$: 402.1272. Найдено: 402.1267.

5-(Трет-бутилперокси)-5-(2,4-дихлорбензил)-1,3-диметилпиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2i



Выход: 54% (217.7 мг, 0.54 ммоль, метод А), 61% (246.0 мг, 0.61 ммоль, метод В).

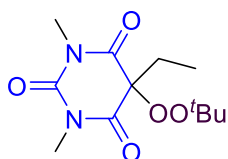
Белые кристаллы, $R_f = 0.36$ (PE:EtOAc = 10:1), $T_{пл} = 101-103$ °C.

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7.30-7.31 (m, 1H), 7.09-7.17 (m, 2H), 3.36 (s, 2H), 3.21 (s, 6H), 1.21 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 166.9, 150.3, 135.4, 134.7, 133.2, 129.4, 128.3, 127.0, 82.3, 38.4, 28.9, 26.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{17}H_{20}Cl_2N_2NaO_5]^+$: 425.0641. Найдено: 425.0636.

5-(Трет-бутилперокси)-5-этил-1,3-диметилпиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2j



Выход: 35% (95.3 мг, 0.65 ммоль, метод А), 94% (256.0 мг, 0.94 ммоль, метод В).

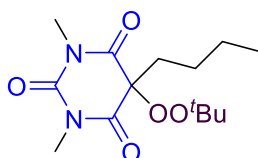
Масло, $R_f = 0.35$ (PE:EtOAc = 10:1).

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 3.34 (s, 6H), 2.02 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 1.17 (s, 9H), 0.80 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.5, 150.9, 83.4, 81.9, 28.9, 28.7, 26.3, 7.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{12}H_{20}N_2NaO_5]^+$: 295.1264. Найдено: 295.1269.

5-Бутил-5-(трет-бутилперокси)-1,3-диметилпиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2k



Выход: 6% (18.0 мг, 0.06 ммоль, метод А), 74% (222.3 мг, 0.74 ммоль, метод В).

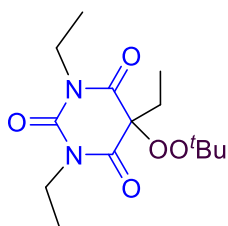
Масло, $R_f = 0.55$ (PE:EtOAc = 10:1).

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 3.27 (s, 6H), 1.88-1.94 (m, 2H), 1.17-1.21 (m, 2H), 1.10 (s, 9H), 0.95-1.04 (m, 2H), 0.77 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 168.4, 150.7, 82.7, 81.7, 34.9, 28.5, 26.1, 24.7, 22.3, 13.4.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{14}H_{24}N_2NaO_5]^+$: 323.1577. Найдено: 323.1577.

5-(Трет-бутилперокси)-1,3,5-триэтилпиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2l



Выход: 76% (228.3 мг, 0.76 ммоль, метод В), используя метод А пероксид **2l** образовывался в следовых количествах.

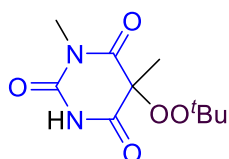
Белые кристаллы, $R_f = 0.72$ (PE:EtOAc = 5:1), $T_{пл} = 77-79$ °С (с разложением).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 3.96 (q, $J = 7.1$ Гц, 4H), 2.01 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 1.19 (t, $J = 7.0$ Гц, 6H), 1.14 (s, 9H), 0.77 (t, $J = 7.7$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 168.1, 149.9, 83.0, 81.7, 37.4, 28.4, 26.2, 13.1, 7.2.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{NaO}_5]^+$: 323.1577. Найдено: 323.1579.

5-(Трет-бутилперокси)-1,5-диметилпиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, **2m**



Выход: 85% (207.6 мг, 0.85 ммоль, метод А), 37% (90.4 мг, 0.37 ммоль, метод В).

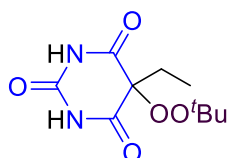
Белые кристаллы, $R_f = 0.19$ (PE:EtOAc = 5:1), $T_{пл} = 128-130$ °С.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.82 (br.s, 1H), 3.30 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.18 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 169.4, 168.2, 149.7, 82.2, 79.2, 28.2, 26.2, 20.9.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{NaO}_5]^+$: 267.0951. Найдено: 267.0958.

5-(Трет-бутилперокси)-5-этилпиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, **2n**



Выход: 89% (217.4 мг, 0.89 ммоль, метод А), 76% (185.6 мг, 0.76 ммоль, метод В).

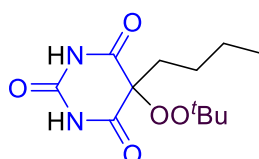
Белые кристаллы, $R_f = 0.5$ (PE:EtOAc = 2:1), $T_{пл} = 156-159$ °С.

^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 11.7 (s, 2H), 1.85 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 1.10 (s, 9H), 0.78 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 168.9, 149.5, 82.1, 81.1, 27.4, 26.0, 6.9.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{NaO}_5]^+$: 267.0951. Найдено: 267.0959.

5-Бутил-5-(трет-бутилперокси)пиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, **2o**



Выход: 72% (196.1 мг, 0.72 ммоль, метод А), 40% (108.9 мг, 0.40 ммоль, метод В).

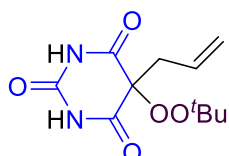
Белые кристаллы, $R_f = 0.69$ ($\text{CHCl}_3:\text{EtOAc} = 5:1$), $T_{\text{пл}} = 161-163$ °C.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 9.04 (s, 2H), 1.99-2.05 (m, 2H), 1.23-1.40 (m, 4H), 1.19 (s, 9H), 0.86 (t, $J = 7.1$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 168.8, 148.7, 82.8, 82.4, 34.3, 26.2, 24.7, 22.5, 13.5.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaO}_5]^+$: 295.1264. Найдено: 295.1266.

5-Аллил-5-(*трет*-бутилперокси)пиримидин-2,4,6-(1*H*, 3*H*, 5*H*)-трион, 2р



Выход: 20% (51.3 мг, 0.20 ммоль, метод А), 70% (179.4 мг, 0.70 ммоль, метод В).

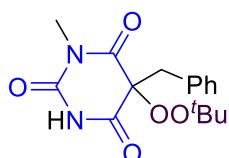
Белые кристаллы, $R_f = 0.61$ ($\text{PE}:\text{EtOAc} = 5:1$), $T_{\text{пл}} = 125-127$ °C (с разложением).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.60 (s, 2H), 5.50-5.64 (m, 1H), 5.22-5.27 (m, 2H), 2.77 (d, $J = 7.3$ Гц, 2H), 1.21 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 168.1, 148.3, 126.6, 123.3, 82.7, 82.3, 38.7, 26.2.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{NaO}_5]^+$: 279.0951. Найдено: 279.0944.

5-Бензил-5-(*трет*-бутилперокси)-1-метилпиримидин-2,4,6-(1*H*, 3*H*, 5*H*)-трион, 2q



Выход: 17% (54.5 мг, 0.17 ммоль, метод А), 54% (173.0 мг, 0.54 ммоль, метод В).

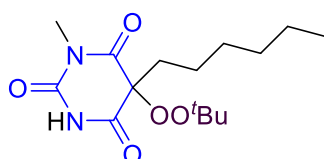
Белые кристаллы, $R_f = 0.54$ ($\text{PE}:\text{EtOAc} = 5:1$), $T_{\text{пл}} = 132-133$ °C (с разложением).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.14 (s, 1H), 7.23-7.25 (m, 3H), 7.06-7.07 (m, 2H), 3.30 (s, 2H), 3.09 (s, 3H), 1.24 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 168.8, 167.4, 148.8, 130.4, 129.8, 128.9, 128.3, 83.9, 82.5, 40.9, 27.9, 26.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaO}_5]^+$: 343.1264. Найдено: 343.1263.

5-(*Трет*-бутилперокси)-5-гексил-1-метилпиримидин-2,4,6-(1*H*, 3*H*, 5*H*)-трион, 2r



Выход: 70% (220.1 мг, 0.70 ммоль, метод А), 65% (204.3 мг, 0.65 ммоль, метод В).

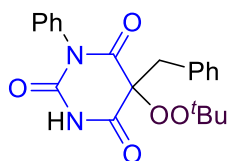
Белые кристаллы, $R_f = 0.31$ (PE:EtOAc = 10:1), $T_{пл} = 98-99$ °C (с разложением).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.78 (s, 1H), 3.32 (s, 3H), 1.99 (t, $J = 7.3$ Гц, 2H), 1.19-1.32 (m, 17H), 0.84 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 169.3, 168.0, 149.7, 82.9, 82.1, 34.9, 31.2, 28.9, 28.1, 26.3, 22.7, 22.4, 13.9.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{NaO}_5]^+$: 337.1734. Найдено: 337.1732.

5-Бензил-5-(трет-бутилперокси)-1-фенилпиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2s



Выход: 68% (260.0 мг, 0.68 ммоль, метод В), используя метод А пероксид **2s** образовывался в следовых количествах.

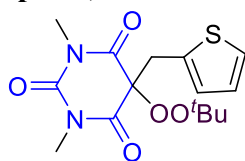
Белые кристаллы, $R_f = 0.27$ (PE:EtOAc = 5:1), $T_{пл} = 175-178$ °C (с разложением).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.69 (s, 1H), 7.42-7.46 (m, 3H), 7.33-7.35 (m, 3H), 7.17-7.20 (m, 2H), 6.85-6.88 (m, 2H), 3.44 (d, $J = 12.1$ Гц, 1H), 3.38 (d, $J = 12.1$ Гц, 1H), 1.30 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 168.3, 167.9, 148.6, 133.4, 130.4, 130.2, 129.3, 129.2, 129.0, 128.4, 128.1, 83.9, 82.6, 40.5, 26.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{NaO}_5]^+$: 405.1421. Найдено: 405.1420.

5-(Трет-бутилперокси)-1,3-диметил-5-(тиофен-2-илметил)пиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2t



Выход: 39% (132.8 мг, 0.39 ммоль, метод А), 51% (173.6 мг, 0.51 ммоль, метод В).

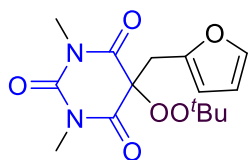
Желтые кристаллы, $R_f = 0.63$ (PE:EtOAc = 10:1), $T_{пл} = 86-88$ °C.

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.12 (d, $J = 5.1$ Гц, 1H), 6.84 (dd, $J = 3.7$ Гц, $J = 5.1$ Hz, 1H), 6.71 (d, $J = 3.7$ Гц, 1H), 3.49 (s, 2H), 3.17 (s, 6H), 1.18 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 167.9, 150.2, 131.7, 128.3, 127.2, 126.2, 83.0, 82.3, 35.3, 28.5, 26.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}]^+$: 363.0985. Найдено: 363.0982.

5-(Трет-бутилперокси)-5-(фуран-2-илметил)-1,3-диметилпиримидин-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-трион, 2u



Выход: 41% (133.0 мг, 0.41 ммоль, метод А), 46% (149.2 мг, 0.46 ммоль, метод В).

Масло, $R_f = 0.44$ (PE:EtOAc = 10:1).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.18 (d, $J = 2.2$ Гц, 1H), 6.17-6.19 (m, 1H), 6.01 (d, $J = 2.9$ Гц, 1H), 3.30 (s, 2H), 3.16 (s, 6H), 1.16 (s, 9H).

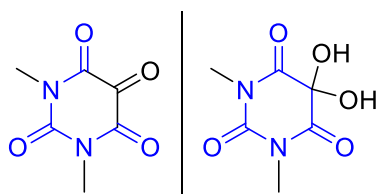
^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 167.7, 150.3, 145.7, 142.9, 110.6, 109.5, 82.2, 81.7, 34.4, 28.6, 26.2.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaO}_6]^+$: 347.1214. Найдено: 347.1210.

Эксперимент к Схеме 2.2

70% водный раствор Bu^tOON (643.7 мг, 5.0 ммоль, 5.0 экв.) добавляли к раствору α -незамещенных барбитуровых кислот **3a-c** (1.0 ммоль, 128.1-156.1 мг, 1.0 экв.) и $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 ммоль, 34 мг, 0.1 экв.) в CH_3CN (5 мл). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем реакционную массу охлаждали до 20-25 °С и выливали в 20 мл воды, экстрагировали хлористым метиленом (3×15 мл). Объединенные органические фазы сушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст.). Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир:этилацетат (1:1).

N,N-диметилаллоксан (1,3-диметилпиримидин-2,4,5,6(1*H*, 3*H*)-тетраон), **4a**



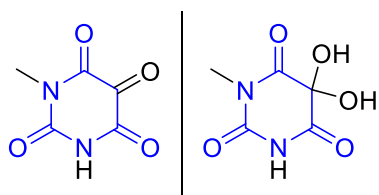
Выход: 91% (154.8 мг, 0.91 ммоль).

Белые кристаллы, $R_f = 0.37$ (PE:EtOAc = 1:1), $T_{\text{пл}} = 252-255$ °С.

^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.66 (br.s, 2H), 3.20 (s, 6H), 3.12 (s, 6H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 168.1, 156.2, 150.7, 150.6, 85.5, 28.4, 28.3.

N-метилаллоксан (1-метилпиримидин-2,4,5,6(1*H*, 3*H*)-тетраон), **4b**



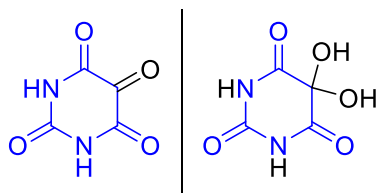
Выход: 84% (131.1 мг, 0.84 ммоль).

Желтые кристаллы, $R_f = 0.25$ (PE:EtOAc = 1:1), $T_{\text{пл}} = 157-160$ °С.

^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 11.93 (s, 1H), 11.44 (s, 1H), 7.63 (s, 2H), 3.12 (s, 3H), 3.06 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 168.9, 168.1, 165.8, 156.9, 155.8, 150.2, 85.3, 27.7, 27.6.

Аллоксан (пиримидин-2,4,5,6(1H, 3H)-тетраон), 4с



Выход: 83% (117.9 мг, 0.83 ммоль).

Белые кристаллы, $R_f = 0.15$ (PE:EtOAc = 1:1), $T_{\text{пл}} = 238\text{-}240$ °C.

^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 11.25 (br.s, 2H), 7.54 (s, 2H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 168.9, 166.9, 156.5, 149.8, 84.9.

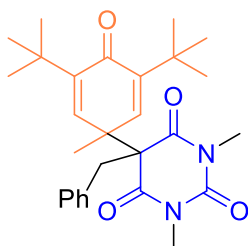
Эксперимент к Схеме 2.4, опыт 1

70% водный раствор Bu^tOOH (386.2 мг, 3.0 ммоль, 3.0 экв.) добавляли к раствору α -бензил барбитуровой кислоты **1a** (1.0 ммоль, 246.3 мг, 1.0 экв.), ВНТ (661.1 мг, 3.0 ммоль, 3.0 экв.) и $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 ммоль, 34 мг, 0.1 экв.) в CH_3CN (5 мл). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 30 минут. Затем реакционную массу охлаждали до 20-25 °C и выливали в 20 мл воды, экстрагировали хлористым метиленом (3×15 мл). Объединенные органические фазы сушили над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст.). Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир:этилацетат (5:1).

Эксперимент к Схеме 2.4, опыт 2

70% водный раствор Bu^tOOH (643.7 мг, 5.0 ммоль, 5.0 экв.) добавляли к раствору α -бензил барбитуровой кислоты **1a** (1.0 ммоль, 246.3 мг, 1.0 экв.) и ВНТ (1101.8 мг, 5.0 ммоль, 5.0 экв.) в CH_3CN (5 мл). Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 5 часов. Затем реакционную массу охлаждали до 20-25 °C упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст.). Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир:этилацетат (5:1).

5-Бензил-5-(3,5-ди-*трет*-бутил-1-метил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-ил)-1,3-диметилпиримидин-2,4,6(1H, 3H, 5H)-трион, 5a



Выход: 25% (116.2 мг, 0.25 ммоль, опыт 1), 14% (65.0 мг, 0.25 ммоль, опыт 2).

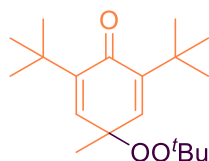
Белые кристаллы, $R_f = 0.42$ (PE:EtOAc =20:1), $T_{пл} = 97-102$ °C.

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7.12-7.17 (m, 3H), 7.05-7.09 (m, 2H), 6.45 (s, 2H), 3.38 (s, 2H), 3.13 (s, 6H), 1.42 (s, 3H), 1.22 (s, 18H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 185.4, 168.0, 150.5, 148.0, 140.4, 135.2, 130.6, 128.3, 127.2, 65.2, 45.3, 36.5, 35.0, 29.2, 28.5, 21.4.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{28}H_{36}N_2NaO_4]^+$: 487.2567. Найдено: 487.2560.

2,6-Ди-*трет*-бутил-4-(*трет*-бутилперокси)-4-метилциклогекса-2,5-диен-1-он, **6**



Выход: 15% (46.3 мг, 0.15 ммоль, опыт 1), 37% (114.1 мг, 0.37 ммоль, опыт 2).

Желтые кристаллы, $R_f = 0.69$ (PE:EtOAc =20:1), $T_{пл} = 88-90$ °C.

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 6.53 (s, 2H), 1.30 (s, 3H), 1.20 (s, 18H), 1.16 (s, 9H).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 186.6, 146.6, 141.8, 79.3, 76.2, 34.7, 29.4, 26.5, 24.2.

Экспериментальная часть к главе 2.3. Окислительное С-О сочетание β -дикарбонильных соединений с циклическими диацилпероксидами, катализируемое диоксидом кремния

Исходные материалы. Растворители: этилацетат (ЭА), петролейный эфир 40/70 (ПЭ), хлористый метилен – очищали перед использованием перегонкой. Реактивы: 2-ацетилциклопентанон (**1d**), 2-ацетилциклогексанон (**1e**), этил-2-метилацетоацетат (**1g**), этил-2-оксоциклопентанкарбоксилат (**1k**), этил-2-оксоциклогексанкарбоксилат (**1l**), α -ацетилбутиролактон (**1m**), 2,2-диэтил малоновая кислота, метиловый спирт, SiO_2 - были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки. Этил-4-ацетил-5-оксогексаноат (**1a**), [398] 3-бензил-2,4-пентандион (**1b**), [404] 3-(4-хлорбензил)-2,4-пентандион (**1c**), [405] 3-ацетил-2,6-гептандион (**1f**), [406] этил-2-ацетилгексаноат (**1h**), [406] этил-2-ацетил-4-цианобутаноат (**1i**), [402] этил-2-бензил-3-оксобутаноат (**1j**) [407] были синтезированы с использованием методов, описанных в литературе.

Этил 4-ацетил-5-оксогексаноат, **1a** [398]

Масло

1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 16.68 (br.s., 0.7H), 4.10-4.02 (m, 2H), 3.68 (t, 0.3H, $J = 6.87$ Гц), 2.55-2.42 (m, 1.6H), 2.28-2.01 (m, 7H), 1.86-1.77 (m, 1.4H), 1.18 (t, 3H, $J = 7.33$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 208.07, 203.69, 191.22, 173.08, 172.46, 66.95, 60.50, 60.24, 42.34, 34.73, 33.11, 31.48, 29.77, 29.15, 22.89, 22.73, 18.75, 14.07.

3-Бензил-2,4-пентандион, 1b [404]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 16.82 (br.s., 0.4H), 7.32-7.13 (m, 5H), 4.00 (t, 0.6H, $J = 7.34$ Гц), 3.65 (s, 0.5H), 3.14 (d, 1.5H, $J = 8.07$ Гц), 2.12 (s, 4H), 2.07 (s, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 203.45, 191.83, 139.57, 137.92, 128.64, 128.59, 128.51, 127.33, 126.67, 126.23, 108.19, 69.82, 34.15, 32.80, 29.65, 23.19.

3-(4-Хлорбензил)-2,4-пентандион, 1c [405]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 16.79 (br.s., 0.5H), 7.27-7.21 (m, 2H), 7.09-7.05 (m, 2H), 3.95 (t, 0.5H, $J = 7.34$ Гц), 3.61 (s, 1H), 3.09 (d, 1H, $J = 7.34$ Гц), 2.19 (s, 0.3H), 2.11 (s, 2.7H), 2.04 (s, 3H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 203.1, 191.9, 138.1, 136.5, 132.6, 132.1, 131.4, 130.0, 129.7, 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 107.9, 69.8, 33.4, 32.3, 29.7, 23.2.

3-Ацетил-2,6-гептандион, 1f [406]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 16.62 (br.s., 0.2H), 3.61 (t, 0.8H, $J = 6.97$ Гц), 2.45-2.46 (m, 1H), 2.37 (t, 2H, $J = 7.34$ Гц), 1.96-2.12 (m, 10H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 207.30, 203.99, 190.95, 108.79, 66.70, 43.77, 40.36, 29.90, 29.77, 29.14, 22.75, 21.33, 21.25.

Этил-2-ацетилгексаноат, 1h [406]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 4.14 (q, 2H, $J = 7.3$ Гц), 3.33 (t, 1H, $J = 7.3$ Гц), 2.17 (s, 3H), 1.87-1.72 (m, 2H), 1.35-1.16 (m, 7H), 0.84 (t, 3H, $J = 6.6$ Гц).

Этил-2-ацетил-4-цианобутаноат, 1i [402]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 4.19 (q, 2H, $J = 7.0$ Гц), 3.60 (t, 1H, $J = 6.9$ Гц), 2.40 (t, 2H, $J = 7.0$ Гц), 2.25 (s, 3H), 2.16-2.05 (m, 2H), 1.25 (t, 3H, $J = 6.9$ Гц).

Этил-2-бензил-3-оксобутаноат, 1j [407]

Масло

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 7.27-7.14 (m, 5H), 4.13 (q, 2H, $J = 7.3$ Гц), 3.76 (t, 1H, $J = 7.3$ Гц), 3.14 (d, 2H, $J = 8.1$ Гц), 2.16 (s, 3H), 1.18 (t, 3H, $J = 7.3$ Гц).

Малонил пероксиды: диэтилмалонил пероксид (**2a**), циклопропил малонил пероксид (**2b**), [408] циклобутил малонил пероксид (**2c**), [231] циклопентил малонил пероксид (**2d**) [231] были синтезированы с использованием методов, описанных в литературе.

Диэтилмалонил пероксид, **2a**

Согласно литературной методике из 2,2-диэтил малоновой кислоты (8.0 г, 50.0 ммоль) получено (6.4 г, 40.5 ммоль, 81%) бесцветного масла.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.98 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H), 1.95 (q, $J = 7.3$ Гц, 4H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 8.8, 28.7, 51.0, 174.0.

Циклопропил малонил пероксид, **2b**

Согласно литературной методике из диэтил 1,1-циклопропандикарбоксилата (10.0 г, 54.0 ммоль) получено (5.9 г, 46.0 ммоль, 85%) белых игольчатых кристаллов.

Белые игольчатые кристаллы, т.пл. = 89-90 °С (лит. т.пл. [408] = 90 °С).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 2.11 (s, 4 H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 19.8, 23.6, 172.1.

Циклобутил малонил пероксид, **2c**

Согласно литературной методике из 1,1-циклобутандикарбоновой кислоты (7.2 г, 50 ммоль) получено (5.1 г, 36.0 ммоль, 72%) белых игольчатых кристаллов.

Белые игольчатые кристаллы, т.пл. = 63-64 °С (лит. т.пл. [231] = 63 °С).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 2.34 (quintet, $J = 8.1$ Гц, 2H), 2.69 (t, $J = 8.1$ Гц, 4H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 16.2, 28.9, 40.5, 173.9.

Циклопентил малонил пероксид, **2d**

Согласно литературной методике из 1,1-циклопентандикарбоновой кислоты (7.9 г, 50.0 ммоль) получено (6.2 г, 39.5 ммоль, 79%) белого кристаллического твердого вещества.

Белое кристаллическое твердое вещество, т.пл. = 39-40 °С (лит. т.пл. [231] = 41 °С).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.96-2.01 (m, 4H), 2.22-2.27 (m, 4H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 26.6, 37.6, 46.8, 175.6.

Эксперимент к Таблице 3.1

К навеске SiO_2 (27.2-81.7 мг, 0.45-1.36 ммоль, 1-3 моль SiO_2 /1 моль **1j**) добавляли этил-2-бензил-3-оксобутаноат **1j** (100.0 мг, 0.45 ммоль). Затем при интенсивном перемешивании, в течении 5 минут, по каплям добавляли диэтилмалонил пероксид **2a** (107.6 мг, 0.68 ммоль, 1.5 моль **2a**/1 моль **1j**). Смесь перемешивали 2-24 часа при температуре 20-100 °С. В опытах 16, 17 к навеске SiO_2 добавляли раствор **1j** и **2a** в CH_2Cl_2 (2 мл). В опыте 18 к навеске SiO_2 добавляли раствор **1j** и **2a** в толуоле (3 мл). В опыте 19 к навеске SiO_2 добавляли раствор **1j** и **2a** в MeOH (3 мл). Далее реакционную массу разбавляли CH_2Cl_2 (10 мл), SiO_2 отфильтровывали и

промывали CH_2Cl_2 (3×3 мл). Объединенные органические фазы упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир-этилацетат с увеличением доли последнего от 5 до 50%.

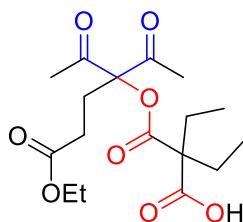
Эксперимент к Таблице 3.2

К навеске TiO_2 (anatase) (72.5 мг, 0.91 ммоль, 2 моль TiO_2 /1 моль **1j**) или Al_2O_3 (neutral) (92.6 мг, 0.91 ммоль, 2 моль Al_2O_3 /1 моль **1j**) или ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$) (100 мг) добавляли этил-2-бензил-3-оксобутаноат **1j** (100.0 мг, 0.45 ммоль). Затем при интенсивном перемешивании, в течении 5 минут, по каплям добавляли диэтилмалонил пероксид **2a** (107.6 мг, 0.68 ммоль, 1.5 моль **2a**/1 моль **1j**). Смесь перемешивали 24 часа при температуре 20-25 °С. В опыте 3 использовали Al_2O_3 (weakly acidic) (92.6 мг, 0.91 ммоль, 2 моль Al_2O_3 /1 моль **1j**). В опыте 4 использовали Al_2O_3 (basic) (92.6 мг, 0.91 ммоль, 2 моль Al_2O_3 /1 моль **1j**). Далее реакционную массу разбавляли CH_2Cl_2 (10 мл), катализатор отфильтровывали и промывали CH_2Cl_2 (3×3 мл). Объединенные органические фазы упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир-этилацетат с увеличением доли последнего от 5 до 50%.

Эксперимент к Таблице 3.3

К навеске SiO_2 (60-200 мкм) (267.0-475.6 мг, 4.45-7.93 ммоль, 2 моль SiO_2 /1 моль **1a-m**) в колбе объёмом 5 мл добавляли β -дикетоны **1a-f** (500.0 мг, 2.23-3.96 ммоль), β -кетоефиры **1g-l** (500.0 мг, 2.27-3.47 ммоль) или лактон **1m** (500.0 мг, 3.90 ммоль). Затем при интенсивном перемешивании, в течении 5 минут, по каплям добавляли циклические диацилпероксиды **2a-d** (527.4-939.4 мг, 3.34-5.95 ммоль, 1.5 моль **2a-d**/ 1 моль **1a-m**). Смесь перемешивали 24 часа при температуре 20-25 °С. В случае получения **3da**, **3ea**, **3ka**, **3la**, диэтилмалонил пероксид **2a** добавляли по каплям в течении 30 минут при 0 °С, затем смесь перемешивали 24 часа при температуре 20-25 °С. В случае получения **3ja**, SiO_2 (60-200 мкм) использовали повторно. В случае получения **3jb**, реакционную массу перемешивали в течении 2 часов, при температуре 90 °С. В случае получения **3jc**, реакционную массу перемешивали в течении 24 часов, при температуре 60 °С. В случае получения **3jd**, реакционную массу перемешивали в течении 24 часов, при температуре 40 °С. Далее реакционную массу разбавляли CH_2Cl_2 (10 мл), SiO_2 отфильтровывали и промывали CH_2Cl_2 (3×3 мл). Объединенные органические фазы упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир-этилацетат с увеличением доли последнего от 5 до 50%.

2-[(1,1-Диацетил-4-этокси-4-оксобутоксикарбонил]-2-этилбутановая кислота, 3aa [409]



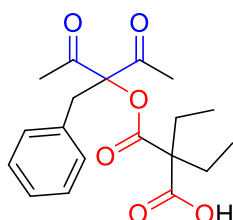
Выход: 71% (635.4 мг, 1.77 ммоль).

Бесцветное масло. $R_f = 0.37$ (PE:EtOAc = 5:1+ 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 7.55 (br.s., 1H), 4.10 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 2.63 (t, $J = 8.1$ Гц, 2H), 2.29-2.20 (m, 8H), 2.03 (q, $J = 7.3$ Гц, 4H), 1.23 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 0.94 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 201.0, 175.9, 172.0, 169.9, 93.3, 60.8, 58.4, 28.2, 27.9, 26.4, 24.9, 13.9, 8.1.

2-[(3-Бензил-2,4-диоксопентан-3-илокси)карбонил]-2-этилбутановая кислота, 3ba [410]



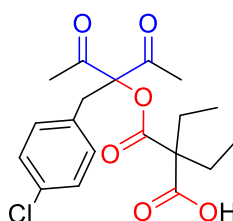
Выход: 67% (613.5 мг, 1.76 ммоль).

Белые кристаллы. $R_f = 0.63$ (PE:EtOAc = 5:1+ 2 % AcOH), $T_{\text{пл}} = 83-86$ °С.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 10.07 (br.s., 1H), 7.25-7.21 (m, 3H), 7.06-7.05 (m, 2H), 3.56 (s, 2H), 2.13 (s, 6H), 1.96 (q, $J = 7.3$ Гц, 4H), 0.87 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 201.8, 176.5, 170.6, 133.4, 130.0, 128.4, 127.4, 94.5, 58.6, 39.8, 27.3, 25.2, 8.2.

2-[(1-Ацетил-1-(4-хлорбензил)-2-оксопропокси)карбонил]-2-этилбутановая кислота, 3ca [409]

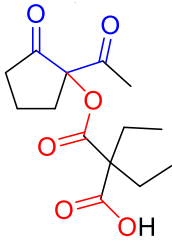


Выход: 70% (596.4 мг, 1.56 ммоль).

Белые кристаллы. $R_f = 0.57$ (PE:EtOAc = 10:1+ 2 % AcOH), $T_{\text{пл}} = 113-115$ °С.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 8.96 (br.s., 1H), 7.20 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.00 (d, $J = 8.2$ Гц, 2H), 3.55 (s, 2H), 2.14 (s, 6H), 1.97 (q, $J = 7.3$ Гц, 4H), 0.87 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 202.2, 175.2, 172.0, 133.5, 132.1, 131.5, 128.7, 94.0, 59.4, 38.9, 27.3, 25.1, 8.5.

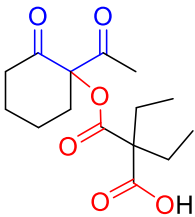
2-[(1-Ацетил-2-оксоциклопентилокси)карбонил]-2-этилбутановая кислота, 3da

В стандартных условиях выход: 42% (473.3 мг, 1.66 ммоль); при прибавлении **2a** в течении 30 минут при 0 °С выход: 73% (822.6 мг, 2.89 ммоль);

Масло. $R_f = 0.48$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 9.87 (br.s., 1H), 2.68-2.51 (m, 2H), 2.40-2.25 (m, 4H), 2.18-1.92 (m, 7H), 0.93-0.86 (m, 6H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 208.7, 202.7, 176.2, 170.2, 90.7, 58.2, 36.0, 31.1, 26.1, 25.4, 18.4, 8.3, 8.2.

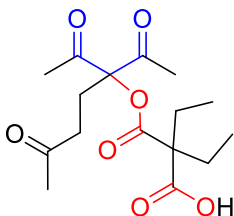
2-[(1-Ацетил-2-оксоциклогексилокси)карбонил]-2-этилбутановая кислота, 3ea

В стандартных условиях выход: 49% (521.4 мг, 1.75 ммоль); при прибавлении **2a** в течении 30 минут при 0 °С выход: 68% (723.6 мг, 2.43 ммоль);

Масло. $R_f = 0.43$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 10.12 (br.s., 1H), 2.67-2.64 (m, 2H), 2.32-2.15 (m, 5H), 2.07-1.95 (m, 5H), 1.83-1.79 (m, 3H), 0.95 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 202.3, 202.2, 176.1, 170.5, 90.7, 58.6, 40.8, 34.2, 26.0, 25.7, 25.5, 21.3, 8.4, 8.3.

2-[(3-Ацетил-2,6-диоксогептан-3-илокси)карбонил]-2-этилбутановая кислота, 3fa [409]

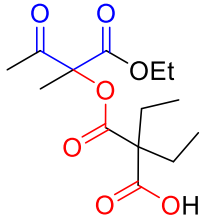
Выход: 71% (684.8 мг, 2.09 ммоль).

Белые кристаллы. $R_f = 0.21$ (PE:EtOAc = 10:1 + 2 % AcOH), $T_{\text{пл}} = 76-79$ °С.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 10.13 (br.s., 1H), 2.52 (t, $J = 7.3$ Гц, 2H), 2.38 (t, $J = 7.3$ Гц, 2H), 2.24 (s, 6H), 2.09 (s, 3H), 2.01 (q, $J = 7.3$ Гц, 4H), 0.93 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 206.7, 201.2, 176.1, 170.0, 93.4, 58.5, 37.1, 29.7, 26.6, 26.5, 25.1, 8.2.

2-[(1-(Этоксикарбонил)-1-метил-2-оксопропокси)карбонил]-2-этилбутановая кислота, 3ga
[409]



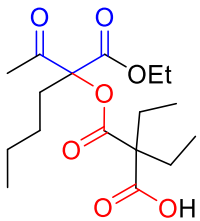
Выход: 69% (723.5 мг, 2.39 ммоль).

Масло. $R_f = 0.45$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 6.92 (br.s., 1H), 4.21 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.96 (q, $J = 7.3$ Гц, 4H), 1.70 (s, 3H), 1.25 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 0.88 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 201.2, 176.1, 170.2, 166.9, 86.1, 62.4, 58.6, 25.6, 25.5, 19.1, 13.7, 8.3, 8.2.

2-[(3-(Этоксикарбонил)-2-оксогептан-3-илокси)карбонил]-2-этилбутановая кислота, 3ha
[409]



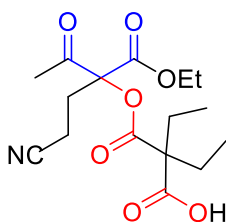
Выход: 64% (591.7 мг, 1.72 ммоль).

Масло. $R_f = 0.47$ (PE:EtOAc = 10:1 + 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 8.67 (br.s., 1H), 4.20 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.17-2.12 (m, 2H), 2.00-1.98 (m, 4H), 1.29-1.21 (m, 7H), 0.92-0.83 (m, 9H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 200.8, 175.9, 171.0, 166.8, 88.9, 62.3, 58.7, 33.5, 27.1, 26.1, 25.2, 22.5, 13.8, 13.7, 8.4.

2-[(1-Циано-3-(этоксикарбонил)-4-оксопентан-3-илокси)карбонил]-2-этилбутановая кислота, 3ia



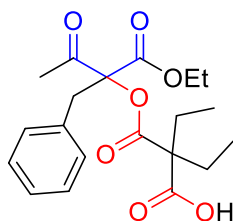
Выход: 68% (633.5 мг, 1.86 ммоль).

Масло. $R_f = 0.31$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 9.77 (br.s., 1H), 4.26-4.18 (m, 2H), 2.75-2.53 (m, 2H), 2.42-2.28 (m, 5H), 2.09-1.94 (m, 4H), 1.24 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 0.97-0.88 (m, 6H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 200.0, 176.0, 169.8, 165.3, 118.2, 86.9, 63.0, 58.6, 28.3, 26.7, 25.2, 13.7, 11.7, 8.2, 8.1.

2-[(1-Бензил-1-(этоксикарбонил)-2-оксипропокси)карбонил]-2-этилбутановая кислота, 3ja
[410]



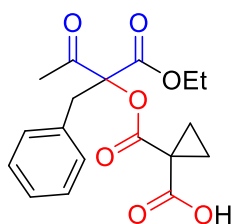
Выход: 86% (738.7 мг, 1.95 ммоль).

Белые кристаллы. $R_f = 0.40$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH), $T_{\text{пл}} = 89-93$ °С.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 9.33 (br.s., 1H), 7.26-7.23 (m, 3H), 7.13-7.10 (m, 2H), 4.15 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 3.52 (d, $J = 14.7$ Гц, 1H), 3.43 (d, $J = 14.7$ Гц, 1H), 2.24 (s, 3H), 2.02-1.94 (m, 4H), 1.16 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 0.91-0.83 (m, 6H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 201.6, 175.0, 171.8, 166.7, 133.5, 130.2, 128.3, 127.4, 88.2, 62.3, 59.0, 40.0, 27.7, 25.6, 25.4, 13.7, 8.4.

1-[(1-Бензил-1-(этоксикарбонил)-2-оксипропокси)карбонил]циклопропанкарбоновая кислота, 3jb [409]



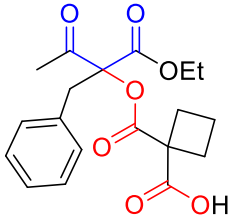
Выход: 70% (553.5 мг, 1.59 ммоль).

Масло. $R_f = 0.20$ (PE:EtOAc = 2:1 + 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 7.27-7.25 (m, 3H), 7.02-6.99 (m, 2H), 4.18 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 3.44 (s, 2H), 2.26 (s, 3H), 1.89-1.77 (m, 3H), 1.56-1.49 (m, 1H), 1.18 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 199.4, 174.4, 169.8, 165.8, 132.9, 129.7, 128.6, 127.9, 89.2, 62.8, 39.7, 27.3, 25.4, 22.5, 13.8.

1-[(1-Бензил-1-(этоксикарбонил)-2-оксипропокси)карбонил]циклобутанкарбоновая кислота, 3jc



Выход: 63% (518.2 мг, 1.43 ммоль).

Масло. $R_f = 0.31$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

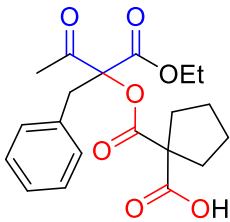
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 8.92 (br.s., 1H), 7.27-7.25 (m, 3H), 7.10-7.08 (m, 2H), 4.18 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 3.60-3.48 (m, 2H), 2.62-2.52 (m, 4H), 2.17 (s, 3H), 2.05-1.94 (m, 3H), 1.18 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 201.3, 176.4, 169.7, 166.2, 133.6, 130.1, 128.3, 127.4, 88.8, 62.4, 52.6, 39.4, 28.6, 27.3, 16.1, 13.7.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NaO}_7]^+$: 385.1258. Найдено: 385.1244.

Вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_7$ C: 62.97 %, H: 6.12 %. Найдено C: 62.58 %, H: 6.39 %.

1-[(1-Бензил-1-(этоксикарбонил)-2-оксопропокси)карбонил]циклопентанкарбоновая кислота, 3jd [410]



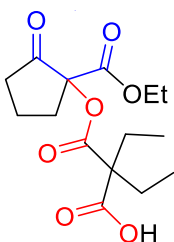
Выход: 79% (675.0 мг, 1.79 ммоль).

Белые кристаллы. $R_f = 0.51$ (PE:EtOAc = 2:1 + 2 % AcOH), $T_{\text{пл}} = 68-69$ °C.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 10.44 (br.s., 1H), 7.25-7.21 (m, 3H), 7.10-7.07 (m, 2H), 4.18-4.11 (m, 2H), 3.54 (d, $J = 13.9$ Гц, 1H), 3.47 (d, $J = 13.9$ Гц, 1H), 2.27-2.15 (m, 7H), 1.70-1.67 (m, 4H), 1.17 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 201.5, 177.6, 170.6, 166.2, 133.6, 130.2, 128.3, 127.4, 88.8, 62.3, 60.3, 39.5, 34.4, 27.4, 25.5, 13.7.

2-[[[(1-(Этоксикарбонил)-2-оксоциклопентил)окси]карбонил]-2-этилбутановая кислота, 3ка [409]



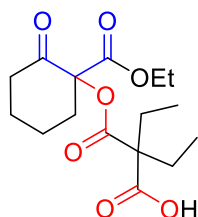
В стандартных условиях выход: 46% (462.9 мг, 1.47 ммоль); при прибавлении **2a** в течении 30 минут при 0 °С выход: 69% (694.4 мг, 2.21 ммоль);

Масло. $R_f = 0.57$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 8.16 (br.s., 1H), 4.22 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 2.80-2.74 (m, 1H), 2.56-2.48 (m, 2H), 2.29-2.22 (m, 1H), 2.15-1.93 (m, 6H), 1.26 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 0.91 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 207.2, 176.1, 170.9, 166.6, 84.4, 62.3, 58.5, 35.8, 33.0, 26.1, 18.4, 13.9, 8.4.

2-[(1-(Этоксикарбонил)-2-оксоциклогексилокси)карбонил]-2-этилбутановая кислота, 3Ia



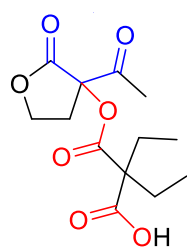
В стандартных условиях выход: 27% (260.4 мг, 0.79 ммоль); при прибавлении **2a** в течении 30 минут при 0 °С выход: 69% (665.6 мг, 2.03 ммоль);

Масло. $R_f = 0.80$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 8.85 (br.s., 1H), 4.18 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 2.80-2.71 (m, 1H), 2.62-2.54 (m, 1H), 2.37-2.31 (m, 1H), 2.16-2.11 (m, 1H), 1.98-1.65 (m, 8H), 1.20 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 0.87 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 201.3, 175.6, 170.5, 167.2, 85.9, 62.0, 58.5, 39.9, 35.8, 27.1, 25.6, 20.5, 13.7, 8.2.

2-[(3-Ацетил-2-оксотетрагидрофуран-3-илокси)карбонил]-2-этилбутановая кислота, 3Ia



В стандартных условиях выход: 40% (446.8 мг, 1.56 ммоль); при прибавлении **2a** в течении 30 минут при 0 °С выход: 73% (815.5 мг, 2.85 ммоль);

Масло. $R_f = 0.22$ (PE:EtOAc = 10:1 + 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 10.34 (br.s., 1H), 4.54-4.34 (m, 2H), 3.04-2.96 (m, 1H), 2.46-2.33 (m, 4H), 2.04-1.93 (m, 4H), 0.93-0.86 (m, 6H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 200.4, 176.2, 170.1, 169.3, 85.0, 66.3, 58.4, 30.0, 25.3, 25.1, 8.2, 8.1.

Экспериментальная часть к главе 2.4. Декарбоксилирование продуктов окислительного С-О сочетания β-дикарбонильных соединений с циклическими диацилпероксидами, катализируемое диоксидом кремния

Исходные материалы. Растворители: этилацетат (ЭА), петролейный эфир 40/70 (ПЭ) – очищали перед использованием перегонкой. Реактивы: 2-ацетилциклопентанон (**1d**), 2-ацетилциклогексанон (**1e**), этил-2-метилацетоацетат (**1g**), этил-2-оксоциклопентанкарбоксилат (**1k**), этил-2-оксоциклогексанкарбоксилат (**1l**), α-ацетилбутиролактон (**1m**), 2,2-диэтилмалоновая кислота, SiO₂ – были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки.

Синтез исходных β-дикарбонильных соединений и малонил пероксидов описан в разделе 2.3.

Эксперимент к Таблице 4.1, опыты 2, 4-7, 9

К навеске SiO₂ (54.4 мг, 0.9 ммоль, 2 моль SiO₂/1 моль **1j**) добавляли этил-2-бензил-3-оксобутаноат **1j** (100.0 мг, 0.45 ммоль). Затем при интенсивном перемешивании, в течении 5 минут, по каплям добавляли диэтилмалонил пероксид **2a** (107.6 мг, 0.68 ммоль, 1.5 моль **2a**/1 моль **1j**). Смесь перемешивали 2-24 часа при температуре 25-200 °С. Далее реакционную массу разбавляли CH₂Cl₂ (10 мл), SiO₂ отфильтровывали и промывали CH₂Cl₂ (3 × 3 мл). Объединенные органические фазы упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир-этилацетат с увеличением доли последнего от 5 до 50%.

Эксперимент к Таблице 4.1, опыты 1, 3, 8

К этил-2-бензил-3-оксобутаноату **1j** (100.0 мг, 0.45 ммоль) при интенсивном перемешивании, в течении 5 минут, по каплям добавляли диэтилмалонил пероксид **2a** (107.6 мг, 0.68 ммоль, 1.5 моль **2a**/1 моль **1j**). Смесь перемешивали 2-24 часа при температуре 25-200 °С. Реакционную массу хроматографировали с использованием системы петролейный эфир-этилацетат с увеличением доли последнего от 5 до 50%.

Эксперимент к Схеме 4.3

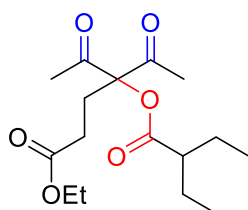
Синтез соединений **3aa**, **3ha**, **3ja** описан в разделе 2.3.

К навеске SiO₂ (60.0 мг, 1.0 ммоль, 2 моль SiO₂/ 1 моль **3**) добавляли соединение **3aa** (179.2 мг, 0.50 ммоль) или **3ha** (172.2 мг, 0.50 ммоль) или **3ja** (189.2 мг, 0.50 ммоль). Реакционную массу перемешивали 2 часа при температуре 120 °С. Реакционную массу хроматографировали с использованием системы петролейный эфир-этилацетат с увеличением доли последнего от 5 до 50%.

Эксперимент к Таблице 4.2

К навеске SiO₂ (267.0-475.6 мг, 4.45-7.93 ммоль, 2 моль SiO₂/ 1 моль **1**) добавляли β-дикетон **1a-f** (500.0 мг, 2.23-3.96 ммоль) или β-кетозэфир **1g-l** (500.0 мг, 2.27-3.47 ммоль) или лактон **1m** (500.0 мг, 3.90 ммоль). Затем при интенсивном перемешивании, в течении 5 минут, по каплям добавляли циклический диацилпероксид **2a-d** (505.7-1028.8 мг, 3.34-5.95 ммоль, 1.5 моль **2a**/ 1 моль **1**). Смесь перемешивали 2 часа при температуре 120 °С. Далее реакционную массу разбавляли CH₂Cl₂ (10 мл), SiO₂ отфильтровывали и промывали CH₂Cl₂ (3 × 3 мл). Объединенные органические фазы упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток хроматографировали с использованием системы петролейный эфир-этилацетат с увеличением доли последнего от 5 до 50%.

Этил-4-ацетил-4-(2-этилбутаноилокси)-5-оксгексаноат, **4aa**



Выход: 82% (643 мг, 2.05 ммоль).

Масло. $R_f = 0.88$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃, δ): 0.96 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H), 1.22 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 1.53-1.75 (m, 4H), 2.14-2.31 (m, 9H), 2.57 (t, $J = 7.7$ Гц, 2H), 4.09 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H).

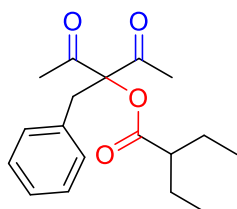
¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃, δ): 11.6, 14.1, 24.5, 26.6, 28.1, 28.5, 48.3, 60.8, 92.3, 171.9, 174.8, 201.5.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z [M+Na]⁺. Рассчитано для [C₁₆H₂₆NaO₆]⁺ : 337.1622.

Найдено: 337.1615.

Вычислено для C₁₆H₂₆O₆ C: 61.13 %, H: 8.34 %. Найдено C: 61.23 %, H: 8.19 %.

3-Бензил-2,4-диоксопентан-3-ил-2-этилбутаноат, **4ba**



Выход: 79% (630 мг, 2.07 ммоль).

Масло. $R_f = 0.88$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

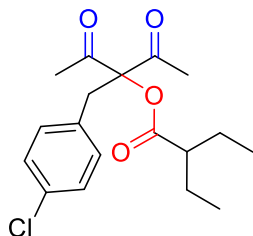
¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃, δ): 0.92 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H), 1.51-1.68 (m, 4H), 2.16 (s, 6H), 2.23-2.27 (m, 1H), 3.61 (s, 2H), 7.05-7.07 (m, 2H), 7.23-7.25 (m, 3H).

¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃, δ): 11.6, 24.1, 27.3, 39.3, 48.1, 93.6, 127.3, 128.4, 129.9, 134.2, 175.0, 202.4.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{18}H_{25}NaO_4]^+$: 305.1747.
Найдено: 305.1754.

Вычислено для $C_{18}H_{24}O_4$ C: 71.03 %, H: 7.95 %. Найдено C: 71.07 %, H: 8.01 %.

3-(4-Хлорбензил)-2,4-диоксопентан-3-ил-2-этилбутаноат, 4ca



Выход: 78% (590 мг, 1.74 ммоль).

Масло. $R_f = 0.87$ (PE:EtOAc = 10:1 + 2 % AcOH).

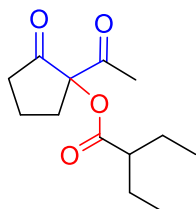
1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 0.92 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H), 1.51-1.70 (m, 4H), 2.15 (s, 6H), 2.22-2.26 (m, 1H), 3.58 (s, 2H), 6.99 (d, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.21 (d, $J = 8.8$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$, δ): 11.6, 24.1, 27.2, 38.5, 48.1, 93.6, 128.6, 131.3, 132.7, 133.3, 174.9, 202.0.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{18}H_{23}ClNaO_4]^+$: 361.1177. Найдено: 361.1179.

Вычислено для $C_{18}H_{23}ClO_4$ C: 63.81 %, H: 6.84 %, Cl: 10.46 %. Найдено C: 63.77 %, H: 6.91 %, Cl: 10.28 %.

1-Ацетил-2-оксоциклопентил-2-этилбутаноат, 4da



Выход: 85% (812 мг, 3.38 ммоль).

Масло. $R_f = 0.89$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

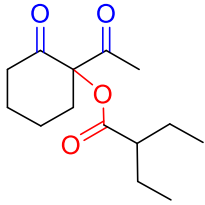
1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 0.90-0.96 (m, 6H), 1.51-1.68 (m, 4H), 1.96-2.18 (m, 3H), 2.28-2.35 (m, 5H), 2.50-2.68 (m, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$, δ): 11.5, 11.7, 18.4, 24.9, 25.1, 26.1, 31.6, 36.0, 48.3, 89.9, 174.6, 203.2, 209.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{13}H_{20}NaO_4]^+$: 263.1254.
Найдено: 263.1255.

Вычислено для $C_{13}H_{20}O_4$ C: 64.98 %, H: 8.39 %. Найдено C: 65.05 %, H: 8.48 %.

1-Ацетил-2-оксоциклогексил-2-этилбутаноат, 4ea



Выход: 87% (792 мг, 3.11 ммоль).

Масло. $R_f = 0.83$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

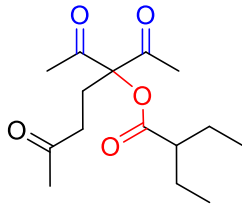
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.97 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H), 1.52-1.79 (m, 7H), 1.94-1.99 (m, 1H), 2.06-2.32 (m, 6H), 2.57-2.75 (m, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 11.7, 21.3, 24.6, 25.4, 26.1, 34.4, 41.0, 48.3, 89.7, 174.9, 202.6, 202.8.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NaO}_4]^+$: 277.1410. Найдено: 277.1407.

Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ C: 66.12 %, H: 8.72 %. Найдено C: 65.95 %, H: 8.68 %.

3-Ацетил-2,6-диоксогептан-3-ил-2-этилбуаноат, 4fa



Выход: 69% (578 мг, 2.03 ммоль).

Масло. $R_f = 0.53$ (PE:EtOAc = 10:1 + 2 % AcOH).

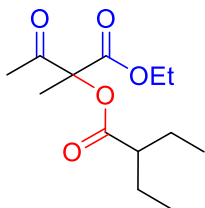
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.95 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H), 1.52-1.74 (m, 4H), 2.09 (s, 3H), 2.23 (s, 6H), 2.30-2.38 (m, 3H), 2.44-2.49 (m, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 11.7, 24.5, 26.6, 26.9, 29.8, 37.3, 48.3, 92.1, 174.8, 201.7, 206.2.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NaO}_5]^+$: 307.1516. Найдено: 307.1503.

Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_5$ C: 63.36 %, H: 8.51 %. Найдено C: 63.40 %, H: 8.63 %.

Этил-2-(2-этилбуаноилокси)-2-метил-3-оксобуаноат, 4ga



Выход: 86% (772 мг, 2.99 ммоль).

Масло. $R_f = 0.87$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

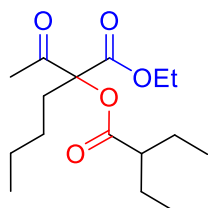
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.90-0.96 (m, 6H), 1.23 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 1.53-1.66 (m, 7H), 2.22-2.28 (m, 1H), 2.33 (s, 3H), 4.19 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 11.57, 11.60, 13.8, 19.8, 24.9, 25.0, 25.9, 48.5, 62.0, 85.0, 167.5, 174.5, 201.7.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NaO}_5]^+$: 281.1359. Найдено: 281.1365.

Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5$ C: 60.45 %, H: 8.58 %. Найдено C: 60.34 %, H: 8.55 %.

Этил-2-ацетил-2-(2-этилбутаноилокси)гексаноат, 4ha



Выход: 79% (633 мг, 2.11 ммоль).

Масло. $R_f = 0.88$ (PE:EtOAc = 10:1 + 2 % AcOH).

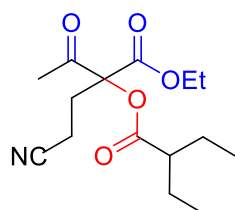
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.85 (t, $J = 6.9$ Гц, 3H), 0.92-0.97 (m, 6H), 1.20-1.29 (m, 7H), 1.49-1.73 (m, 4H), 2.08-2.14 (m, 2H), 2.24-2.33 (m, 4H), 4.19 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 11.57, 11.61, 13.7, 13.9, 22.5, 24.7, 24.9, 25.4, 27.2, 33.7, 48.4, 61.9, 87.5, 167.6, 174.7, 201.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{NaO}_5]^+$: 323.1829. Найдено: 323.1817.

Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_5$ C: 63.97 %, H: 9.40 %. Найдено C: 64.21 %, H: 9.28 %.

Этил-2-ацетил-4-циано-2-(2-этилбутаноилокси)бутаноат, 4ia



Выход: 61% (493 мг, 1.66 ммоль).

Масло. $R_f = 0.58$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

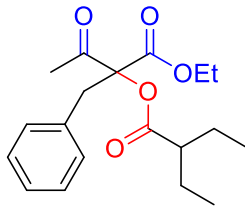
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.92-0.98 (m, 6H), 1.25 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 1.53-1.74 (m, 4H), 2.31-2.38 (m, 6H), 2.42-2.65 (m, 2H), 4.22 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 11.5, 11.6, 12.0, 13.8, 24.4, 24.7, 26.9, 28.9, 48.1, 62.7, 85.6, 118.2, 166.1, 174.5, 200.2.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}\text{NaO}_5]^+$: 320.1468. Найдено: 320.1467.

Вычислено для $C_{15}H_{20}NO_5$ С: 60.59 %, Н: 7.80 %, N: 4.71 %. Найдено С: 60.51 %, Н: 8.05 %, N: 4.67 %.

Этил-2-бензил-2-(2-этилбутаноилокси)-3-оксобутаноат, 4ja



Выход: 87% (658 мг, 1.97 ммоль).

Масло. $R_f = 0.40$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

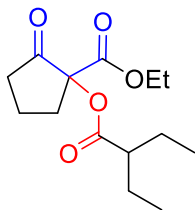
1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 0.92-0.97 (m, 6H), 1.18 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 1.50-1.77 (m, 4H), 2.12-2.36 (m, 4H), 3.46 (d, $J = 13.9$ Гц, 1H, CH_2), 3.54 (d, $J = 13.9$ Гц, 1H, CH_2), 4.16 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.11-7.14 (m, 2H), 7.23-7.28 (m, 3H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$, δ): 11.5, 11.7, 13.8, 24.3, 24.6, 27.8, 39.7, 48.2, 62.1, 87.6, 127.3, 128.2, 130.1, 134.1, 166.9, 174.7, 202.2.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{19}H_{26}NaO_5]^+$: 357.1672. Найдено: 357.1667.

Вычислено для $C_{19}H_{26}O_5$ С: 68.24 %, Н: 7.84 %. Найдено С: 68.43 %, Н: 7.75 %.

Этил-1-(2-этилбутаноилокси)-2-оксоциклопентанкарбоксилат, 4ka



Выход: 81% (697 мг, 2.58 ммоль).

Масло. $R_f = 0.78$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

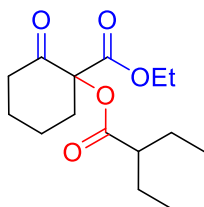
1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 0.86-0.93 (m, 6H), 1.23 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 1.47-1.68 (m, 4H), 2.06-2.31 (m, 4H), 2.38-2.59 (m, 2H), 2.72-2.80 (m, 1H), 4.19 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$, δ): 11.5, 11.6, 13.9, 18.3, 24.8, 24.9, 33.6, 35.8, 48.1, 62.1, 83.6, 167.0, 174.9, 208.0.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{14}H_{22}NaO_5]^+$: 293.1359. Найдено: 293.1363.

Вычислено для $C_{14}H_{22}O_5$ С: 62.20 %, Н: 8.20 %. Найдено С: 62.26 %, Н: 8.21 %.

Этил-1-(2-этилбутаноилокси)-2-оксоциклогексанкарбоксилат, 4la



Выход: 89% (743 мг, 2.61 ммоль).

Масло. $R_f = 0.80$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.92-0.99 (m, 6H), 1.25 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 1.46-1.80 (m, 7H), 1.93-2.00 (m, 1H), 2.06-2.14 (m, 1H), 2.23-2.32 (m, 1H), 2.38-2.43 (m, 1H), 2.56-2.63 (m, 1H), 2.89-2.99 (m, 1H), 4.22 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H).

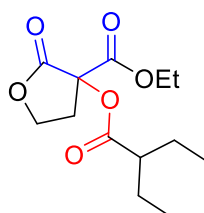
^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 11.6, 13.9, 21.0, 24.8, 24.9, 27.3, 36.4, 40.4, 48.4, 61.8, 85.1, 168.1, 174.5, 201.4.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NaO}_5]^+$: 307.1516.

Найдено: 307.1518.

Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_5$ C: 63.36 %, H: 8.51 %. Найдено C: 63.35 %, H: 8.68 %.

3-Ацетил-2-оксотетрагидрофуран-3-ил-2-этилбутаноат, 4ma



Выход: 46% (432 мг, 1.78 ммоль).

Масло. $R_f = 0.55$ (PE:EtOAc = 10:1 + 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.91-0.97 (m, 6H), 1.52-1.74 (m, 4H), 2.30-2.42 (m, 5H), 2.99-3.07 (m, 1H), 4.35-4.43 (m, 1H), 4.48-4.55 (m, 1H).

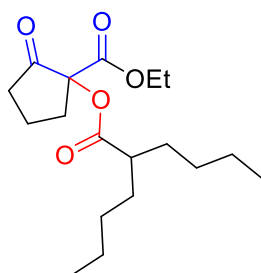
^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 11.5, 11.7, 24.7, 25.0, 25.3, 30.6, 48.3, 66.2, 84.4, 169.7, 174.8, 200.8.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NaO}_5]^+$: 265.1046.

Найдено: 265.1037.

Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$ C: 59.49 %, H: 7.49 %. Найдено C: 59.33 %, H: 7.61 %.

Этил-1-(2-бутилгексаноилокси)-2-оксоциклопентанкарбоксилат, 4kb



Выход: 59% (616 мг, 1.89 ммоль).

Масло. $R_f = 0.83$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

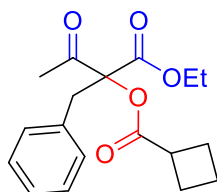
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.86 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H), 1.22-1.28 (m, 11H), 1.40-1.45 (m, 2H), 1.55-1.67 (m, 2H), 2.07-2.25 (m, 3H), 2.34-2.60 (m, 3H), 2.71-2.80 (m, 1H), 4.19 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.8, 18.3, 22.5, 29.2, 31.8, 31.9, 33.6, 35.8, 44.9, 62.1, 83.6, 167.1, 175.2, 208.0.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_5]^+$: 327.2166. Найдено: 327.2152.

Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_5$ C: 66.23 %, H: 9.26 %. Найдено C: 66.21 %, H: 9.26 %.

1-Бензил-1-(этоксикарбонил)-2-оксопропил циклобутанкарбоксилат, 4jc



Выход: 36% (261 мг, 0.82 ммоль).

Масло. $R_f = 0.43$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

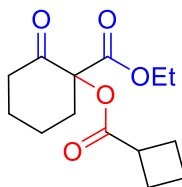
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.20 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 1.85-2.03 (m, 2H), 2.13-2.31 (m, 7H), 3.15-3.26 (m, 1H), 3.50 (d, $J = 14.3$ Гц, 1H, CH_2), 3.56 (d, $J = 14.3$ Гц, 1H, CH_2), 4.17 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.06-7.08 (m, 2H), 7.23-7.26 (m, 3H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.8, 18.4, 24.9, 27.4, 37.8, 39.1, 62.1, 87.8, 127.2, 128.3, 130.1, 134.2, 168.7, 173.9, 202.2.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NaO}_5]^+$: 341.1359. Найдено: 341.1363.

Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$ C: 67.91 %, H: 6.97 %. Найдено C: 67.85 %, H: 6.99 %.

Этил-1-[(циклобутилкарбонил)окси]-2-оксоциклогексанкарбоксилат, 4lc



Выход: 38% (301 мг, 1.12 ммоль).

Масло. $R_f = 0.57$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

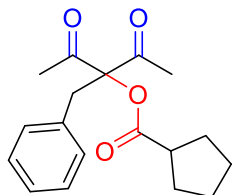
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.25 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 1.66-1.79 (m, 3H), 1.88-2.40 (m, 9H), 2.54-2.60 (m, 1H), 2.85-2.94 (m, 1H), 3.16-3.27 (m, 1H), 4.22 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.9, 18.4, 21.0, 24.9, 25.1, 27.3, 36.3, 37.6, 40.2, 61.8, 85.1, 168.1, 173.8, 201.6.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{14}H_{20}NaO_5]^+$: 291.1203.
Найдено: 291.1208.

Вычислено для $C_{14}H_{20}O_5$ C: 62.67 %, H: 7.51 %. Найдено C: 62.65 %, H: 7.53 %.

1-Ацетил-1-бензил-2-оксопропил циклопентанкарбоксилат, 4bd



Выход: 36% (288 мг, 0.95 ммоль).

Масло. $R_f = 0.71$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

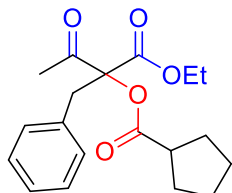
1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 1.57-1.87 (m, 8H), 2.12 (s, 6H), 2.74-2.84 (m, 1H), 3.60 (s, 2H), 7.01-7.04 (m, 2H), 7.23-7.25 (m, 3H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$, δ): 25.7, 27.0, 29.6, 39.0, 43.7, 93.8, 127.2, 128.4, 129.9, 134.3, 175.4, 202.0.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{18}H_{22}NaO_4]^+$: 325.1410.
Найдено: 325.1397.

Вычислено для $C_{18}H_{22}O_4$ C: 71.50 %, H: 7.33 %. Найдено C: 71.52 %, H: 7.35 %.

1-Бензил-1-(этоксикарбонил)-2-оксопропил циклопентанкарбоксилат, 4jd



Выход: 47% (356 мг, 1.07 ммоль).

Масло. $R_f = 0.46$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

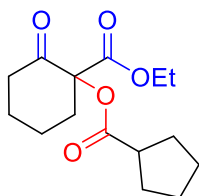
1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 1.18 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 1.54-1.67 (m, 4H), 1.80-1.90 (m, 4H), 2.18 (s, 3H), 2.75-2.86 (m, 1H), 3.49 (d, $J = 14.3$ Гц, 1H, CH_2), 3.56 (d, $J = 14.3$ Гц, 1H, CH_2), 4.11-4.19 (m, 2H), 7.06-7.09 (m, 2H), 7.23-7.25 (m, 3H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$, δ): 13.8, 25.7, 27.5, 29.6, 39.2, 43.5, 62.0, 87.8, 127.2, 128.2, 130.1, 134.2, 168.7, 175.1, 202.2.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{19}H_{24}NaO_5]^+$: 355.1516.
Найдено: 355.1511.

Вычислено для $C_{19}H_{24}O_5$ C: 68.66 %, H: 7.28 %. Найдено C: 68.63 %, H: 7.28 %.

Этил-1-[(циклопентилкарбонил)окси]-2-оксоциклогексанкарбоксилат, 4ld



Выход: 51% (425 мг, 1.51 ммоль).

Масло. $R_f = 0.54$ (PE:EtOAc = 5:1 + 2 % AcOH).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.20 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 1.51-1.90 (m, 12H), 2.03-2.11 (m, 1H), 2.32-2.37 (m, 1H), 2.50-2.58 (m, 1H), 2.74-2.90 (m, 2H), 4.13-4.21 (m, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.8, 20.8, 25.6, 27.2, 29.6, 29.7, 36.2, 40.1, 43.1, 61.6, 84.9, 167.9, 174.9, 201.4.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NaO}_5]^+$: 305.1359.

Найдено: 305.1354.

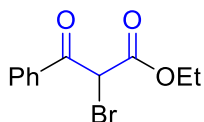
Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ C: 63.81 %, H: 7.85 %. Найдено C: 63.77 %, H: 7.86 %.

Экспериментальная часть к главе 2.5. Электрохимическое окислительное C- O сочетание дикарбонильных соединений с карбоновыми кислотами

Исходные материалы. Растворители: этилацетат (ЭА), петролейный эфир 40/70 (ПЭ), ТГФ, CH_3CN – очищали перед использованием перегонкой. Реактивы: этил бензоилацетат (технический, 90%), (**1a**), этил ацетоацетат (**1b**), *трет*-бутил ацетоацетат (**1e**), 2,4-пентандион (**1f**), 1-фенил-1,3-бутандион (**1h**), уксусная кислота (**2a**), пропионовая кислота (**2b**), бензойная кислота (**2c**), гексановая кислота (**2d**), фенилуксусная кислота (**2e**), 2-йодбензойная кислота (**2f**), 3-циклогексанпропионовая кислота (**2g**), 3-фенилпропионовая кислота (**2h**), KI, NH_4I , NaBr, KBr, NH_4Br , *n*- Bu_4NBr , HBr (48% водн.), KCl, KBrO_3 , LiClO_4 , NaBF_4 , KOH, AcOK – были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки.

Этил-2-бром-3-оксо-3-фенилпропаноат (**A**) был синтезирован с использованием методов, описанных в литературе.

Этил-2-бром-3-оксо-3-фенилпропаноат, A [411]



Выход: 88% (1.19 г, 4.41 ммоль).

Желтое масло. $R_f = 0.49$ (PE:EtOAc = 10:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.19 (t, $J = 7.0$ Гц, 3H), 4.23 (q, $J = 7.0$ Гц, 2H), 5.67 (s, 1H), 7.42-7.48 (m, 2H), 7.55-7.61 (m, 1H), 7.94-7.98 (m, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.7, 46.3, 63.1, 128.8, 129.0, 133.2, 134.1, 165.0, 188.0.

Эксперименты с использованием циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводились на компьютерном потенциостате Elins P-30JM производства Elins (погрешность сканирования 1.0%, настройка потенциала 0.25 мВ). Для опытов была использована пятигорлая стеклянная коническая электрохимическая ячейка объемом 10 мл с водяной рубашкой для термостатирования. ЦВА-кривые регистрировали с использованием трехэлектродной схемы. Рабочий электрод представлял собой дисковый электрод из Pt ($d = 1$ мм). Платиновая пластина ($S = 3$ см²) служил вспомогательным электродом. Насыщенный каломельный электрод (SCE) использовали в качестве электрода сравнения и связывали с раствором с помощью мостика с пористой керамической диафрагмой, заполненной фоновым электролитом (0.1 М Et₄NClO₄ в ДМСО/Н₂O 10/1 об.). Испытуемые растворы термостатировали при 25 ± 0.5 °С. В типичном случае использовали 5 мл раствора; концентрация депполяризатора составляла 3 ммоль/л. Рабочий электрод полировали перед записью каждой ЦВА-кривой.

Эксперимент к Таблице 5.1, опыты 1-16

Оборудование: неразделенная электрохимическая ячейка с платиновым анодом (3 см²) и платиновым катодом (3 см²) подключенная к источнику постоянного тока. Через раствор этил бензоилацетата **1a** (1.0 ммоль, 213.6 мг, 90% технический), уксусной кислоты **2a** (10.0 ммоль, 601.0 мг) и электролита KI, NH₄I, NaBr, KBr, NH₄Br, *n*-Bu₄NBr, HBr, KCl, KBrO₃, LiClO₄ или NaBF₄ (74.6-322.4 мг, 1.0 ммоль) в 11 мл ДМСО-Н₂O (10:1), AcOH-Н₂O (10:1), CH₃CN-Н₂O (10:1), EtOH-Н₂O (10:1), 11 мл ДМСО или в 13 мл ТГФ-Н₂O (10:3) пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме $I=100$ мА (33.3 мА/см²) в течении 70 минут при перемешивании и температуре 35-40 °С. После электроды промывали CH₂Cl₂ (2 × 20 мл). Объединенные органические фазы промывали насыщенным раствором NaCl (10 мл), 5% водным раствором NaHCO₃ (2 × 10 мл), и снова насыщенным раствором NaCl (10 мл), сушили над MgSO₄, фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Продукт **3aa** выделяли хроматографией на SiO₂ с использованием элюента ПЭ:EtOAc с увеличением доли EtOAc от 5 до 50 объемных процентов.

Эксперимент к Таблице 5.1, опыты 17-19

Оборудование: неразделенная электрохимическая ячейка с платиновым анодом (15 мм × 20 мм × 0,1 мм) и платиновым катодом (15 мм × 20 мм × 0,1 мм) подключенная к источнику постоянного тока. Через раствор этил бензоилацетата **1a** (1.0 ммоль, 213.6 мг, 90% технический), уксусной кислоты **2a** (10.0 ммоль, 601.0 мг) и электролита KBr (119.0 мг, 1.0 ммоль) в 11 мл ДМСО-Н₂O (10:1) пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме $I=100$ мА (33.3 мА/см²) в течении 70 минут при перемешивании и температуре 35-40 °С. После электроды промывали CH₂Cl₂ (2 × 20 мл). Объединенные органические фазы промывали насыщенным раствором NaCl (10 мл), 5% водным раствором NaHCO₃ (2 × 10 мл), и

снова насыщенным раствором NaCl (10 мл), сушили над MgSO₄, фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Продукт **3аа** выделяли хроматографией на SiO₂ с использованием элюента ПЭ:EtOAc с увеличением доли EtOAc от 5 до 50 объемных процентов.

Эксперимент к Таблице 5.1, опыты 20-26, 28, 29

Оборудование: неразделенная электрохимическая ячейка с платиновым анодом (15 мм × 20 мм × 0,1 мм) и платиновым катодом (15 мм × 20 мм × 0,1 мм) подключенная к источнику постоянного тока. Через раствор этил бензоилацетата **1а** (1.0 ммоль, 213.6 мг, 90% технический), уксусной кислоты **2а** (2-20.0 ммоль, 120.2-1202.0 мг) и электролита KBr (59.5-238.0 мг, 0.5-2.0 ммоль) в 11 мл ДМСО-Н₂O (10:1) пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме I=100 мА (33.3 мА/см²) в течении 35-140 минут при перемешивании и температуре 0-5 °С, 35-40 °С или 60 °С. После электроды промывали CH₂Cl₂ (2 × 20 мл). Объединенные органические фазы промывали насыщенным раствором NaCl (10 мл), 5% водным раствором NaHCO₃ (2 × 10 мл), и снова насыщенным раствором NaCl (10 мл), сушили над MgSO₄, фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Продукт **3аа** выделяли хроматографией на SiO₂ с использованием элюента ПЭ:EtOAc с увеличением доли EtOAc от 5 до 50 объемных процентов.

Эксперимент к Таблице 5.1, опыт 27

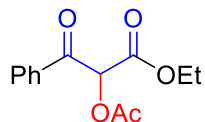
Оборудование: неразделенная электрохимическая ячейка с платиновым анодом (15 мм × 20 мм × 0,1 мм) и платиновым катодом (15 мм × 20 мм × 0,1 мм) подключенная к источнику постоянного тока. Раствор этил бензоилацетата **1а** (1.0 ммоль, 213.6 мг, 90% технический), уксусной кислоты **2а** (10.0 ммоль, 601.0 мг) и электролита KBr (119.0 мг, 0.5-2.0 ммоль) в 11 мл ДМСО-Н₂O (10:1) перемешивали в течении 70 минут при температуре 35-40 °С. Целевой продукт **3аа** не был обнаружен.

Эксперимент к Таблице 5.2

Оборудование: неразделенная электрохимическая ячейка с платиновым анодом (15 мм × 20 мм × 0,1 мм) и платиновым катодом (15 мм × 20 мм × 0,1 мм) или графитовым анодом (15 мм × 20 мм × 0,1 мм) и железным катодом (15 мм × 20 мм × 0,1 мм), подключенная к источнику постоянного тока. Через раствор β-дикарбонильного соединения **1а-і** (1.0 ммоль, 100.1-250.3 мг), карбоновой кислоты **2а-1** (10.0 ммоль, 601.0-1791.8 мг) и электролита KBr (119.0 мг, 1.0 ммоль) в 11 мл ДМСО-Н₂O (10:1) пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме I=100 мА (33.3 мА/см²) в течении 70 минут при перемешивании и температуре 35-40 °С. После электроды промывали CH₂Cl₂ (2 × 20 мл). Объединенные органические фазы промывали насыщенным раствором NaCl (10 мл), 5% водным раствором NaHCO₃ (2 × 10 мл), и снова насыщенным раствором NaCl (10 мл), сушили над MgSO₄, фильтровали и упаривали

растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Продукты **3** выделяли хроматографией на SiO₂ с использованием элюента ПЭ:EtOAc с увеличением доли EtOAc от 5 до 50 объемных процентов.

Этил-2-ацетокси-3-оксо-3-фенилпропаноат, 3аа [327]



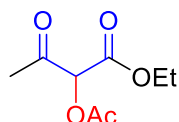
Выход: 76% (190.2 мг, 0.76 ммоль, Pt(+)-Pt(-)) и 59% (147.6 мг, 0.59 ммоль, C(+)-Fe(-)).

Желтое масло. $R_f = 0.34$ (PE:EtOAc = 5:1).

¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃, δ): 1.19 (t, $J = 7.0$ Гц, 3H), 2.20 (s, 3H), 4.22 (q, $J = 7.0$ Гц, 2H), 6.31 (s, 1H), 7.48 (t, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.61 (t, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.91-7.99 (d, $J = 7.3$ Гц, 2H).

¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃, δ): 13.8, 20.5, 62.5, 74.4, 128.7, 129.1, 134.2, 165.1, 169.5, 189.6.

Этил-2-ацетокси-3-оксобутаноат, 3ба [327]



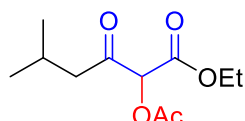
Выход: 70% (131.7 мг, 0.70 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

Желтое масло. $R_f = 0.25$ (PE:EtOAc = 5:1).

¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃, δ): 1.30 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 4.27 (q, $J = 7.3$ Гц), 5.48 (s, 1H).

¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃, δ): 14.0, 20.4, 27.2, 62.5, 77.9, 164.5, 169.4, 197.5.

Этил-2-ацетокси-5-метил-3-оксогексаноат, 3са [412]



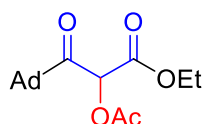
Выход: 81% (186.5 мг, 0.81 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

Масло. $R_f = 0.54$ (PE:EtOAc = 5:1).

¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃, δ): 0.90 (d, $J = 6.6$ Гц, 3H), 0.92 (d, $J = 6.6$ Гц, 3H), 1.28 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 2.13-2.17 (m, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.51 (d, $J = 6.6$ Гц, 2H), 4.25 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 5.45 (s, 1H).

¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃, δ): 14.0, 20.4, 22.3, 22.4, 24.0, 48.5, 62.4, 77.8, 164.6, 169.4, 199.3.

Этил-2-ацетокси-3-(адамантан-1-ил)-3-оксопропаноат, 3да



Выход: 36% (111.0 мг, 0.36 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

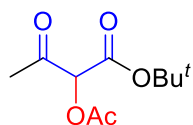
Масло. $R_f = 0.60$ (PE:EtOAc = 5:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.25 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 1.65-1.76 (m, 6H), 1.85-1.88 (m, 6H), 2.01-2.08 (m, 3H), 2.16 (s, 3H), 4.22 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 5.89 (s, 1H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.9, 20.4, 27.7, 36.3, 37.7, 46.9, 62.1, 71.4, 165.4, 169.4, 204.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NaO}_5]^+$: 331.1516. Найдено: 331.1511.

Трет-бутил-2-ацетокси-3-оксобутаноат, 3еа [413]



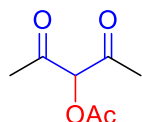
Выход: 78% (168.7 мг, 0.78 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

Масло. $R_f = 0.38$ (PE:EtOAc = 5:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.47 (s, 9H), 2.19 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 5.37 (s, 1H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 20.4, 27.2, 27.8, 78.4, 84.0, 163.3, 169.5, 197.7.

2,4-Диоксопентан-3-ил ацетат, 3фа [414]



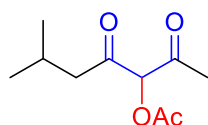
Выход: 73% (115.4 мг, 0.73 ммоль, Pt(+)-Pt(-)) и 62% (98.1 мг, 0.62 ммоль, C(+)-Fe(-)).

Масло. $R_f = 0.26$ (PE:EtOAc = 5:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 2.00 (s, 6H, enol), 2.23 (s, 3H), 2.24 (s, 3H, enol), 2.28 (s, 6H), 5.47 (s, 1H), 14.41 (s, 1H, enol).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 20.3, 20.4, 20.7, 27.3, 85.1, 169.2, 184.7, 199.0.

6-Метил-2,4-диоксогептан-3-ил ацетат, 3га



Выход: 39% (78.1 мг, 0.39 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

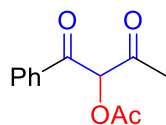
Желтое масло. $R_f = 0.53$ (PE:EtOAc = 5:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.86-0.92 (m, 12H, keto + enol), 1.99 (s, 3H, enol), 2.11-2.17 (m, 4H, keto + enol), 2.21 (s, 3H), 2.23 (s, 3H, enol), 2.25 (s, 3H), 2.47 (d, $J = 6.6$ Гц, 2H), 5.43 (s, 1H), 14.57 (s, 1H, enol).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 20.3, 20.4, 21.1, 22.2, 22.4, 22.6, 23.7, 25.4, 27.1, 41.4, 48.4, 85.2, 128.3, 169.2, 169.5, 185.4, 186.3, 199.1, 200.7.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{10}H_{16}NaO_4]^+$: 223.0941. Найдено: 223.0938.

1,3-Диоксо-1-фенилбутан-2-ил ацетат, 3ha [415]



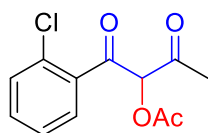
Выход: 70% (154.1 мг, 0.70 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

Желтое масло. $R_f = 0.30$ (PE:EtOAc = 7:1).

1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 2.11 (s, 3H, enol), 2.14 (s, 3H, enol), 2.22 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 6.25 (s, 1H), 7.40-7.44 (m, 3H, enol), 7.47 (t, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.60 (t, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.73 (d, $J = 8.0$ Гц, 2H, enol), 7.99 (d, $J = 7.5$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$, δ): 20.5, 26.8, 82.2, 128.1, 128.3, 128.7, 129.5, 134.2, 134.3, 169.3, 190.9, 199.4.

1-(2-Хлорфенил)-1,3-диоксобутан-2-ил ацетат, 3ia



Выход: 67% (170.6 мг, 0.67 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

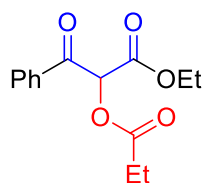
Желтое масло. $R_f = 0.35$ (PE:EtOAc = 5:1).

1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 1.90 (s, 3H, enol), 2.13 (s, 3H, enol), 2.15 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 6.17 (s, 1H), 7.28-7.42 (m, 9H, keto+enol), 7.54 (d, $J = 7.3$ Гц, 1H), 14.37 (s, 1H, enol).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$, δ): 20.02, 20.03, 21.8, 27.5, 83.6, 126.5, 126.8, 127.8, 129.0, 129.8, 129.9, 130.5, 131.2, 131.7, 132.7, 133.1, 135.8, 169.30, 169.34, 177.5, 189.0, 193.4, 198.2.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{12}H_{11}NaClO_4]^+$: 277.0238. Найдено: 277.0239.

Этил-3-оксо-3-фенил-2-(пропионилокси)пропаноат, 3ab



Выход: 92% (243.1 мг, 0.92 ммоль, Pt(+)-Pt(-)) и 51% (134.8 мг, 0.51 ммоль, C(+)-Fe(-)).

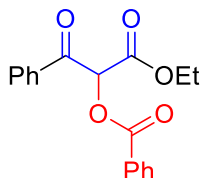
Масло. $R_f = 0.45$ (PE:EtOAc = 5:1).

1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 1.17-1.24 (m, 6H), 2.49 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 4.22 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 6.30 (s, 1H), 7.47 (t, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.60 (t, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.97 (d, $J = 8.0$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 8.8, 13.8, 27.1, 62.3, 74.3, 128.7, 129.1, 134.1, 134.2, 165.2, 172.9, 189.8.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NaO}_5]^+$: 287.0890. Найдено: 287.0886.

1-Этоксидиокси-3-фенилпропан-2-ил бензоат, 3ас [416]



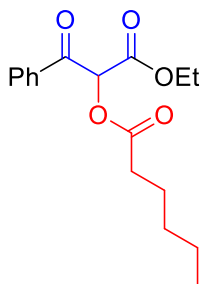
Выход: 85% (265.5 мг, 0.85 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

Масло. $R_f = 0.38$ (PE:EtOAc = 5:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.20 (t, $J = 7.0$ Гц, 3H), 4.26 (q, $J = 7.0$ Гц, 2H), 6.53 (s, 1H), 7.38 - 7.59 (m, 4H), 7.53 - 7.61 (m, 2H), 8.05-8.09 (m, 4H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.8, 62.3, 74.8, 128.34, 128.38, 128.7, 129.1, 130.0, 133.7, 134.08, 134.11, 164.9, 165.1, 189.6.

1-Этоксидиокси-3-фенилпропан-2-ил гексаноат, 3ад



Выход: 88% (269.6 мг, 0.88 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

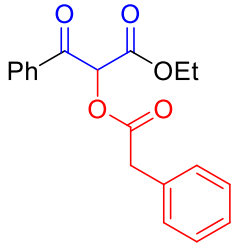
Масло. $R_f = 0.55$ (PE:EtOAc = 5:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.83-0.87 (m, 3H), 1.17-1.29 (m, 7H), 1.62-1.67 (m, 2H), 2.45 (t, $J = 7.2$ Гц, 2H), 4.22 (q, $J = 7.1$ Гц, 2H), 6.30 (s, 1H), 7.47 (t, $J = 7.4$ Гц, 2H), 7.60 (t, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.97 (d, $J = 7.3$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.77, 13.84, 22.2, 24.3, 31.0, 33.7, 62.3, 74.3, 128.7, 129.1, 134.1, 134.2, 165.2, 172.3, 189.8.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NaO}_5]^+$: 329.1359. Найдено: 329.1361.

Этил-3-оксо-3-фенил-2-(2-фенилацетокси)пропаноат, 3ае



Выход: 54% (176.2 мг, 0.54 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

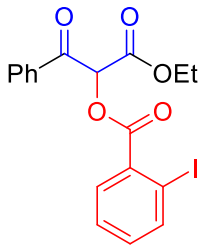
Масло. $R_f = 0.51$ (PE:EtOAc = 5:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.19 (t, $J = 7.0$ Гц, 3H), 3.79 (s, 2H), 4.22 (q, $J = 7.0$ Гц, 2H), 6.29 (s, 1H), 7.26 - 7.33 (m, 5H), 7.43 (t, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.59 (t, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.92 (d, $J = 7.7$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.8, 40.5, 62.4, 74.8, 127.3, 128.5, 128.6, 129.1, 129.3, 132.8, 134.1, 165.0, 170.1, 189.6.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NaO}_5]^+$: 349.1046. Найдено: 349.1046.

1-Этоксид-1,3-диоксо-3-фенилпропан-2-ил 2-йодбензоат, 3af



Выход: 29% (127.1 мг, 0.29 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

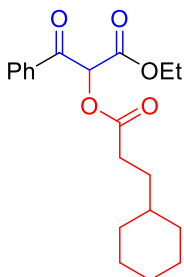
Масло. $R_f = 0.44$ (PE:EtOAc = 5:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.24 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 4.28 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 6.57 (s, 1H), 7.18 (t, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.42 (t, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.50 (t, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.63 (t, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.99 - 8.07 (m, 4H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.9, 62.6, 75.0, 94.7, 128.1, 128.8, 129.3, 132.0, 132.9, 133.4, 134.3, 141.6, 164.7, 164.9, 189.3.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{INaO}_5]^+$: 460.9856. Найдено: 460.9837.

Этил-2-((3-циклогексилпропаноил)окси)-3-оксо-3-фенилпропаноат, 3ag



Выход: 83% (287.5 мг, 0.83 ммоль, Pt(+)-Pt(-)) и 64% (221.7 мг, 0.64 ммоль, C(+)-Fe(-)).

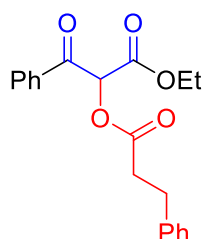
Масло. $R_f = 0.57$ (PE:EtOAc = 5:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.81-0.95 (m, 3H), 1.16-1.24 (m, 7H), 1.53-1.68 (m, 6H), 2.48 (t, $J = 8.0$ Гц, 2H), 4.24 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 6.30 (s, 1H), 7.48 (t, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.61 (t, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.98 (t, $J = 7.3$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.9, 26.1, 26.5, 31.3, 32.0, 32.8, 37.0, 62.4, 74.3, 128.7, 129.2, 134.1, 134.3, 165.3, 172.7, 189.9.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{NaO}_5]^+$: 369.1672. Найдено: 369.1658.

Этил-3-оксо-3-фенил-2-((3-фенилпропаноил)окси)пропаноат, 3аh



Выход: 48% (163.4 мг, 0.48 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

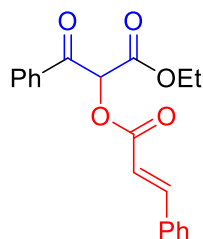
Масло. $R_f = 0.46$ (PE:EtOAc = 5:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.21 (t, $J = 7.0$ Гц, 3H), 2.79-2.85 (m, 2H), 2.97-3.02 (m, 2H), 4.24 (q, $J = 7.0$ Гц, 2H), 6.32 (s, 1H), 7.17-7.21 (m, 3H), 7.24-7.29 (m, 2H), 7.45-7.50 (m, 2H), 7.59-7.63 (m, 1H), 7.95-7.98 (m, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.9, 30.5, 35.2, 62.4, 74.4, 126.3, 128.2, 128.5, 128.7, 129.1, 134.13, 134.15, 139.9, 165.1, 171.4, 189.6.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NaO}_5]^+$: 363.1203. Найдено: 363.1206.

1-Этокси-1,3-диоксо-3-фенилпропан-2-ил циннамат, 3аi



Выход: 67% (226.7 мг, 0.67 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

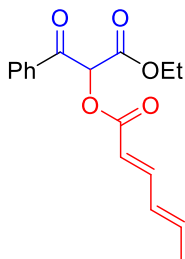
Масло. $R_f = 0.51$ (PE:EtOAc = 5:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.23 (t, $J = 7.3$ Гц, 3H), 4.27 (q, $J = 7.3$ Гц, 2H), 6.46 (s, 1H), 6.57 (d, $J = 16.0$ Гц, 1H), 7.36-7.40 (m, 3H), 7.50-7.53 (m, 4H), 7.60-7.65 (m, 1H), 7.79 (d, $J = 16.0$ Гц, 1H), 8.02-8.06 (m, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.9, 62.4, 74.4, 116.1, 128.3, 128.8, 128.9, 129.2, 130.8, 133.9, 134.2, 134.3, 147.2, 165.2, 165.3, 189.8.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NaO}_5]^+$: 361.1046. Найдено: 361.1041.

1-Этоксид-1,3-диоксо-3-фенилпропан-2-ил (2*E*,4*E*)-гекса-2,4-диеноат, 3аj



Выход: 58% (175.4 мг, 0.58 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

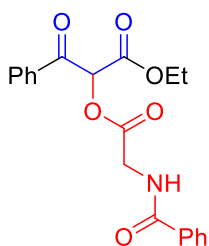
Масло. $R_f = 0.22$ (PE:EtOAc = 10:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.21 (t, $J = 7.0$ Гц, 3H), 1.84 (d, $J = 4.8$ Гц, 3H), 4.24 (q, $J = 7.0$ Гц, 2H), 5.89 (d, $J = 15.4$ Гц, 1H), 6.13-6.25 (m, 2H), 6.37 (s, 1H), 7.30-7.39 (m, 1H), 7.47 (t, $J = 7.3$ Гц, 2H), 7.60 (t, $J = 7.3$ Гц, 1H), 8.01 (d, $J = 7.3$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.9, 18.7, 62.4, 74.3, 116.8, 128.7, 129.2, 129.6, 134.1, 134.3, 141.2, 147.5, 165.4, 165.6, 190.0.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NaO}_5]^+$: 325.1046. Найдено: 325.1044.

Этил 2-((бензоглицил)окси)-3-оксо-3-фенилпропаноат, 3ак



Выход: 56% (206.8 мг, 0.56 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

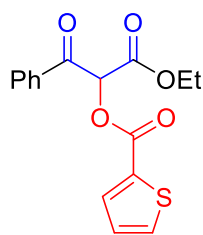
Белые кристаллы. $R_f = 0.40$ (PE:EtOAc = 10:1), $T_{\text{пл}} = 101-103$ °C.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.20 (t, $J = 7.0$ Гц, 3H), 4.24 (q, $J = 7.0$ Гц, 2H), 4.34-4.49 (m, 2H), 6.36 (s, 1H), 6.72 (br.s, 1H), 7.37-7.51 (m, 5H), 7.61 (t, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.76 (d, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.98 (d, $J = 8.0$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.9, 41.6, 62.7, 75.1, 127.1, 128.6, 128.8, 129.2, 131.9, 133.4, 133.9, 134.4, 164.6, 167.5, 168.9, 189.0.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NNaO}_6]^+$: 392.1105. Найдено: 392.1101.

1-Этоксид-1,3-диоксо-3-фенилпропан-2-ил тиофен-2-карбоксилат, 3al



Выход: 38% (121.0 мг, 0.38 ммоль, Pt(+)-Pt(-)).

Масло. $R_f = 0.28$ (PE:EtOAc = 10:1).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.23 (t, $J = 7.0$ Гц, 3H), 4.27 (q, $J = 7.0$ Гц, 2H), 6.45 (s, 1H), 7.10 (dd, $J = 3.8$ Гц, $J = 5.0$ Гц, 1H), 7.46-7.52 (m, 2H), 7.59-7.64 (m, 2H), 7.88-7.89 (m, 1H), 8.03-8.06 (m, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.9, 62.5, 75.0, 128.0, 128.8, 129.3, 131.6, 133.9, 134.2, 134.9, 160.5, 165.1, 189.5.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NaO}_5\text{S}]^+$: 341.0454. Найдено: 341.0455.

Эксперимент к Схеме 5.5, опыты а-е

а) Этил-2-бром-3-оксо-3-фенилпропаноат (**A**) (271.1 мг, 1.0 ммоль) был добавлен к уксусной кислоте (601.0 мг, 10.0 ммоль). Смесь перемешивали в течении 70 минут при температуре 25-30 °С. Конверсия исходного соединения **A** отслеживалась с помощью ТСХ.

б) Уксусная кислота (601.0 мг, 10.0 ммоль) была добавлена к раствору этил-2-бром-3-оксо-3-фенилпропаноат (**A**) (271.1 мг, 1.0 ммоль) в 11 мл ДМСО/ H_2O (10/1). Смесь перемешивали в течении 70 минут при температуре 25-30 °С. Конверсия исходного соединения **A** отслеживалась с помощью ТСХ.

в) Уксусная кислота (601.0 мг, 10.0 ммоль) была добавлена к раствору этил-2-бром-3-оксо-3-фенилпропаноат (**A**) (271.1 мг, 1.0 ммоль) в 11 мл ДМСО/ H_2O (10/1). Далее добавляли КВг (119.0 мг, 1.0 ммоль). Смесь перемешивали в течении 70 минут при температуре 25-30 °С. Конверсия исходного соединения **A** отслеживалась с помощью ТСХ.

г) Этил-2-бром-3-оксо-3-фенилпропаноат (**A**) (271.1 мг, 1.0 ммоль) был добавлен к уксусной кислоте (601.0 мг, 10.0 ммоль). Далее добавляли КОН (56.1 мг, 1.0 ммоль). Смесь перемешивали в течении 70 минут при температуре 25-30 °С. Конверсия исходного соединения **A** отслеживалась с помощью ТСХ.

д) Уксусная кислота (601.0 мг, 10.0 ммоль) была добавлена к раствору этил-2-бром-3-оксо-3-фенилпропаноата (**A**) (271.1 мг, 1.0 ммоль) в 11 мл ДМСО/ H_2O (10/1). Далее добавляли КОН (56.1 мг, 1.0 ммоль). Смесь перемешивали в течении 70 минут при температуре 25-30 °С. Добавляли CH_2Cl_2 (40 мл). Органическую фазу промывали насыщенным раствором NaCl (10 мл), 5% водным раствором NaHCO_3 (2×10 мл), и снова насыщенным раствором NaCl (10 мл),

сушили над $MgSO_4$, фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Продукт **3аа** выделяли хроматографией на SiO_2 с использованием элюента PE:EtOAc с увеличением доли EtOAc от 5 до 50 объемных процентов.

е) Уксусная кислота (601.0 мг, 10.0 ммоль) была добавлена к раствору этил-2-бром-3-оксо-3-фенилпропаноата (**A**) (271.1 мг, 1.0 ммоль) в 11 мл ДМСО/ H_2O (10/1). Далее добавляли AcOK (98.1 мг, 1.0 ммоль). Смесь перемешивали в течении 70 минут при температуре 25-30 °С. Добавляли CH_2Cl_2 (40 мл). Органическую фазу промывали насыщенным раствором NaCl (10 мл), 5% водным раствором $NaHCO_3$ (2×10 мл), и снова насыщенным раствором NaCl (10 мл), сушили над $MgSO_4$, фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Продукт **3аа** выделяли хроматографией на SiO_2 с использованием элюента ПЭ:EtOAc с увеличением доли EtOAc от 5 до 50 объемных процентов.

Эксперимент к Схеме 5.6

Оборудование: неразделенная электрохимическая ячейка с платиновым анодом (3 cm^2) и платиновым катодом (3 cm^2) подключенная к источнику постоянного тока. Через раствор этил бензоилацетата **1а** (1.0 ммоль, 213.6 мг), уксусной кислоты **2а** (10.0 ммоль, 601.0 мг) и электролита KBr (119.0 мг, 1.0 ммоль) в 11 мл CH_3CN-H_2O (10:1) пропускали электрический ток в гальваностатическом режиме $I=100$ мА (33.3 мА/ cm^2) в течении 70 минут при перемешивании и температуре 35-40 °С. После электроды промывали CH_2Cl_2 (2×20 мл). Объединенные органические фазы промывали насыщенным раствором NaCl (10 мл), 5% водным раствором $NaHCO_3$ (2×10 мл), и снова насыщенным раствором NaCl (10 мл), сушили над $MgSO_4$, фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Продукты **A** и **3аа** выделяли хроматографией на SiO_2 с использованием элюента ПЭ:EtOAc с увеличением доли EtOAc от 5 до 50 объемных процентов.

Экспериментальная часть к главе 2.6. Синтез α -бромэфиров из альдегидов в гетерогенной системе CAN - LiBr

Исходные материалы. Растворители: этилацетат (ЭА), петролейный эфир 40/70 (ПЭ), метанол, $CHCl_3$ - очищали перед использованием перегонкой. Реактивы: $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ (CAN), LiBr, NaBr, NH_4Br , альдегиды **1а-f** - были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки.

Эксперимент к Таблице 6.1

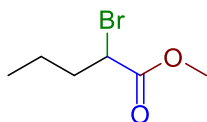
В грушевидную двухгорлую колбу объемом 25 мл, снабженную термометром и обратным холодильником добавляли CAN (0.548-2.74 г, 1.0-5.0 ммоль), LiBr (87-347 мг, 1.0-4.0 ммоль) (опыт 11: NaBr (309 мг, 3.0 ммоль) вместо LiBr; опыт 12: NH_4Br (294 мг, 3.0 ммоль) вместо

LiBr). Далее добавляли альдегид **1c** (114 мг, 1.0 ммоль), реакционную массу перемешивали и оставляли на 10-15 минут. Добавляли метанол (32-64 мг, 1.0-2.0 ммоль), реакционную массу перемешивали и оставляли на 20 часов при 20 °С (опыт 8: 3.5 часа при 35-40 °С). Затем реакционную массу охлаждали, разбавляли водой (10-15 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 10-15 мл). Объединенные органические фазы промывали водным раствором NaHCO₃ (10 мл) и водой (10 мл), сушили над MgSO₄. Фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Конверсию альдегида **1c** и выход продуктов **2c** и **3c** определяли с помощью газовой хроматографии с использованием метил пентаноата и метил деканоата в качестве стандарта.

Эксперимент к Таблице 6.2

В грушевидной двухгорлой колбе объемом 25 мл, снабженной термометром и обратным холодильником смешивали CAN (2.2 г, 4.0 ммоль), LiBr (261 мг, 3.0 ммоль). Далее добавляли альдегид **1a-f** (86-156 мг, 1.0 ммоль), реакционную массу перемешивали и оставляли на 10-15 минут. Добавляли метанол (64 мг, 2.0 ммоль), реакционную массу перемешивали и оставляли на 20 часов при 20 °С (3.5 часа при 35-40 °С). Затем реакционную массу охлаждали, разбавляли водой (10-15 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 10-15 мл). Объединенные органические фазы промывали водным раствором NaHCO₃ (10 мл) и водой (10 мл), сушили над MgSO₄. Фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). 2-Бромэфиры **2a-f** выделяли хроматографией на SiO₂ с использованием элюента ПЭ:CHCl₃ с увеличением доли CHCl₃ от 10 до 50 объемных процентов.

Метил 2-бромпентаноат, **2a** [417]



Выход: 78% (152.0 мг, 0.78 ммоль).

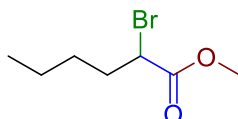
¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃, δ): 0.93 (3H, t, *J* = 7.3 Гц), 1.36-1.50 (2H, m), 1.93-2.04 (2H, m), 3.75 (3H, s), 4.22 (1H, t, *J* = 7.3 Гц).

¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃, δ): 13.23, 20.52, 36.84, 45.47, 52.86, 170.38.

ИК (KBr): 2930, 1743, 671 cm⁻¹.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z* [M+Na]⁺. Рассчитано для [C₆H₁₁BrO₂+Na]⁺ : 216.9835 (⁷⁹Br) и 218.9814 (⁸¹Br). Найдено: 216.9835 (⁷⁹Br) и 218.9819 (⁸¹Br).

Метил 2-бромгексаноат, **2b** [346]



Выход: 80% (167.0 мг, 0.80 ммоль).

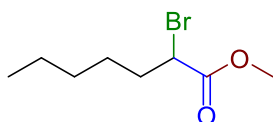
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.90 (3H, t, $J = 7.3$ Гц), 1.31-1.46 (4H, m), 1.90-2.13 (2H, m), 3.76 (3H, s), 4.20 (1H, t, $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.77, 21.94, 29.36, 34.64, 45.72, 52.84, 170.38.

ИК (KBr): 2933, 1746, 672 cm^{-1} .

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrO}_2+\text{Na}]^+$: 230.9991 (^{79}Br) и 232.9971 (^{81}Br). Найдено: 230.9986 (^{79}Br) и 232.9963 (^{81}Br).

Метил 2-бромгептаноат, 2c [417]



Выход: 82% (183.0 мг, 0.80 ммоль).

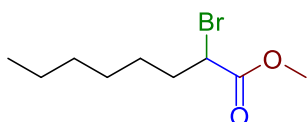
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.88 (3H, t, $J = 6.6$ Гц), 1.24-1.44 (6H, m), 1.90-2.07 (2H, m), 3.77 (3H, s), 4.21 (1H, t, $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.89, 22.34, 26.92, 30.95, 34.89, 45.78, 52.87, 170.41.

ИК (KBr): 2930, 1747, 673 cm^{-1} .

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}_2+\text{Na}]^+$: 245.0148 (^{79}Br) и 247.0127 (^{81}Br). Найдено: 245.0141 (^{79}Br) и 247.0116 (^{81}Br).

Метил 2-бромоктаноат, 2d [417]



Выход: 70% (166.0 мг, 0.70 ммоль).

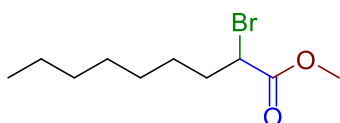
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.86 (3H, t, $J = 6.6$ Гц), 1.27-1.44 (8H, m), 1.91-2.06 (2H, m), 3.76 (3H, s), 4.20 (1H, t, $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.94, 22.44, 27.17, 28.43, 31.44, 34.91, 45.74, 52.81, 170.37.

ИК (KBr): 2930, 1746, 673 cm^{-1} .

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BrO}_2+\text{Na}]^+$: 259.0304 (^{79}Br) и 261.0284 (^{81}Br). Найдено: 259.0295 (^{79}Br) и 261.0283 (^{81}Br).

Метил 2-бромнонаноат, 2e [418]



Выход: 60% (151.0 мг, 0.60 ммоль).

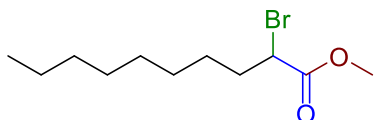
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.86 (3H, t, $J = 6.6$ Гц), 1.26-1.45 (10H, m), 1.90-2.07 (2H, m), 3.76 (3H, s), 4.20 (1H, t, $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 14.02, 22.56, 27.23, 28.74, 28.93, 31.64, 34.92, 45.75, 52.75, 170.37.

ИК (KBr): 2927, 1746, 673 cm^{-1} .

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BrO}_2+\text{Na}]^+$: 273.0461 (^{79}Br) и 275.0440 (^{81}Br). Найдено: 273.0455 (^{79}Br) и 275.0440 (^{81}Br).

Метил 2-бромдеcanoат, **2f** [417]



Выход: 53% (141.0 мг, 0.53 ммоль).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.85 (3H, t, $J = 6.6$ Гц), 1.24-1.46 (12H, m), 1.88-2.08 (2H, m), 3.74 (3H, s), 4.19 (1H, t, $J = 7.3$ Гц).

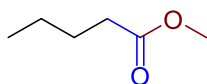
^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 14.00, 22.57, 27.20, 28.75, 29.06, 29.21, 31.73, 34.89, 45.69, 52.77, 170.31.

ИК (KBr): 2927, 1746, 673 cm^{-1} .

Эксперимент к Таблице 6.3

В грушевидной двухгорлой колбе объемом 25 мл, снабженной термометром и обратным холодильником смешивали CAN (1.1 г, 2.0 ммоль), LiBr (26 мг, 0.3 ммоль). Далее добавляли метанол (64 мг, 2.0 ммоль), реакционную массу перемешивали. Добавляли альдегид **1a-f** (86-156 мг, 1.0 ммоль), реакционную массу перемешивали и оставляли на 3.5 часа при 35-40 °С. Затем реакционную массу охлаждали, разбавляли водой (10-15 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 10-15 мл). Объединенные органические фазы промывали водным раствором NaHCO_3 (10 мл) и водой (10 мл), сушили над MgSO_4 . Фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Метилловые эфиры **3a-f** выделяли хроматографией на SiO_2 с использованием элюента ПЭ: CHCl_3 с увеличением доли CHCl_3 от 10 до 50 объемных процентов.

Метил пентаноат, **3a** [419]



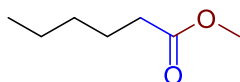
Выход: 70% (81.0 мг, 0.70 ммоль).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.89 (3H, t, $J = 7.3$ Гц), 1.26-1.38 (2H, m), 1.53-1.63 (2H, m), 2.28 (2H, t, $J = 7.5$ Гц), 3.64 (3H, s).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.61, 22.21, 26.98, 33.75, 51.33, 174.22.

ИК (KBr): 2930, 1742 cm^{-1} .

Метил гексаноат, **3b** [420]



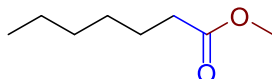
Выход: 73% (95.0 мг, 0.73 ммоль).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.86 (3H, t, $J = 6.5$ Гц), 1.27-1.28 (4H, m), 1.57-1.62 (2H, m), 2.27 (2H, t, $J = 7.5$ Гц), 3.63 (3H, s).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.81, 22.25, 24.59, 31.27, 34.01, 51.33, 174.24.

ИК (KBr): 2935, 1743 cm^{-1} .

Метил гептаноат, 3c [420]



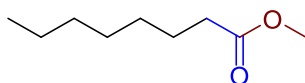
Выход: 73% (105.0 мг, 0.73 ммоль).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.86 (3H, t, $J = 6.8$ Гц), 1.27-1.34 (4H, m), 1.55-1.62 (2H, m), 2.28 (2H, t, $J = 7.5$ Гц), 3.64 (3H, s).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.97, 22.44, 24.90, 28.80, 31.42, 34.10, 51.40, 174.32.

ИК (KBr): 2933, 1740 cm^{-1} .

Метил октаноат, 3d [421]



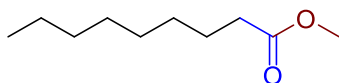
Выход: 70% (111.0 мг, 0.70 ммоль).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.86 (3H, t, $J = 6.6$ Гц), 1.26-1.35 (4H, m), 1.58-1.62 (2H, m), 2.28 (2H, t, $J = 7.5$ Гц), 3.64 (3H, s).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.99, 22.54, 24.92, 28.87, 29.06, 31.61, 34.07, 51.35, 174.27.

ИК (KBr): 2929, 1742 cm^{-1} .

Метил нонаноат, 3e [422]



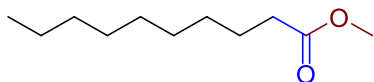
Выход: 76% (131.0 мг, 0.76 ммоль).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.86 (3H, t, $J = 6.6$ Гц), 1.27-1.35 (4H, m), 1.56-1.63 (2H, m), 2.29 (2H, t, $J = 6.6$ Гц), 3.65 (3H, s).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 14.06, 22.63, 24.96, 29.09, 29.15, 29.21, 31.79, 34.12, 51.41, 174.32.

ИК (KBr): 2927, 1744 cm^{-1} .

Метил деканоат, 3f [421]



Выход: 74% (138.0 мг, 0.74 ммоль).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.85 (3H, t, $J = 6.6$ Гц), 1.24-1.32 (4H, m), 1.55-1.68 (2H, m), 2.27 (2H, t, $J = 7.5$ Гц), 3.63 (3H, s).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 14.02, 22.60, 24.92, 29.11, 29.21(2C), 29.36, 31.82, 34.06, 51.32, 174.22.

ИК (KBr): 2931, 1743 cm^{-1} .

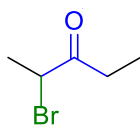
Экспериментальная часть к главе 2.7. Синтез галогенкетонов из вторичных спиртов с использованием системы пероксид водорода – галогенводородная кислота

Исходные материалы. Растворители: этилацетат (ЭА), петролейный эфир 40/70 (ПЭ), CH_3CN - очищали перед использованием перегонкой. Реактивы: $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (CAN), LiBr, NaBr, NH_4Br , пентанол-3 (**1a**), 2,4-диметилпентанол-3 (**1h**), нонанол-4 (**1f**), 2-метилоктанол-3 (**1g**), 1-фенилгексанол-1 (**4c**), HBr (48% водн.), H_2O_2 (35% водн.), Na_2SO_4 , Na_2SO_3 - были приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без предварительной очистки.

Эксперимент к Таблице 7.1

К раствору спирта **1a** (88.2 мг, 1.0 ммоль) и HBr (48% водн., 0.136-0.679 мл, 1.2-6 ммоль) в 1 мл растворителя добавляли H_2O_2 (35% водн., 0.43-1.29 мл, 5-15 ммоль) порциями (0.2-0.3 мл) в течении 6-10 часов при температуре 65-70 °С. После добавления первой порции наблюдались коричневые пары и ярко-оранжевый цвет реакционной массы. Следующие порции пероксида водорода добавляли после обесцвечивания реакционной смеси (бледно-желтого цвета), затем реакционную массу охлаждали, добавляли диэтиловый эфир (15 мл) и Na_2SO_3 (1 г). Органический слой декантировали и промывали водой (5 мл), затем сушили над Na_2SO_4 . Фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Выход продуктов **2a**, **3a** и **7a** определяли с помощью газовой хроматографии с использованием гептана-4-она и ундекана-6-она в качестве стандарта.

2-Бромпентан-3-он, **2a** [423]

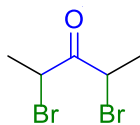


Выход: 79% (130.0 мг, 0.79 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.10 (t, 3H, CH_3 , $J = 7.2$ Гц), 1.72 (d, 3H, CH_3CHBr , $J = 6.9$ Гц), 2.51-2.65 (m, 1H, CH_2), 2.78-2.92 (m, 1H, CH_2), 4.40 (q, CHBr , $J = 6.9$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 8.17 (CH_3), 20.14 ($\underline{\text{CH}_3\text{CHBr}}$), 31.95 (CH_2), 47.26 (CHBr), 205.09 (CO).

2,4-Дибромпентан-3-он (смесь *meso*- и *rac*-изомеров 1:2), 3a [423, 424]

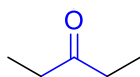


Выход: 79% (192.0 мг, 0.79 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): **pair dl (rac)**: 1.79 (d, 3H, CH_3 , $J = 6.6$ Гц), 4.97 (q, 1H, CHBr , $J = 6.6$ Гц), **meso**: 1.86 (d, 3H, CH_3 , $J = 6.6$ Гц), 4.76 (q, 1H, CHBr , $J = 6.6$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): **pair dl (rac)**: 19.50 (2CH_3), 43.82 (CHBr), 195.99 (CO), **meso**: 21.74 (2CH_3), 44.01 (CHBr), 197.99 (CO).

Пентан-3-он, 7a



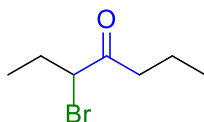
Выход: 33% (28.0 мг, 0.28 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.97 (t, 6H, 2CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 2.35 (t, 4H, 2CH_2 , $J = 7.3$ Гц).

Эксперимент к Таблице 7.2

К раствору спирта **1a-h**, **4a-e** (88.2-256.5 мг, 1.0 ммоль) и HBr (48% водн., 0.136 мл, 1.2 ммоль) в CH_3CN (1 мл) добавляли H_2O_2 (35% водн., 0.86 мл, 10 ммоль) порциями (0.2-0.3 мл) в течении 6 часов, при температуре 65-70 °С. После добавления первой порции наблюдались коричневые пары и ярко-оранжевый цвет реакционной массы. Следующие порции пероксида водорода добавляли после обесцвечивания реакционной смеси (бледно-желтого цвета), затем реакционную массу охлаждали, добавляли диэтиловый эфир (15 мл) и Na_2SO_3 (1 г). Органический слой декантировали и промывали водой (5 мл), затем сушили над Na_2SO_4 . Фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Продукты **2a-e** и **5a-e** выделяли хроматографией на SiO_2 с использованием элюента ПЭ:ЭА (100:1).

3-Бромгептан-4-он, 2b [425]

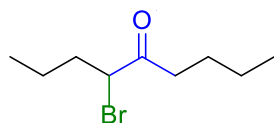


Выход: 82% (158.0 мг, 0.82 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.93 (t, 3H, CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.00 (t, 3H, CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.58-1.70 (m, 2H, CH_2), 1.90-2.07 (m, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{CHBr}}$), 2.57-2.71 (m, 2H, CH_2CO), 4.16 (dd, 1H, CHBr , $J = 6.4$ Гц, $J = 8.0$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 11.97 (CH_3), 13.58 (CH_3), 17.39 (CH_2), 26.88 (CH_2CHBr), 40.90 (CH_2CO), 55.48 (CHBr), 204.21 (CO).

4-Бромнонан-5-он, 2c [426]

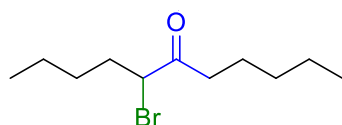


Выход: 73% (161.0 мг, 0.73 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.88-0.95 (m, 6H, 2 CH_3), 1.28-1.61 (m, 6H, 3 CH_2), 1.84-2.00 (m, 2H, CH_2CHBr), 2.56-2.75 (m, 2H, CH_2CO), 4.23 (dd, 1H, CHBr , $J = 6.5$ Гц, $J = 8.0$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.39 (CH_3), 13.78 (CH_3), 20.60 (CH_2), 22.18 (CH_2), 26.04 (CH_2), 35.39 (CH_2CHBr), 38.64 (CH_2CO), 53.53 (CHBr), 204.37 (CO).

5-Бромундекан-6-он, 2d [425, 427]

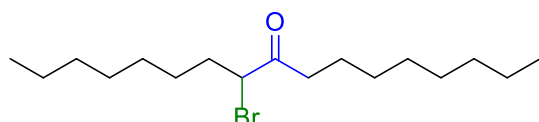


Выход: 81% (201.0 мг, 0.81 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.86-0.92 (m, 6H, 2 CH_3), 1.25-1.46 (m, 8H, 4 CH_2), 1.55-1.65 (m, 2H, CH_2), 1.85-2.04 (m, 2H, CH_2CHBr), 2.57-2.72 (m, 2H, CH_2CO), 4.22 (dd, 1H, CHBr , $J = 6.7$ Гц, $J = 7.9$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.80 (CH_3), 13.87 (CH_3), 22.10 (CH_2), 22.40 (CH_2), 23.64 (CH_2), 29.47 (CH_2), 31.23 (CH_2), 33.18 (CH_2CHBr), 38.91 (CH_2CO), 53.79 (CHBr), 204.40 (CO).

8-Бромгептадекан-9-он, 2e



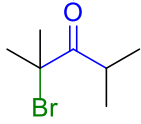
Выход: 64% (213.0 мг, 0.64 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.87 (t, 6H, 2 CH_3 , $J = 6.6$ Гц), 1.27 (m, 20H, CH_2), 1.58-1.62 (m, 2H, CH_2), 1.88-1.97 (m, 2H, CH_2CHBr), 2.58-2.72 (m, 2H, CH_2CO), 4.22 (t, 1H, CHBr , $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 14.03 (CH_3), 14.05 (CH_3), 22.58 (CH_2), 22.63 (CH_2), 23.99 (CH_2), 27.36 (CH_2), 28.95 (CH_2), 28.98 (CH_2), 29.08 (CH_2), 29.11 (CH_2), 29.31 (CH_2), 31.68 (CH_2), 31.81 (CH_2), 33.49 (CH_2), 38.95 (CH_2CO), 53.84 (CHBr), 204.41 (CO).

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{BrNaO}]^+$: 355.1607 (^{79}Br) и 357.1587 (^{81}Br). Найдено: 355.1603 (^{79}Br) и 357.1584 (^{81}Br).

2-Бром-2,4-диметилпентан-3-он, 2h [425]

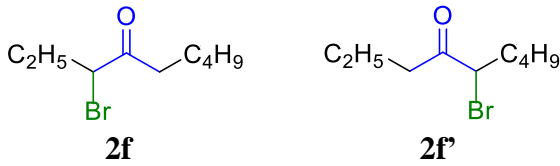


Выход: 87% (168.0 мг, 0.87 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.16 (d, 6H, 2CH_3 , $J = 6.6$ Гц), 1.85 (s, 6H, 2CH_3), 3.37-3.50 (m, 1H CH).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 20.89, 29.30, 34.54, 64.56, 209.93.

Смесь 3-бромнонан-4-он (**2f**) и 5-бромнонан-4-он (**2f'**) (соотношение **2f** : **2f'** по ЯМР ~ 1 : 1)

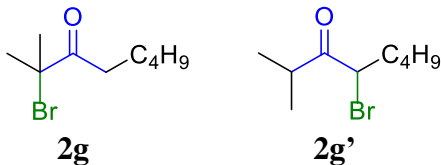


Выход: 78% (172.0 мг, 0.78 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.86-0.95 (m, 9H, 3CH_3), 1.00 (t, 3H, CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.23-1.39 (m, 8H, 4CH_2), 1.58-1.70 (m, 4H, 2CH_2), 1.87-2.08 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{CHBr}$), 2.54-2.75 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{CO}$), 4.17 (dd, H, CHBr , $J = 6.4$ Гц), 4.21 (dd, H, CHBr , $J = 6.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 11.97 (CH_3), 13.58 (CH_3), 13.78 (CH_3), 13.87 (CH_3), 17.40 (CH_2), 22.10 (CH_2), 22.40 (CH_2), 23.63 (CH_2), 26.88 (CH_2), 29.46 (CH_2), 31.22 (CH_2), 33.15 (CH_2), 39.00 (CH_2CO), 40.80 (CH_2CO), 53.78 (CHBr), 55.48 (CHBr), 204.23 (CO), 204.34 (CO).

Смесь 2-бром-2-метилоктан-3-он (**2g**) и 4-бром-2-метилоктан-3-он (**2g'**) (соотношение **2g** : **2g'** по ЯМР ~ 2 : 1)

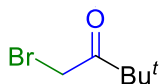


Выход: 82% (181.0 мг, 0.82 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.89 (t, 4.5H, 2CH_3 , $J = 6.8$ Гц), 1.12 (d, 1.5H, CH_3 , $J = 6.9$ Гц), 1.16 (d, 1.5H, CH_3 , $J = 6.7$ Гц), 1.26-1.36 (m, 6H, 4CH_2), 1.56-1.70 (m, 3H, 2CH_2), 1.84 (s, 6H, 2CH_3), 2.78 (t, 2H, CH_2CO , $J = 7.3$ Гц), 2.97-3.07 (m, 0.5H, CHCO), 4.36 (t, 0.5H, CHBr , $J = 7.2$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.81 (CH_3), 13.90 (CH_3), 18.65 (CH_2), 19.36 (CH_2), 22.18 (CH_3), 22.45 (CH_2), 24.44 (CH_2), 29.57 (CH_3), 31.24 (CH_2), 32.98 (CH_2), 36.04 (CH_2CO), 37.97 (CHCO), 51.70 (CHBr), 64.03 (CBr), 205.75 (CO), 207.63 (CO).

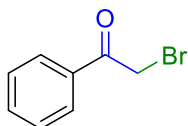
Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BrNaO}]^+$: 243.0355 (^{79}Br) и 245.0335 (^{81}Br). Найдено: 243.0348 (^{79}Br) и 245.0340 (^{81}Br).

1-Бром-3,3-диметилбутан-2-он, 5a [423]

Выход: 91% (163.0 мг, 0.91 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.21 (s, 9H, CH_3), 4.16 (s, 2H, CH_2).

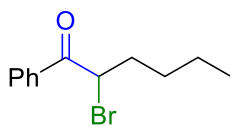
^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 26.70 (3CH_3), 31.60 (CH_2Br), 44.21 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 206.03 (CO).

2-Бром-1-фенилэтанон, 5b [428]

Выход: 85% (169.0 мг, 0.85 ммоль). Желтый порошок ($T_{\text{пл}} = 48\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 4.45 (s, 2H, CH_2Br), 7.48 (t, 2H, 2CH, $J = 7.3$ Гц), 7.60 (t, 1H, CH, $J = 7.3$ Гц), 7.98 (d, 2H, 2CH, $J = 7.3$ Гц).

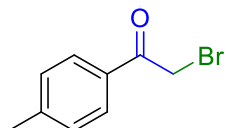
^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 30.88 (CH_2Br), 128.83 (2CH), 128.91 (2CH), 133.93 (2CH), 191.25 (CO).

2-Бром-1-фенилгексан-1-он, 5c [429]

Выход: 77% (196.0 мг, 0.77 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.92 (t, 3H, CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.33-1.53 (m, 4H, 2 CH_2), 2.07-2.27 (m, 2H, CH_2CHBr), 5.13 (t, 1H, CHBr , $J = 7.3$ Гц), 7.48 (t, 2H, 2CH, $J = 7.3$ Гц), 7.59 (t, 1H, CH, $J = 7.3$ Гц), 8.01 (d, 2H, 2CH, $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.84 (CH_3), 22.25 (CH_2), 29.63 (CH_2), 33.22 (CH_2), 47.26 (CHBr), 128.73 (2CH), 128.80 (2CH), 133.61 (CH), 134.52 (C), 193.27 (CO).

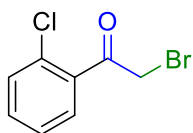
2-Бром-1-(*n*-толил)этан-1-он, 5d [430]

Выход: 78% (166.0 мг, 0.78 ммоль). Белые кристаллы ($T_{\text{пл}} = 53\text{-}54\text{ }^\circ\text{C}$).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 2.41 (s, 3H, CH_3), 4.41 (s, 2H; CH_2), 7.27 (d, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.86 (d, $J = 8.0$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 21.71 (CH_3), 30.90 (CH_2), 129.01 (CH), 129.50 (CH), 131.44 (C), 144.96 (C), 190.90 (CO).

2-Бром-1-(2-хлорфенил)этан-1-он, 5e [431]



Выход: 52% (121.0 мг, 0.52 ммоль). Желтое масло.

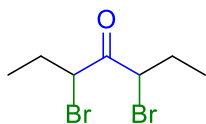
^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 4.51 (s, 2H; CH_2), 7.34-7.38 (m, 1H), 7.43-7.44 (m, 2H), 7.54-7.56 (m, 1H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 34.45 (CH_2), 127.13 (CH), 130.25 (CH), 130.57 (CH), 131.30 (CH), 132.73 (C), 136.24 (C), 194.01 (CO).

Эксперимент к Таблице 7.3

К раствору спирта **1a-h**, **4a-e** (88.2-256.5 мг, 1.0 ммоль) и HBr (48% водн., 0.136 мл, 6 ммоль) в CH_3CN (1 мл) добавляли H_2O_2 (35% водн., 1.29 мл, 15 ммоль) порциями (0.2-0.3 мл) в течении 6 часов при температуре 65-70 °С. После добавления первой порции наблюдались коричневые пары и ярко-оранжевый цвет реакционной массы. Следующие порции пероксида водорода добавляли после обесцвечивания реакционной смеси (бледно-желтого цвета), затем реакционную массу охлаждали, добавляли диэтиловый эфир (15 мл) и Na_2SO_3 (1 г). Органический слой декантировали и промывали водой (5 мл), затем сушили над Na_2SO_4 . Фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Продукты **3a-g** и **6a,b,d,e** выделяли хроматографией на SiO_2 с использованием элюента ПЭ:ЭА (100:1).

3,5-Дибромгептан-4-он, **3b** [423, 432]

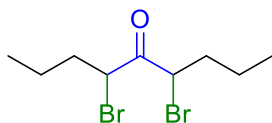


Выход: 83% (225.0 мг, 0.83 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): **pair dl (rac)**: 1.03 (t, 6H, 2CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.94-2.04 (m, 2H, CH_2), 2.12-2.21 (m, 2H, CH_2), 4.65 (t, 2H, CHBr , $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): **pair dl (rac)**: 11.88 (2CH_3), 26.06 (2CH_2), 51.70 (2CHBr), 194.34 (CO).

4,6-Дибромнонан-5-он, **3c** [423, 433]

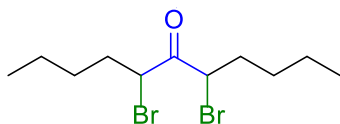


Выход: 88% (264.0 мг, 0.88 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): **pair dl (rac)**: 0.97 (t, 6H, CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.38-1.52 (m, 4H, 2CH_2), 1.90-2.01 (m, 2H, CH_2), 2.05-2.15 (m, 2H, CH_2), 4.73 (t, 2H, 2CHBr , $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): **pair dl (rac)**: 13.46 (2CH_3), 20.52 (2CH_2), 34.56 (2CH_2), 49.87 (2CHBr), 194.38 (CO).

5,7-Дибромундекан-6-он, 3d



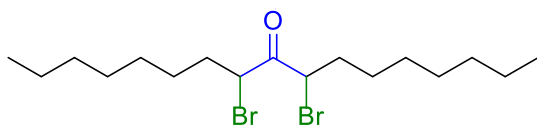
Выход: 74% (242.0 мг, 0.74 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): **pair dl (rac)**: 0.91 (t, 6H, 2CH_3 , $J = 6.6$ Гц), 1.38-1.45 (m, 8H, 4CH_2), 1.92-1.99 (m, 2H, CH_2), 2.08-2.20 (m, 2H, CH_2), 4.71 (t, 2H, 2CHBr , $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): **pair dl (rac)**: 13.78 (2CH_3), 22.16 (2CH_2), 29.30 (2CH_2), 32.27 (2CH_2), 50.15 (2CHBr), 194.38 (CO).

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{NaO}]^+$: 350.9753 (^{79}Br) и 352.9732 (^{81}Br). Найдено: 350.9749 (^{79}Br) и 352.9730 (^{81}Br).

8,10-Дибромгептадекан-9-он, 3e



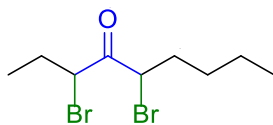
Выход: 67% (276.0 мг, 0.67 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): **pair dl (rac)**: 0.87 (t, 6H, 2CH_3 , $J = 6.6$ Гц), 1.27-1.39 (m, 20H, 10CH_2), 1.92-1.98 (m, 2H, CH_2), 2.07-2.14 (m, 2H, CH_2), 4.71 (t, 2H, 2CHBr , $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): **pair dl (rac)**: **pair dl (rac)**: 14.05 (2CH_3), 22.59 (2CH_2), 27.19 (2CH_2), 28.98 (2CH_2), 31.69 (2CH_2), 32.55 (2CH_2), 50.19 (2CHBr), 194.40 (CO).

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{NaO}]^+$: 433.0712 (^{79}Br) и 435.0692 (^{81}Br). Найдено: 433.0716 (^{79}Br) и 435.0703 (^{81}Br).

3,5-Дибромнонан-4-он, 3f



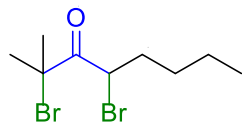
Выход: 72% (216.0 мг, 0.72 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): **pair dl (rac)**: 0.91 (t, 3H, CH_3 , $J = 6.6$ Гц), 1.03 (t, 3H, CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.36-1.39 (m, 4H, 2CH_2), 1.92-2.04 (m, 2H, CH_2CHBr), 2.08-2.21 (m, 2H, CH_2CHBr), 4.65 (t, 1H, CHBr , $J = 7.3$ Гц), 4.71 (t, 1H, CHBr , $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): **pair dl (rac)**: 11.89 (CH_3), 13.80 (CH_3), 22.16 (CH_2), 26.04 (CH_2), 29.30 (CH_2), 32.26 (CH_2), 50.09 (CHBr), 51.74 (CHBr), 194.35 (CO).

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{NaO}]^+$: 320.9460 (^{79}Br) и 322.9440 (^{81}Br). Найдено: 320.9459 (^{79}Br) и 322.9440 (^{81}Br).

2,4-Дибром-2-метилоктан-3-он, 3g



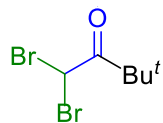
Выход: 65% (195.0 мг, 0.65 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.91 (t, 3H, CH_3 , $J = 6.6$ Гц), 1.33-1.54 (m, 4H, 2CH_2), 1.88 (s, 3H CH_3), 2.05-2.10 (m, 5H, CH_2 , CH_3), 4.94 (t, 1H, CHBr , $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.78 (CH_3), 22.07 (CH_2), 29.19 (CH_3), 29.39 (CH_3), 31.00 (CH_2), 34.32 (CH_2), 45.65 (CHBr), 64.02 ($(\text{CH}_3)_2\text{CBr}$), 198.04 (CO).

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{NaO}]^+$: 320.9460 (^{79}Br) и 322.9440 (^{81}Br). Найдено: 320.9452 (^{79}Br) и 322.9435 (^{81}Br).

1,1-Дибром-3,3-диметилбутан-2-он, 6a [423]

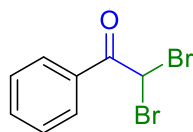


Выход: 84% (216.0 мг, 0.84 ммоль). Белые кристаллы ($T_{\text{пл}} = 74-75$ °C).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.27 (s 9H, 3CH_3), 6.32 (s, 1H, CHBr_2).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 26.79 (2CH_3), 37.34 (CH_3), 43.98 (CHBr_2), 201.52 (CO).

2,2-Дибром-1-фенилэтанон, 6b [428]

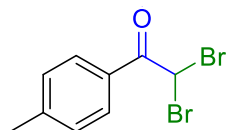


Выход: 80% (222.0 мг, 0.80 ммоль). Белые кристаллы ($T_{\text{пл}} = 35-36$ °C).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 6.72 (s, 1H, CHBr_2), 7.49 (t, 2H, 2CH_{ar} , $J = 7.3$ Гц), 7.62 (t, 1H, CH_{ar} , $J = 7.3$ Гц), 8.06 (d, 2H, 2CH_{ar} , $J = 7.3$ Гц).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 39.71 (CHBr_2), 128.88 (2CH), 129.61 (2CH), 134.39 (2CH), 185.88 (CO).

2,2-Дибром-1-(*n*-толил)этан-1-он, 6d [428]

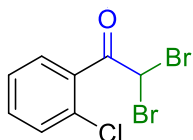


Выход: 65% (190.0 мг, 0.65 ммоль). Белые кристаллы ($T_{пл} = 97-98\text{ }^{\circ}\text{C}$).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 2.44 (s, 3H, CH_3), 6.68 (s, 1H; CH), 7.29 (d, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.98 (d, $J = 8.4$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 21.81 (CH_3), 39.81 (CH), 128.10 (C), 129.64 (CH), 129.82 (C), 145.70 (C), 185.62 (CO).

2,2-Дибром-1-(2-хлорфенил)этан-1-он, **6e** [434]



Выход: 47% (146.0 мг, 0.47 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 6.78 (s, 1H; CH_2), 7.35-7.40 (m, 1H), 7.43-7.47 (m, 2H), 7.59-7.62 (m, 1H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 42.05 (CH), 127.20 (CH), 130.45 (CH), 130.90 (CH), 130.95 (C), 132.97 (CH), 134.07 (C), 188.76 (CO).

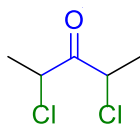
Эксперимент к Таблице 7.4

К раствору спирта **1a** (88.2 мг, 1.0 ммоль) и HCl (37% водн., 0.14-0.79 мл, 1.4-8 ммоль) в 1 мл растворителя добавляли H_2O_2 (35% водн., 0.43-1.29 мл, 5-15 ммоль) в 1 мл растворителя порциями (0.2-0.3 мл) в течении 6-10 часов при температуре $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем реакционную массу охлаждали, добавляли диэтиловый эфир (10 мл) и Na_2SO_3 (1 г). Органический слой декантировали и промывали водой (5 мл), затем сушили над Na_2SO_4 . Фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Выход продуктов **8a** и **9a** определяли с помощью газовой хроматографии с использованием октан-4-она в качестве стандарта.

Эксперимент к Таблице 7.5

К раствору спирта **1a-n** (88.2-256.5 мг, 1.0 ммоль) и HCl (37% водн., 0.79 мл, 8 ммоль) в CH_3CN (1 мл) добавляли H_2O_2 (35% водн., 1.29 мл, 15 ммоль) в CH_3CN (1 мл) порциями (0.2-0.3 мл) в течении 10 часов при температуре $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем реакционную массу охлаждали, добавляли диэтиловый эфир (10 мл) и Na_2SO_3 (1 г). Органический слой декантировали и промывали водой (5 мл), затем сушили над Na_2SO_4 . Фильтровали и упаривали растворитель в вакууме водоструйного насоса (15-20 мм.рт.ст). Продукты **8a-l**, **10m**, **11n** выделяли хроматографией на SiO_2 с использованием элюента ПЭ:ЭА.

2,4-Дихлорпентан-3-он, **8a** [435]



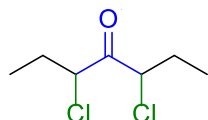
Выход: 80% (124.0 мг, 0.80 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.69 (d, $J = 6.9$ Гц, 6H), 4.76 (q, $J = 6.9$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 21.09, 55.10, 199.73.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{NaO}]^+$: 176.9844 (^{35}Cl) и 178.9815. Найдено: 176.9839 (^{35}Cl) и 178.9812 (^{37}Cl).

3,5-Дихлоргептан-4-он, 8b [436]



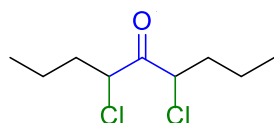
Выход: 72% (132.0 мг, 0.72 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.05 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H), 1.86-1.96 (m, 2H), 1.96-2.16 (m, 2H), 4.53 (dd, $J = 8.1, 5.7$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 10.83, 27.85, 61.66, 199.18.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NaO}]^+$: 205.0157 (^{35}Cl) и 207.0128 (^{37}Cl). Найдено: 205.0158 (^{35}Cl) и 207.0129 (^{37}Cl).

4,6-Дихлорнонан-5-он, 8c



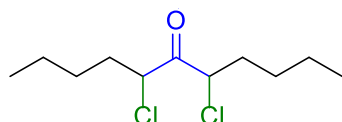
Выход: 69% (145.0 мг, 0.69 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.96 (t, $J = 7.3$ Гц, 6H), 1.39-1.62 (m, 4H), 1.79-2.08 (m, 4H), 4.60 (dd, $J = 8.5, 5.6$ Гц, 0.9H), 4.67 (dd, $J = 8.0, 6.1$ Гц, 0.9H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.50, 13.61, 19.48, 19.55, 34.58, 36.33, 58.87, 59.89, 196.77, 199.42.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{NaO}]^+$: 233.0470 (^{35}Cl) и 235.0441 (^{37}Cl). Найдено: 233.0479 (^{35}Cl) и 235.0448 (^{37}Cl).

5,7-Дихлорундекан-6-он, 8d



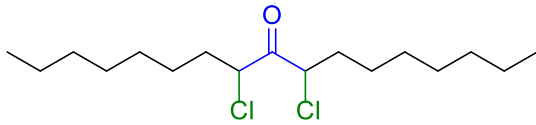
Выход: 68% (165.0 мг, 0.68 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.92 (t, $J = 6.9$ Гц, 6H), 1.35-1.55 (m, 8H), 1.84-2.09 (m, 4H), 4.58 (dd, $J = 8.4, 5.8$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 13.92, 22.19, 28.33, 34.12, 60.16, 199.43.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_{11}H_{20}Cl_2NaO]^+$: 261.0783 (^{35}Cl) и 263.0754 (^{37}Cl). Найдено: 261.0776 (^{35}Cl) и 263.0746 (^{37}Cl).

8,10-Дихлоргептадекан-9-он, 8e



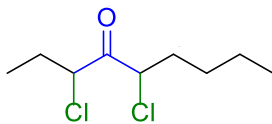
Выход: 64% (207.0 мг, 0.64 ммоль). Масло.

1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 0.88 (t, $J = 6.6$ Гц, 6H), 1.26-1.48 (m, 20H), 1.80-1.91 (m, 2H), 1.99-2.08 (m, 2H), 4.58 (dd, $J = 8.3, 5.7$ Гц, 0.5H), 4.65 (dd, $J = 7.6, 6.5$ Гц, 1.5H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$, δ): 14.21, 22.75, 26.18, 29.02, 29.15, 31.84, 32.63, 34.40, 59.17, 60.18, 196.79.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M+NH_4]^+$. Рассчитано для $[C_{17}H_{36}Cl_2NO]^+$: 340.2168 (^{35}Cl) и 342.2140 (^{37}Cl). Найдено: 340.2155 (^{35}Cl) и 342.2131 (^{37}Cl).

3,5-Дихлорнонан-4-он, 8f



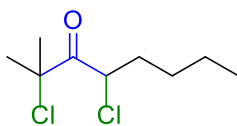
Выход: 64% (135.0 мг, 0.64 ммоль). Масло.

1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 0.92 (t, $J = 7.0$ Гц, 3H), 1.06 (t, $J = 7.4$ Гц, 3H), 1.33-1.53 (m, 4H), 1.84-2.16 (m, 4H), 4.51-4.60 (m, 2H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$, δ): 10.85, 13.92, 22.19, 27.89, 28.32, 34.07, 60.17, 61.64, 199.31.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_9H_{16}Cl_2NaO]^+$: 233.0470 (^{35}Cl) и 235.0441 (^{37}Cl). Найдено: 233.0470 (^{35}Cl) и 235.0444 (^{37}Cl).

2,4-Дихлор-2-метилоктан-3-он, 8g



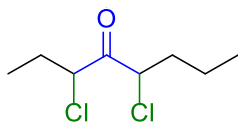
Выход: 66% (143.0 мг, 0.66 ммоль). Масло.

1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$, δ): 0.92 (t, $J = 7.0$ Гц, 3H), 1.31-1.54 (m, 4H), 1.71 (s, 3H), 1.83 (s, 3H), 1.86-2.08 (m, 2H), 4.96 (dd, $J = 8.1, 6.0$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$, δ): 13.94, 22.27, 28.28, 28.41, 29.60, 34.18, 55.25, 70.35, 200.40.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[M+Na]^+$. Рассчитано для $[C_9H_{16}Cl_2NaO]^+$: 233.0470 (^{35}Cl) и 235.0441 (^{37}Cl). Найдено: 230.0467 (^{35}Cl) и 235.0446 (^{37}Cl).

3,5-Дихлороктан-4-он, 8h



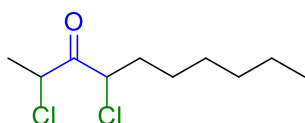
Выход: 65% (128.0 мг, 0.65 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.97 (t, $J = 7.4$ Гц, 3H), 1.04 (t, $J = 7.4$ Гц, 3H), 1.33-1.45 (m, 2H), 1.79-2.16 (m, 4H), 4.60 (dd, $J = 7.7, 6.2$ Гц, 1H), 4.67 (dd, $J = 8.0, 6.1$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 10.78, 13.62, 19.48, 26.10, 34.55, 58.82, 60.63, 196.74.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{NaO}]^+$: 219.0314 (^{35}Cl) и 221.0285 (^{37}Cl). Найдено: 219.0318 (^{35}Cl) и 221.0295 (^{37}Cl).

2,4-Дихлордекан-3-он, 8i



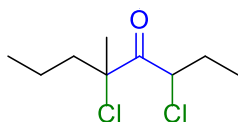
Выход: 62% (139.0 мг, 0.62 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.88 (t, $J = 6.9$ Гц, 3H), 1.24-1.50 (m, 8H), 1.63 (d, $J = 6.6$ Гц, 3H), 1.80-1.92 (m, 1H), 1.99-2.11 (m, 1H), 4.72 (dd, $J = 7.9, 6.2$ Гц, 1H), 4.84 (q, $J = 6.6$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 14.17, 19.25, 22.65, 26.11, 28.83, 31.68, 32.64, 54.45, 58.59, 197.29.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NaO}]^+$: 247.0627 (^{35}Cl) и 249.0598 (^{37}Cl). Найдено: 247.0631 (^{35}Cl) и 249.0605 (^{37}Cl).

3,5-Дихлор-5-метилоктан-4-он, 8j



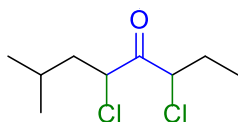
Выход: 69% (145.0 мг, 0.69 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.93-0.98 (m, 3H), 1.02-1.07 (m, 3H), 1.35-1.52 (m, 2H), 1.64 (s, 1.8H, CH_3CCl), 1.77 (s, 1.2H, CH_3CCl), 1.83-2.11 (m, 4H), 4.88-4.96 (m, 1H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 11.00, 14.08, 14.20, 18.17, 18.28, 25.80, 27.73, 27.83, 28.30, 42.60, 43.59, 57.43, 57.54, 74.94, 201.31.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{NO}]^+$: 228.0916 (^{35}Cl) и 230.0887 (^{37}Cl). Найдено: 228.0923 (^{35}Cl) и 230.0892 (^{37}Cl).

3,5-Дихлор-7-метилоктан-4-он, 8k



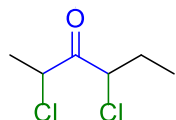
Выход: 68% (143.0 мг, 0.68 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 0.94-0.99 (m, 6H), 1.06 (t, $J = 7.0$ Гц, 3H), 1.79-2.17 (m, 5H), 4.53 (dd, $J = 8.1, 5.8$ Гц, 1H), 4.65 (dd, $J = 8.6, 5.7$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 10.87, 21.41, 22.93, 25.24, 27.95, 42.93, 58.73, 61.60, 199.47.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{NaO}]^+$: 233.0470 (^{35}Cl) и 235.0441 (^{37}Cl). Найдено: 230.0463 (^{35}Cl) и 235.0432 (^{37}Cl).

2,4-Дихлоргексан-3-он, 8l



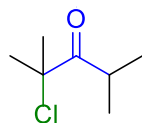
Выход: 67% (111.0 мг, 0.67 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.04 (t, $J = 7.4$ Гц, 3H), 1.64 (d, $J = 6.9$ Гц, 3H), 1.83-1.93 (m, 1H), 2.03-2.15 (m, 1H), 4.67 (dd, $J = 7.7, 6.1$ Гц, 1H), 4.85 (q, $J = 6.9$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 10.75, 19.22, 26.11, 54.40, 60.07, 197.26.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NaO}]^+$: 191.0001 (^{35}Cl) и 192.9972 (^{37}Cl). Найдено: 191.0010 (^{35}Cl) и 192.9975 (^{37}Cl).

2-Хлор-2,4-диметилпентан-3-он, 10m [437]



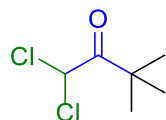
Выход: 79% (103.0 мг, 0.79 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.14 (d, $J = 6.9$ Гц, 6H), 1.67 (s, 6H), 3.38-3.47 (m, 1H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 20.66, 28.67, 34.53, 71.10, 211.48.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClNaO}]^+$: 171.0547 (^{35}Cl) и 173.0518 (^{37}Cl). Найдено: 171.0547 (^{35}Cl) и 173.0505 (^{37}Cl).

1,1-Дихлор-3,3-диметилбутан-2-он, 11n [438]



Выход: 81% (121.0 мг, 0.81 ммоль). Масло.

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.27 (s, 9H), 6.35 (s, 1H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 26.63, 44.17, 64.73, 201.25.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Рассчитано для $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NaO}]^+$: 191.0001 (^{35}Cl) и 192.9972 (^{37}Cl). Найдено: 191.0006 (^{35}Cl) и 192.9976 (^{37}Cl).

ВЫВОДЫ

1. Предложены новые подходы к созданию связей углерод-кислород и углерод-галоген на примере реакций пероксидирования, ацилоксилирования и галогенирования карбонильных соединений. В основе предложенных методов использование пероксидов и электрического тока в качестве окислителя.

2. Впервые осуществлено селективное пероксидирование β -дикарбонильных соединений трет-бутилгидропероксидом в условиях гетерогенного катализа; удалось провести этот процесс, несмотря на склонность органических пероксидов к распаду на твердой поверхности в гетерогенных условиях.

3. Обнаружено, что трет-бутилгидропероксид и циклические диацилпероксиды в реакциях окислительного С-О сочетания могут одновременно выполнять две функции: окислителя и О-реагента. На основе этих реакций разработаны методы пероксидирования α -замещенных барбитуровых кислот трет-бутилгидропероксидом и ацилоксилирования β -дикарбонильных соединений циклическими диацилпероксидами.

4. Существенно расширен подход к созданию связи углерод-кислород, основанный на использовании циклических диацилпероксидов. Обнаружено, что силикагель обладает высокой каталитической активностью в реакции окислительного С-О сочетания β -дикетонных, β -кетозэфиров и лактонов с диацилпероксидами, а также в последующей реакции декарбоксилирования.

5. Разработан метод электрохимически индуцируемого С-О сочетания β -дикарбонильных соединений с карбоновыми кислотами. Главная особенность метода заключается в высокой селективности образования продуктов ацилоксилирования β -дикарбонильных соединений, несмотря на возможность протекания других окислительно-восстановительных реакций в неразделенной электрохимической ячейке.

6. Предложен ряд методов создания связи углерод-галоген. Разработана окислительная система на основе солей церия и бромидов щелочных металлов, позволяющая получать эфиры карбоновых кислот и α -бромэфиры карбоновых кислот непосредственно из альдегидов.

7. Установлено, что направление реакции окисления-бромирования альдегидов в сторону селективного образования либо эфиров карбоновых кислот, либо α -бромэфиров карбоновых кислот можно регулировать последовательностью введения реагентов в зону реакции. Предложенный синтез α -бромэфиров карбоновых кислот расширяет спектр подходов к соединениям этого класса, которые ранее получали по реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского, открытой в конце 19 века.

8. Разработан универсальный метод синтеза α -бромкетонов, α,α' -дибромкетонов и α,α' -дихлоркетонов путем последовательного окисления и галогенирования вторичных спиртов с помощью системы пероксид водорода – бром/хлорводородная кислота.

ПЕРЕЧЕНЬ СТАТЕЙ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

1. **Обзор** Vil' V.A. 38.11 Acyclic Geminal Bisperoxides / Vil' V.A., **Bityukov O.V.**, Terent'ev A.O. // *Science of Synthesis*. – **2019**. V. 3. – P. 383.
2. Terent'ev A.O. Peroxidation of β -diketones and β -keto esters with *tert*-butyl hydroperoxide in the presence of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{SiO}_2$ / Terent'ev A.O., Vil' V.A., **Bityukov O.V.**, Nikishin G.I. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – **2014**. - V. 63. - I. 11 - P. 2461-2466.
3. Nikishin G.I. One-pot oxidative bromination - Esterification of aldehydes to 2-bromoesters using cerium (IV) ammonium nitrate and lithium bromide / Nikishin G.I., Kapustina N.I., Sokova L.L., **Bityukov O.V.**, Terent'ev A.O. // *Tetrahedron Letters*. – **2017**. – V. 58. – I. 4 – P. 352-354.
4. **Bityukov O.V.** Silica gel catalyzed oxidative C-O coupling of β -dicarbonyl compounds with malonyl peroxides in solvent-free conditions / **Bityukov O.V.**, Vil' V.A., Merkulova V.M., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. // *Pure Appl. Chem.* – **2018**. V. 90. - I. 1 – P. 7-20.
5. **Bityukov O.V.** Solvent-free silica gel mediated decarboxylation of C-O coupling products of β -diketones and β -oxo esters with malonyl peroxides / **Bityukov O.V.**, Vil' V.A., Lukashin N.V., Cherednichenko A.G., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. // *Mendeleev Commun.* – **2018**. – V. 29. – I. 1 – P. 55-56.
6. Nikishin G.I. A $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HBr}$ system - several directions but one choice: oxidation-bromination of secondary alcohols into mono- or dibromo ketones / Nikishin G.I., Kapustina N.I., Sokova L.L., **Bityukov O.V.**, Terent'ev A.O. // *RSC Adv.* – **2018**. – V. 8. – I. 50 – P. 28632-28636.
7. **Bityukov O.V.** Electrochemically Induced Intermolecular Cross-Dehydrogenative C-O Coupling of β -Diketones and β -Ketoesters with Carboxylic Acids / **Bityukov O.V.**, Matveeva O.K., Vil' V.A., Kokorekin V.A., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. // *J. Org. Chem.* – **2019**. V. 84. – I. 3 – P. 1448-1460.
8. **Bityukov O.V.** Kharasch reaction: Cu-catalyzed and non-Kharasch metal-free peroxidation of barbituric acids / **Bityukov O.V.**, Vil' V.A., Sazonov G.K., Kirillov A.S., Lukashin N.V., Nikishin G.I., Terent'ev A.O. // *Tetrahedron Letters*. – **2019**. V. 60. – I. 13 – P. 920-924.
9. Nikishin G.I. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ system: Oxidation-chlorination of secondary alcohols to α,α' -dichloro ketones / Nikishin G.I., Kapustina N.I., Sokova L.L., **Bityukov O.V.**, Terent'ev A.O. // *Tetrahedron Letters*. – **2020**. – V. 61. – I. 31 - P. 152-154.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЦВА	Циклическая вольтамперометрия
ТСХ	Тонкослойная хроматография
ESI	Ионизация электроспреем
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
SCE	Насыщенный каломельный электрод
CAN	Церий (IV) аммоний нитрат
ТВНР	<i>трет</i> -Бутилгидропероксид
ВНТ	2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метил-фенол
ТВАВ	Тетрабутиламмоний бромид
DMAP	4-Диметиламинопиридин
TFE	Трифторэтанол
ЭА	Этил ацетат
ПЭ	Петролейный эфир
DMCO	Диметилсульфоксид
ДХЭ	Дихлорэтан
ДМЕ	Диметоксиэтан
ТГФ	Тетрагидрофуран
Ac	Ацетил
Me	Метил
Alk	Алкил
Ar	Арил
Et	Этил
Pr	Пропил
<i>i</i> -Pr	<i>изо</i> -Пропил
Bu	Бутил
<i>i</i> -Bu	<i>изо</i> -Бутил
Ph	Фенил

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou W.-S., Xu X.-X. Total Synthesis of the Antimalarial Sesquiterpene Peroxide Qinghaosu and Yingzhaosu A // *Accounts of Chemical Research*. – 1994. – Т. 27, № 7. – С. 211-216.
2. White N. J. Qinghaosu (Artemisinin): The Price of Success // *Science*. – 2008. – Т. 320, № 5874. – С. 330-334.
3. Haynes R. K., Vonwiller S. C. From Qinghao, Marvelous Herb of Antiquity, to the Antimalarial Trioxane Qinghaosu and Some Remarkable New Chemistry // *Accounts of Chemical Research*. – 1997. – Т. 30, № 2. – С. 73-79.
4. Kumar V., Mahajan A., Chibale K. Synthetic medicinal chemistry of selected antimalarial natural products // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2009. – Т. 17, № 6. – С. 2236-2275.
5. Meshnick S. R., Jefford C. W., Posner G. H., Avery M. A., Peters W. Second-generation antimalarial endoperoxides // *Parasitology Today*. – 1996. – Т. 12, № 2. – С. 79-82.
6. Vil' A. V., Yaremenko A. I., Ilovaisky I. A., Terent'ev O. A. Synthetic Strategies for Peroxide Ring Construction in Artemisinin // *Molecules*. – 2017. – Т. 22, № 1.
7. Tang Y., Dong Y., Vennerstrom J. L. Synthetic peroxides as antimalarials // *Medicinal Research Reviews*. – 2004. – Т. 24, № 4. – С. 425-448.
8. Jefford C. W. New developments in synthetic peroxidic drugs as artemisinin mimics // *Drug Discovery Today*. – 2007. – Т. 12, № 11–12. – С. 487-495.
9. Opsenica D. M., Šolaja B. A. Antimalarial peroxides // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2009. – Т. 74, № 11. – С. 1155-1193.
10. Dembitsky V. M. Bioactive peroxides as potential therapeutic agents // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2008. – Т. 43, № 2. – С. 223-251.
11. Chaturvedi D., Goswami A., Pratim Saikia P., Barua N. C., Rao P. G. Artemisinin and its derivatives: a novel class of anti-malarial and anti-cancer agents // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Т. 39, № 2. – С. 435-454.
12. Liu D.-Z., Liu J.-K. Peroxy natural products // *Natural Products and Bioprospecting*. – 2013. – Т. 3, № 5. – С. 161-206.
13. Keiser J., Utzinger J. Food-borne trematodiasis: current chemotherapy and advances with artemisinins and synthetic trioxolanes // *Trends in Parasitology*. – 2007. – Т. 23, № 11. – С. 555-562.
14. Muraleedharan K. M., Avery M. A. Progress in the development of peroxide-based anti-parasitic agents // *Drug Discovery Today*. – 2009. – Т. 14, № 15–16. – С. 793-803.
15. Panic G., Duthaler U., Speich B., Keiser J. Repurposing drugs for the treatment and control of helminth infections // *International Journal for Parasitology: Drugs and Drug Resistance*. – 2014. – Т. 4, № 3. – С. 185-200.

16. Efferth T., Marschall M., Wang X., Huong S.-M., Hauber I., Olbrich A., Kronschnabl M., Stamminger T., Huang E.-S. Antiviral activity of artesunate towards wild-type, recombinant, and ganciclovir-resistant human cytomegaloviruses // *Journal of Molecular Medicine*. – 2002. – T. 80, № 4. – C. 233-242.
17. Efferth T., Romero M. R., Wolf D. G., Stamminger T., Marin J. J. G., Marschall M. The Antiviral Activities of Artemisinin and Artesunate // *Clinical Infectious Diseases*. – 2008. – T. 47, № 6. – C. 804-811.
18. Jia M., Zhao R., Xu B., Yan W., Chu F., Gu H., Xie T., Xiang H., Ren J., Chen D., Wang P., Lei H. Synthesis and biological activity evaluation of novel peroxo-bridged derivatives as potential anti-hepatitis B virus agents // *MedChemComm*. – 2017. – T. 8, № 1. – C. 148-151.
19. Kitis M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review // *Environment International*. – 2004. – T. 30, № 1. – C. 47-55.
20. Chassot A. L. C., Poisl M. I. P., Samuel S. M. W. In Vivo and In Vitro evaluation of the efficacy of a peracetic acid-based disinfectant for decontamination of acrylic resins // *Brazilian Dental Journal*. – 2006. – T. 17. – C. 117-121.
21. Baldry M. G. C., French M. S. Disinfection of Sewage Effluent with Peracetic Acid // *Water Science and Technology*. – 1989. – T. 21, № 3. – C. 203-206.
22. Alvaro J. E., Moreno S., Dianez F., Santos M., Carrasco G., Urrestarazu M. Effects of peracetic acid disinfectant on the postharvest of some fresh vegetables // *Journal of Food Engineering*. – 2009. – T. 95, № 1. – C. 11-15.
23. Luukkonen T., Pehkonen S. O. Peracids in water treatment: A critical review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2017. – T. 47, № 1. – C. 1-39.
24. Wu X.-F., Gong J.-L., Qi X. A powerful combination: recent achievements on using TBAI and TBHP as oxidation system // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2014. – T. 12, № 31. – C. 5807-5817.
25. Schmidt R. J. Industrial catalytic processes—phenol production // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – T. 280, № 1. – C. 89-103.
26. Zhu Y., Wang Q., Cornwall R. G., Shi Y. Organocatalytic Asymmetric Epoxidation and Aziridination of Olefins and Their Synthetic Applications // *Chemical Reviews*. – 2014. – T. 114, № 16. – C. 8199-8256.
27. Fisher T. J., Dussault P. H. Alkene ozonolysis // *Tetrahedron*. – 2017. – T. 73, № 30. – C. 4233-4258.
28. Gaylord N. G., Mandal B. M., Martan M. Peroxide-induced polymerization of norbornene // *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. – 1976. – T. 14, № 9. – C. 555-559.

29. Emami S. H., Salovey R., Hogen-Esch T. E. Peroxide-mediated crosslinking of poly(ethylene oxide) // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2002. – Т. 40, № 17. – С. 3021-3026.
30. Russell K. E. Free radical graft polymerization and copolymerization at higher temperatures // *Progress in Polymer Science*. – 2002. – Т. 27, № 6. – С. 1007-1038.
31. Klapötke T. M., Wloka T. Peroxide Explosives // *PATAI'S Chemistry of Functional Groups* John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
32. Principles of Polymer Chemistry. The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University. / Flory P. J. – Ithaca, New York: Cornell University Press, 1953. The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University. – 688 с.
33. Органические перекисные инициаторы. / Антоновский В. Л. – Москва: Химия, 1972. – 448 с.
34. Физическая химия органических пероксидов. / Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. – Москва: Академкнига, 2003. – 391 с.
35. Химия и технология органических перекисных соединений. / Рахимов А. И. – Moscow: Химия, 1979. – 392 с.
36. Organic peroxides. / Swern D.: Wiley-Interscience, 1970. – Т. т. 1.
37. The Chemistry of Peroxides / Сост. Rappoport Z., Marek I. –: John Wiley & Sons, 2015.
38. Schulz M. Landmarks in the Development of Organic Peroxide Chemistry // *Peroxide Chemistry* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – С. 1-38.
39. Denisov E. T., Denisova T. G., Pokidova T. S. Dialkyl Peroxides and Hydroperoxides // *Handbook of Free Radical Initiators* John Wiley & Sons, Inc., 2005. – С. 61-127.
40. Denisov E. T., Denisova T. G., Pokidova T. S. Diacyl Peroxides, Peroxy Esters, Polyatomic, and Organometallic Peroxides // *Handbook of Free Radical Initiators* John Wiley & Sons, Inc., 2005. – С. 129-282.
41. Sheppard C. S., Kamath V. R. The selection and use of free radical initiators // *Polymer Engineering & Science*. – 1979. – Т. 19, № 9. – С. 597-606.
42. Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology. *Plastics Engineering*. / Mishra M., Yagci Y. – second edition изд.: CRC Press, 2016. *Plastics Engineering*.
43. Luft G., Bitsch H., Seidl H. Effectiveness of Organic Peroxide Initiators in the High-Pressure Polymerization of Ethylene // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. – 1977. – Т. 11, № 6. – С. 1089-1112.
44. Lowell A. I., Price J. R. Organic peroxides. I. Initiation of styrene polymerization // *Journal of Polymer Science*. – 1960. – Т. 43, № 141. – С. 1-12.

45. Li X., Koseki H., Iwata Y., Mok Y.-S. Decomposition of methyl ethyl ketone peroxide and mixtures with sulfuric acid // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2004. – T. 17, № 1. – С. 23-28.
46. Peroxide Chemistry: Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen Transfer. / Adam W.; Под ред. Adam W.: Wiley-VCH, Weinheim, 2000, 2000.
47. Schwartz C., Dussault P. H. 1,1-Dihydroperoxides // *PATAI'S Chemistry of Functional Groups* John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
48. van Tonder J. H. gem-Bishydroperoxides // *Synlett*. – 2014. – T. 25, № 11. – С. 1629-1630.
49. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). / Kropf H., 1988. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl).
50. Zmitek K., Zupan M., Iskra J. [small alpha]-Substituted organic peroxides: synthetic strategies for a biologically important class of gem-dihydroperoxide and perketal derivatives // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2007. – T. 5, № 24. – С. 3895-3908.
51. Gandhi H., O'Reilly K., Gupta M. K., Horgan C., O'Leary E. M., O'Sullivan T. P. Advances in the synthesis of acyclic peroxides // *RSC Advances*. – 2017. – T. 7, № 32. – С. 19506-19556.
52. Schulz M. Landmarks in the Development of Organic Peroxide Chemistry // *Peroxide Chemistry* / Adam W., 2000.
53. Wittig G., Pieper G. Über das monomere Fluorenon-peroxyd // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. – 1940. – T. 73, № 4. – С. 295-297.
54. Criegee R., Schnorrenberg W., Becke J. Zur Konstitution von Ketonperoxyden // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1949. – T. 565, № 1. – С. 7-21.
55. Criegee R., Pilz H., Flygare H. Zur Kenntnis der Olefinperoxyde // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. – 1939. – T. 72, № 9. – С. 1799-1804.
56. Criegee R., Dietrich H. Darstellung und Veresterung tertiärer Hydroperoxyde // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1948. – T. 560, № 1. – С. 135-141.
57. Wooding N. S., Higginson W. C. E., Cooper W., Davison W. H. T., Cocker W., Cross B. E., McCormick J., Pelletier S. W., Josey A. D., Bauer L., Baxter J. N., Cymerman J., Sheldon W. J., Dawson J. K., Astell-Burt A., Hammick D. L., Curtis R. G., Silberman H., Bryan J. D. Notes // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1952.10.1039/JR9520001178 № 0. – С. 1178-1189.
58. Kharasch M. S., Sosnovsky G. Structure of Peroxides Derived from Cyclohexanone and Hydrogen Peroxide1 // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1958. – T. 23, № 9. – С. 1322-1326.
59. Brown N., Hartig M. J., Roedel M. J., Anderson A. W., Schweitzer C. E. Cycloalkanone Peroxides. I. Preparation of "Cyclohexanone Peroxide" by Oxidation of Cyclohexanol // *Journal of the American Chemical Society*. – 1955. – T. 77, № 7. – С. 1756-1759.

60. Zorn H., Till H., Mitterhofer F. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen an Cyclohexanon-peroxiden // Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. – 1965. – T. 96, № 2. – C. 430-442.
61. Milas N. A., Belič I. Studies in Organic Peroxides. XXIII. The Use of Paper Chromatography for the Detection and Separation of Organic Peroxides // Journal of the American Chemical Society. – 1959. – T. 81, № 13. – C. 3358-3361.
62. Warnant J., Jofy R., Muthieu J., Velluz L. // Bull. Soc. Chim. France –1957. – C. 331.
63. Velluz L., Amiard G., Martel J., Warnant J. // Bull. Soc. Chim. France. – 1957. – C. 879.
64. Cosijn A. H. M., Ossewold M. G. J. 1,1-Dihydroperoxycyclohexane isolation and evidence of structure // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. – 1968. – T. 87, № 11. – C. 1264-1271.
65. Milas N. A., Golubovic A. Studies in Organic Peroxides. XXVI. Organic Peroxides Derived from Acetone and Hydrogen Peroxide // Journal of the American Chemical Society. – 1959. – T. 81, № 24. – C. 6461-6462.
66. Milas N. A., Golubović A. Studies in Organic Peroxides. XXV. Preparation, Separation and Identification of Peroxides Derived from Methyl Ethyl Ketone and Hydrogen Peroxide // Journal of the American Chemical Society. – 1959. – T. 81, № 21. – C. 5824-5826.
67. G F. C., Higashiuchi K. Methods for preparing oxidatively active compositions // Book Methods for preparing oxidatively active compositions / EditorGoogle Patents, 1962.
68. Groth P. Crystal Structure of 1,1-Dihydroperoxycyclododecane at -160 degrees C // Acta Chemica Scandinavica. – 1975. – T. 29a. – C. 840-842.
69. McCullough K. J., Morgan A. R., Nonhebel D. C., Pauson P. L., White G. J. Ketone-Derived Peroxides. Part 1. Synthetic Methods // Journal of Chemical Research, Miniprint. – 1980. № 2. – C. 601-628.
70. Cubbon R. C. P., Hewlett C. Organic peroxides containing functional groups. Part III. The reaction of hydrogen peroxide and t-butyl hydroperoxide with 4-oxovaleric acid // Journal of the Chemical Society C: Organic. – 1968.10.1039/J39680002986 № 0. – C. 2986-2988.
71. Jefford C. W., Li Y., Jaber A., Boukouvalas J. A New Method for the Synthesis of gem-Dihydroperoxides // Synthetic Communications. – 1990. – T. 20, № 17. – C. 2589-2596.
72. Terent'ev A. O., Kutkin A. V., Platonov M. M., Ogibin Y. N., Nikishin G. I. A new method for the synthesis of bishydroperoxides based on a reaction of ketals with hydrogen peroxide catalyzed by boron trifluoride complexes // Tetrahedron Letters. – 2003. – T. 44, № 39. – C. 7359-7363.
73. Terent'ev A. O., Kutkin A. V., Platonov M. M., Vorontsov I. I., Antipin M. Y., Ogibin Y. N., Nikishin G. I. Synthesis of peroxide compounds by the BF₃-catalyzed reaction of acetals and enol ethers with H₂O₂ // Russian Chemical Bulletin. – 2004. – T. 53, № 3. – C. 681-687.

74. Li Y., Hao H.-D., Zhang Q., Wu Y. A Broadly Applicable Mild Method for the Synthesis of gem-Diperoxides from Corresponding Ketones or 1,3-Dioxolanes // *Organic Letters*. – 2009. – T. 11, № 7. – C. 1615-1618.
75. Kim H.-S., Nagai Y., Ono K., Begum K., Wataya Y., Hamada Y., Tsuchiya K., Masuyama A., Nojima M., McCullough K. J. Synthesis and Antimalarial Activity of Novel Medium-Sized 1,2,4,5-Tetraoxacycloalkanes // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2001. – T. 44, № 14. – C. 2357-2361.
76. Ledaal T. S. T. 1,1-Dihydroperoxycyclododecane // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1967.10.3891/acta.chem.scand.21-1658 № 21. – C. 1658-1659.
77. Dâshes T L. T. New cyclotridecane peroxide // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1971.10.3891/acta.chem.scand.25-1906 № 25. – C. 1906-1908.
78. Ramirez A., Woerpel K. A. Synthesis of 1,2-Dioxolanes by Annulation Reactions of Peroxycarbenium Ions with Alkenes // *Organic Letters*. – 2005. – T. 7, № 21. – C. 4617-4620.
79. Nagahama S., Kobayashi H., Akiyoshi S. Polyterpenes. II. Oxidation of Thujopsene with Lead Tetra-acetate // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1959. – T. 32, № 4. – C. 366-370.
80. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Ogibin Y. N., Nikishin G. I. Convenient Synthesis of Geminal Bishydroperoxides by the Reaction of Ketones with Hydrogen Peroxide // *Synthetic Communications*. – 2007. – T. 37, № 8. – C. 1281-1287.
81. Todorović N. M., Stefanovic M., Tinant B., Declercq J.-P., Makler M. T., Šolaja B. A. Steroidal geminal dihydroperoxides and 1,2,4,5-tetraoxanes: Structure determination and their antimalarial activity // *Steroids*. – 1996. – T. 61, № 12. – C. 688-696.
82. Šolaja B. A., Terzić N., Pocsfalvi G., Gerena L., Tinant B., Opsenica D., Milhous W. K. Mixed Steroidal 1,2,4,5-Tetraoxanes: Antimalarial and Antimycobacterial Activity // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2002. – T. 45, № 16. – C. 3331-3336.
83. Kumawat M. K., Parida P., Chetia D. Synthesis, antimalarial activity evaluation and docking studies of some novel tetraoxaquinones // *Medicinal Chemistry Research*. – 2016. – T. 25, № 9. – C. 1993-2004.
84. Khosravi K., Pirbodaghi F., Kazemi S., Asgari A. Sulfamic acid: as a green and reusable homogeneous catalyst for peroxidation of ketones and aldehydes using aqueous 30 % H₂O₂ // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2015. – T. 12, № 8. – C. 1333-1337.
85. Bunge A., Hamann H.-J., Liebscher J. A simple, efficient and versatile synthesis of primary gem-dihydroperoxides from aldehydes and hydrogen peroxide // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – T. 50, № 5. – C. 524-526.
86. Surya Prakash G. K., Shakhmin A., Glinton K. E., Rao S., Mathew T., Olah G. A. Poly(N-vinylpyrrolidone)-H₂O₂ and poly(4-vinylpyridine)-H₂O₂ complexes: solid H₂O₂ equivalents for

- selective oxidation of sulfides to sulfoxides and ketones to gem-dihydroperoxides // *Green Chemistry*. – 2014. – T. 16, № 7. – C. 3616-3622.
87. Azarifar D., Khosravi K., Soleimanei F. Stannous Chloride Dihydrate: A Novel and Efficient Catalyst for the Synthesis of gem-Dihydroperoxides from Ketones and Aldehydes // *Synthesis*. – 2009. – T. 2009, № 15. – C. 2553-2556.
88. Azarifar D., Khosravi K., Soleimanei F. Mild and Efficient Strontium Chloride Hexahydrate-Catalyzed Conversion of Ketones and Aldehydes into Corresponding gem- Dihydroperoxides by Aqueous H₂O₂ // *Molecules*. – 2010. – T. 15, № 3. – C. 1433.
89. Azarifar D., Khosravi K. AlCl₃·6H₂O as a catalyst for simple and efficient synthesis of gem-dihydroperoxides from ketones and aldehydes using aqueous H₂O₂ // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2011. – T. 8, № 4. – C. 1006-1013.
90. Khosravi K., Kazemi S. Zinc Chloride Anhydrous as New and Effective Catalyst for Conversion of Ketones and Aldehydes to Corresponding Gem-dihydroperoxides // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2012. – T. 59, № 5. – C. 641-644.
91. Žmitek K., Zupan M., Stavber S., Iskra J. Iodine as a Catalyst for Efficient Conversion of Ketones to gem-Dihydroperoxides by Aqueous Hydrogen Peroxide // *Organic Letters*. – 2006. – T. 8, № 12. – C. 2491-2494.
92. Žmitek K., Zupan M., Stavber S., Iskra J. The Effect of Iodine on the Peroxidation of Carbonyl Compounds // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – T. 72, № 17. – C. 6534-6540.
93. Das B., Krishnaiah M., Veeranjanyulu B., Ravikanth B. A simple and efficient synthesis of gem-dihydroperoxides from ketones using aqueous hydrogen peroxide and catalytic ceric ammonium nitrate // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – T. 48, № 36. – C. 6286-6289.
94. Yan X., Chen J., Zhu Y.-T., Qiao C. Phosphomolybdic Acid Catalyzed Synthesis of 1,2,4,5-Tetraoxanes // *Synlett*. – 2011. – T. 2011, № 19. – C. 2827-2830.
95. Sashidhara K. V., Avula S. R., Ravithej Singh L., Palnati G. R. A facile and efficient Bi(III) catalyzed synthesis of 1,1-dihydroperoxides and 1,2,4,5-tetraoxanes // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – T. 53, № 36. – C. 4880-4884.
96. Iskra J., Bonnet-Delpon D., Bégué J.-P. One-pot synthesis of non-symmetric tetraoxanes with the H₂O₂/MTO/fluorous alcohol system // *Tetrahedron Letters*. – 2003. – T. 44, № 33. – C. 6309-6312.
97. Ghorai P., Dussault P. H. Mild and Efficient Re(VII)-Catalyzed Synthesis of 1,1-Dihydroperoxides // *Organic Letters*. – 2008. – T. 10, № 20. – C. 4577-4579.
98. Hang J., Ghorai P., Finkenstaedt-Quinn S. A., Findik I., Sliz E., Kuwata K. T., Dussault P. H. Generation of Singlet Oxygen from Fragmentation of Monoactivated 1,1-Dihydroperoxides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – T. 77, № 3. – C. 1233-1243.

99. Zhang Q., Li Y., Wu Y.-K. Synthesis of a 1,2,7,8-Tetraoxa-spiro[5.5]undecane // Chinese Journal of Chemistry. – 2007. – T. 25, № 9. – C. 1304-1308.
100. Pettinari C., Marchetti F., Cingolani A., Drozdov A., Troyanov S. Unexpected synthesis of (bis(diphenylphosphinoyl)ethane)[middle dot]2(2,2-dihydroperoxypropane) 1[ratio]2 adduct: a new route to stable organic dihydroperoxides // Chemical Communications. – 2000.10.1039/B005221N № 19. – C. 1901-1902.
101. Das B., Veeranjanyulu B., Krishnaiah M., Balasubramanyam P. Synthesis of gem-dihydroperoxides from ketones using silica-supported sodium hydrogen sulfate as a heterogeneous catalyst // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2008. – T. 284, № 1. – C. 116-119.
102. Azarifar D., Najminejad Z., Khosravi K. Synthesis of gem-Dihydroperoxides from Ketones and Aldehydes Using Silica Sulfuric Acid as Heterogeneous Reusable Catalyst // Synthetic Communications. – 2013. – T. 43, № 6. – C. 826-836.
103. Liu Y.-H., Deng J., Gao J.-W., Zhang Z.-H. Triflic Acid-Functionalized Silica-Coated Magnetic Nanoparticles as a Magnetically Separable Catalyst for Synthesis of gem-Dihydroperoxides // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2012. – T. 354, № 2-3. – C. 441-447.
104. Khosravi K., Zendehtel M., Naserifar S., Tavakoli F., Khalaji K., Asgari A. Heteropoly acid/NaY zeolite as a reusable solid catalyst for highly efficient synthesis of gem-dihydroperoxides and 1,2,4,5-tetraoxanes // Journal of Chemical Research. – 2016. – T. 40, № 12. – C. 744-749.
105. Do S.-H., Batchelor B., Lee H.-K., Kong S.-H. Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): Kinetics, intermediates, and mechanism // Chemosphere. – 2009. – T. 75, № 1. – C. 8-12.
106. Hasan M. A., Zaki M. I., Pasupulety L., Kumari K. Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts // Applied Catalysis A: General. – 1999. – T. 181, № 1. – C. 171-179.
107. Yang Y., Tseung A. C. C., Lin Z. G. Homogeneous and heterogeneous catalytic decomposition of hydrogen peroxide by metalloporphyrin/ carbon black in acid solution // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1994. – T. 370, № 1. – C. 159-164.
108. Masuyama A., Sugawara T., Nojima M., McCullough K. J. Regioselective radical cyclization initiated by the reaction of allylic hydroperoxides with iron(II) sulfate // Tetrahedron. – 2003. – T. 59, № 3. – C. 353-366.
109. Lempers H. E. B., Sheldon R. A., Swift K. A. D. Stereoselectivity in the Fe(II)/Cu(II)-mediated Homolytic Decomposition of the cis- and trans-Isomers of Pinane Hydroperoxide // Chemistry Letters. – 2002. – T. 31, № 8. – C. 830-831.

110. Ogibin Y. N., Terent'ev A. O., Ananikov V. P., Nikishin G. I. Synthesis of nine-, ten-, and fifteen-membered alkenolides by the oxidative cleavage of the bridging C=C bond in 2-oxabicycloalkenes // *Russian Chemical Bulletin*. – 2001. – T. 50, № 11. – С. 2149-2155.
111. Blank O., Raschke N., Heinrich M. R. Hydroperoxides and aryl diazonium salts as reagents for the functionalization of non-activated olefins // *Tetrahedron Letters*. – 2010. – T. 51, № 13. – С. 1758-1760.
112. Prechter A., Heinrich M. R. Hydrogen Peroxide and Arenediazonium Salts as Reagents for a Radical Beckmann-Type Rearrangement // *Synthesis*. – 2011. – T. 2011, № 10. – С. 1515-1525.
113. Ogibin Y. N., Starostin E. K., Aleksandrov A. V., Pivnitsky K. K., Nikishin G. I. Preparation of 2-(6-Carboxyhexyl)- and 2-(6-Methoxycarbonylhexyl)cyclopent-2-en-1-one Using Free Radical Reactions // *Synthesis*. – 1994. – T. 1994, № 09. – С. 901-903.
114. Tada N., Cui L., Okubo H., Miura T., Itoh A. An Efficient Synthesis of gem-Dihydroperoxides with Molecular Oxygen and Anthracene under Light Irradiation // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2010. – T. 352, № 14-15. – С. 2383-2386.
115. Cui L., Tada N., Okubo H., Miura T., Itoh A. Efficient synthesis of gem-dihydroperoxides with molecular oxygen and anthraquinone under visible light irradiation with fluorescent lamp // *Green Chemistry*. – 2011. – T. 13, № 9. – С. 2347-2350.
116. Tada N., Cui L., Okubo H., Miura T., Itoh A. A facile catalyst-free synthesis of gem-dihydroperoxides with aqueous hydrogen peroxide // *Chemical Communications*. – 2010. – T. 46, № 10. – С. 1772-1774.
117. Starkl Renar K., Pecar S., Iskra J. Activation of aqueous hydrogen peroxide for non-catalyzed dihydroperoxidation of ketones by azeotropic removal of water // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2015. – T. 13, № 36. – С. 9369-9372.
118. Tsuchiya K., Hamada Y., Masuyama A., Nojima M., McCullough K. J., Kim H.-S., Shibata Y., Wataya Y. Synthesis, crystal structure and anti-malarial activity of novel spiro-1,2,4,5-tetraoxacycloalkanes // *Tetrahedron Letters*. – 1999. – T. 40, № 21. – С. 4077-4080.
119. Robertson J. C., Verzino W. J. Diphenylmethyl bishydroperoxide. Anomalous product from ozonolysis of tetraphenylethylene // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1970. – T. 35, № 2. – С. 545-547.
120. Озон и его реакции с органическими соединениями. / Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. – Москва: Наука, 1974. – 322 с.
121. Bailey P. S. CHAPTER V - Ozonolysis of Olefins: The Peroxidic Products // *Ozonation in Organic Chemistry* Academic Press, 1978. – С. 25-43.
122. Cagliion L., Gasparini F., Misiti D., Palmieri G. Oxidation of n-alkyl-n'-tosylhydrazines to hydroperoxides // *Tetrahedron*. – 1978. – T. 34, № 1. – С. 135-139.

123. Hamann H.-J., Liebscher J. A Novel Outcome of the Hydroperoxide Rearrangement // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2000. – Т. 65, № 6. – С. 1873-1876.
124. Hamann H.-J., Bunge A., Liebscher J. Reaction of Epoxyketones with Hydrogen Peroxide—Ethane-1,1-dihydroperoxide as a Surprisingly Stable Product // *Chemistry – A European Journal*. – 2008. – Т. 14, № 23. – С. 6849-6851.
125. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. / Эмануэль Н. М.: ХИМИЯ, 1969.
126. Adam W. Peroxides // Four-membered ring peroxides: 1,2-dioxetanes and α -peroxylactones / Patai S. – Chichester, U.K.: John Wiley & Sons, Ltd., 1983. – С. 829-920.
127. Organic Peroxides. / Ando W. – Chichester: Wiley, 1992.
128. Maltha P. R. A., Tijssen S. B. Esters of 4,4-di tert.butylperoxy-pentanoic acid as cross-linking initiators in the manufacture of copolymers of ethylene and other terminal ethylenically unsaturated monomers // *Book Esters of 4,4-di tert.butylperoxy-pentanoic acid as cross-linking initiators in the manufacture of copolymers of ethylene and other terminal ethylenically unsaturated monomers* / EditorUS Patent № 3409600, 1968.
129. Matsuyama K., Kumura H. Substituent effects on the decomposition of bis(tert-butylperoxy)cycloalkanes // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1993. – Т. 58, № 7. – С. 1766-1770.
130. Yasushi S., Yasumasa W., Hiromi K., Tomoyuki N., Shuji S., Yasuhiko S. Radical Intermediates in the Thermal Decomposition of 1,1-Bis(t-butyl-dioxy)cyclohexane // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1992. – Т. 65, № 3. – С. 664-667.
131. Nwoko D., Wells M. O., Bock L. A. Peroxyketals derived from cyclic -keto esters // *Book Peroxyketals derived from cyclic -keto esters* / EditorGoogle Patents, 2003.
132. Rieche A., Bischoff C., Dietrich P. Alkylperoxyde, XXIX. Die Darstellung von Dialkyl-peroxyacetalen // *Chemische Berichte*. – 1961. – Т. 94, № 11. – С. 2932-2936.
133. Nazarova Z. F., Bocharova Y. E., Batog A. E., Romancevich M. K. // *Journal of Organic Chemistry USSR (English Translation)*. – 1966. – Т. 2. – С. 249-251.
134. Augusto P., Giuliano B., Carlo B., Augusto P. C., Spartaco F. Vulcanizable compositions of olefin polymers or copolymers and vulcanized articles obtained therefrom // *Book Vulcanizable compositions of olefin polymers or copolymers and vulcanized articles obtained therefrom* / EditorUS Patent № 3296184, 1967.
135. Yurzhenko T. I., Elagin G. I., Karpenko A. N., Mamchur L. P. // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. – 1970. – Т. 13, № 10. – С. 1457-1460.
136. Schweitzer-Chaput B., Boess E., Klussmann M. Acid-Catalyzed Activation of Peroxyketals: Tunable Radical Initiation at Ambient Temperature and Below // *Organic Letters*. – 2016. – Т. 18, № 19. – С. 4944-4947.

137. Oldekop Y. A., Moiseichuk K. L., Yuvchenko A. P., Isahanyan A. L. // *Izvestiya Akademii Nauk BSSR*. – 1976. – T. 2. – C. 105-108.
138. Bloodworth A. J., Bunce R. J. Oxymetallation: V. The methoxymercuration and tert-butyl peroxymercuration of representative α,β -unsaturated aldehydes and the tert-butyl peroxymercuration of α,β -unsaturated peracetals // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1973. – T. 60, № 1. – C. 11-18.
139. Chapurkin V. V., Drevin V. E. Synthesis of fluorinated aryl peroxides // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 1999. – T. 35, № 10. – C. 1551-1551.
140. Sorokina A. N., Batog A. E., Romancevich M. K. // *Journal of Organic Chemistry USSR (English Translation)*. – 1967. – T. 3. – C. 827.
141. Mashnenko O. M., Sorokina A. N., Batog A. E., Mironenko N. I., Romancevich M. K. // *Sov. Prog. Chem. (Engl. Transl.)*. – 1971. – T. 37. – C. 97-99.
142. Schulz M., Likowski K. Synthese von Peroxiden des Triacetonamins und deren Oxydation zu stabilen Nitroxylradikalen mit intakter Peroxygruppierung; Eine neue Klasse von Nitroxylradikalen // *Zeitschrift für Chemie*. – 1980. – T. 20, № 2. – C. 53-53.
143. Wang X., Pan Y., Huang K.-W., Lai Z. One-Pot Synthesis of N-(α -Peroxy)Indole/Carbazole via Chemoselective Three-Component Condensation Reaction in Open Atmosphere // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17, № 22. – C. 5630-5633.
144. Yuvchenko A. P., Beresnevich L. B., Zhukovskaya N. A., Kozlov N. G., Moiseichuk K. L., Ol'dekop Y. A. SYNTHESIS OF DIPEROXYACETALS FROM 5,5,6-TRIMETHYLBICYCLO<2.2.1>HEPTAN-2-ONE // *Journal of Organic Chemistry USSR (English Translation)*. – 1988. – T. 24. – C. 1703-1706.
145. Matsuyama K., Sugiura T., Minoshima Y. Substituent Effects of Alkyl Groups on the Decomposition of tert-Alkyl Peroxides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1995. – T. 60, № 17. – C. 5520-5525.
146. Terent'ev A. O., Kutkin A. V., Troizky N. A., Ogibin Y. N., Nikishin G. I. Synthesis of Geminal Bisperoxides by Acid-Catalyzed Reaction of Acetals and Enol Ethers with tert-Butyl Hydroperoxide // *Synthesis*. – 2005. – T. 2005, № 13. – C. 2215-2219.
147. Schweitzer-Chaput B., Sud A., Pintér Á., Dehn S., Schulze P., Klussmann M. Synergistic Effect of Ketone and Hydroperoxide in Brønsted Acid Catalyzed Oxidative Coupling Reactions // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – T. 52, № 50. – C. 13228-13232.
148. Mukaiyama T., Miyoshi N., Kato J.-i., Ohshima M. A Facile Method for the Oxidation of Aldehydes to Carboxylic Acids via Acetal-type Diperoxides // *Chemistry Letters*. – 1986. – T. 15, № 8. – C. 1385-1388.

149. Buncel E., Davies A. G. 308. Peroxides of elements other than carbon. Part I. The preparation and reactions of peroxysilanes // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1958.10.1039/JR9580001550 № 0. – C. 1550-1556.
150. Dauben J. H., Honnen L., Harmon K. Notes- Improved Preparation of Triphenylmethyl Perchlorate and Fluoroborate for Use in Hydride Ion Exchange Reactions // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1960. – T. 25, № 8. – C. 1442-1445.
151. Hamada Y., Tokuhara H., Masuyama A., Nojima M., Kim H.-S., Ono K., Ogura N., Wataya Y. Synthesis and Notable Antimalarial Activity of Acyclic Peroxides, 1-(Alkyldioxy)-1-(methyldioxy)cyclododecanes // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2002. – T. 45, № 6. – C. 1374-1378.
152. McCullough K. J., Ito T., Tokuyasu T., Masuyama A., Nojima M. The synthesis and crystal structure analysis of novel macrocyclic peroxides // *Tetrahedron Letters*. – 2001. – T. 42, № 32. – C. 5529-5532.
153. Ito T., Tokuyasu T., Masuyama A., Nojima M., McCullough K. J. Synthesis of novel macrocyclic peroxides by bis(sym-collidine)iodine (I) hexafluorophosphate-mediated cyclization of unsaturated hydroperoxides and unsaturated alcohols // *Tetrahedron*. – 2003. – T. 59, № 4. – C. 525-536.
154. Kyasa S., Puffer B. W., Dussault P. H. Synthesis of Alkyl Hydroperoxides via Alkylation of gem-Dihydroperoxides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – T. 78, № 7. – C. 3452-3456.
155. Ghorai P., Dussault P. H. A New Peroxide Fragmentation: Efficient Chemical Generation of 1O₂ in Organic Media // *Organic Letters*. – 2009. – T. 11, № 20. – C. 4572-4575.
156. Dussault P. H., Lee I. Q., Lee H.-J., Lee R. J., Niu Q. J., Schultz J. A., Zope U. R. Peroxycarbenium-Mediated C–C Bond Formation: Applications to the Synthesis of Hydroperoxides and Peroxides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2000. – T. 65, № 25. – C. 8407-8414.
157. Milas N. A., Klein R. J. Synthesis and thermal decomposition of 3,3-bis(tert-butylperoxy)phthalide // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1968. – T. 33, № 2. – C. 848-851.
158. Criegee R., Metz K. Über ein drittes, kristallisiertes Acetonperoxyd // *Chemische Berichte*. – 1956. – T. 89, № 7. – C. 1714-1718.
159. Busch P., Story P. R. Macrocyclic Synthesis. III. Synthesis and Reactions of Mixed Tricycloalkylidene Peroxides // *Synthesis*. – 1970. – T. 1970, № 04. – C. 181-183.
160. Kropf H., Bernert C. R., Dahlenburg L. Zur alkylierung von hydroperoxiden mit diazoalkanen // *Tetrahedron*. – 1970. – T. 26, № 13. – C. 3279-3287.
161. Bunge A., Hamann H.-J., Dietz D., Liebscher J. Enantioselective epoxidation of tertiary allylic alcohols by chiral dihydroperoxides // *Tetrahedron*. – 2013. – T. 69, № 11. – C. 2446-2450.

162. Bunge A., Hamann H.-J., McCalmont E., Liebscher J. Enantioselective epoxidation of 2-substituted 1,4-naphthoquinones using gem-dihydroperoxides // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – T. 50, № 32. – C. 4629-4632.
163. Milas N. A., Golubović A. Studies in Organic Peroxides. XXIV. Preparation, Separation and Identification of Peroxides Derived from Diethyl Ketone and Hydrogen Peroxide // *Journal of the American Chemical Society*. – 1959. – T. 81, № 13. – C. 3361-3364.
164. Sanderson J. R., Zeiler A. G. An Improved Synthesis of "Mixed" Alkanone Triperoxides // *Synthesis*. – 1975. – T. 1975, № 06. – C. 388-390.
165. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Sonneveld E. J., Peschar R., Chernyshev V. V., Starikova Z. A., Nikishin G. I. New Preparation of 1,2,4,5,7,8-Hexaoxonanes // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – T. 72, № 19. – C. 7237-7243.
166. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Tursina A. I., Chernyshev V. V., Nikishin G. I. Synthesis of Cyclic Peroxides Containing the Si-gem-bisperoxide Fragment. 1,2,4,5,7,8-Hexaoxa-3-siloxanes as a New Class of Peroxides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2008. – T. 73, № 8. – C. 3169-3174.
167. Hawkins E. G. E. Reactions of organic peroxides. Part XI. Amino-peroxides from cyclic ketones // *Journal of the Chemical Society C: Organic*. – 1969.10.1039/J39690002671 № 20. – C. 2671-2677.
168. Rieche A. Über Peroxyde der Äther, der Carbonyl-Verbindungen und die Ozonide // *Angewandte Chemie*. – 1958. – T. 70, № 9. – C. 251-266.
169. Buxbaum L. H. Über die Oxydation von Cyclohexanol mit molekularem Sauerstoff // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1967. – T. 706, № 1. – C. 81-89.
170. Franco L. L., de Almeida M. V., e Silva L. F. R., Vieira P. P. R., Pohlit A. M., Valle M. S. Synthesis and Antimalarial Activity of Dihydroperoxides and Tetraoxanes Conjugated with Bis(benzyl)acetone Derivatives // *Chemical Biology & Drug Design*. – 2012. – T. 79, № 5. – C. 790-797.
171. McCapra F., Leeson P. Model reactions for bacterial bioluminescence // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1976.10.1039/C39760001037 № 24. – C. 1037-1038.
172. Paul K., Story P. R., Busch P., Sanderson J. R. New method for the synthesis of biscyclododecyldiene cycloalkylidene triperoxides // *J. Org. Chem*. – 1976. – T. 41. – C. 1283-1285.
173. Terent'ev A. O., Kutkin A. V., Platonov M. M., Starikova Z. A., Ogibin Y. N., Nikishina G. I. Synthesis of 1,1'-bishydroperoxydi(cycloalkyl) peroxides by homocoupling of 11–15-membered gem-bis(hydroperoxy)cycloalkanes in the presence of boron trifluoride // *Russian Chemical Bulletin*. – 2005. – T. 54, № 5. – C. 1214-1218.
174. Arzumanyan A. V., Terent'ev A. O., Novikov R. A., Lakhtin V. G., Chernyshev V. V., Fitch A. N., Nikishin G. I. Six Peroxide Groups in One Molecule – Synthesis of Nine-Membered Bicyclic Silyl Peroxides // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – T. 2014, № 31. – C. 6877-6883.

175. Belič I., Kastelic-Suhadolc T., Kavčič R., Marsel J., Kramer V., Kralj B. Peroxides of higher aliphatic ethers // *Tetrahedron*. – 1976. – T. 32, № 24. – C. 3045-3049.
176. Clover A. M. AUTO-OXIDATION OF ETHERS // *Journal of the American Chemical Society*. – 1924. – T. 46, № 2. – C. 419-430.
177. Milas N. A. Auto-oxidation // *Chemical Reviews*. – 1932. – T. 10, № 2. – C. 295-364.
178. Cardinale G., Laan J. A. M., Ward J. P. Preparation of terminal alkenic esters by an oxidative radical reaction // *Tetrahedron*. – 1985. – T. 41, № 14. – C. 2899-2902.
179. Cooper W., Davison W. H. T. The Structure of a Peroxide from cyclohexanone and Hydrogen Peroxide // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1952.10.1039/JR9520001178 № 0. – C. 1180-1182.
180. Kerur D. R., Diaper D. G. M. Reactions of Ozonides. XI. A ¹⁴C Tracer Study of the Ozonolysis of Ethylidenecyclohexane in Cyclohexanone // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1973. – T. 51, № 18. – C. 3110-3113.
181. Zang N., Qian X.-M., Liu Z.-Y., Shu C.-M. Thermal hazard evaluation of cyclohexanone peroxide synthesis // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – T. 124, № 2. – C. 1131-1139.
182. Lee B., Story P. R., Sanderson J. R. Macrocycles. Synthesis and thermal decomposition of 3-benzosuberone diperoxide // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1976. – T. 41, № 13. – C. 2314-2315.
183. Tyumkina T. V., Makhmudiyarova N. N., Kiyamutdinova G. M., Meshcheryakova E. S., Bikmukhametov K. S., Abdullin M. F., Khalilov L. M., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. Synthesis, molecular structure, conformation and biological activity of Ad-substituted N-aryl-tetraoxaspiroalkanes // *Tetrahedron*. – 2018. – T. 74, № 15. – C. 1749-1758.
184. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Kashin A. S., Nikishin G. I. Oxidation of cycloalkanones with hydrogen peroxide: an alternative route to the Baeyer–Villiger reaction. Synthesis of dicarboxylic acid esters // *Tetrahedron*. – 2008. – T. 64, № 34. – C. 7944-7948.
185. Griesbeck A. G., El-Idreesy T. T., Hönck L.-O., Lex J., Brun R. Novel spiroanellated 1,2,4-trioxanes with high in vitro antimalarial activities // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2005. – T. 15, № 3. – C. 595-597.
186. Hall J. F. B., Bourne R. A., Han X., Earley J. H., Poliakoff M., George M. W. Synthesis of antimalarial trioxanes via continuous photo-oxidation with $^{10}O_2$ in supercritical CO_2 // *Green Chemistry*. – 2013. – T. 15, № 1. – C. 177-180.
187. Kharasch M. S., Pauson P., Nudenberg W. THE CHEMISTRY OF HYDROPEROXIDES. XII. THE GENERATION AND PROPERTIES OF FREE RO_2 RADICALS // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1953. – T. 18, № 3. – C. 322-327.

188. Kharasch M., Fono A. Communications - A New Method of Introducing Peroxy Groups into Organic Molecules // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1958. – T. 23, № 2. – C. 324-325.
189. Kharasch M. S., Fono A. Metal Salt-Induced Homolytic Reactions. I. A New Method of Introducing Peroxy Groups into Organic Molecules^{1,2} // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1959. – T. 24, № 1. – C. 72-78.
190. Shul'pin G. B., Gradinaru J., Kozlov Y. N. Alkane hydroperoxidation with peroxides catalysed by copper complexes // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2003. – T. 1, № 20. – C. 3611-3617.
191. Araneo S., Fontana F., Minisci F., Recupero F., Serri A. Hydroperoxides as pseudohalides: oxidation, oxidative alkylation, acylation and arylation of acrylonitrile // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1995.10.1039/C39950001399 № 14. – C. 1399-1400.
192. Bravo A., Bjørsvik H.-R., Fontana F., Liguori L., Minisci F. Ingold–Fischer “Persistent Radical Effect”, Solvent Effect, and Metal Salt Oxidation of Carbon-Centered Radicals in the Synthesis of Mixed Peroxides from tert-Butyl Hydroperoxide // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1997. – T. 62, № 12. – C. 3849-3857.
193. Meder Markus B., Gade Lutz H. Coordination Chemistry of 1,3-Bis(2-pyridylimino)- and 1,3-Bis(2-thiazolylimino)soindole Copper Complexes: Investigation of Their Catalytic Behavior in Oxidation Reactions // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2004. – T. 2004, № 13. – C. 2716-2722.
194. Punniyamurthy T., Rout L. Recent advances in copper-catalyzed oxidation of organic compounds // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2008. – T. 252, № 1. – C. 134-154.
195. Treibs W., Pellmann G. Über Peroxyäther, I. Mitteil.: Synthesen von Peroxyden aus Hydroperoxyden und Cycloalkenen bzw. Hydroaromaten // *Chemische Berichte*. – 1954. – T. 87, № 9. – C. 1201-1205.
196. Saussine L., Brazi E., Robine A., Mimoun H., Fischer J., Weiss R. Cobalt(III) alkylperoxy complexes. Synthesis, x-ray structure, and role in the catalytic decomposition of alkyl hydroperoxides and in the hydroxylation of hydrocarbons // *Journal of the American Chemical Society*. – 1985. – T. 107, № 12. – C. 3534-3540.
197. Leising R. A., Zang Y., Que L. Oxidative ligand transfer to alkanes: a model for iron-mediated C-X bond formation in .beta.-lactam antibiotic biosynthesis // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – T. 113, № 22. – C. 8555-8557.
198. Arends I. W. C. E., Ingold K. U., Wayner D. D. M. A Mechanistic Probe for Oxygen Activation by Metal Complexes and Hydroperoxides and Its Application to Alkane Functionalization by [FeIIICl₂tris(2-pyridinylmethyl)amine]⁺ BF₄ // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – T. 117, № 16. – C. 4710-4711.

199. Liu W., Li Y., Liu K., Li Z. Iron-Catalyzed Carbonylation-Peroxidation of Alkenes with Aldehydes and Hydroperoxides // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133, № 28. – C. 10756-10759.
200. Minisci F., Fontana F., Araneo S., Recupero F. New syntheses of mixed peroxides under Gif–Barton oxidation of alkylbenzenes, conjugated alkenes and alkanes; a free-radical mechanism // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1994.10.1039/C39940001823 № 16. – C. 1823-1824.
201. Rispens M. T., Gelling O. J., de Vries A. M., Meetsma A., van Bolhuis F., Feringa B. L. Catalytic epoxidation of unfunctionalized alkenes by dinuclear nickel(II) complexes // *Tetrahedron*. – 1996. – T. 52, № 10. – C. 3521-3546.
202. Yu J.-Q., Corey E. J. Diverse Pathways for the Palladium(II)-Mediated Oxidation of Olefins by tert-Butylhydroperoxide // *Organic Letters*. – 2002. – T. 4, № 16. – C. 2727-2730.
203. Nishimura T., Onoue T., Ohe K., Tateiwa J.-i., Uemura S. Ruthenium(II)-bipyridine anchored montmorillonite-catalyzed oxidation of aromatic alkenes with tert-butyl hydroperoxide // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – T. 39, № 24. – C. 4359-4362.
204. Yoshioka M., Nishioka T., Hasegawa T. Dye-sensitized photooxidation of 6-acyl- and 6-carboalkoxybenzocycloalken-5-ones: reaction of singlet oxygen with enolic 1,3-dicarbonyl compounds // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1993. – T. 58, № 1. – C. 278-281.
205. Christoffers J., Werner T., Frey W., Baro A. Cerium-Catalyzed Reaction of β -Dicarbonyl Compounds with Styrene and Atmospheric Oxygen // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – T. 2003, № 24. – C. 4879-4886.
206. Rahman M. T., Nishino H. Manganese(III)-Catalyzed Facile Direct Hydroperoxidation of Some Heterocyclic 1,3-Dicarbonyl Compounds // *Organic Letters*. – 2003. – T. 5, № 16. – C. 2887-2890.
207. Broughton D. B., Wentworth R. L. Mechanism of Decomposition of Hydrogen Peroxide Solutions with Manganese Dioxide. I // *Journal of the American Chemical Society*. – 1947. – T. 69, № 4. – C. 741-744.
208. Ananikov V. P., Eremin D. B., Yakukhnov S. A., Dilman A. D., Levin V. V., Egorov M. P., Karlov S. S., Kustov L. M., Tarasov A. L., Greish A. A., Shesterkina A. A., Sakharov A. M., Nysenko Z. N., Sheremetev A. B., Stakheev A. Y., Mashkovsky I. S., Sukhorukov A. Y., Ioffe S. L., Terent'ev A. O., Vil' V. A., Tomilov Y. V., Novikov R. A., Zlotin S. G., Kucherenko A. S., Ustyuzhanina N. E., Krylov V. B., Tsvetkov Y. E., Gening M. L., Nifantiev N. E. Organic and hybrid systems: from science to practice // *Mendeleev Communications*. – 2017. – T. 27, № 5. – C. 425-438.
209. Beccalli E. M., Brogini G., Martinelli M., Sottocornola S. C–C, C–O, C–N Bond Formation on sp² Carbon by Pd(II)-Catalyzed Reactions Involving Oxidant Agents // *Chemical Reviews*. – 2007. – T. 107, № 11. – C. 5318-5365.

210. Girard S. A., Knauber T., Li C.-J. The Cross-Dehydrogenative Coupling of C–H Bonds: A Versatile Strategy for C–C Bond Formations // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – T. 53, № 1. – C. 74-100.
211. Samanta R., Matcha K., Antonchick A. P. Metal-Free Oxidative Carbon-Heteroatom Bond Formation Through C–H Bond Functionalization // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – T. 2013, № 26. – C. 5769-5804.
212. Yoo W.-J., Li C.-J. Cross-Dehydrogenative Coupling Reactions of sp³-Hybridized C–H Bonds // *C-H Activation* / Yu J.-Q., Shi Z. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. – C. 281-302.
213. Cho S. H., Kim J. Y., Kwak J., Chang S. Recent advances in the transition metal-catalyzed twofold oxidative C–H bond activation strategy for C–C and C–N bond formation // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – T. 40, № 10. – C. 5068-5083.
214. Sun C.-L., Li B.-J., Shi Z.-J. Direct C–H Transformation via Iron Catalysis // *Chemical Reviews*. – 2011. – T. 111, № 3. – C. 1293-1314.
215. Zhang C., Tang C., Jiao N. Recent advances in copper-catalyzed dehydrogenative functionalization via a single electron transfer (SET) process // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – T. 41, № 9. – C. 3464-3484.
216. Song G., Wang F., Li X. C–C, C–O and C–N bond formation via rhodium(iii)-catalyzed oxidative C–H activation // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – T. 41, № 9. – C. 3651-3678.
217. Hirano K., Miura M. Copper-mediated oxidative direct C–C (hetero)aromatic cross-coupling // *Chemical Communications*. – 2012. – T. 48, № 87. – C. 10704-10714.
218. Liu C., Liu D., Lei A. Recent Advances of Transition-Metal Catalyzed Radical Oxidative Cross-Couplings // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – T. 47, № 12. – C. 3459-3470.
219. Minisci F., Fontana F., Araneo S., Recupero F., Banfi S., Quici S. Kharasch and Metalloporphyrin Catalysis in the Functionalization of Alkanes, Alkenes, and Alkylbenzenes by t-BuOOH. Free Radical Mechanisms, Solvent Effect, and Relationship with the Gif Reaction // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – T. 117, № 1. – C. 226-232.
220. Bukowski M. R., Comba P., Lienke A., Limberg C., Lopez de Laorden C., Mas-Ballesté R., Merz M., Que L. Catalytic Epoxidation and 1,2-Dihydroxylation of Olefins with Bispidine–Iron(II)/H₂O₂ Systems // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – T. 45, № 21. – C. 3446-3449.
221. Tan J., Zheng T., Yu Y., Xu K. TBHP-promoted direct oxidation reaction of benzylic Csp³–H bonds to ketones // *RSC Advances*. – 2017. – T. 7, № 25. – C. 15176-15180.
222. Chaudhari M. B., Moorthy S., Patil S., Bisht G. S., Mohamed H., Basu S., Gnanaprakasam B. Iron-Catalyzed Batch/Continuous Flow C–H Functionalization Module for the Synthesis of Anticancer Peroxides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 83, № 3. – C. 1358-1368.

223. Adam W., Diehl J. W. Triphenylphosphine deoxygenation of malonyl peroxides, a novel route to malonyl anhydrides // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1972.10.1039/C39720000797 № 13. – C. 797-798.
224. Perrin C. L., Arrhenius T. Malonic anhydride // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – T. 100, № 16. – C. 5249-5251.
225. Greene F. D. Cyclic Diacyl Peroxides. I. Monomeric Phthaloyl Peroxide // *Journal of the American Chemical Society*. – 1956. – T. 78, № 10. – C. 2246-2250.
226. Greene F. D., Rees W. W. Cyclic Diacyl Peroxides. III.1 The Reaction of Phthaloyl Peroxide with Olefins // *Journal of the American Chemical Society*. – 1958. – T. 80, № 13. – C. 3432-3437.
227. Adam W., Rucktaeschel R. Photolysis and thermolysis of di-n-butylmalonyl peroxide. Evidence for α -lactone intermediates // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1978. – T. 43, № 20. – C. 3886-3890.
228. Darmon M. J., Schuster G. B. Thermal chemistry of cyclopropyl-substituted malonyl peroxides. A new chemiluminescent reaction // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1982. – T. 47, № 24. – C. 4658-4664.
229. Schwarz M., Reiser O. Metal or No Metal: That Is the Question! // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – T. 50, № 45. – C. 10495-10497.
230. Yuan C., Axelrod A., Varela M., Danysh L., Siegel D. Synthesis and reaction of phthaloyl peroxide derivatives, potential organocatalysts for the stereospecific dihydroxylation of alkenes // *Tetrahedron Letters*. – 2011. – T. 52, № 20. – C. 2540-2542.
231. Griffith J. C., Jones K. M., Picon S., Rawling M. J., Kariuki B. M., Campbell M., Tomkinson N. C. O. Alkene Syn Dihydroxylation with Malonyl Peroxides // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132, № 41. – C. 14409-14411.
232. Picon S., Rawling M., Campbell M., Tomkinson N. C. O. Alkene Dihydroxylation with Malonyl Peroxides: Catalysis Using Fluorinated Alcohols // *Organic Letters*. – 2012. – T. 14, № 24. – C. 6250-6253.
233. Jones K. M., Tomkinson N. C. O. Metal-Free Dihydroxylation of Alkenes using Cyclobutane Malonyl Peroxide // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – T. 77, № 2. – C. 921-928.
234. Rawling M. J., Rowley J. H., Campbell M., Kennedy A. R., Parkinson J. A., Tomkinson N. C. O. Mechanistic insights into the malonyl peroxide syn-dihydroxylation of alkenes // *Chemical Science*. – 2014. – T. 5, № 5. – C. 1777-1785.
235. Rawling M. J., Tomkinson N. C. O. Metal-free syn-dioxygenation of alkenes // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2013. – T. 11, № 9. – C. 1434-1440.

236. Alamillo-Ferrer C., Davidson S. C., Rawling M. J., Theodoulou N. H., Campbell M., Humphreys P. G., Kennedy A. R., Tomkinson N. C. O. Alkene anti-Dihydroxylation with Malonoyl Peroxides // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17, № 20. – C. 5132-5135.
237. Alamillo-Ferrer C., Karabourniotis-Sotti M., Kennedy A. R., Campbell M., Tomkinson N. C. O. Alkene Dioxygenation with Malonoyl Peroxides: Synthesis of γ -Lactones, Isobenzofuranones, and Tetrahydrofurans // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18, № 13. – C. 3102-3105.
238. Yuan C., Liang Y., Hernandez T., Berriochoa A., Houk K. N., Siegel D. Metal-free oxidation of aromatic carbon-hydrogen bonds through a reverse-rebound mechanism // *Nature*. – 2013. – T. 499, № 7457. – C. 192-6.
239. Yuan C., Eliassen A. M., Camelio A. M., Siegel D. Preparation of phenols by phthaloyl peroxide-mediated oxidation of arenes // *Nature Protocols*. – 2014. – T. 9, № 11. – C. 2624-2629.
240. Dragan A., Kubczyk T. M., Rowley J. H., Sproules S., Tomkinson N. C. O. Arene Oxidation with Malonoyl Peroxides // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17, № 11. – C. 2618-2621.
241. Camelio A. M., Liang Y., Eliassen A. M., Johnson T. C., Yuan C., Schuppe A. W., Houk K. N., Siegel D. Computational and Experimental Studies of Phthaloyl Peroxide-Mediated Hydroxylation of Arenes Yield a More Reactive Derivative, 4,5-Dichlorophthaloyl Peroxide // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 80, № 16. – C. 8084-8095.
242. Eliassen A. M., Christy M., Claussen K. R., Besandre R., Thedford R. P., Siegel D. Dearomatization Reactions Using Phthaloyl Peroxide // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17, № 18. – C. 4420-4423.
243. Prileschajew N. Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1909. – T. 42, № 4. – C. 4811-4815.
244. Smith A. M. R., Rzepa H. S., White A. J. P., Billen D., Hii K. K. Delineating Origins of Stereocontrol in Asymmetric Pd-Catalyzed α -Hydroxylation of 1,3-Ketoesters // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – T. 75, № 9. – C. 3085-3096.
245. Smith A. M. R., Billen D., Hii K. K. Palladium-catalysed enantioselective [small alpha]-hydroxylation of [small beta]-ketoesters // *Chemical Communications*. – 2009.10.1039/B907151B № 26. – C. 3925-3927.
246. Christoffers J., Kauf T., Werner T., Rössle M. Cerium-Catalyzed α -Hydroxylation Reactions of α -Cyclopropyl β -Dicarbonyl Compounds with Molecular Oxygen // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2006. – T. 2006, № 11. – C. 2601-2608.
247. Christoffers J. Novel Manganese-Catalyzed α -Oxidation of Cyclic β -Keto Esters with Molecular Oxygen // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1999. – T. 64, № 20. – C. 7668-7669.

248. Richardson A. M., Chen C.-H., Snider B. B. Synthesis of Methyl 1-Hydroxy-6-oxo-2-cyclohexanecarboxylate, a Component of Salicortin and Tremulacin, and the Monomer of Idesolide // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – T. 72, № 21. – C. 8099-8102.
249. Asahara H., Nishiwaki N. Metal-Free α -Hydroxylation of α -Unsubstituted β -Oxoesters and β -Oxoamides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – T. 79, № 23. – C. 11735-11739.
250. Liang Y.-F., Jiao N. Highly Efficient C-H Hydroxylation of Carbonyl Compounds with Oxygen under Mild Conditions // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – T. 53, № 2. – C. 548-552.
251. Zou L., Wang B., Mu H., Zhang H., Song Y., Qu J. Development of Tartaric Acid Derived Chiral Guanidines and Their Application to Catalytic Enantioselective α -Hydroxylation of β -Dicarbonyl Compounds // *Organic Letters*. – 2013. – T. 15, № 12. – C. 3106-3109.
252. Yao H., Lian M., Li Z., Wang Y., Meng Q. Asymmetric Direct α -Hydroxylation of β -Oxo Esters Catalyzed by Chiral Quaternary Ammonium Salts Derived from Cinchona Alkaloids // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – T. 77, № 21. – C. 9601-9608.
253. De Fusco C., Meninno S., Tedesco C., Lattanzi A. Enantioselective [small α]-hydroxylation of [small β]-ketoamides // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2013. – T. 11, № 6. – C. 896-899.
254. Miyamura H., Kobayashi S., x016B. α -Hydroxylation of 1,3-Dicarbonyl Compounds Catalyzed by Polymer-incarcerated Gold Nanoclusters with Molecular Oxygen // *Chemistry Letters*. – 2012. – T. 41, № 9. – C. 976-978.
255. Acocella M. R., Mancheño O. G., Bella M., Jørgensen K. A. Organocatalytic Asymmetric Hydroxylation of β -Keto Esters: Metal-Free Synthesis of Optically Active anti-Diols // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2004. – T. 69, № 23. – C. 8165-8167.
256. Chuang G. J., Wang W., Lee E., Ritter T. A Dinuclear Palladium Catalyst for α -Hydroxylation of Carbonyls with O₂ // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – T. 133, № 6. – C. 1760-1762.
257. Gong B., Meng Q., Su T., Lian M., Wang Q., Gao Z. Lappaconitine-Catalyzed Asymmetric α -Hydroxylation of β -Keto Esters: A Brønsted Base Organocatalyst Developed from Terpenoid Alkaloids // *Synlett*. – 2009. – T. 2009, № 16. – C. 2659-2662.
258. Gu X., Zhang Y., Xu Z.-J., Che C.-M. Iron(III)-salan complexes catalyzed highly enantioselective fluorination and hydroxylation of [small β]-keto esters and N-Boc oxindoles // *Chemical Communications*. – 2014. – T. 50, № 58. – C. 7870-7873.
259. Li J., Chen G., Wang Z., Zhang R., Zhang X., Ding K. Spiro-2,2[prime or minute]-bichroman-based bisoxazoline (SPANbox) ligands for ZnII-catalyzed enantioselective hydroxylation of [small β]-keto esters and 1,3-diesters // *Chemical Science*. – 2011. – T. 2, № 6. – C. 1141-1144.

260. Lu M., Zhu D., Lu Y., Zeng X., Tan B., Xu Z., Zhong G. Chiral Brønsted Acid-Catalyzed Enantioselective α -Hydroxylation of β -Dicarbonyl Compounds // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 13. – C. 4562-4563.
261. Li Z., Li T., Li J., He L., Jia X., Yang J. 2-Hydroxylation of 1,3-Diketones with Atmospheric Oxygen // *Synlett*. – 2015. – T. 26, № 20. – C. 2863-2865.
262. Wang Y., Li Z., Xiong T., Zhao J., Meng Q. Enantioselective α -Hydroxylation of β -Keto Esters Catalyzed by Cinchona Alkaloid Derivatives // *Synlett*. – 2014. – T. 25, № 15. – C. 2155-2160.
263. Terent'ev A. O., Borisov D. A., Yaremenko I. A., Chernyshev V. V., Nikishin G. I. Synthesis of Asymmetric Peroxides: Transition Metal (Cu, Fe, Mn, Co) Catalyzed Peroxidation of β -Dicarbonyl Compounds with tert-Butyl Hydroperoxide // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2010. – T. 75, № 15. – C. 5065-5071.
264. Krylov I. B., Terent'ev A. O., Timofeev V. P., Shelimov B. N., Novikov R. A., Merkulova V. M., Nikishin G. I. Iminoxyl Radical-Based Strategy for Intermolecular C–O Bond Formation: Cross-Dehydrogenative Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Oximes // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2014. – T. 356, № 10. – C. 2266-2280.
265. Liu Y.-Y., Yang X.-H., Yang J., Song R.-J., Li J.-H. Silver-mediated radical cyclization: construction of Δ^2 -isoxazolines from α -halo ketoximes and 1,3-dicarbonyl compounds // *Chemical Communications*. – 2014. – T. 50, № 52. – C. 6906-6908.
266. Regev A., Shalit H., Pappo D. Iron-Catalyzed Oxidative C–C and C–O Coupling of Halophenols to α -Substituted β -Keto Esters // *Synthesis*. – 2015. – T. 47, № 12. – C. 1716-1725.
267. Yu J., Tian J., Zhang C. Various α -Oxygen Functionalizations of β -Dicarbonyl Compounds Mediated by the Hypervalent Iodine(III) Reagent p-Iodotoluene Difluoride with Different Oxygen-Containing Nucleophiles // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2010. – T. 352, № 2-3. – C. 531-546.
268. Liu W.-B., Chen C., Zhang Q., Zhu Z.-B. Hypervalent iodine(III)-induced methylene acetoxylation of 3-oxo-N-substituted butanamides // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – T. 7. – C. 1436-1440.
269. Moriarty R. M., Vaid R. K., Hopkins T. E., Vaid B. K., Prakash† O. Hypervalent iodine oxidation of 5-keto acids and 4,6-diketo acids with [hydroxy(tosyloxy)iodo]benzene: Synthesis of keto- γ -lactones and diketo- δ -lactones // *Tetrahedron Letters*. – 1990. – T. 31, № 2. – C. 201-204.
270. Uyanik M., Suzuki D., Yasui T., Ishihara K. In Situ Generated (Hypo)Iodite Catalysts for the Direct α -Oxyacylation of Carbonyl Compounds with Carboxylic Acids // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – T. 50, № 23. – C. 5331-5334.
271. Li X., Zhou C., Xu X. TBAI-catalyzed oxidative coupling of β -ketoesters with carboxylic acid: synthesis of α -carboxylic- β -ketoesters // *Arkivoc*. – 2012. – T. 2012, № 9. – C. 150.

272. Citterio A., Santi R., Fiorani T., Strologo S. Oxidation of malonic acid derivatives by manganese(III) acetate. Aromatic malonylation reaction. Scope and limitations // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1989. – T. 54, № 11. – C. 2703-2712.
273. Cong Z., Miki T., Urakawa O., Nishino H. Synthesis of Dibenz[b,f]oxepins via Manganese(III)-Based Oxidative 1,2-Radical Rearrangement // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2009. – T. 74, № 10. – C. 3978-3981.
274. Moloney M. G., Nettleton E., Smithies K. Novel alkylation, lactonisation and cascade coupling processes mediated by lead tetracarboxylates: the importance of ligands // *Tetrahedron Letters*. – 2002. – T. 43, № 5. – C. 907-909.
275. Citterio A., Cerati A., Sebastiano R., Finzi C., Santi R. Oxidative deprotonation of carbonyl compounds by Fe(III) salts // *Tetrahedron Letters*. – 1989. – T. 30, № 10. – C. 1289-1292.
276. Lee J., Oya S., Snyder J. K. Asymmetric oxidation of β -ketoesters with benzoyl peroxide; enantioselective formation of protected tertiary alcohols // *Tetrahedron Letters*. – 1991. – T. 32, № 42. – C. 5899-5902.
277. Lifchits O., Demoulin N., List B. Direct Asymmetric α Benzoyloxylation of Cyclic Ketones // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – T. 50, № 41. – C. 9680-9683.
278. Wang D., Xu C., Zhang L., Luo S. Asymmetric α -Benzoyloxylation of β -Ketocarboxyls by a Chiral Primary Amine Catalyst // *Organic Letters*. – 2015. – T. 17, № 3. – C. 576-579.
279. Jadhav M. S., Righi P., Marcantoni E., Bencivenni G. Enantioselective α -Benzoyloxylation of Ketones Promoted by Primary Amine Catalyst // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – T. 77, № 6. – C. 2667-2674.
280. Lloris M. E., Gálvez N., Marquet J., Moreno-Mañas M. Reactions of copper(II) β -diketonates under free radical conditions. Preparation of highly congested β -diketones // *Tetrahedron*. – 1991. – T. 47, № 37. – C. 8031-8042.
281. Salomon R. G., Salomon M. F., Zagorski M. G., Reuter J. M., Coughlin D. J. Total synthesis refutes the postulated structure of leucogenenol // *Journal of the American Chemical Society*. – 1982. – T. 104, № 4. – C. 1008-1013.
282. Zhang Z., Zheng W., Antilla J. C. Highly Enantioselective Catalytic Benzoyloxylation of 3-Aryloxindoles Using Chiral VAPOL Calcium Phosphate // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – T. 50, № 5. – C. 1135-1138.
283. Sheldon R. A. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – T. 41, № 4. – C. 1437-1451.
284. Gawande M. B., Bonifácio V. D., Luque R., Branco P. S., Varma R. S. Solvent-free and catalysts-free chemistry: a benign pathway to sustainability // *ChemSusChem*. – 2014. – T. 7, № 1. – C. 24-44.

285. Singh M. S., Chowdhury S. Recent developments in solvent-free multicomponent reactions: a perfect synergy for eco-compatible organic synthesis // *RSC Advances*. – 2012. – T. 2, № 11. – C. 4547-4592.
286. Descorme C., Gallezot P., Geantet C., George C. Heterogeneous Catalysis: A Key Tool toward Sustainability // *ChemCatChem*. – 2012. – T. 4, № 12. – C. 1897-1906.
287. Ciriminna R., Fidalgo A., Pandarus V., Béland F., Ilharco L. M., Pagliaro M. The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications // *Chemical Reviews*. – 2013. – T. 113, № 8. – C. 6592-6620.
288. Ciriminna R., Sciortino M., Alonzo G., Schrijver A. d., Pagliaro M. From Molecules to Systems: Sol–Gel Microencapsulation in Silica-Based Materials // *Chemical Reviews*. – 2011. – T. 111, № 2. – C. 765-789.
289. Silica Gel // *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*.
290. Ranu B. C., Sarkar A., Majee A. Reduction of Imines with Zinc Borohydride Supported on Silica Gel. Highly Stereoselective Synthesis of Substituted Cyclohexylamines // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1997. – T. 62, № 6. – C. 1841-1842.
291. González-Núñez M. E., Mello R., Olmos A., Asensio G. Baeyer–Villiger Oxidation in Supercritical CO₂ with Potassium Peroxomonosulfate Supported on Acidic Silica Gel // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2006. – T. 71, № 17. – C. 6432-6436.
292. Li J.-G., Peng Y.-Q. Efficient Methyl Esterification Using Methoxyl Silica Gel as a Novel Dehydrating Reagent // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2010. – T. 57, № 3A. – C. 305-308.
293. Cui X., Shi F., Deng Y. Oxidative imination of toluenes catalyzed by Pd–Au/silica gel under mild reaction conditions // *Chemical Communications*. – 2012. – T. 48, № 61. – C. 7586-7588.
294. Bartoli G., Bartolacci M., Bosco M., Foglia G., Giuliani A., Marcantoni E., Sambri L., Torregiani E. The Michael Addition of Indoles to α,β -Unsaturated Ketones Catalyzed by CeCl₃·7H₂O–NaI Combination Supported on Silica Gel // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – T. 68, № 11. – C. 4594-4597.
295. Cheung W.-H., Yu W.-Y., Yip W.-P., Zhu N.-Y., Che C.-M. A Silica Gel-Supported Ruthenium Complex of 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononane as Recyclable Catalyst for Chemoselective Oxidation of Alcohols and Alkenes by tert-Butyl Hydroperoxide // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2002. – T. 67, № 22. – C. 7716-7723.
296. Liu P. N., Xia F., Wang Q. W., Ren Y. J., Chen J. Q. Triflic acid adsorbed on silica gel as an efficient and recyclable catalyst for the addition of β -dicarbonyl compounds to alcohols and alkenes // *Green Chemistry*. – 2010. – T. 12, № 6. – C. 1049-1055.

297. Agarwal A., Rani S., Vankar Y. D. Protic Acid (HClO₄ Supported on Silica Gel)-Mediated Synthesis of 2,3-Unsaturated-O-glucosides and a Chiral Furan Diol from 2,3-Glycals // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2004. – T. 69, № 18. – C. 6137-6140.
298. Shimoda Y., Yamamoto H. Silica gel-supported Brønsted acid: reactions in the column system // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – T. 56, № 23. – C. 3090-3092.
299. Chakraborti A. K., Gulhane R. Perchloric acid adsorbed on silica gel as a new, highly efficient, and versatile catalyst for acetylation of phenols, thiols, alcohols, and amines // *Chemical Communications*. – 2003.10.1039/B304178F № 15. – C. 1896-1897.
300. Margelefsky E. L., Zeidan R. K., Davis M. E. Cooperative catalysis by silica-supported organic functional groups // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – T. 37, № 6. – C. 1118-1126.
301. French J. M., Caras C. A., Diver S. T. Removal of Ruthenium Using a Silica Gel Supported Reagent // *Organic Letters*. – 2013. – T. 15, № 21. – C. 5416-5419.
302. Bobbitt J. M. Oxoammonium Salts. 6.1 4-Acetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxoammonium Perchlorate: A Stable and Convenient Reagent for the Oxidation of Alcohols. Silica Gel Catalysis // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1998. – T. 63, № 25. – C. 9367-9374.
303. Stanger K. J., Angelici R. J. Silica-Catalyzed tert-Butyl Hydroperoxide Oxidation of Dibenzothiophene and Its 4,6-Dimethyl Derivative: A Route to Low-Sulfur Petroleum Feedstocks // *Energy & Fuels*. – 2006. – T. 20, № 5. – C. 1757-1760.
304. Mohan Reddy B., Venkata Ramana Kumar V., Chinna Gangi Reddy N., Mahender Rao S. Silica gel catalyzed α -bromination of ketones using N-bromosuccinimide: An easy and rapid method // *Chinese Chemical Letters*. – 2014. – T. 25, № 1. – C. 179-182.
305. Kotsuki H., Hayashida K., Shimanouchi T., Nishizawa H. High-Pressure Organic Chemistry. 19. High-Pressure-Promoted, Silica Gel-Catalyzed Reaction of Epoxides with Nitrogen Heterocycles // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1996. – T. 61, № 3. – C. 984-990.
306. Shinohara H., Sonoda M., Hayagane N., Kita S., Tanimori S., Ogawa A. Silica gel-promoted convenient synthesis of 2-bromo-3-hydroxybenzoate derivatives // *Tetrahedron Letters*. – 2014. – T. 55, № 38. – C. 5302-5305.
307. Thakare M. P., Kumar P., Kumar N., Pandey S. K. Silica gel promoted environment-friendly synthesis of 2,3-disubstituted 4-thiazolidinones // *Tetrahedron Letters*. – 2014. – T. 55, № 15. – C. 2463-2466.
308. Li C., Zhang F., Yang Z., Qi C. Chemoselective synthesis of quinoxalines and benzimidazoles by silica gel catalysis // *Tetrahedron Letters*. – 2014. – T. 55, № 40. – C. 5430-5433.
309. Chaturvedi A. K., Negi A. S., Khare P. A simple and straightforward synthesis of substituted 2-arylbenzimidazoles over silica gel // *RSC Advances*. – 2013. – T. 3, № 14. – C. 4500-4504.

310. Caggiano L., Fox D. J., Warren S. Silica gel catalysed generation of episulfonium ions: a mild method for the synthesis of heterocycles // *Chemical Communications*. – 2002.10.1039/B207542N № 21. – C. 2528-2529.
311. Sagar A., Babu V. N., Sharada D. S. Silica gel promoted environment-friendly synthesis of α -amino amidines and regioselective transformation of α -amino amidines into amidino substituted indazoles // *RSC Advances*. – 2015. – T. 5, № 37. – C. 29066-29071.
312. Jin Y., Li J., Peng L., Gao C. Discovery of neat silica gel as a catalyst: an example of S \rightarrow O acetyl migration reaction // *Chemical Communications*. – 2015. – T. 51, № 84. – C. 15390-15393.
313. Serra-Muns A., Guérinot A., Reymond S., Cossy J. Silica gel-mediated rearrangement of allylic acetates. Application to the synthesis of 1,3-enynes // *Chemical Communications*. – 2010. – T. 46, № 23. – C. 4178-4180.
314. Ahmar M., Bolch R., Bortolussi M. Dealkoxycarbonylations of Gem Diesters and β -Ketoesters via an Enzyme Catalyzed Hydrolysis // *Synthetic Communications*. – 1991. – T. 21, № 8-9. – C. 1071-1074.
315. Watanabe T., Ishikawa T. Mild air-oxidation of 1,3-dicarbonyl compounds with cesium salts: Novel α -hydroxylation accompanied by partial hydrolysis of malonate derivatives // *Tetrahedron Letters*. – 1999. – T. 40, № 44. – C. 7795-7798.
316. Wada R., Kumon T., Kourist R., Ohta H., Uemura D., Yoshida S., Miyamoto K. Thermally driven asymmetric domino reaction catalyzed by a thermostable esterase and its variants // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – T. 54, № 15. – C. 1921-1923.
317. An Improved Solvent-free System For The Microwave-assisted Decarboxylation of Malonate Derivatives Based On The Use Of Imidazole. / Tellitu I., Beitia I., Díaz M., Alonso A., Moreno I., Domínguez E., 2015.
318. Jin Y., Li J., Peng L., Gao C. Discovery of neat silica gel as a catalyst: an example of S [rightward arrow] O acetyl migration reaction // *Chemical Communications*. – 2015. – T. 51, № 84. – C. 15390-15393.
319. Serra-Muns A., Guerinot A., Reymond S., Cossy J. Silica gel-mediated rearrangement of allylic acetates. Application to the synthesis of 1,3-enynes // *Chemical Communications*. – 2010. – T. 46, № 23. – C. 4178-4180.
320. Li C.-J. Cross-Dehydrogenative Coupling (CDC): Exploring C–C Bond Formations beyond Functional Group Transformations // *Accounts of Chemical Research*. – 2009. – T. 42, № 2. – C. 335-344.
321. Yeung C. S., Dong V. M. Catalytic Dehydrogenative Cross-Coupling: Forming Carbon–Carbon Bonds by Oxidizing Two Carbon–Hydrogen Bonds // *Chemical Reviews*. – 2011. – T. 111, № 3. – C. 1215-1292.

322. Krylov I. B., Vil' V. A., Terent'ev A. O. Cross-dehydrogenative coupling for the intermolecular C–O bond formation // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – T. 11. – C. 92-146.
323. Girard S. A., Knauber T., Li C.-J. CHAPTER 1 The Evolution of the Concept of Cross-Dehydrogenative-Coupling Reactions // *From C-H to C-C Bonds: Cross-Dehydrogenative-Coupling* The Royal Society of Chemistry, 2015. – C. 1-32.
324. Han B., Liu Q., Liu Z., Mu R., Zhang W., Liu Z.-L., Yu W. A Metal-Free Catalytic Aerobic Aromatization of Hantzsch 1,4-Dihydro-pyridines by N-Hydroxyphthalimide // *Synlett*. – 2005. – T. 2005, № 15. – C. 2333-2334.
325. Melone L., Punta C. Metal-free aerobic oxidations mediated by N-hydroxyphthalimide. A concise review // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – T. 9. – C. 1296-1310.
326. Yang G., Zhang Q., Miao H., Tong X., Xu J. Selective Organocatalytic Oxygenation of Hydrocarbons by Dioxygen Using Anthraquinones and N-Hydroxyphthalimide // *Organic Letters*. – 2005. – T. 7, № 2. – C. 263-266.
327. Yu J., Tian J., Zhang C. Various α -Oxygen Functionalizations of β -Dicarbonyl Compounds Mediated by the Hypervalent Iodine(III) Reagent *p*-Iodotoluene Difluoride with Different Oxygen-Containing Nucleophiles // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2010. – T. 352, № 2-3. – C. 531-546.
328. Chmielewski M., Achmatowicz O., Zamojski A. // *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* . – 1984. – T. 32. – C. 19.
329. Lund H. A Century of Organic Electrochemistry // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2002. – T. 149, № 4. – C. S21-S33.
330. Sperry J. B., Wright D. L. The application of cathodic reductions and anodic oxidations in the synthesis of complex molecules // *Chemical Society Reviews*. – 2006. – T. 35, № 7. – C. 605-621.
331. Frontana-Urbe B. A., Little R. D., Ibanez J. G., Palma A., Vasquez-Medrano R. Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry // *Green Chemistry*. – 2010. – T. 12, № 12. – C. 2099-2119.
332. Alvarez-Guerra M., Albo J., Alvarez-Guerra E., Irabien A. Ionic liquids in the electrochemical valorisation of CO₂ // *Energy & Environmental Science*. – 2015. – T. 8, № 9. – C. 2574-2599.
333. Yan M., Kawamata Y., Baran P. S. Synthetic Organic Electrochemical Methods Since 2000: On the Verge of a Renaissance // *Chemical Reviews*. – 2017. – T. 117, № 21. – C. 13230-13319.
334. Pletcher D., Green R. A., Brown R. C. D. Flow Electrolysis Cells for the Synthetic Organic Chemistry Laboratory // *Chemical Reviews*. – 2018. – T. 118, № 9. – C. 4573-4591.
335. Grimshaw J. CHAPTER 1 - ELECTROCHEMICAL OXIDATION AND REDUCTION OF ORGANIC COMPOUNDS // *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry* / Grimshaw J. – Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2000. – C. 1-26.

336. Liang S., Xu k., Zeng C.-C., Tian H., sun b. Recent advances in the electrochemical α -C-H bonds functionalization of carbonyl compounds // *Advanced Synthesis & Catalysis* – T. 0, № ja.
337. Ma X., Dewez D. F., Du L., Luo X., Markó I. E., Lam K. Synthesis of Diketones, Ketoesters, and Tetraketones by Electrochemical Oxidative Decarboxylation of Malonic Acid Derivatives: Application to the Synthesis of cis-Jasmone // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 83, № 19. – C. 12044-12055.
338. Nikishin G. I., Elinson M. N., Makhova I. V. Electrochemical oxidation of ketones in methanol in the presence of alkali metal bromides // *Tetrahedron*. – 1991. – T. 47, № 4. – C. 895-905.
339. Elinson M. N., Feducovich S. K., Zaimovskaya T. A., Dorofeev A. S., Vereshchagin A. N., Nikishin G. I. Electrochemically induced Favorsky rearrangement: transformations of dialkyl ketones into α,β -unsaturated carboxylic esters // *Russian Chemical Bulletin*. – 2003. – T. 52, № 4. – C. 998-1002.
340. Shono T., Kashimura S., Sawamura M., Soejima T. *Electroorganic chemistry*. 103. Selective C-alkylation of β -diketones // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1988. – T. 53, № 4. – C. 907-910.
341. Elinson M. N., Feducovich S. K., Dorofeev A. S., Vereshchagin A. N., Nikishin G. I. Indirect Electrochemical Oxidation of Aryl Alkyl Ketones Mediated by NaI–NaOH System: Facile and Effective Way to α -Hydroxyketals // *Tetrahedron*. – 2000. – T. 56, № 51. – C. 9999-10003.
342. Elinson M. N., Feducovich S. K., Dmitriev D. E., Dorofeev A. S., Vereshchagin A. N., Nikishin G. I. Stereoselective electrochemical transformation of 4-substituted cyclohexanones into cis-5-substituted-2,2-dimethoxycyclohexanols // *Tetrahedron Letters*. – 2001. – T. 42, № 32. – C. 5557-5559.
343. Elinson M. N., Dorofeev A. S., Feducovich S. K., Nasybullin R. F., Litvin E. F., Kopyshv M. V., Nikishin G. I. Indirect electrochemical oxidation of piperidin-4-ones mediated by sodium halide-base system // *Tetrahedron*. – 2006. – T. 62, № 34. – C. 8021-8028.
344. Elinson M. N., Feducovich S. K., Dmitriev D. E., Dorofeev A. S., Vereshchagin A. N., Nikishin G. I. Stereoselective electrochemical transformation of 4-substituted cyclohexanones into cis-5-substituted 2,2-dimethoxycyclohexanols // *Russian Chemical Bulletin*. – 2002. – T. 51, № 8. – C. 1478-1482.
345. Shono T., Matsumura Y., Inoue K., Iwasaki F. *Electro-organic chemistry*. Part 93. Electro-organic transformation of aldehydes and ketones to α -hydroxylated acetals utilizing mediators and some synthetic uses of the products // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. – 1986.10.1039/P19860000073 № 0. – C. 73-77.
346. Okimoto M., Takahashi Y. Electrooxidation of Malonate and Acetylacetate Derivatives in the Presence of Halide Ions // *Synthesis*. – 2002. – T. 2002, № 15. – C. 2215-2219.

347. Élinson M. N., Lizunova T. L., Nikishin G. I. Electrochemical oxidation of 1,3-diketones in the presence of hydrohalic acid salts // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Division of chemical science.* – 1992. – T. 41, № 1. – C. 123-126.
348. Élinson M. N., Lizunova T. L., Nikishin G. I. Electrochemical oxidative dimerization of acetoacetic and benzoylacetic esters in the presence of metal halides // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science.* – 1991. – T. 40, № 11. – C. 2213-2216.
349. Fedukovich S. K., Elinson M. N., Nikishin G. I. Electrochemical oxidation of malonic esters in acetonitrile in the presence of iodides as mediators // *Russian Chemical Bulletin.* – 1997. – T. 46, № 3. – C. 599-602.
350. Elving P. J., Leone J. T. Mechanism of the Electrochemical Reduction of Phenyl Ketones // *Journal of the American Chemical Society.* – 1958. – T. 80, № 5. – C. 1021-1029.
351. Kabasakalian P., McGlotten J., Basch A., Yudis M. D. The Stereoselective Electrochemical Reduction of Nonconjugated Steroidal Ketones and α -Ketols // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1961. – T. 26, № 6. – C. 1738-1744.
352. Shono T., Mitani M. Electroorganic chemistry—XI: The stereochemistry of electroreduction of cyclic ketones // *Tetrahedron.* – 1972. – T. 28, № 18. – C. 4747-4750.
353. Coleman J. P., Holman R. J., Utley J. H. P. Electro-organic reactions. Part VI. Stereoselective cathodic reduction of unhindered cyclic ketones // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2.* – 1976.10.1039/P29760000879 № 8. – C. 879-884.
354. Santana D. S., Melo G. O., Lima M. V. F., Daniel J. R. R., Areias M. C. C., Navarro M. Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds using a nickel sacrificial anode // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2004. – T. 569, № 1. – C. 71-78.
355. da Silva A. P., Mota S. D. C., Bieber L. W., Navarro M. Homogeneous electro-mediated reduction of unsaturated compounds using Ni and Fe as mediators in DMF // *Tetrahedron.* – 2006. – T. 62, № 23. – C. 5435-5440.
356. Zhang S., Lian F., Xue M., Qin T., Li L., Zhang X., Xu K. Electrocatalytic Dehydrogenative Esterification of Aliphatic Carboxylic Acids: Access to Bioactive Lactones // *Organic Letters.* – 2017. – T. 19, № 24. – C. 6622-6625.
357. Jagatheesan R., Joseph Santhana Raj K., Lawrence S., Christopher C. Electroselective α -bromination of acetophenone using in situ bromonium ions from ammonium bromide // *RSC Advances.* – 2016. – T. 6, № 42. – C. 35602-35608.
358. Raju T., Kulangiappar K., Anbu Kulandainathan M., Uma U., Malini R., Muthukumaran A. Site directed nuclear bromination of aromatic compounds by an electrochemical method // *Tetrahedron Letters.* – 2006. – T. 47, № 27. – C. 4581-4584.

359. Beyer A., Reucher C. M. M., Bolm C. Potassium Hydroxide/Dimethyl Sulfoxide Promoted Intramolecular Cyclization for the Synthesis of Benzimidazol-2-ones // *Organic Letters*. – 2011. – T. 13, № 11. – C. 2876-2879.
360. Trofimov B. A., Schmidt E. Y. Acetylenes in the Superbase-Promoted Assembly of Carbocycles and Heterocycles // *Accounts of Chemical Research*. – 2018. – T. 51, № 5. – C. 1117-1130.
361. Trofimov B. A., Schmidt E. Y., Zorina N. V., Ivanova E. V., Ushakov I. A. Transition-Metal-Free Superbase-Promoted Stereoselective α -Vinylolation of Ketones with Arylacetylenes: A General Strategy for Synthesis of β,γ -Unsaturated Ketones // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – T. 77, № 16. – C. 6880-6886.
362. Vitkovskaya N. M., Orel V. B., Kobychhev V. B., Bobkov A. S., Larionova E. Y., Trofimov B. A. Exploring acetylene chemistry in superbasic media: A theoretical study of the effect of water on vinylolation and ethynylation reactions with acetylene in KOH/DMSO and NaOH/DMSO systems // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2017. – T. 30, № 8. – C. e3669.
363. Yuan Y., Thomé I., Kim S. H., Chen D., Beyer A., Bonnamour J., Zuidema E., Chang S., Bolm C. Corrigendum: Dimethyl Sulfoxide/Potassium Hydroxide: A Superbase for the Transition Metal-Free Preparation of Cross-Coupling Products // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2010. – T. 352, № 18. – C. 3112-3112.
364. Trofimov B. A., Amosova S. V., Gurasova N. K., Musorin G. K. Reactions of triads Se8□KOH□DMSO, Se8□KOH□DMSO, Te□KOH□HMPA with acetylenes // *Tetrahedron*. – 1982. – T. 38, № 5. – C. 713-718.
365. Trofimov B. A., Malysheva S. F., Gusarova N. K., Kuimov V. A., Belogorlova N. A., Sukhov B. G. A one-pot synthesis of a branched tertiary phosphine oxide from red phosphorus and 1-(tert-butyl)-4-vinylbenzene in KOH–DMSO: an unusually facile addition of P-centered nucleophiles to a weakly electrophilic double bond // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – T. 49, № 21. – C. 3480-3483.
366. MacGregor W. S. THE CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF DMSO // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1967. – T. 141, № 1. – C. 3-12.
367. Parker A. J. Protic-dipolar aprotic solvent effects on rates of bimolecular reactions // *Chemical Reviews*. – 1969. – T. 69, № 1. – C. 1-32.
368. Hell C. Ueber eine neue Bromirungsmethode organischer Säuren // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1881. – T. 14, № 1. – C. 891-893.
369. Volhard J. 4) Ueber Darstellung α -bromirter Säuren // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1887. – T. 242, № 1-2. – C. 141-163.
370. Zelinsky N. Ueber eine bequeme Darstellungsweise von α -Brompropionsäureester // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1887. – T. 20, № 1. – C. 2026-2026.

371. Krow G. R. The Baeyer–Villiger Oxidation of Ketones and Aldehydes // *Organic Reactions* / Paquette L. A. John Wiley and Sons, 1993. – C. 251-798.
372. Michael R., Bernard M. 100 Years of Baeyer–Villiger Oxidations // *European Journal of Organic Chemistry*. – 1999. № 4. – C. 737-750.
373. Yaremenko I. A., Vil' V. A., Demchuk D. V., Terent'ev A. O. Rearrangements of organic peroxides and related processes // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 12. – C. 1647-1748.
374. Schwartz C., Dussault P. H. 1,1-Dihydroperoxides // *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, 2014. – C. 1-38.
375. Opsenica D., Pocsfalvi G., Juranić Z., Tinant B., Declercq J.-P., Kyle D. E., Milhous W. K., Šolaja B. A. Cholic Acid Derivatives as 1,2,4,5-Tetraoxane Carriers: Structure and Antimalarial and Antiproliferative Activity // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2000. – T. 43, № 17. – C. 3274-3282.
376. Ghorai P., Dussault P. H., Hu C. Synthesis of Spiro-bisperoxyketals // *Organic Letters*. – 2008. – T. 10, № 12. – C. 2401-2404.
377. Terent'ev A., Platonov M., Kutkin A. A new oxidation process. Transformation of gem-bishydroperoxides into esters // *Open Chemistry*. – 2006. – T. 4, № 2. – C. 207.
378. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Krylov I. B., Chernyshev V. V., Nikishin G. I. Synthesis of 1-hydroperoxy-1'-alkoxyperoxides by the iodine-catalyzed reactions of geminal bishydroperoxides with acetals or enol ethers // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2008. – T. 6, № 23. – C. 4435-4441.
379. Amati A., Dosualdo G., Zhao L., Bravo A., Fontana F., Minisci F., Bjørsvik H.-R. Catalytic Processes of Oxidation by Hydrogen Peroxide in the Presence of Br₂ or HBr. Mechanism and Synthetic Applications // *Organic Process Research & Development*. – 1998. – T. 2, № 4. – C. 261-269.
380. Sharma V. B., Jain S. L., Sain B. A New and Efficient Transition Metal-Free Oxidation of Secondary Alcohols to Ketones Using Aqueous HBr and H₂O₂ // *Synlett*. – 2005. № 01. – C. 173-175.
381. Jain S. L., Sharma V. B., Sain B. Highly efficient and selective oxidation of secondary alcohols to ketones under organic solvent and transition metal free conditions // *Tetrahedron*. – 2006. – T. 62, № 29. – C. 6841-6847.
382. Podgorsek A., Stavber S., Zupan M., Iskra J. Bromination of ketones with H₂O₂-HBr "on water" // *Green Chemistry*. – 2007. – T. 9, № 11. – C. 1212-1218.
383. Arutyunyan V., Kochikyan T., Egiazaryan N., Avetisyan A. // *Russ. J. Org. Chem.* – 1995. – T. 31. – C. 100.
384. Barhate N. B., Gajare A. S., Wakharkar R. D., Bedekar A. V. Simple and practical halogenation of arenes, alkenes and alkynes with hydrohalic acid/H₂O₂ (or TBHP) // *Tetrahedron*. – 1999. – T. 55, № 36. – C. 11127-11142.

385. Tillu V. H., Shinde P. D., Bedekar A. V., Wakharkar R. D. Studies on Bromination of Active Methylene by a Mixture of Hydrobromic Acid and Hydrogen Peroxide (or TBHP) // *Synthetic Communications*. – 2003. – T. 33, № 8. – C. 1399-1403.
386. Dinesh C. U., Kumar R., Pandey B., Kumar P. Catalytic halogenation of selected organic compounds mimicking vanadate-dependent marine metalloenzymes // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1995. № 6. – C. 611-612.
387. Choudary B. M., Sudha Y., Reddy P. N. Regioselective Oxybromination of Activated Aromatic Compounds Catalysed by Ammonium Molybdate⁺ // *Synlett*. – 1994. № 06. – C. 450-450.
388. Montaña Á. M., Barcia J. A., Grima P. M., Kociok-Köhn G. New methodology for the synthesis of tetrahydrofuro[3,2-b]furan-2(3H)-one derivatives, synthons of natural products with biological interest // *Tetrahedron*. – 2016. – T. 72, № 43. – C. 6794-6806.
389. Ionkin A. S., Marshall W. J., Fish B. M. Highly Sterically Hindered Olefins: A Case of E- and Z-Di-tert-butyl α,β -Unsaturated Acids // *Organic Letters*. – 2008. – T. 10, № 11. – C. 2303-2305.
390. Saikia I., Borah A. J., Phukan P. Use of Bromine and Bromo-Organic Compounds in Organic Synthesis // *Chemical Reviews*. – 2016. – T. 116, № 12. – C. 6837-7042.
391. Terent'ev A. O., Vil V. A., Yaremenko I. A., Bitjukov O. V., Levitsky D. O., Chernyshev V. V., Nikishin G. I., Fleury F. Preparation of a microsized cerium chloride-based catalyst and its application in the Michael addition of [small beta]-diketones to vinyl ketones // *New Journal of Chemistry*. – 2014. – T. 38, № 4. – C. 1493-1502.
392. Name Reactions. / Li J. J.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. – 617 c.
393. Breslow R., Posner J., Krebs A. Synthesis of Cyclopropenones by a Modified Favorskii Reaction // *Journal of the American Chemical Society*. – 1963. – T. 85, № 2. – C. 234-234.
394. Ciabattini J., Nathan E. C. Di-tert-butylcyclopropenone and substituted di-tert-butylcyclopropenyl cations // *Journal of the American Chemical Society*. – 1969. – T. 91, № 17. – C. 4766-4771.
395. Lemaire-Audoire S., Vogel P. Total, asymmetric synthesis of ethyl d-ido-4-heptulosuronate derivatives starting from diethyl 4-oxopimelate // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1999. – T. 10, № 7. – C. 1283-1293.
396. Ma S., Yu S., Yin S. Studies on K₂CO₃-Catalyzed 1,4-Addition of 1,2-Allenic Ketones with Diethyl Malonate: Controlled Selective Synthesis of β,γ -Unsaturated Enones and α -Pyrone // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – T. 68, № 23. – C. 8996-9002.
397. Kalaitzakis D., Rozzell J. D., Smonou I., Kambourakis S. Synthesis of Valuable Chiral Intermediates by Isolated Ketoreductases: Application in the Synthesis of α -Alkyl- β -hydroxy Ketones and 1,3-Diols // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2006. – T. 348, № 14. – C. 1958-1969.

398. Klüber R., Oberender F., Rossi C. Notes- Inner Complexes. I. Copper and Beryllium Chelates of 4-Acetyl-5-ketohexanoic Esters // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1960. – T. 25, № 6. – C. 1069-1070.
399. Olguín J., Brooker S. Synthesis of 3- and 5-formyl-4-phenyl-1H-pyrazoles: promising head units for the generation of asymmetric imine ligands and mixed metal polynuclear complexes // *New Journal of Chemistry*. – 2011. – T. 35, № 6. – C. 1242-1253.
400. Sakai T., Miyata K., Tsuboi S., Utaka M. One-Pot *C*-Arylmethylation of Active Methylene Compounds with Aromatic Aldehydes Induced by a Me₃SiCl–NaI–MeCN Reagent // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1989. – T. 62, № 12. – C. 4072-4074.
401. Renfrow W. B., Renfrow A. A Study of Alternate Methods for the Alkylation of Acetoacetic Esters // *Journal of the American Chemical Society*. – 1946. – T. 68, № 9. – C. 1801-1804.
402. Albertson N. F. Piperidines and Azabicyclo Compounds. I. Via Michael Condensations // *Journal of the American Chemical Society*. – 1950. – T. 72, № 6. – C. 2594-2599.
403. Martin V. A., Murray D. H., Pratt N. E., Zhao Y. B., Albizzati K. F. Chemistry of aldolate dianions. Effects of β -heteroatom substituents on ketone enolization // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – T. 112, № 19. – C. 6965-6978.
404. Olguín J., Brooker S. Synthesis of 3- and 5-formyl-4-phenyl-1H-pyrazoles: promising head units for the generation of asymmetric imine ligands and mixed metal polynuclear complexes // *New Journal of Chemistry*. – 2011. – T. 35, № 6. – C. 1242-1253.
405. Marquet J., Moreno-Mañas M., Pacheco P., Prat M., Katritzky A. R., Brycki B. C-alkylation of β diketones with benzylpyridinium salts. Evidence for chain radical mechanisms // *Tetrahedron*. – 1990. – T. 46, № 15. – C. 5333-5346.
406. Deng R., Wang Y., Jiang Y. Solid-Liquid Phase Transfer Catalytic Synthesis X: The Rapid Alkylation of Ethyl Acetoacetate Under Microwave Irradiation // *Synthetic Communications*. – 1994. – T. 24, № 1. – C. 111-115.
407. Beddow J. E., Davies S. G., Ling K. B., Roberts P. M., Russell A. J., Smith A. D., Thomson J. E. Asymmetric synthesis of β -amino acids: 2-substituted-3-aminopropanoic acids from N-acryloyl SuperQuat derivatives // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2007. – T. 5, № 17. – C. 2812-2825.
408. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Mulina O. M., Pivnitsky K. K., Nikishin G. I. A convenient synthesis of cyclopropane malonyl peroxide // *Mendeleev Communications*. – 2014. – T. 24, № 6. – C. 345.
409. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Gorlov E. S., Nikishin G. I., Pivnitsky K. K., Adam W. Lanthanide-Catalyzed Oxyfunctionalization of 1,3-Diketones, Acetoacetic Esters, And Malonates by Oxidative C–

- O Coupling with Malonyl Peroxides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – T. 81, № 3. – C. 810-823.
410. Terent'ev A. O., Vil' V. A., Nikishin G. I., Adam W. Lanthanide-Catalyzed Oxidative C–O Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Diacyl Peroxides // *Synlett*. – 2015. – T. 26, № 06. – C. 802-806.
411. Meshram H. M., Reddy P. N., Sadashiv K., Yadav J. S. Amberlyst-15®-promoted efficient 2-halogenation of 1,3-keto-esters and cyclic ketones using N-halosuccinimides // *Tetrahedron Letters*. – 2005. – T. 46, № 4. – C. 623-626.
412. Altuna-Urquijo M., Gehre A., Stanforth S. P., Tarbit B. A convenient synthesis of pyridine and 2,2'-bipyridine derivatives // *Tetrahedron*. – 2009. – T. 65, № 5. – C. 975-984.
413. Wiest J. M., Conner M. L., Brown M. K. Synthesis of (–)-Hebelophyllene E: An Entry to Geminal Dimethyl-Cyclobutanes by [2+2] Cycloaddition of Alkenes and Allenates // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – T. 57, № 17. – C. 4647-4651.
414. Maria M., Elena C., Paola F., W. B. C. F. Impaired Chaperone Activity of Human Heat Shock Protein Hsp27 Site-Specifically Modified with Argpyrimidine // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – T. 55, № 38. – C. 11397-11402.
415. Wang Z., Bi X., Liang Y., Liao P., Dong D. A copper-catalyzed formal O–H insertion reaction of α -diazo-1,3-dicarbonyl compounds to carboxylic acids with the assistance of isocyanide // *Chemical Communications*. – 2014. – T. 50, № 30. – C. 3976-3978.
416. Li J., Yang Z., Yang T., Yi J., Zhou C. Copper-catalyzed α -C–H acyloxylation of carbonyl compounds with terminal alkynes // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – T. 42, № 3. – C. 1581-1584.
417. Fortes C. C., Chaves M. H. Solvolysis of 1-Chloro-1-Alkenyl Phenyl Sulfides. Synthesis of α -Bromo Phenyl Thiocarboxylic Esters, α -Bromo Alkyl Carboxylic Esters and α -Phenylthio Methyl Carboxylic Esters // *Synthetic Communications*. – 1988. – T. 18, № 7. – C. 751-761.
418. Malani C., Minnikin D. E., Polgar N. 1037. Studies in the synthesis of long-chain hydroxy-acids. Part II // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1965.10.1039/JR9650005562 № 0. – C. 5562-5564.
419. Olah G. A., Westerman P. W. Stable carbocations. CXIIX. Fourier transform carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of protonated mono and dicarboxylic acid esters in fluorosulfuric acid-antimony pentafluoride solution // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1973. – T. 38, № 11. – C. 1986-1992.
420. Rhee H., Kim J. Y. A simple one-pot procedure for the conversion of aldehydes to methyl esters // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – T. 39, № 11. – C. 1365-1368.

421. Yamamoto N., Obora Y., Ishii Y. Iridium-Catalyzed Oxidative Methyl Esterification of Primary Alcohols and Diols with Methanol // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – T. 76, № 8. – C. 2937-2941.
422. Zimmermann F., Meux E., Mieloszynski J.-L., Lecuire J.-M., Oget N. Ruthenium catalysed oxidation without CCl₄ of oleic acid, other monoenic fatty acids and alkenes // *Tetrahedron Letters*. – 2005. – T. 46, № 18. – C. 3201-3203.
423. Nikishin G. I., Sokova L. L., Kapustina N. I. Oxidation of secondary alkanols with the system cerium ammonium nitrate—lithium bromide into ketones, α -bromo ketones, and α,α' -dibromo ketones // *Russian Chemical Bulletin*. – 2010. – T. 59, № 2. – C. 391-395.
424. Poirier J. M. // *Bulletin De La Societe Chimique De France*. – 1982. – T. 2. – C. 1.
425. Nikishin G. I., Sokova L. L., Kapustina N. I. Bromination of ketones with the systems H₂O₂-LiBr-CeIII and H₂O₂-LiBr-CeIV // *Russian Chemical Bulletin*. – 2013. – T. 62, № 5. – C. 1214-1217.
426. Moriyama K., Hamada T., Nakamura Y., Togo H. Catalytic dehydrogenative dual functionalization of ethers: dealkylation-oxidation-bromination accompanied by C-O bond cleavage via aerobic oxidation of bromide // *Chemical Communications*. – 2017. – T. 53, № 49. – C. 6565-6568.
427. Pravst I., Zupan M., Stavber S. Directed regioselectivity of bromination of ketones with NBS: solvent-free conditions versus water // *Tetrahedron Letters*. – 2006. – T. 47, № 27. – C. 4707-4710.
428. Terent'ev A. O., Khodykin S. V., Krylov I. B., Ogibin Y. N., Nikishin G. I. A Convenient Synthesis of 2,2-Dibromo-1-arylethanones by Bromination of 1-Arylethanones with the H₂O₂-HBr System // *Synthesis*. – 2006. № 07. – C. 1087-1092.
429. Villieras J., Rambaud M., Tarhouni R., Kirschleger B. Regiospecific Synthesis of α -Haloketones using α -Haloalkyllithium Reagents // *Synthesis*. – 1981. № 01. – C. 68-70.
430. Macharla A. K., Chozhiyath Nappunni R., Marri M. R., Peraka S., Nama N. Oxidative bromination of ketones using ammonium bromide and oxone® // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – T. 53, № 2. – C. 191-195.
431. Wu C., Xin X., Fu Z.-M., Xie L.-Y., Liu K.-J., Wang Z., Li W., Yuan Z.-H., He W.-M. Water-controlled selective preparation of α -mono or α,α' -dihalo ketones via catalytic cascade reaction of unactivated alkynes with 1,3-dihalo-5,5-dimethylhydantoin // *Green Chemistry*. – 2017. – T. 19, № 8. – C. 1983-1989.
432. Munavu R. M. Conversion of alcohols to methylene acetals by reaction with dimethyl sulfoxide-bromine // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1980. – T. 45, № 16. – C. 3341-3343.
433. Parvez M., Kabir S. M. H., Sorensen T. S., Sun F., Watson B. Assigning structures to diastereomeric aliphatic α,α' -dibromo ketones // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2002. – T. 80, № 4. – C. 413-417.

434. Wu P., Xu S., Xu H., Hu H., Zhang W. One-pot syntheses of α,α -dibromoacetophenones from aromatic alkenes with 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin // *Tetrahedron Letters*. – 2017. – T. 58, № 7. – C. 618-621.
435. Wyman D. P., Kaufman P. R. The Chlorination of Active Hydrogen Compounds with Sulfuryl Chloride. I. Ketones // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1964. – T. 29, № 7. – C. 1956-1960.
436. Wynberg H., Lorand J. P. Enantiomeric interactions and reaction rates: ketalization of (S)- and (RS)-1,2-propanediols // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1981. – T. 46, № 12. – C. 2538-2542.
437. Gupta R. P., Pizey J. S., Symeonides K. Diastereotopism in sulphinyl chlorides // *Tetrahedron*. – 1976. – T. 32, № 15. – C. 1917-1920.
438. Zheng Z., Han B., Cheng P., Niu J., Wang A. A simple, mild, and efficient method for the preparation of α,α -dichloroketones with DCDMH catalyzed by ammonium chloride // *Tetrahedron*. – 2014. – T. 70, № 52. – C. 9814-9818.