

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



на правах рукописи

ЗДВИЖКОВ АЛЕКСАНДР ТИМУРОВИЧ

**Системы на основе H_2O_2 и $t\text{-BuOOH}$, иода и его соединений
для реакций окисления и получения структур
с фрагментом О-О**

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Терентьев А.О.

Москва – 2016

Оглавление

1.	ВВЕДЕНИЕ	1
2.	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ ИСТОЧНИК ГАЛОГЕНА / ПЕРОКСИД В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	3
2.1.	Окислительное галогенирование	3
2.1.1.	Образование связи C-Cl	4
2.1.2.	Образование связи C-Br	8
2.1.3.	Образование связи C-I.....	23
2.1.4.	Сопряженное присоединение к кратной связи.....	30
2.2.	Реакции окислительного сочетания.....	38
2.2.1.	Образование связи C-C.	38
2.2.2.	Образование связи C-N	42
2.2.3.	Образование связи C-O	47
2.2.4.	Образование связи C-S	51
2.3.	Прочие реакции	52
2.4.	Реакции карбонильных соединений и их производных с системой I ₂ / гидропероксид	53
2.5.	Заключение.....	54
3.	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	55
3.1.	Взаимодействие моно- и бициклических эфиров енолов с системой I ₂ / гидропероксид	55
3.2.	Взаимодействие 2-аллил-1,3-дикетонс с системой I ₂ / H ₂ O ₂	60
3.3.	Взаимодействие малоновых, ацетоуксусных и циануксусных эфиров с системой TBAI / <i>t</i> -BuOOH	67
3.4.	Взаимодействие 9-метилфлуорена и 1-метилендена с системой TBAI/ <i>t</i> -BuOOH..	71
4.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	73
5.	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	97
6.	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	98
7.	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	100

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Традиционно пероксиды широко применяются в полимерной химии в качестве инициаторов радикальной полимеризации и сшивающих агентов. Сравнительно новым и развивающимся направлением применения данного класса соединений является поиск природных и получение синтетических пероксидов с высокой противопаразитарной и противоопухолевой активностью.

Селективный синтез и регулируемая трансформация пероксидов остаются сложной задачей из-за их низкой стабильности (в сравнении с другими классами соединений) и склонности к легкому распаду по гомолитическому и гетеролитическому механизмам. В связи с необходимостью решения этих проблем поиск новых реагентов и методов синтеза пероксидов сохраняет свою актуальность.

Использование систем на основе органических пероксидов в сочетании с соединениями иода привлекает внимание, как для проведения реакций окисления, так и как новый инструмент создания связей C-O, C-Hal, C-S, C-N и C-C. Оказалось возможным использование системы источник иода / гидропероксид для активации и введения иода в процессах йодаксоксилирования алкенов, йодирования аренов, кетонов и алкинов. Эта же система была применена для окисления кетонов в лактоны по реакции Байера-Виллигера, в реакции сужения циклов 1,2-бензохионов с образованием циклопентенонов, в процессах окислительной циклизации с получением гетероциклических соединений.

В литературе содержится несколько сообщений о применении данной системы для направленного синтеза соединений с фрагментом O-O. В реакции алкенов и эфиров енолов с системой I_2 / гидропероксид получали вицинальные йодпероксиды; известен также пример взаимодействия альдегидов с системой иодид-анион / гидропероксид с образованием ацилалкилпероксидов. Ограниченное число публикаций связано с тем, что в системах с иодом и пероксидами генерируются различные типы реакционноспособных частиц: иод- и кислородсодержащие ионы, свободные радикалы, синглетный кислород, что с одной стороны придает системам огромный потенциал для применения, с другой - определяет высокую сложность в разработке методов использования.

Цель работы. Введение в практику получения структур с фрагментом O-O систем на основе пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида, иода и его соединений.

Поиск новых реакций пероксидирования и окисления непредельных и карбонильных соединений.

Научная новизна и практическая ценность работы. Изучены закономерности взаимодействия моно- и бициклических эфиров енолов, содержащих атом кислорода в цикле, с системой I_2 / гидропероксид. Разработаны методы синтеза новых классов органических пероксидов. Установлено, что в случае моноциклических эфиров енолов и пероксида водорода образуется смесь продуктов, состоящая из вицинального йодпероксида, йодполуацетала и йодлактона. Использование в качестве пероксидирующего агента *трет*-бутил- или тетрагидропиранилгидропероксида (ТНРНР) приводит к селективному образованию вицинальных йодпероксидов с выходом до 91%. Бициклические эфиры енолов под действием системы I_2 / H_2O_2 превращаются в вицинальные йодпероксиды, а с использованием *трет*-бутилгидропероксида происходит гидропероксидирование двойной связи.

Впервые осуществлен синтез 1,2-тетрагидрофуродиоксоланов, соединений с конденсированными тетрагидрофурановым и 1,2-диоксолановым циклами, взаимодействием 2-аллил-1,3-дикетонс с системой I_2/H_2O_2 с выходами 50-81%. Процесс необычен тем, что не происходит образования вполне ожидаемых мостиковых тетраоксанов, продуктов йодпероксидирования двойной связи и дигидропероксидирования карбонильных групп. Для образования циклов из дикетонс с ароматическими заместителями требуется использование фосфорномолибденовой кислоты.

В работе развит органокаталитический подход к получению пероксидов с использованием окислительного С-О-сочетания. Разработан метод пероксидирования различных СН-кислот: малоновых, ацетоуксусных и циануксусных эфиров, 9-метилфлуорена и 1-метилендена под действием системы Bu_4NI / *t*-BuOOH. Соответствующие *трет*-бутилпероксиды получены с выходом 31-92%.

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ ИСТОЧНИК ГАЛОГЕНА / ПЕРОКСИД В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Настоящий литературный обзор, охватывающий источники за период с 1923 по 2015 гг., посвящен использованию системы соединения галогена / пероксид в органическом синтезе.

Отдельные аспекты галогенирования органических соединений с использованием системы источник галогена / пероксид освещены в обзоре^[1]. Данные по использованию системы TBAI / *t*-BuOOH в реакциях окислительного сочетания содержатся в мини-обзоре^[2].

2.1. Окислительное галогенирование

Впервые окислительное галогенирование активированных аренов было осуществлено в 20-х гг XX столетия^[3,4]. Примерно в это же время было установлено, что в кислой среде пероксид водорода может окислять бромид-анион до молекулярного брома, который, окисляя избыток пероксида, восстанавливается обратно в бромид-анион. Данная цепочка превращений является примером каталитического разложения пероксида водорода^[5, 6]. Также распад пероксида значительно быстрее протекает в присутствии пары I_2 / I^- . Несмотря на то, что в результате окисления галогенид-аниона образуется молекулярный галоген, это не означает, что именно он является активным галогенирующим агентом. Наиболее вероятными агентами являются гипогалоидные кислоты HOHal, во всяком случае, в реакциях хлорирования и бромирования. В случае йодирования известно много соединений гипервалентного йода, поэтому сложно определить точно природу йодирующего агента.

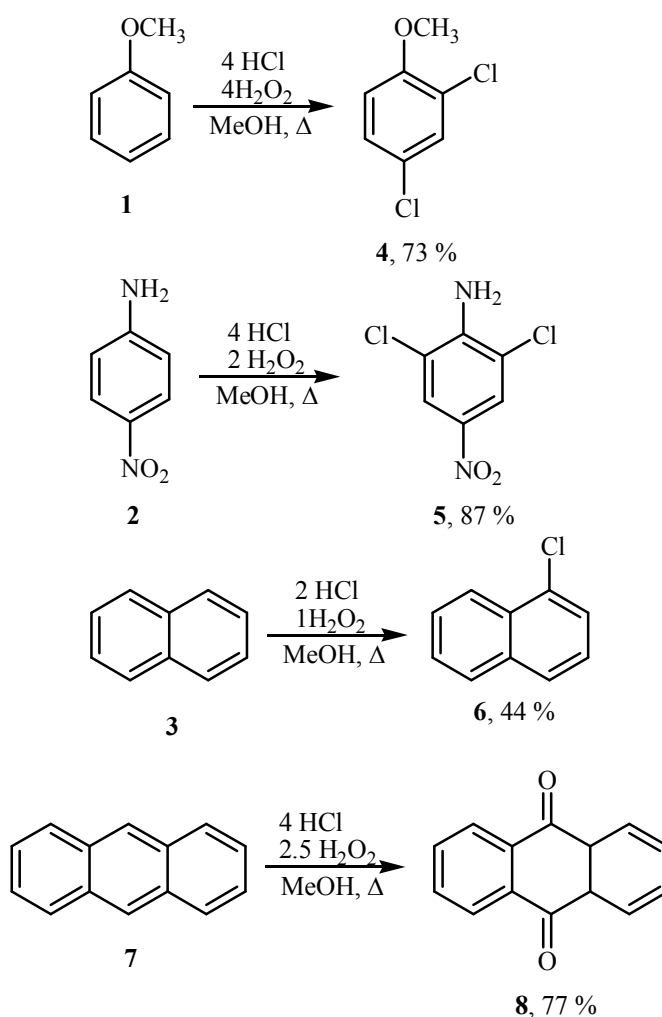
При изучении реакций с участием соединений галогенов в комбинации с пероксидами особое внимание уделяется значению pH реакционной среды. Дело в том, что взаимопревращения галоидных соединений являются pH-зависимыми процессами. При значениях pH выше 7 происходит самопроизвольное диспропорционирование молекулы галогена на галогенид и $HalO_3^-$ -анионы. В присутствии кислоты наблюдается образование молекул HOHal^[7]. Так как образующиеся оксоформы характеризуются

различным окислительно-восстановительным потенциалом, распад пероксида водорода в присутствии галогенов является также pH-зависимым процессом, скорость которого обратно пропорциональна значению pH^[8].

2.1.1. Образование связи C-Cl

Окислительное хлорирование под действием системы HCl / H₂O₂ требует использования большого количества хлороводорода и высокой температуры проведения процесса, что приводит к снижению селективности реакции. Как показано на схеме 1, **1-3** могут быть селективно превращены в соединения **4-6** с использованием 2-х или 4-х кратного избытка HCl в среде кипящего метанола.

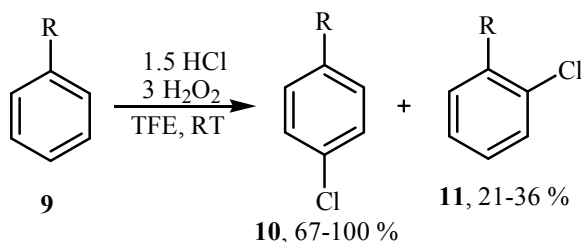
Схема 1.



Продукт монохлорирования анизола был получен только при использовании *t*-BuOOH^[9]. В этих условиях антрацен **7** окисляется в антрон **8**^[10].

Показано, что фторированные спирты способны активировать реакцию хлорирования^[11,12]. Использование трифторэтанола (TFE) в качестве среды окислительного хлорирования аренов **9** позволило достичь количественных выходов **10** в присутствии 1,5 экв. хлороводорода (схема 2)^[13].

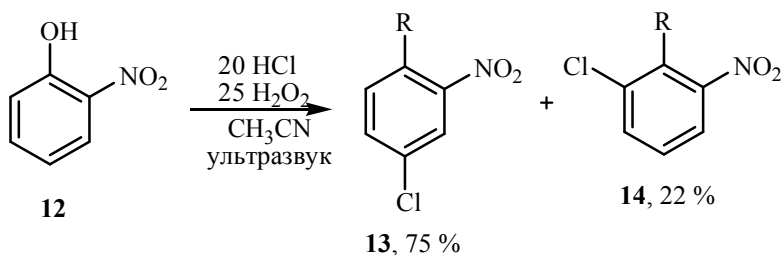
Схема 2.



Авторы отмечают, что в среде TFE хлорирование протекает в два-три раза быстрее, чем в этаноле. Согласно квантово-химическим расчетам, использование TFE позволяет уменьшить активационный барьер реакции на 6 ккал / моль по сравнению с проведением процесса в этаноле.

Известны примеры активации реакции хлорирования под действием ультразвука. Хлорирование производных фенола под действием системы HCl / H₂O₂ проводят в присутствии большого избытка хлорирующего агента и окислителя в ацетонитриле под действием ультразвука (схема 3) ^[14].

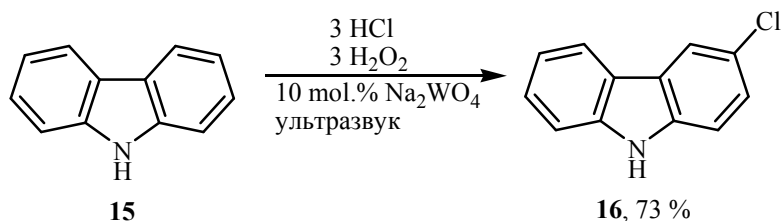
Схема 3.



При хлорировании *o*-нитрофенола **12** без использования ультразвука конверсия субстрата составляет только 7 %.

Ультразвуковая активация использовалась также в реакции хлорирования карбазола **15** и других аренов под действием 3-х кратного избытка системы HCl / H₂O₂ в присутствии 10 мольн.% вольфрамата натрия при 75 °С с выходом 73%. Без ультразвука выход **16** составлял 56 % (схема 4) ^[15].

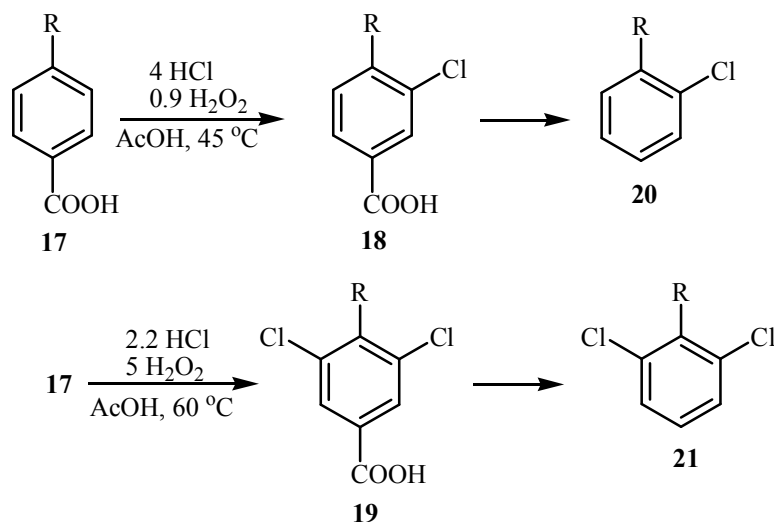
Схема 4.



Бромпроизводные образуются с выходом 76 % в среде дихлорэтана при 50 °С. Без обработки реакционной массы ультразвуком выход составил 59 %.

Система $\text{HCl} / \text{H}_2\text{O}_2$ была использована для получения *o*-хлорзамещенных аренов **20** и **21** двухстадийным методом хлорирования-декарбоксилирования производных бензойной кислоты **17** (схема 5) ^[16, 17].

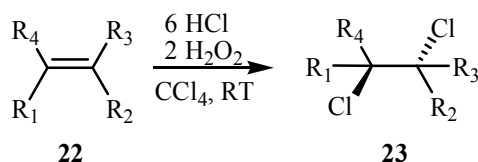
Схема 5.



Селективность по отношению к желаемым моно- и дихлорпроизводным регулировалась добавлением необходимого количества H_2O_2 .

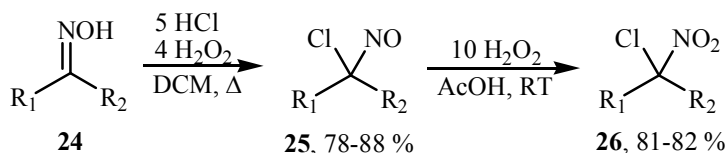
Хлорирование алкенов **22** с образованием *транс*-дихлоралканов **23** проводили в неполярном растворителе CCl_4 в присутствии 6-ти кратного избытка HCl и 2-х кратного избытка H_2O_2 (схема 6) ^[18].

Схема 6.



Также система $\text{HCl} / \text{H}_2\text{O}_2$ была применена в реакции хлорирования циклических и линейных оксимов **24** в двухфазной системе DCM / вода с образованием геминальных хлорнитропроизводных **25** (схема 7) ^[19].

Схема 7.

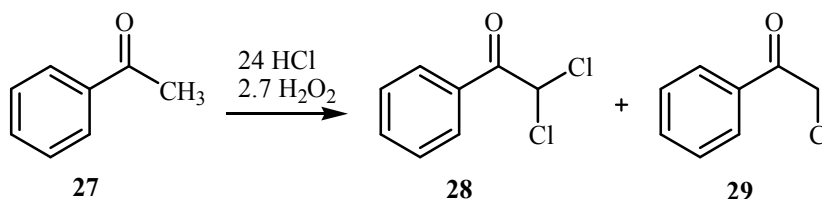


Соединения **25** могут подвергаться дальнейшему окислению до хлорнитроалканов **26** под действием надуксусной кислоты, генерируемой *in situ* из уксусной кислоты и 10-ти кратного избытка H_2O_2 . Выход нитрозосоединений **25** зависит главным образом от среды проведения процесса. Удовлетворительные выходы **25** были получены только в

двухфазных системах DCM / вода и бензол / вода. В однофазных системах метанол / вода, ТГФ / вода, и т.п. наблюдались продукты дезоксимирования оксимов с образованием соответствующих кетонов.

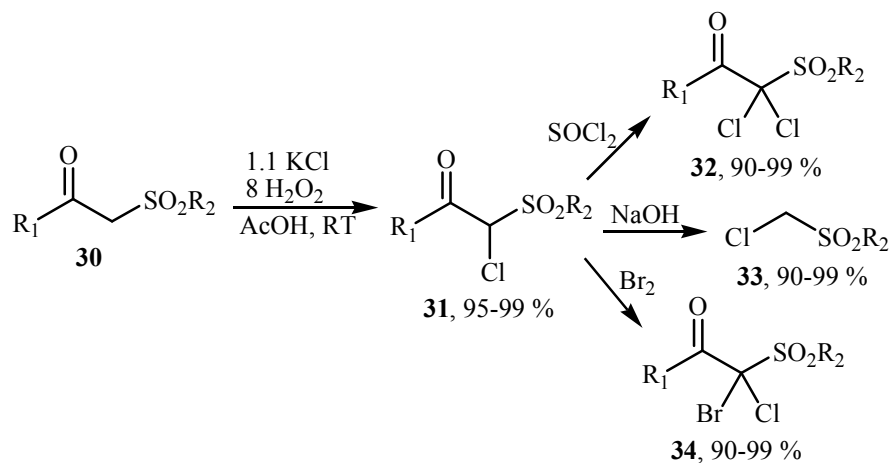
Окислительное хлорирование ацетофенона **27** в смеси концентрированной соляной кислоты и этилового спирта позволяет получить α,α -дихлорацетофенон **28** с выходом до 89 % (схема 8) ^[20]. Конечный продукт может содержать от 3 до 31% примеси монохлорпроизводного **29**.

Схема 8.



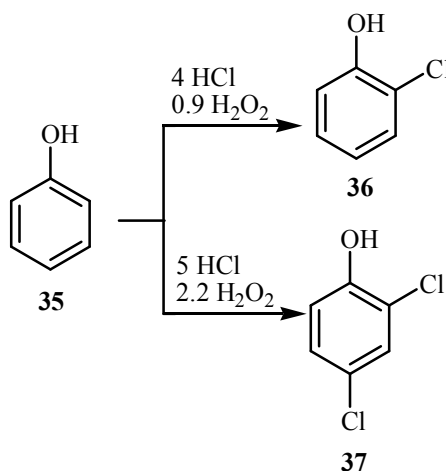
Другим примером хлорирования карбонильных соединений в α -положение является оксихлорирование β -кетосульфонов **30** под действием KCl в присутствии большого избытка пероксида водорода в среде водной уксусной кислоты с образованием α -хлор- β -кетосульфонов **31**. Соединения **31** могут быть превращены в различные продукты **32-34** (схема 9) ^[21,22].

Схема 9.



Реакцию хлорирования с использованием больших количеств хлороводорода, как правило, используют для получения полихлорированных соединений ^[23,24]. Контроль за селективностью реакции может быть осуществлён путём добавления различных количеств пероксида водорода. Например, монохлорирование **35** в соединение **36** наблюдается в присутствии 4 экв. HCl и 0,9 экв. H₂O₂, дихлорпроизводное **37** образуется при использовании 5 экв. HCl и 2,2 экв. H₂O₂ (схема 10).

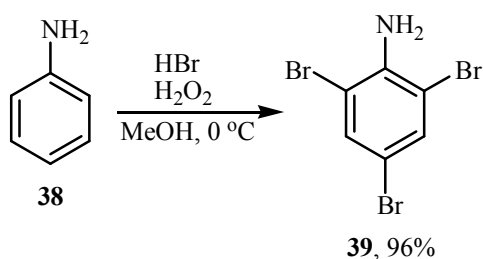
Схема 10.



2.1.2. Образование связи C-Br

Более низкий окислительный потенциал Br⁻-аниона по сравнению с хлорид-анионом облегчает окисление молекулы HBr пероксидом водорода. Данный факт позволяет проводить окислительное бромирование органических соединений в более мягких условиях и в присутствии меньшего количества реагентов. Тем не менее, селективное монобромирование электроноизбыточных ароматических соединений сопряжено с рядом трудностей. Например, бромирование 1,4-диметоксибензола под действием системы HBr / H₂O₂ в среде кипящего метанола приводит к образованию только дибромпроизводного ^[9]. Аналогично, анилин **38** бромируется только с образованием трибромпроизводного **39** (схема 11)^[10].

Схема 11.



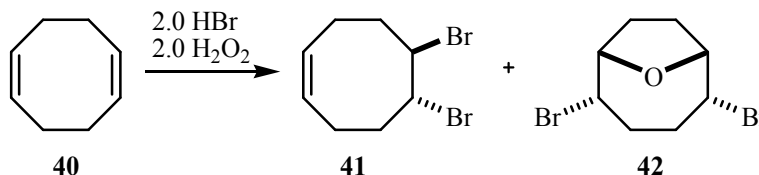
Менее электронообогащенные нафталин и антрацен селективно превращаются в монобромпроизводные ^[10].

Проблему селективности реакции бромирования электроноизбыточных ароматических соединений удалось решить постепенным добавлением окислителя. В работе ^[25] с количественным выходом получен 3-бром-4-гидроксианизол бромированием *n*-гидроксианизола в присутствии 4-х кратного избытка HBr и небольшого недостатка (90 мольн %) пероксида водорода.

При бромировании *n*-метилфенола увеличение количества пероксида водорода до 2,1 эквивалентов привело к количественному образованию 2,6-дибром-4-метилфенола [25]. Аналогичным образом осуществлено бромирование различных анилинов и анизолов под действием системы $\text{NH}_4\text{Br} / \text{H}_2\text{O}_2$ в среде уксусной кислоты при комнатной температуре [26]. Замена солей бромоводородной кислоты молекулярным бромом позволяет осуществлять бромирование в нейтральных средах. Такой подход использовался для получения бромпроизводных полифенолов – ключевых соединений в создании огнестойких материалов [27].

Система $\text{HBr} / \text{H}_2\text{O}_2$ была успешно использована в реакциях дибромирования алкенов и алкинов [9]. Циклооктадиен **40** преимущественно превращается в дибромид **41** в двухфазной среде CCl_4 / вода, тогда как в среде метанола был селективно получен циклический эфир **42** (схема 12).

Схема 12.

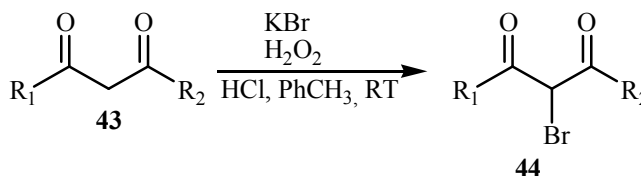


При добавлении в реакционную массу HCl наблюдалось образование трёх продуктов: дибромциклооктана, дихлорциклооктана и 2-хлор-1-бромциклооктана [9].

Бромирование различных алкенов и алкинов безводной системой $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 / \text{NaBr}$ в уксусной кислоте позволяет получать дибромпроизводные с выходами 72-88 % [28,29].

Система $\text{KBr} / \text{HCl} / \text{H}_2\text{O}_2$ в среде толуола при комнатной температуре была использована для бромирования α -метиленовой группы 1,3-дикетонов **43** (схема 13) [30].

Схема 13.

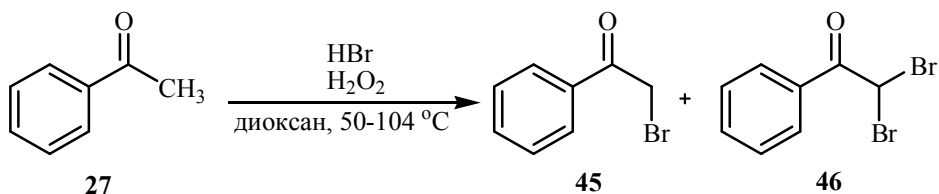


Авторы отмечают, что для достижения количественного выхода **44** требуется 1 экв. KBr и HCl и 1,2 экв. H_2O_2 и интенсивное перемешивание.

При бромировании диоксана в зависимости от количеств используемых реагентов могут образовываться продукты моно- и дибромирования. Аналогичная зависимость наблюдается при бромировании ацетофенона **27** системой $\text{HBr} / \text{H}_2\text{O}_2$. При соотношении бромоводорода и пероксида 1,5:1,1 образуется только

монобромпроизводное **45**, тогда как при соотношении 24:4 главным продуктом является дибромид **46**, однако в смеси также присутствует 15 % **45** (схема 14) ^[31,32].

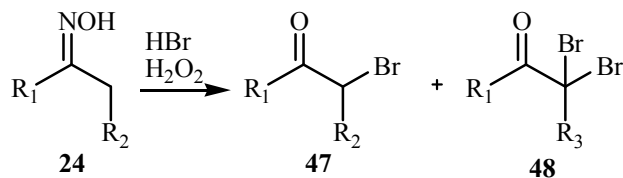
Схема 14.



В аналогичных условиях α -инданон селективно превращается в 2,2-диброминданон-1 с 89 %-ным выходом.

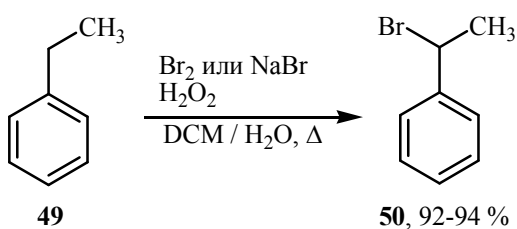
При бромировании алифатических и ароматических оксимов **24** были получены смеси моно- и дибромпроизводных **47** и **48** при конверсии оксима 20-97% (схема 15) ^[33].

Схема 15.



Электронодонорные заместители в ароматическом кольце способствуют протеканию конкурирующей реакции бромирования ароматического кольца. В работе ^[34] было осуществлено бромирование различных алкилбензолов **49** в α -положение системой Br₂ / H₂O₂ или NaBr / H₂O₂ в двухфазной системе DCM / вода (схема 16).

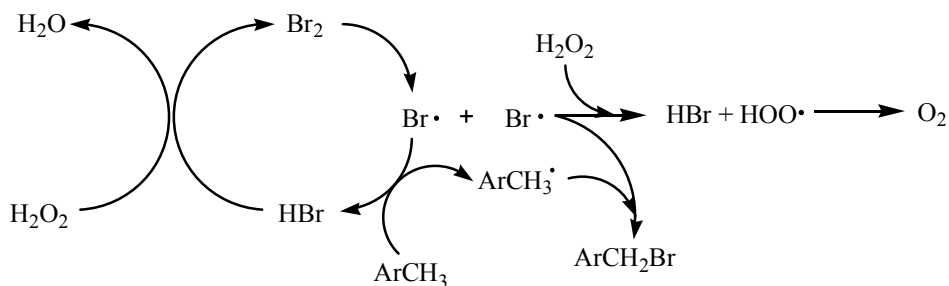
Схема 16.



Наличие электроноакцепторных заместителей в ароматическом кольце приводит к снижению выхода продукта **50**. Использование двухфазных систем также позволяет получать продукты бромирования дезактивированных производных бензола с выходами 88-98 %. Попытка введения атома брома в третичный ^{sp}³C-атом не увенчалась успехом в связи с протеканием реакции элиминирования с образованием α -метилстирола и *цис*- и *транс*- α -метил- β -бромстиролов.

Было обнаружено, что избыток пероксида водорода ингибирует реакцию бромирования ^[34]. Это объясняется способностью атомарного брома отрывать атом водорода от молекулы пероксида, инициируя тем самым распад окислителя (схема 17).

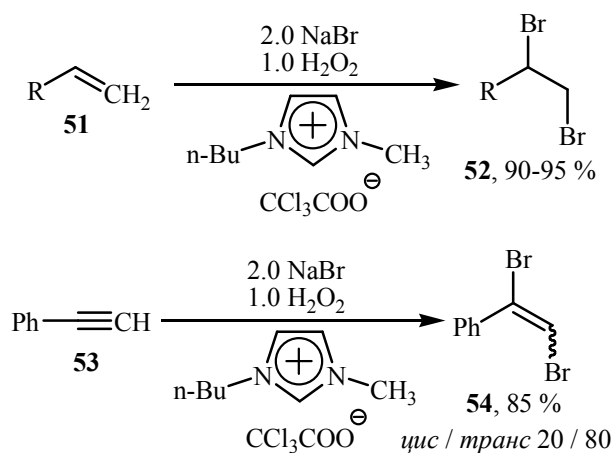
Схема 17.



Разработаны более экологически безопасные методики бромирования органических молекул, основанные на использовании сложнэфирных растворителей, ионных жидкостей (ИЖ) и сверхкритического диоксида углерода (ск- CO_2). При радикальном бромировании алкиларенов в сложных эфирах лучшие результаты были достигнуты при использовании метил пивалата [35].

В среде ИЖ $\text{bmim CCl}_3\text{COO}$ было осуществлено окислительное бромирование фенилацетилена **53** и некоторых алкенов **51** системой $\text{NaBr} / \text{H}_2\text{O}_2$. Реакцию инициировали добавлением серной кислоты (схема 18).

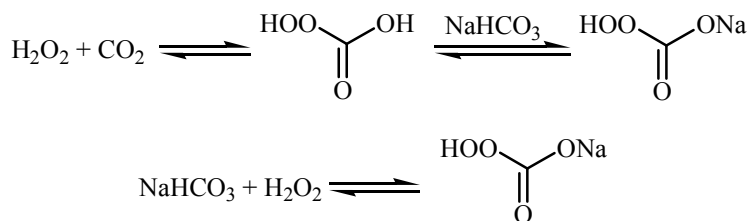
Схема 18.



Дибромпроизводные **52** и **54** получены с выходами 70-95 %. Бромирование системой $\text{NaBr} / \text{H}_2\text{O}_2$ в ИЖ протекает с такой же стереоселективностью, как и традиционное бромирование молекулярным бромом [36].

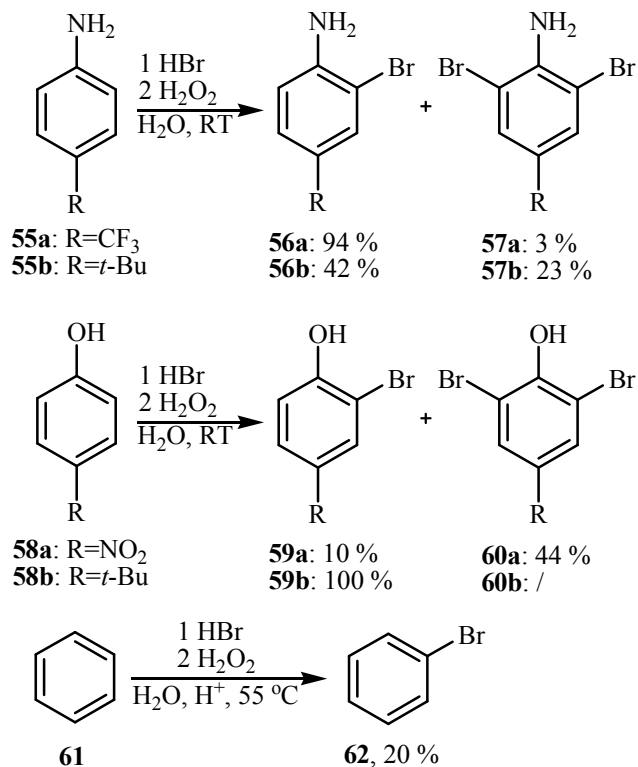
Сверхкритические среды, а именно ск- CO_2 , имеют несколько привлекательных свойств, а именно: они нетоксичны, негорючие, дешевые, регенерируемые [37,38]. Реакция бромирования *o*-крезола системой $\text{NaBr} / \text{H}_2\text{O}_2$ в ск- CO_2 изучена в [39]. В двух фазной среде ск- CO_2 / вода конверсия субстрата составила 54 %. Добавление в реакционную смесь NaHCO_3 позволило увеличить конверсию субстрата до 89 %. Предполагается, что активным окислителем является генерирующаяся *in situ* надугольная кислота (схема 19). В водной среде при 408 °C наблюдалась 12 %-ная конверсия.

Схема 19.



Окислительное бромирование ароматических соединений **55**, **58** и **61** системой $\text{HBr} / \text{H}_2\text{O}_2$ осуществлено в водной среде. Для успешного проведения реакции требуется избыток H_2O_2 , так как часть пероксида подвергается распаду под действием кислоты (схема 20)^[40]. В случае постепенного добавления пероксида в реакционную смесь использование избытка окислителя не требуется.

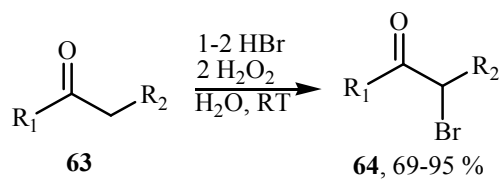
Схема 20.



Авторы отмечают, что в ходе реакции не образуется других органических примесей, поэтому процедура выделения сводится к промыванию реакционной массы водой. 2-Броманилины **56** получены с выходом до 94 %. В случае активированного анилина **55b** образуется смесь моно- и дибромпроизводных **56** и **57**. Для селективного синтеза **57** требуется избыток реагентов. Отмечается, что *пара-трет*-бутилфенол в аналогичных условиях селективно превращается только в монобромпроизводное **59b**, тогда как в случае *п*-нитрофенола **58a** образуется смесь моно- и дибромпроизводных **59a** и **60a** с низким выходом. Для бромирования бензола **61** требуется активация путем добавления кислоты, выход образующегося бромбензола **62** составляет 20 %.

В водной среде осуществлено бромирование системой $\text{HBr} / \text{H}_2\text{O}_2$ различных моно- и дикарбонильных соединений **63** (схема 21).

Схема 21.

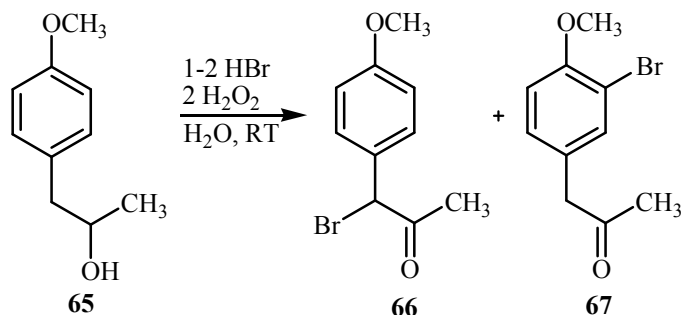


Образующиеся монобромкетоны **64** были выделены с выходами 69-95 %. Селективность реакции была достигнута использованием разбавленных растворов системы $\text{HBr} / \text{H}_2\text{O}_2$ или присутствием избытка HBr . Авторы полагают, что вода также способна активировать молекулу субстрата, стабилизируя енольную форму^[41].

Производные ацетофенона были получены при бромировании различных алкил аренов системой $\text{HBr} / \text{H}_2\text{O}_2$. Предполагается, что образующийся продукт бромирования под действием воды превращается в соответствующий спирт, который в присутствии перекиси окисляется до кетона^[42].

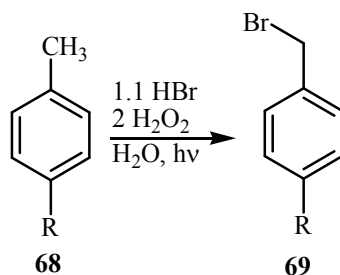
α -Бромкетоны **66** и **67** могут быть синтезированы окислительным галогенированием соответствующих спиртов **65** (схема 22)^[41].

Схема 22.



Бромирование бензильного положения **68** осуществимо в водной среде^[43,44]. Лучшие результаты были получены при фотохимическом инициировании видимым светом^[41,45]. Бензилбромиды **69** были селективно получены с высокими выходами (схема 23).

Схема 23.



Для аренов с электроноакцепторными группами требуется облучение светом с большей мощностью, а для предотвращения преждевременного распада пероксида окислитель должен добавляться постепенно.

В водной среде в присутствии катализаторов межфазного переноса, в частности тетраалкиламмоний галогенидов, осуществлено бромирование неактивированных ароматических соединений системой $\text{HBr} / \text{H}_2\text{O}_2$ ^[46]. Авторы отмечают, что процесс в присутствии ТВАВ протекает в 50-70 раз быстрее, чем без катализатора. Установлено, что каталитическая активность R_4NBr уменьшается в ряду: $\text{Et} > \text{Pr} > \text{Bu} > \text{Hex} > \text{Oct} > \text{Me}$. Замена бромид-аниона на хлорид или гидросульфат анионы не способствует какому-либо изменению каталитической активности. Количество работ, посвященных изучению окислительных процессов в водной среде, постоянно увеличивается^[47-49].

Каталитическое бромирование

Использование катализаторов в реакциях окислительного галогенирования позволяет осуществлять процессы в более мягких условиях с более высокой селективностью по сравнению с аналогичными процессами, в которых катализаторы не используются. Наиболее популярными катализаторами окислительного бромирования являются соединения ванадия, молибдена и вольфрама. Это обусловлено способностью атомов металла данных типов образовывать координационные связи с молекулой пероксида. В ходе исследования ванадиевых пероксидаз в работе^[50] был синтезирован комплекс ванадия (V) с основанием Шиффа, используемых в реакциях окислительного бромирования. На основании данных УФ, ЯМР-спектроскопии и кинетических данных было установлено, что активным катализатором является частица $\text{LVO}(\text{OH})$. Связывание молекулы перекиси приводит к высвобождению протона, способствующего окислению бромид-аниона. В ходе реакции катализатор меняет строение и превращается $\text{LVO}(\text{O}_2)$. Интересно, что ванадий не меняет степени окисления в ходе реакций, а превращается в ряд пероксо-комплексов. Также механизм реакции остаётся до конца невыясненным, однако предполагается, что в процессах участвуют частицы HBrO или даже VOBr ^[51-55]. Как отмечалось в п. 2.1, реакции с участием гипогалогидных анионов обычно проводятся в кислой среде; вероятно, поэтому в большинстве источников, посвященных каталитическому бромированию, процессы проводятся в присутствии кислот. На сегодняшний день можно выделить два основных катализатора на основе ванадия: NH_4VO_3 и V_2O_5 .

Большинство описанных в литературе исследований посвящено бромированию ароматических соединений с электронодонорными заместителями. Данные процессы имеют исключительную *орто*-селективность, что обусловлено координацией атома

металла с функциональной группой арена. Ванадат аммония показал высокую каталитическую активность в окислительном галогенировании ароматических соединений под действием водного раствора пероксида водорода и галогенидов калия в среде ацетонитрил / вода в присутствии разбавленной HClO_4 ^[56]. Сульфат ванадила $\text{VO}(\text{SO}_4)$ или оксид ванадия V_2O_5 в этих условиях оказались неактивны.

При бромировании 1,3,5-триметоксибензола в воде образуется 10 % 2-бром-1,3,5-триметоксибензола, тогда как в смеси ацетонитрил / вода выход продукта достигает 90%^[56]. Для создания кислой среды в реакционную смесь можно добавлять стехиометрическое количество кислоты вместо использования протонного растворителя, что было продемонстрировано добавлением HBr . В воде образуется смесь моно- и диброманизола в равных количествах, тогда как двухфазная система вода / хлороформ способствует селективному образованию продукта **72** (таблица 1, схема 24) ^[57].

Схема 24.

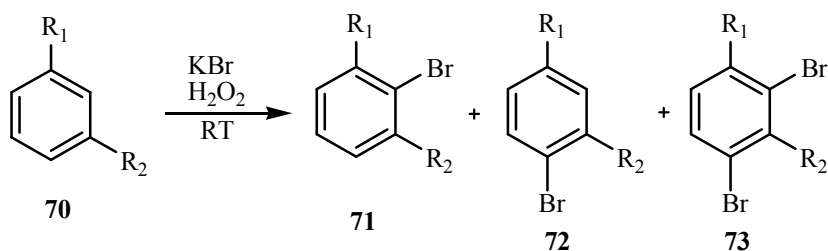


Таблица 1.

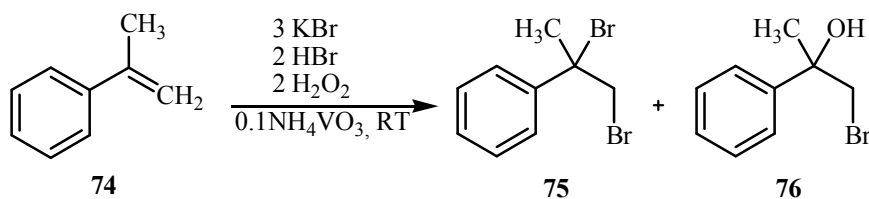
	R ₁	R ₂	Экв. KBr	Кат, мольн. %	Катализатор, кислота	Раств.	Выход, %		
							71	72	73
NH ₄ VO ₃									
70a	OCH ₃	OCH ₃	2	5	HClO ₄	CH ₃ CN/H ₂ O	65		
70b	OH	OH	2	10	HClO ₄	CH ₃ CN/H ₂ O	37		
70c	s-Bu	H	2	10	HClO ₄	CH ₃ CN/H ₂ O	15		
70d	OCH ₃	H	3	10	2 HBr	CHCl ₃ /H ₂ O	94		
70e	OCH ₃	H	3	10	2 HBr	H ₂ O	48		48
V ₂ O ₅									
70f	OCH ₃	H	1	1	1 HBr	H ₂ O		68	
70g	OCH ₃	H	1	2.5	8.4 AcOH	H ₂ O		30	
70h	OCH ₃	H	1	1.5	0.5 H ₂ SO ₄	H ₂ O		79	6
70i	OH	H	1	3	0.5 H ₂ SO ₄	H ₂ O		62	28
70k	CH ₃	H	1	2	0.5 H ₂ SO ₄	H ₂ O		58	2
70l	C ₂ H ₅	H	1	2	0.5 H ₂ SO ₄	H ₂ O		21	2

При использовании большого количества (50 мольн. %) V₂O₅ добавление кислоты не требуется, так как такое количество катализатора само обеспечивает необходимую кислотность среды^[58,59].

Бромирование 1,3-дикетонов в присутствии V₂O₅ облегчается енолизацией субстрата посредством образования хелатного комплекса с 1,3-дикарбонильным соединением^[60,61]. Каталитических количеств V₂O₅ (1,5 - 3 мольн. %) достаточно при проведении реакции в разбавленных растворах неорганических кислот^[62]. Окислительное бромирование ароматических соединений системой KBr / H₂O₂ в присутствии минеральной кислоты и каталитических количеств V₂O₅ реализовано с количественными выходами.

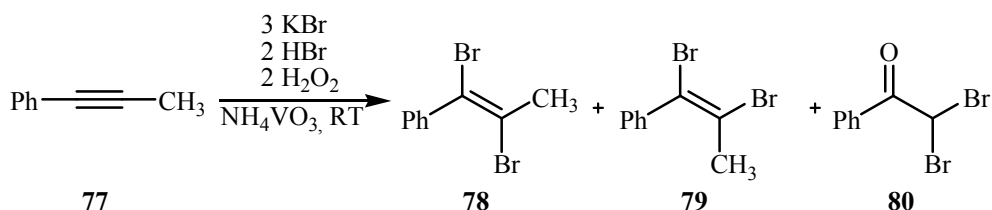
Ванадиевые катализаторы также изучались в реакциях бромирования алкенов **74** и алкинов **77**^[57]. В данном случае наблюдается разный состав продуктов при проведении реакции в воде и двухфазной среде. В воде α-метилстирол под действием системы KBr / H₂O₂ количественно превращается в бромгидрин **76**. В двухфазной системе была получена смесь дибромида **75** и бромгидрина **76** в соотношении 31:69 (схема 25).

Схема 25.



Ещё более заметна разница на примере бромирования алкинов: при бромировании метилфенилацетилена **77** в водной среде в присутствии NH₄VO₃ был получен только геминальный дибромид **80**, тогда как в двухфазной системе была получена смесь вицинальных дибромидов **78** и **79** (схема 26).

Схема 26.

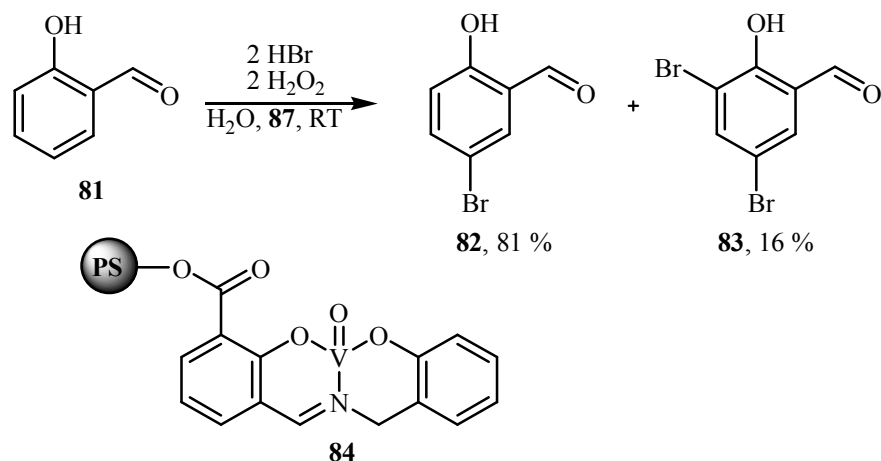


В работах ^[51,63] изучалась роль ванадата аммония в реакциях бромирования алкенов. В работе ^[64] было проведено сравнение влияния на селективность аналогичного процесса гидрофильной и гидрофобной ионных жидкостей (ИЖ). Было показано, что в двухфазной системе ИЖ / вода преимущественно образуется бромгидрин. Несмотря на то, что бромирование в ионной жидкости протекает быстрее и эффективней, необходимые количества ИЖ (0,02 моль/л) делают данный процесс экономически нецелесообразным.

По сравнению с окислительным галогенированием ненасыщенных систем, получение галогенпроизводных прямым галогенированием алканов является более трудной задачей. В работе ^[65] изучалось бромирование циклогексана и бензола в присутствии природного комплекса ванадия (IV) – амавидина, выделенного из экстракта грибов *Amanita fungi*. Реакцию проводили в среде ацетонитрил / вода в присутствии перекиси водорода и избытка азотной кислоты при комнатной температуре. В качестве источника галогена использовали бромид калия.

Разработаны различные способы регенерации катализатора^[66-76]. В работе^[66] изучалась активность комплекса **84** в реакциях окислительного бромирования стирола, этилбензола, фенола и салицилового альдегида **81** (схема 27).

Схема 27.



Привитые на полистирол V- и Mo-комплексы показали каталитическую активность, сопоставимую со «свободными» комплексами. Такие качества, как высокая стабильность и удобство регенерации таких катализаторов делает перспективным их использование в промышленности.

Другой подход к упрощению процедуры регенерации комплексов заключается в инкапсулировании низкомолекулярных структур в цеолитах. Авторы ^[67] отмечают, что в ходе реакции бромирования ароматических соединений в присутствии инкапсулированного ванадата аммония не обнаружили процессов разрушения катализатора или вымывания его из цеолита. Установлено, что свежеприготовленный и регенерированный комплексы имеют схожую каталитическую активность.

Другим не менее эффективным классом катализаторов окислительного галогенирования с участием пероксида водорода являются комплексы молибдена (VI). Главным отличием таких соединений от комплексов ванадия (V) является их активность в слабокислых и нейтральных средах. Например, известно, что реакции бромирования, катализируемые $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, протекают при значении pH 5. Такое различие в активности катализаторов объясняется более высоким окислительно-восстановительным потенциалом молибденового пероксокомплекса даже при более высоких значениях pH (5-7), что, в свою очередь, объясняется более высокой степенью окисления атома металла ^[68]. Однако, при более высоких значениях pH молибденовые комплексы способны катализировать реакцию диспропорционирования пероксида водорода – процесс, более известный как «тёмный» способ генерации синглетного кислорода ^[69]. Большинство исследований окислительного галогенирования, активированного комплексами молибдена (VI), тем не менее проводилось в кислой среде, чтобы избежать разложения перекиси водорода ^[59,70-76]. В частности,

окислительное бромирование фенолов, анилинов и их производных, катализированное молибдатом аммония эффективно протекает в уксусной кислоте (таблица 2, схема 28) [70].

Схема 28.

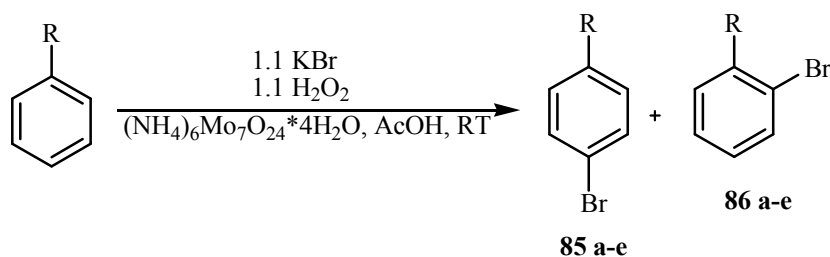


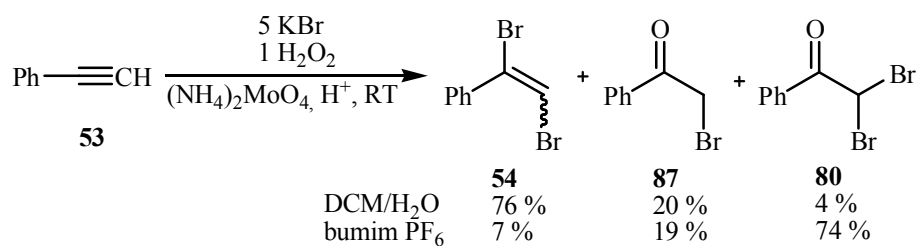
Таблица 2.

R	Выход, %	
	85	86
OCH ₃	85a, 99	86a, 0
OH	85b, 89	86b, 6
NH ₂	85c, 84	86c, 8
NMe ₂	85d, 95	86d, 4
NHAc	85e, 99	86e, 0

В работе [59] показано, что бромирование ароматических соединений в присутствии H₂MoO₄·H₂O в среде ацетонитрил / вода эффективно протекает в присутствии 20 мольн. % HClO₄.

При окислительном бромировании фенилацетилена **53** в двухфазной системе DCM / вода преимущественно образуется 1,2-дибромстирол **54**, тогда как в среде ИЖ был получен дибромацетофенон **80** (схема 29) [71].

Схема 29.

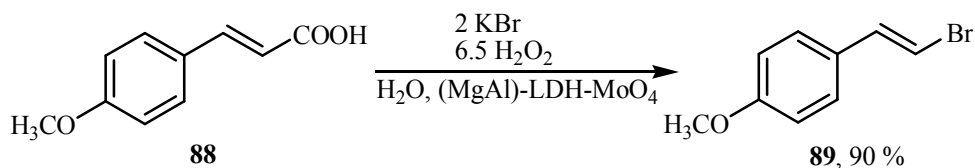


Авторы исследования утверждают, что продукты **87** и **80** образуются различными путями, а их соотношение определяется полярностью растворителя, используемого для экстракции Br₂ из неорганической фазы.

В [72-74] сообщается о разработке слоистых бисгидроксидов (LDH), используемых в качестве катализаторов в различных реакциях. Данные соединения состоят из

чередующихся катионных и анионных слоёв. Катионные слои состоят из граничащих друг с другом гидроксидов $M(II)$ и $M(III)$ с противоионом A^{n-} , расположенным между слоями или на конце ламели. Было показано, что противоионы VO_3^- , MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , находясь в гидроксидной оболочке, имеют более высокую каталитическую активность по сравнению со свободными анионами ^[72,73]. В реакции Хундикера данные каталитические системы позволяют осуществить процесс с большим выходом целевого продукта **89**, чем аналогичные методики, не подразумевающие использование катализатора (схема 30) ^[75,76].

Схема 30.

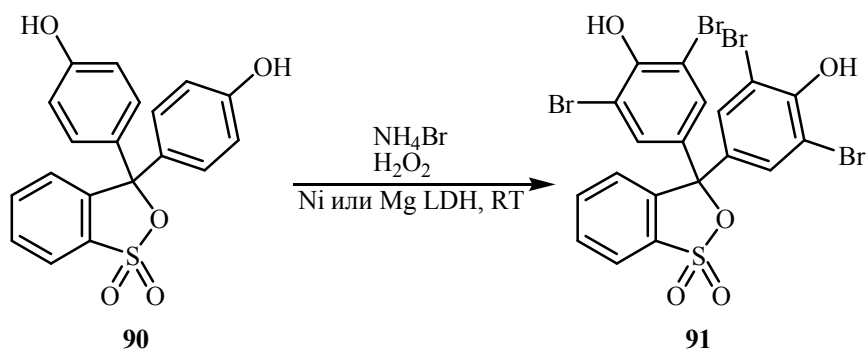


В данном случае не требуется добавление кислоты, так как сам субстрат служит источником протона. Попытка осуществить данную реакцию без добавления катализатора в присутствии Br_2 в щелочной или нейтральной среде не увенчалась успехом.

Вольфрамовые катализаторы

Ещё более эффективными катализаторами окислительного бромирования по сравнению с молибденовыми и ванадиевыми катализаторами, являются соединения вольфрама (VI) ^[77-79], хотя и в этом случае необходима кислая среда для эффективного галогенирования и подавления разложения H_2O_2 . С целью создания катализатора, активного в нейтральной среде, были исследованы вольфрам-функционализированные слоистые бисгидроксиды LDH: $(NiAl)LDH\ WO_4^{2-}$ или $(MgAl)LDH\ WO_4^{2-}$, полученные реакцией ионного обмена соответствующего нитрата или хлорида на вольфрамат-анион. В качестве тестовой реакции для изучения активности полученных катализаторов была выбрана реакция окислительного бромирования красителя фенолового красного **90** с образованием другого красителя бромфенолового синего **91** (схема 31).

Схема 31.

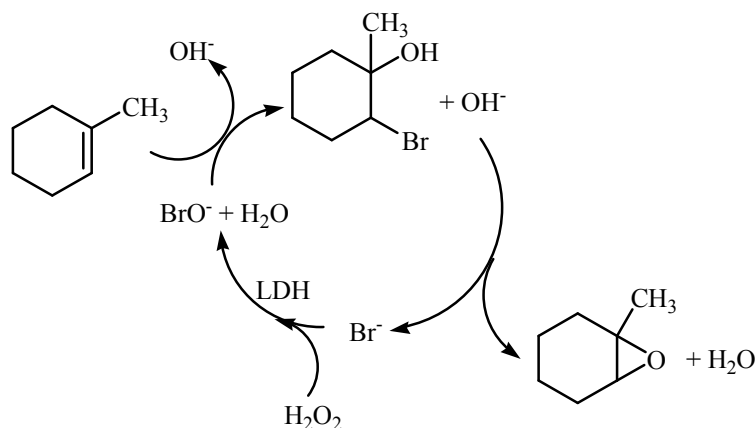


Синтезированные катализаторы оказались эффективны в нейтральной среде, тогда как в гомогенных условиях аналогичные результаты достигаются только при значении $\text{pH} < 2,5$. Данные гетерогенные катализаторы оказались нечувствительны к высоким концентрациям пероксида водорода и не подвергаются вымыванию металла, что значительно упрощает их регенерацию и повторное использование ^[72]. Бромирование некоторых ароматических соединений в двухфазной системе DCM / вода в присутствии (MgAl)LDH-WO₄ протекает с высокими выходами бромпроизводных ^[80].

Катализатор (NiAl)LDH-WO₄ также использовался для бромирования различных алкенов в присутствии системы NH₄Br / H₂O₂ ^[74]. Бромирование производных стирола в метаноле или двухфазной системе хлороформ / вода приводит к образованию 2-бром-1-метокси-1-фенилэтанов или 2-бром-1-гидрокси-1-фенилэтанов, соответственно, несмотря на избыток бромид-анионов. Бромирование алифатических линейных и циклических алкенов протекает с меньшей селективностью. Более того, бромметоксилирование дополнительно осложняется возможностью образования дибромпроизводных, которое происходит в меньшей степени в двухфазной системе 2-MeTHF / вода. Сопряженное присоединение не подчиняется полностью правилу Марковникова, что говорит о радикальном механизме реакции.

Нейтральная среда в системе H₂O₂ / NH₄Br / LDH-WO₄ делает возможным проведение одностадийного эпексидирования. Кинетические исследования и метод меченых атомов показали, что превращение протекает не напрямую, а через стадию образования бромгидрина, который циклизуется в эпексид под действием гидроксид-иона, образующегося на каждой стадии бромирования ^[72,74]. Каталитический цикла данного превращения приведен на схеме 32.

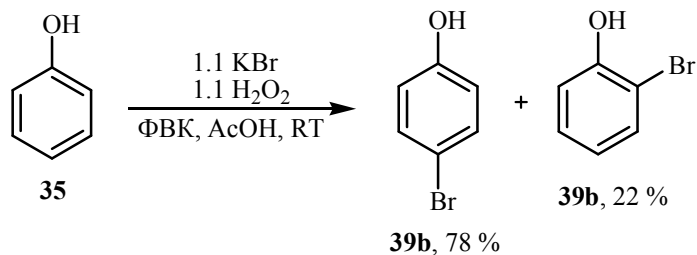
Схема 32.



Выход образующихся эпоксидов составляет 86-94 %. Также соединения LDH-WO₄ использовались для получения галогенгидринов и их эфиров из циклических эфиров енолов в присутствии систем NH₄Br или NH₄I / H₂O₂ в среде водного ацетонитрила или ТГФ^[81].

Гетерополиокислоты являются сильными кислотами и обладают значительно более высокой каталитической активностью, чем описанные выше гомогенные каталитические системы, к тому же они могут быть легко регенерированы после проведения процесса и повторно использованы. Главными недостатками этих соединений являются относительно малая стабильность и маленькая площадь поверхности. Для решения этих проблем гетерополиокислоты обычно «закрепляют» на подходящем носителе, который способствует не только увеличению доступной площади поверхности, но и увеличению каталитической активности. Такие каталитические системы получают, пропитывая циркониевые подложки 15 % гетерополиокислот. В работах^[82,83] описано бромирование фенола **35** системой KBr / H₂O₂ при комнатной температуре в уксусной кислоте в присутствии фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК), нанесенной на циркониевую подложку (схема 33).

Схема 33.

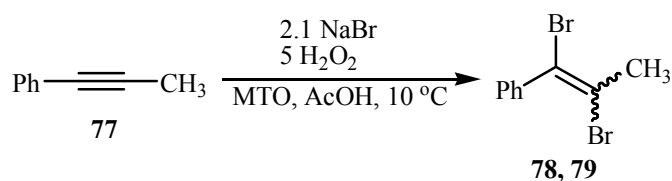


Имеются сообщения об использовании в качестве подложек для создания аналогичных катализаторов фосфатов циркония^[84] и титана^[85].

Другой подход к созданию гетерогенных катализаторов заключается в получении силикатных материалов, привитых на титановую подложку. В присутствии таких катализаторов реакции галогенирования протекают в нейтральных водных или органических растворах ^[86]. Также описаны примеры использования титан-модифицированных фосфатов циркония и титана ^[87].

Метилтриоксорений (МТО) нашел применение в реакциях бромирования различных метилзамещенных фенолов и фенилацетиленов **77** под действием системы NaBr / H₂O₂ в среде AcOH (схема 34) ^[88].

Схема 34.



В работе сообщается, что активной формой катализатора является пероксо-форма МТО и при этом не происходит связывания фрагмента BrO с атомом металла. Таким образом, авторы делают вывод о том, что бромирующими частицами могут быть как молекулы Br₂, так и катионы H₂OBr⁺.

2.1.3. Образование связи C-I

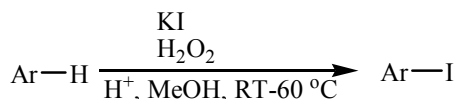
Соединения йода имеют ряд отличительных особенностей по сравнению с соединениями других галогенов:

- 1) йодид-анион имеет наименьший окислительный потенциал среди всех галогенидов;
- 2) стабильность растворов HI ниже, чем растворов HBr и HCl;
- 3) йод – наименее активный галоген, поэтому реакции йодирования требуют дополнительной активации.

В ряде случаев для процессов йодирования используют безводные источники пероксида водорода, такие как гидропероксомочевина (UHP), пербораты (NaBO₃•H₂O₂ и NaBO₃•4H₂O₂, SPB) и перкарбонаты натрия (Na₂CO₃•1,5H₂O₂, SPC).

В работе ^[89] изучалось йодирование различных аренов под действием системы KI / H₂O₂ в соотношении 1:2 в среде метанол / вода, для активации реакции использовали серную кислоту (схема 35).

Схема 35.



В данных условиях различные ароматические соединения были количественно превращены в соответствующие йодпроизводные.

Установлено, что аминогруппа толерантна к реакционным условиям, поэтому анилины могут йодироваться с количественными выходами без постановки защитных групп. Интересно, что при использовании системы KI / H₂O₂ в различных соотношениях *m*-фенилендиамин **92** может быть селективно превращен в моно-, ди- или трийодпроизводное **93a-c** (таблица 3, схема 36).

Схема 36.

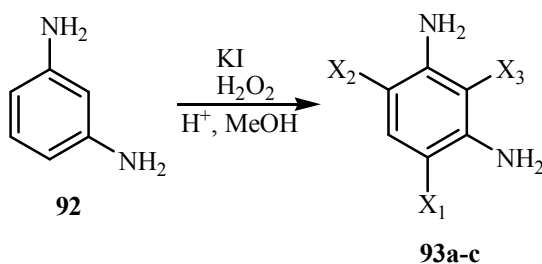


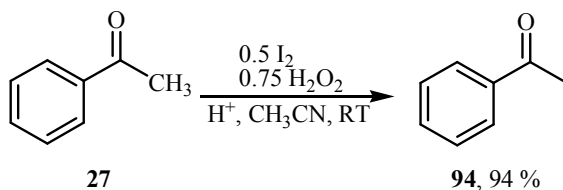
Таблица 3.

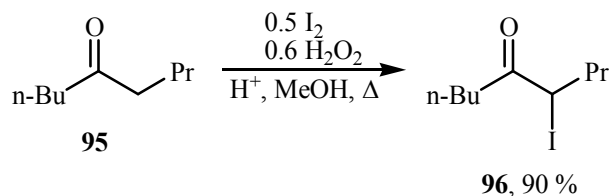
	Экв. KI	Экв. H ₂ O ₂	Экв. H ₂ SO ₄	T, °C	X ₁	X ₂	X ₃	Выход, %
93a	1	2	1	0	I	H	H	80
93b	2	4	1.5	RT	I	I	H	91
93c	3	6	2	50	I	I	I	95

Использование системы NH₄I / H₂O₂ в среде уксусной кислоты также позволяет получить йодпроизводные аренов с электронодонорными заместителями^[90].

В исследованиях, посвященных йодированию карбонильных соединений, было изучено влияние различных кислот на протекание реакции. При йодировании ацетофенона **27** в йодид **94** наибольший выход был достигнут в присутствии серной кислоты в ацетонитриле. Алифатические циклические и линейные кетоны **95** селективно йодируются в присутствии 10 мольн. % H₂SO₄ в метаноле (схема 37)^[91].

Схема 37.

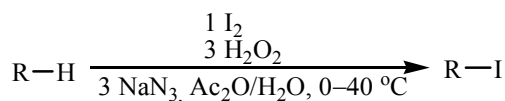




Соединения вольфрама (VI) в комбинации с системой KI / H₂O₂ использовались для окислительного йодирования ароматических амидов в среде уксусной кислоты [92]. Также показано, что H₄SiW₁₂O₄₀ может быть использован в качестве катализатора в окислительном йодировании кетонов системой I₂ / H₂O₂ в метаноле при 65 °C [91].

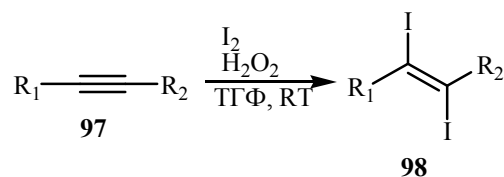
Для йодирования sp³-гибридных атомов углерода был разработан особый метод, основанный на использовании системы I₂ / NaN₃ / H₂O₂. Реакцию проводили в присутствии уксусного ангидрида и небольших количеств воды для регулирования концентрации H₂O₂. Авторы полагают, что процесс протекает по радикальному механизму с промежуточным образованием IN₃. Несмотря на то, что азид используется в большом избытке, это реакция является эффективным методом йодирования sp³-гибридных систем (схема 38) [93].

Схема 38.



Йодирование алкинов **97** в присутствии системы I₂ / H₂O₂ протекает селективно с образованием *транс*-дийодалкенов **98** (схема 39) [94].

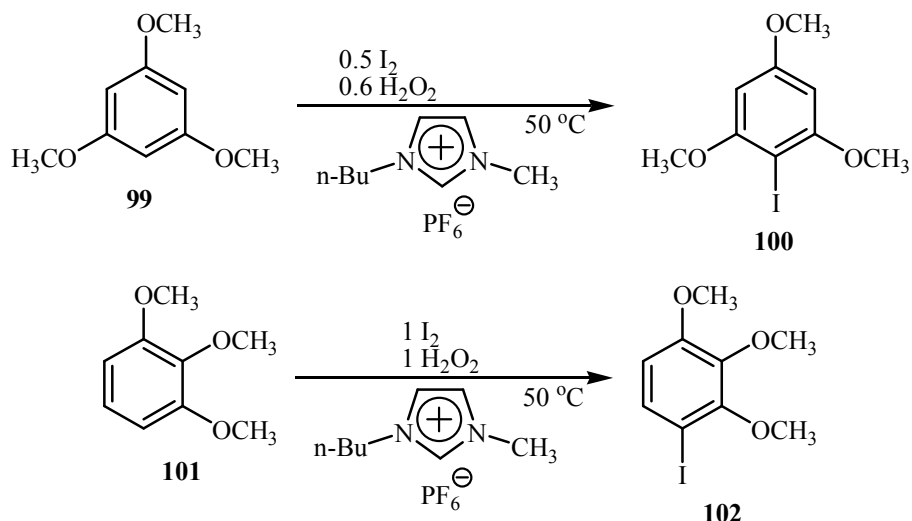
Схема 39.



Авторы предполагают, что пероксид водорода окисляет молекулу I₂ до частицы I⁺, обладающую электрофильными свойствами. Атака частицы I⁺ приводит к образованию иодониевого катиона, который реагирует с иодид-анионом, образуя дийодаалкен.

В работе [95] изучалось йодирование триметоксибензола **99** в среде ИЖ под действием молекулярного йода в комбинации с водным пероксидом водорода или его комплексом с мочевиной (UHP). Интересно, что в двухфазной системе bmimPF₆ / вода реакция протекала быстрее, чем в однофазной bmimBF₄ / вода (схема 40).

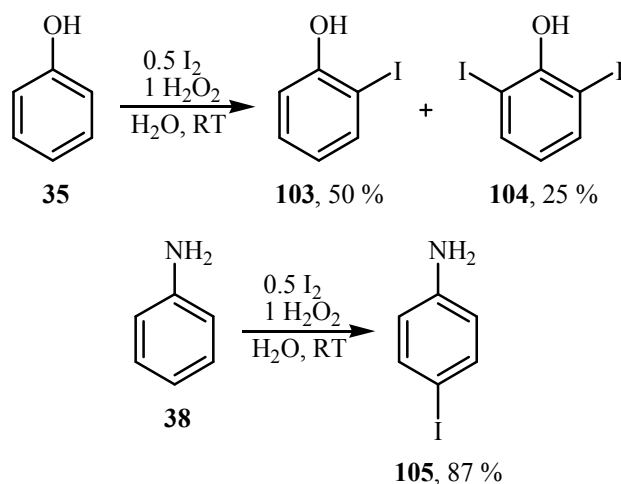
Схема 40.



Арены, содержащие донорные заместители, селективно йодируются в присутствии 50 мольн. % I_2 , тогда как для йодирования аренов с акцепторными заместителями требуется стехиометрическое количество йода. Кетоны: ацетофенон, инданон и тетралон – йодируются в α -положение по отношению к карбонильной группе с выходами 27-79 %.

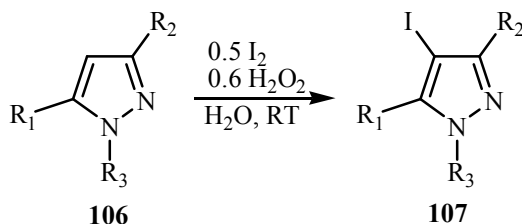
Из-за низкой растворимости йода в воде йодирование в водной среде системой I_2 / H_2O_2 затруднено. Успешно осуществить такое превращение удалось для активированных аренов, таких как фенолы, анилины или анизолы (схема 41) ^[96]. Авторы отмечают, что анилин **38** йодируется только в *пара*-положение.

Схема 41.



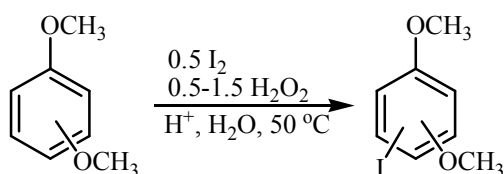
Окислительное йодирование в воде также осуществлено для различных пиразолов **106**. Под действием системы I_2 / H_2O_2 были получены 4-йодпиразолы **107** из соответствующих N-алкил-N-арилпиразолов (схема 42) ^[97].

Схема 42.



Йодирование аренов в водной среде проводят в присутствии кислоты ^[98,99] (схема 43).

Схема 43.

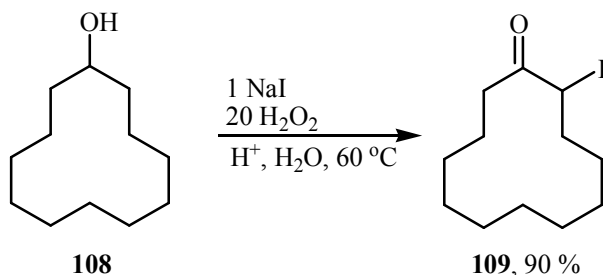


В описанных выше условиях ацетофенон **27** селективно йодируется под действием системы $\text{I}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ в α -положение к карбонильной группе. Добавка кислоты также требуется в случае использования йодида натрия ^[100].

Различные алифатические и ароматические кетоны йодируются системой $0.5 \text{ I}_2 / 0.5 \text{ H}_2\text{O}_2$ в ск- H_2O . Выход полученных продуктов достигает 86 % ^[96].

Разработан one pot метод синтеза α -йодкетонов **109** из спиртов **108** (схема 44) ^[100].

Схема 44.

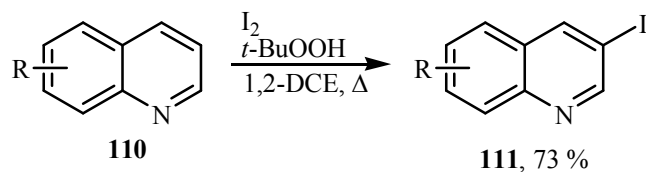


Реакция представляет собой последовательность окислительного йодирования и окисления спиртовой группы под действием системы $\text{NaI} / \text{H}_2\text{O}_2$ в присутствии сульфокислоты.

Йодирование карбазола **15** стехиометрическим количеством системы $\text{HI} / \text{H}_2\text{O}_2$ проводили в среде уксусной кислоты при $100\text{ }^\circ\text{C}$ под действием ультразвука. 3-Йодкарбазол образуется с выходом 80 %. Без ультразвука выход составлял 59 % ^[15].

Йодирование хинолинов **110** в 3-е положение селективно протекает под действием системы $\text{I}_2 / t\text{-BuOOH}$ (схема 45) ^[101].

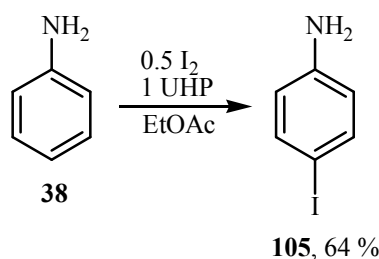
Схема 45.



Показано, что йодиды TBAI и KI, а также бромид йода не обладают каталитической активностью в данном процессе. Замена *t*-BuOOH пероксидом водорода снижает выход **111** с 73 до 23 %.

Йодирование анилина **38** системой UHP / H₂O₂ в этилацетате приводит к образованию единственного региоизомера **105** с выходом 64 % (схема 46) ^[102].

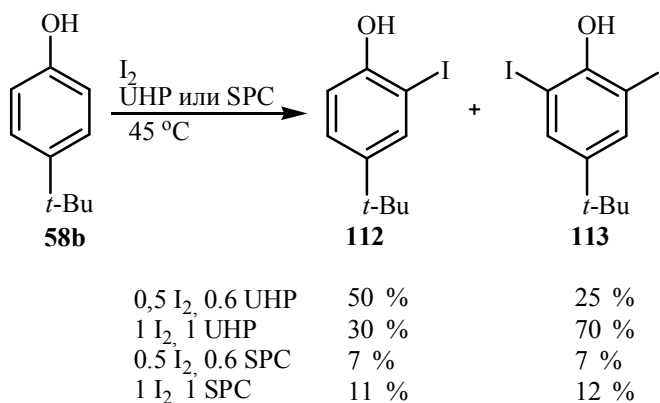
Схема 46.



Аналогичная реакция в хлороформе, активированная ультразвуком, приводит к **105** с меньшим выходом (58 %) ^[103].

В отсутствие растворителя при использовании гидропероксомочевина (UHP) **105** образуется с количественным выходом, тогда как с SPC наблюдалась лишь 74 %-ная конверсия субстрата ^[104]. Аналогичная зависимость наблюдалась при йодировании *пара-трет*-бутилфенола **58b** с образованием смеси моно- и дийодпроизводных **112** и **113**. С повышением количества используемого в реакции йода в присутствии UHP меняется соотношение продуктов **112** и **113**. В присутствии 0,5 экв. йода преимущественно образуется моноидпроизводное. Увеличение количества йода до 1 экв. приводит к более селективному образованию дийодпроизводного. В случае использования в качестве окислителя SPC изменение количества йода не оказало влияния на селективность реакции – в любом случае продукты **112** и **113** образуются в равном соотношении с низким выходом (схема 47) ^[104].

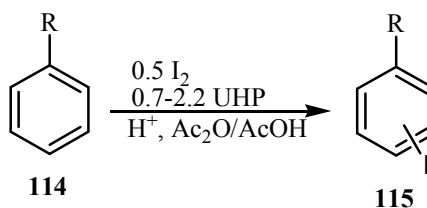
Схема 47.



Под действием системы I₂ / UHP ацетофенон превращается в α-йодацетофенон с выходом 55 %. В случае использования SPC вместо UHP реакция не протекала вовсе^[105].

Йодирование различных аренов **114** проводили в смеси AcOH/Ac₂O под действием системы I₂ / UHP в присутствии избытка серной кислоты (схема 48)^[102].

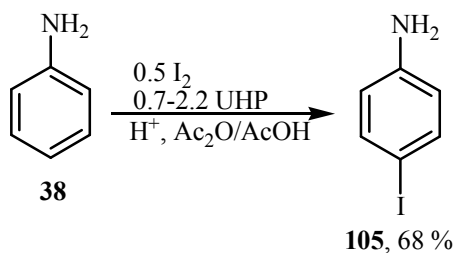
Схема 48.



Данная методика пригодна только для йодирования аренов с электроноакцепторными группами. При йодировании бензола выход йодбензола составлял 45 %, тогда как выходы *n*-йодбромбензола и *m*-йодбензойной кислоты, полученных при йодировании бромбензола и бензойной кислоты, соответственно, превышали 80 %.

SPC и SPB использовались для йодирования активированных аренов, например, анилинов, в среде AcOH/Ac₂O в присутствии серной кислоты (схема 49)^[106].

Схема 49.



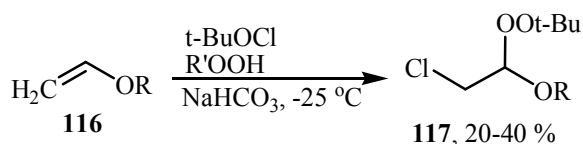
В работах^[107,108] аналогичная методика использовалась для бромирования ацетанилидов. Отмечается, что использование каталитических количеств вольфрамата натрия или ФМК способствует повышению выхода продукта йодирования.

2.1.4. Сопряженное присоединение к кратной связи

Сопряженное присоединение систем источник галогена / гидропероксид к алкенам является эффективным методом синтеза вицинальных галогенпероксидов. Для данного процесса обычно используют соединения галогена в степени окисления 0 или +1.

В работе ^[109] описан метод получения α -галогенацетальпероксидов **117** взаимодействием виниловых эфиров **116** с *трет*-бутилгипохлоритом и пероксидами (схема 50).

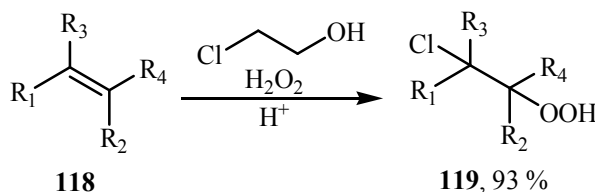
Схема 50.



Реакцию проводили в присутствии гидрокарбоната натрия при -25°C . Показано, что *трет*-бутилпероксиацетали получают с большими выходами (40 %), чем гидропероксипроизводные (20 %).

В работе ^[110] пероксиды **119** получали с выходом 93 % по реакции алкенов **118** со смесью хлоргидрина и пероксида водорода, катализируемой серной кислотой (схема 51). Выход продукта – 93 %

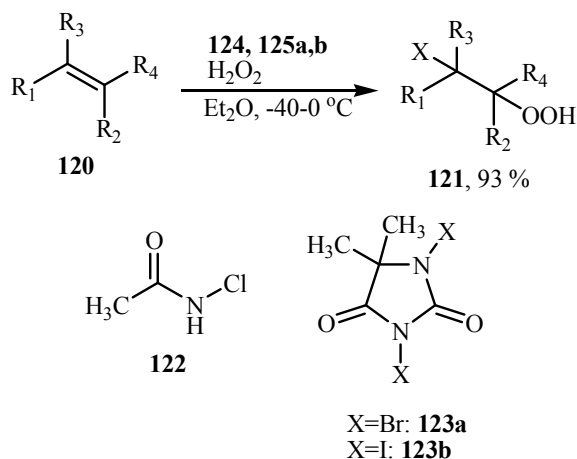
Схема 51.



В работах ^[111,112] описан метод получения β -галогенгидропероксидов **121** с выходом 60-80%; реакцию проводили между алкенами **120** и системой N-галогенамид **124,125** / H_2O_2 в среде диэтилового эфира, при этом не происходит образования дигалогеналканов (схема 52).

Для получения β -хлоргидропероксидов авторы использовали эквивалентное количество N-хлорацетамида, алкена и 10-кратный избыток 98%-ного пероксида водорода. Реакцию проводили в среде диэтилового эфира в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты. Так как процесс является экзотермическим, реакционную смесь охлаждали до 0°C .

Схема 52.

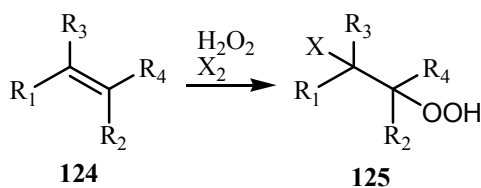


В синтезе β – бромгидропероксидов в качестве бромлирующего агента использовали эквивалентное количество 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоина, а в качестве пероксидирующего агента – 5-ти кратный избыток 98%-ного пероксида водорода. Для того, чтобы предотвратить образование дибромалканов, авторы вводили бромлирующий агент в раствор алкена и гидроперекиси в эфире при -40°C .

Авторы отмечают, что бромпероксиды получаются с большим выходом по сравнению с хлорпероксидами. Так, при хлорпероксидировании диметилбутена-2 был получен 2-хлор-3-гидроперокси-2,3-диметилбутан с выходом 60 %, тогда как выход аналогичного бромпероксида составил 76 %.

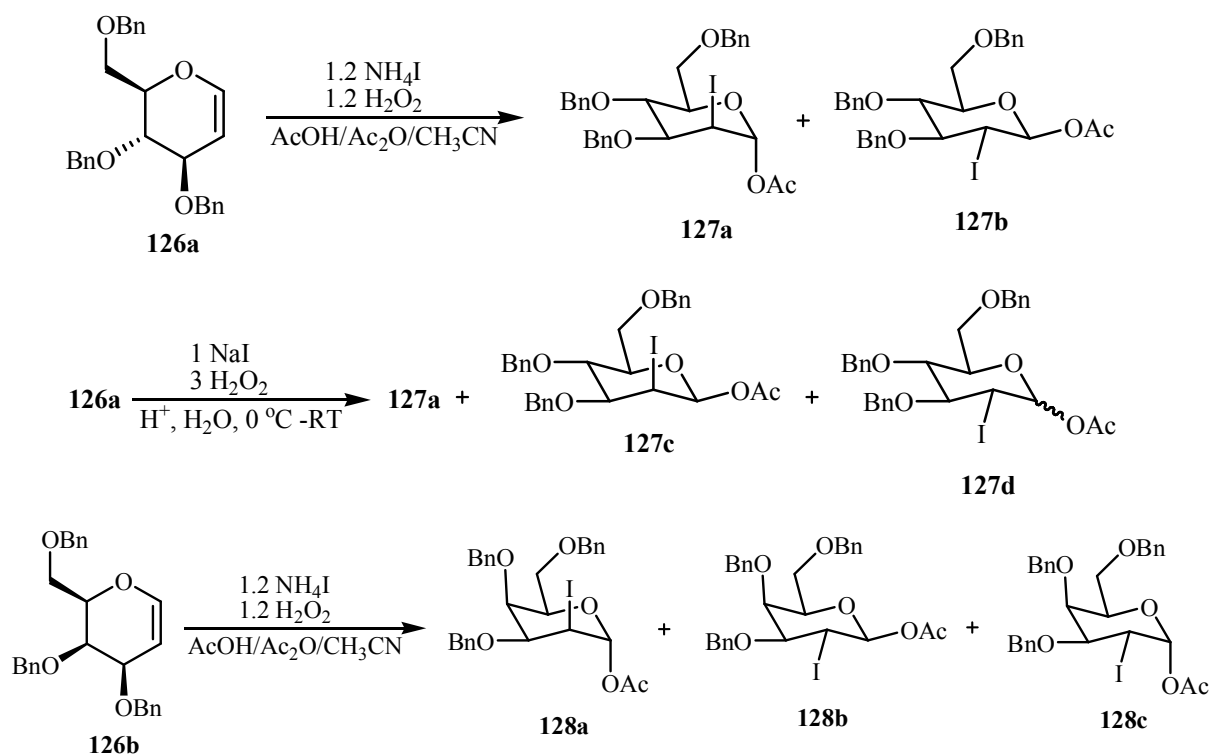
В реакции сопряженного присоединения системы $\text{NaI}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ (схема 53) наблюдается обратная зависимость: хлорпероксиды **125** образуются с бóльшим выходом, чем аналогичные бромпероксиды^[113]. Хлорпроизводные образуются с выходом 82-99 %, их бромсодержащие аналоги – с выходом не более 54 %.

Схема 53.



Система $\text{NH}_4\text{I} / \text{H}_2\text{O}_2$ была применена в синтезе йодпроизводных углеводов (схема 54)^[114]. Использование в качестве реакционной среды смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты исключает присутствие воды и обеспечивает селективное образование йодпроизводных **127** и **128** без примеси йодгидринов и диiodидов. Добавление в реакционную среду ацетонитрила сделало возможным проведение реакции при более низкой температуре, что способствовало повышению стереоселективности.

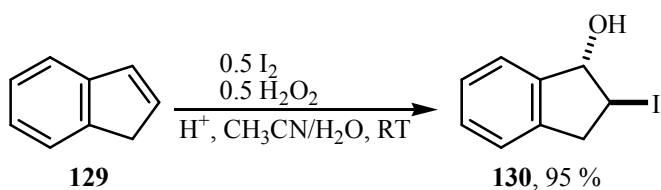
Схема 54.

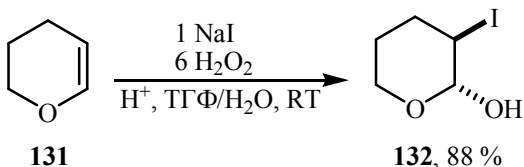


Таким образом, авторам удалось добиться селективного 1,2-*транс*-присоединения с образованием преимущественно продукта **127a**. В аналогичных условиях **126b** дал небольшое количество продукта *цис*-присоединения **127c**. Аналогичные бромпроизводные образуются с низкой селективностью, а для полной конверсии исходного эфира енола требуется более продолжительное время. Соединение **126a** также подвергалось обработке системой $\text{NaI} / \text{H}_2\text{O}_2$ в присутствии уксусной кислоты в смеси ТГФ / вода. В этом случае выделенный из реакционной массы сырец обрабатывали раствором уксусного ангидрида в триэтиламинe, тем самым получая смесь изомеров **127a,c,d**, с преобладанием изомера **127a** ^[115].

В ^[116] показано, что йодгидроксилирование алкенов **129** и **131** можно осуществлять в присутствии как I_2 , так и NaI (схема 55).

Схема 55.

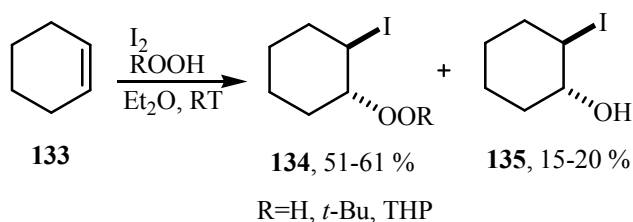




Йодгидроксилирование под действием системы NaI / H₂O₂ в среде ТГФ / вода в присутствии различных кислот приводит к образованию йодгидринов с высокими выходами ^[115]. Наибольший выход **130** 95% был достигнут в присутствии HBF₄. В присутствии более слабых кислот, таких как щавелевая или фосфорная кислоты, конверсия **129** и **131** не превышала 65 %. Обе системы показали близкие результаты с точки зрения стерео- и региоселективности.

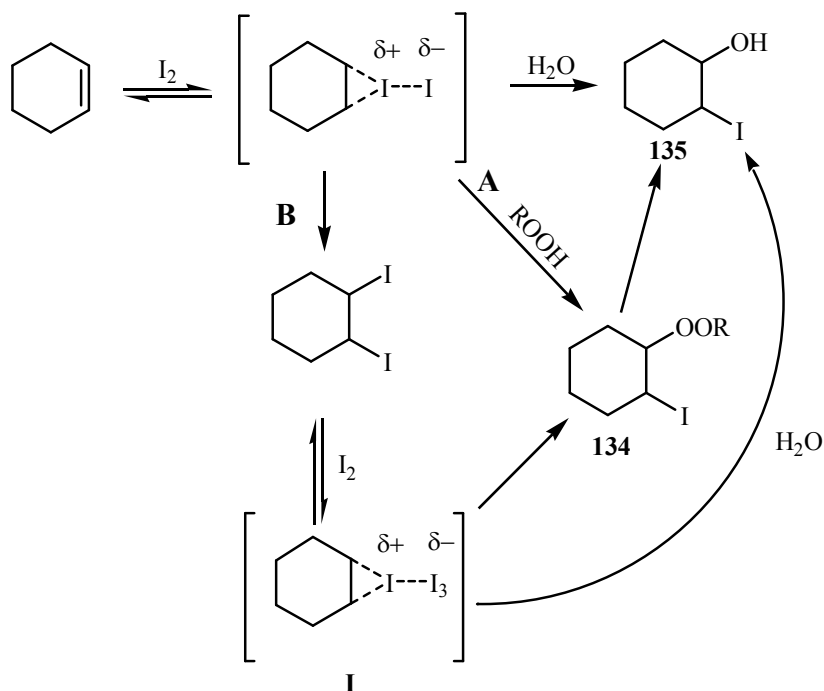
Обычно в реакциях сопряженного присоединения к алкенам в качестве нуклеофила выступает молекула растворителя (MeOH, AcOH, H₂O), однако пероксид водорода может также выступать в качестве нуклеофила ^[115]. Был синтезирован ряд йодпероксидов **134** взаимодействием системы ROOH / I₂ (R = *t*-Bu, THP, H) с различным алифатическими алкенами циклического и линейного строения (схема 56); наряду с йодпероксидами образуется значительное количество йодгидрина **135** ^[117,118].

Схема 56.



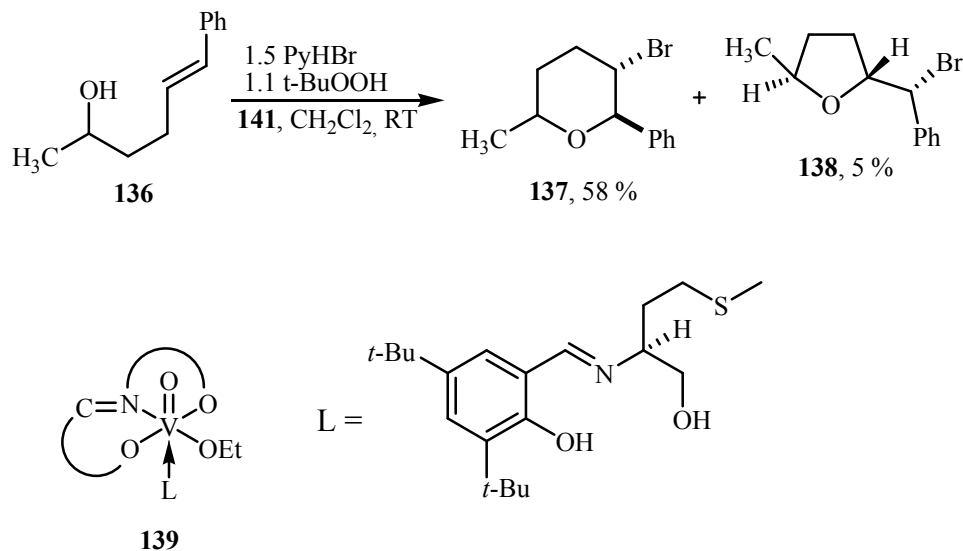
Авторами было замечено, что увеличение количества йода способствует более селективному образованию йодпероксида **134**. Предполагается, что реакция протекает по двум маршрутам (схема 57). Согласно маршруту **A** йодпероксиалкан образуется в результате сопряженного электрофильного присоединения молекул йода и пероксида к двойной связи алкена. Маршрут **B** включает в себя стадию образования 1,2-дийодаalkана, находящегося в равновесии с йодониевым катионом **I**, нуклеофильная атака на который приводит к образованию йодпероксида **134** или йодгидрина **135**. Подтверждением данной гипотезы может служить тот факт, что дийодциклогексан может быть превращен в йодпероксициклогексан **134** под действием системы I_2/H_2O_2 .

Схема 57.



Циклизацию различных пентен-4-олов-1 **136** с образованием β -бромэфиров **137** и **138** проводили под действием гидробромида пиридина и *t*-BuOOH в присутствии комплекса **139** (схема 58) ^[119].

Схема 58.

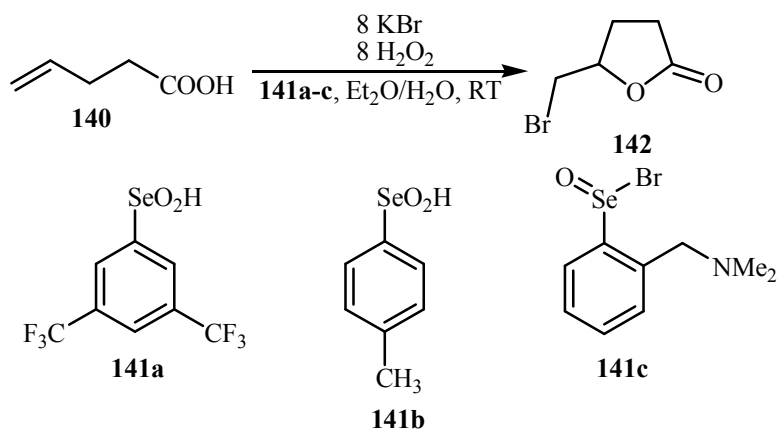


Различные замещенные арилселеновые кислоты **141** были использованы в качестве катализаторов бромлактонизации и бромирования ароматических соединений под действием системы KBr / H₂O₂ в среде буфера, который служит донором протона ^[120].

В бромлактонизации **140** каталитическая активность соединений **141** возрастает с увеличением электронодонорных свойств заместителей в ароматическом кольце **141**

(схема 59), причем селеноксид **141c** обладает такой же активностью, как и селеновые кислоты **141a,b** ^[121].

Схема 59.

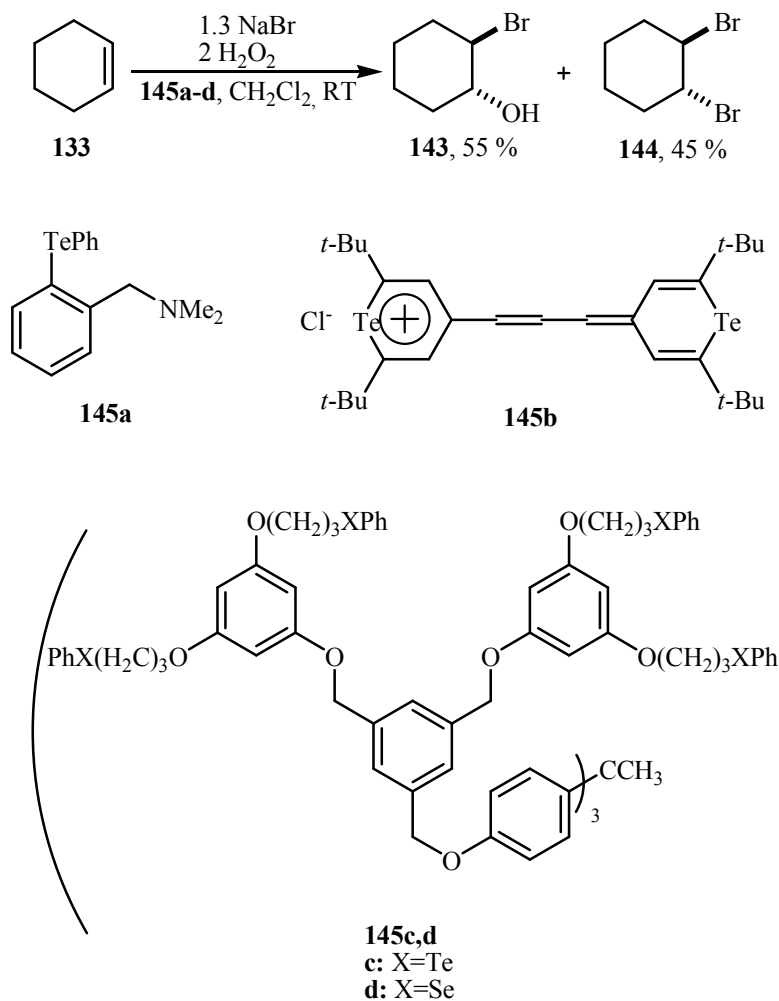


PhSeCl в комбинации с NCS и NBS также может быть использован в качестве катализатора окислительного галогенирования. Авторы отмечают, что когда вместо NCS в качестве источника галогена использовалась система NaCl / H₂O₂, выход аналогичного хлорпроизводного составил лишь 33 % ^[122].

Позднее было предложено использовать в качестве регенерируемого катализатора 4-(гидроксиметил)фенилбензил селеноксид, изолированный галогенпроницаемой мембраной ^[123]. В реакции бромлактонизации **140** такие каталитические системы не только сохраняют свою активность после 23-х раз использования, но и легче отделяются от реакционной массы по сравнению с обычными катализаторами.

Действие теллуриорганических соединений **145a-c** очень схоже с селеноорганическими. Арилалкилтеллуриды способны катализировать окисление NaI, NaBr и NaCl 50 %-ным раствором пероксида водорода в среде фосфатного буфера в нейтральной среде, однако в случае NaCl требуются более жесткие условия ^[124]. С участием данной системы осуществлены реакции галогенлактонизации, галогенирования алкенов и ароматических соединений ^[124,125]. Водорастворимые производные могут быть использованы для йодирования в отсутствие органического растворителя ^[126]. Установлено, что при взаимодействии системы NaBr / H₂O₂ с алкенами образуются два продукта: бромгидрин **143** и дибромид **144**, причем катализатор **145a-d** не оказывает влияния на соотношение продуктов (схема 60).

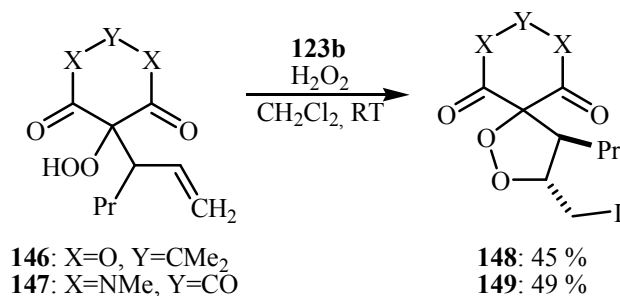
Схема 60.



Авторы полагают, что этот факт указывает на то, что в образовании обоих продуктов участвуют одни и те же формы окислителя. Из дендримерных селен- и теллурсодержащих катализаторов **145c,d** PhSe-катализатор имеет высокую активность, объясняемую большим количеством каталитических групп, однако такого повышения активности не наблюдалось в случае с теллур-содержащим аналогом ^[127].

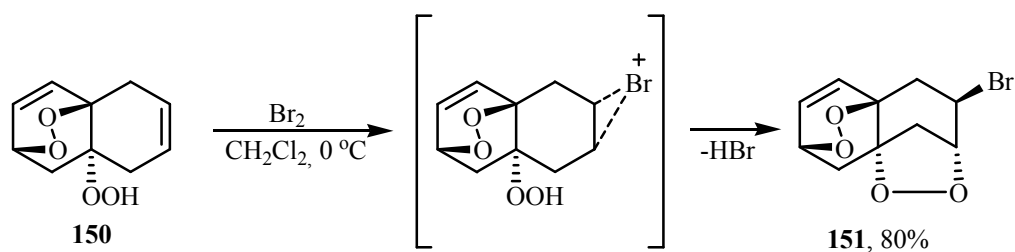
Из производных кислот Мельдрума **146** и N,N'-диметилбарбитуровых кислот **147** получены циклические йодпероксиды, содержащих винильную и пероксидную группы, в присутствии 1,3-дийод-5,5-диметилгидантоина **123b** в дихлорметане ^[128]. Авторы отмечают, что образование 1,2-диоксоланов **148** и **149** является высоко регио- и стереоселективным процессом (схема 61).

Схема 61.



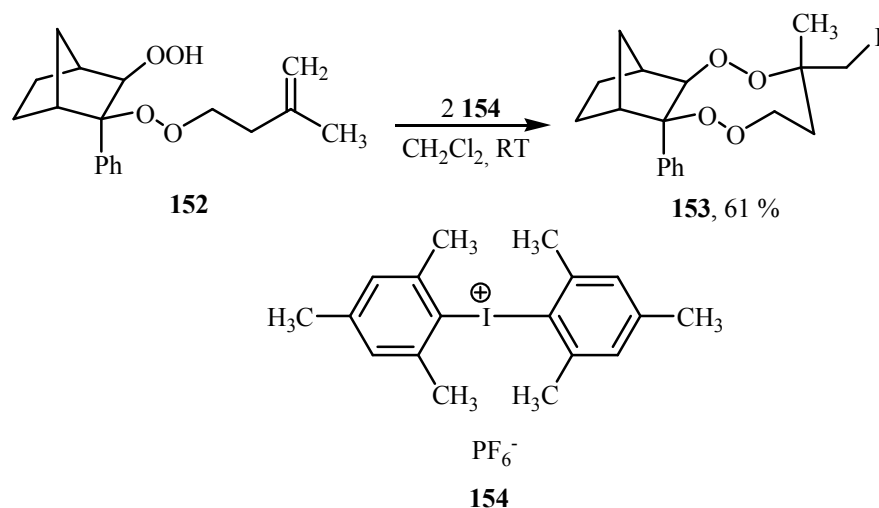
В работе ^[129] описан метод получения бромпероксидов **151** реакцией бромирования **150** в среде дихлорметана при 0 °С (схема 62).

Схема 62.



В работе ^[130] при циклизации пероксида **152** в качестве источника электрофильного атома галогена использовался бис-(2,4,6-триметилпиридин)-йодонийгексафосфат (BCIH) **154** (схема 63).

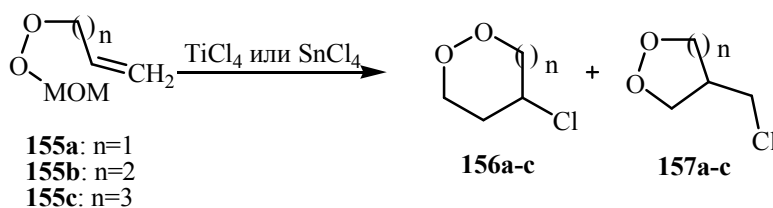
Схема 63.



Реакцию проводили в присутствии двукратного мольного избытка **154** в среде дихлорметана при комнатной температуре в течение одного часа.

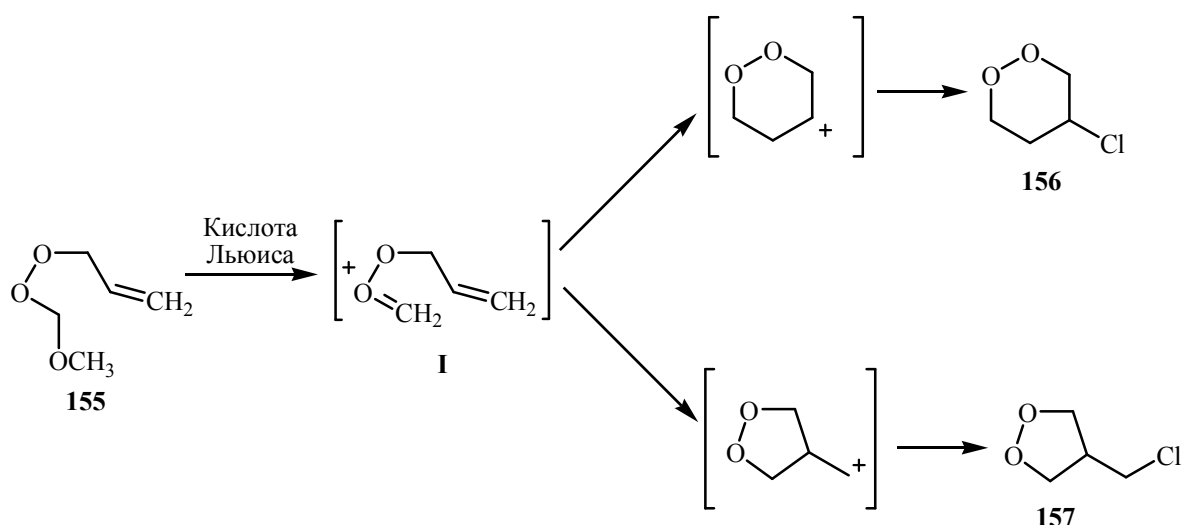
Процесс циклизации пероксидов **155a-c**, основанный на генерации пероксикарбениевого иона, описан в работе ^[131] (схема 64). Пероксиды **156** и **157** получены с суммарным выходом 73%.

Схема 64.



На первой стадии образуется пероксикарбениевый ион **I**, который подвергается реакции внутримолекулярной циклизации с алкеном с образованием пероксидов **156** и **157**. Внутримолекулярная атака может протекать как по *эндо*, так и по *экзо*-направлению. (схема 65).

Схема 65.

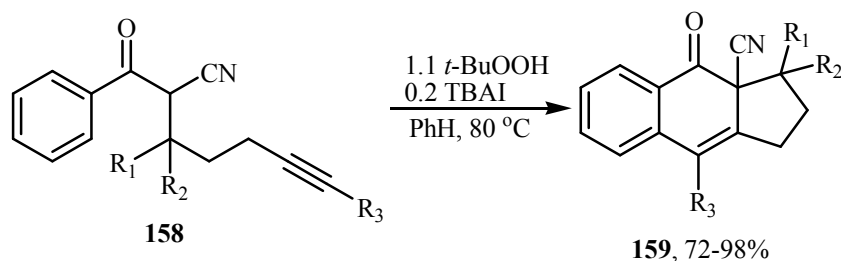


2.2. Реакции окислительного сочетания

2.2.1. Образование связи C-C.

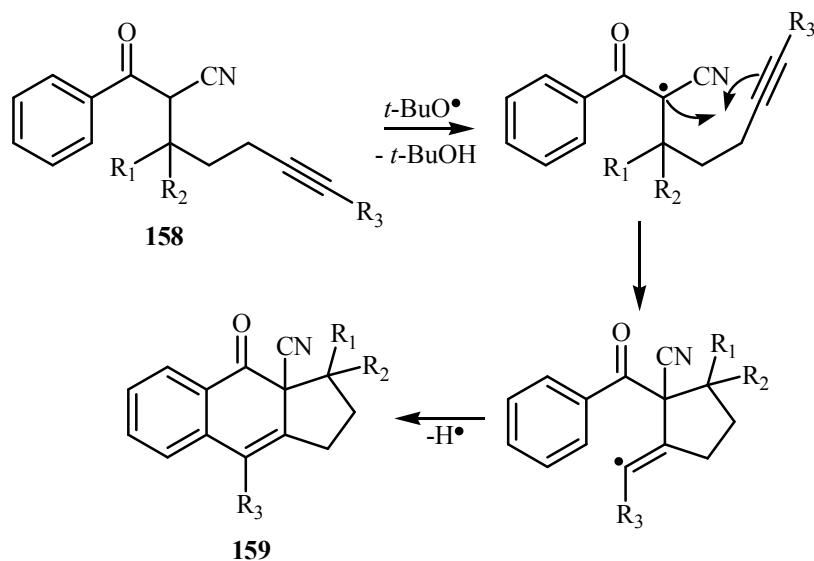
Взаимодействием **158** с системой *t*-BuOOH / TBAI был получен ряд трициклических соединений **159** с высокой региоселективностью (схема 66) ^[132].

Схема 66.



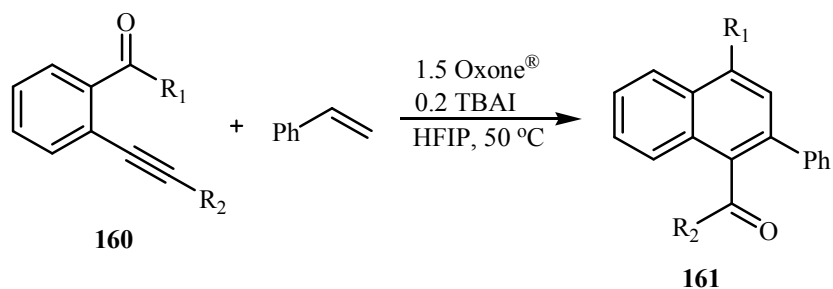
Авторы работы полагают, что реакция инициируется О-центрированными радикалами *t*-BuO• или *t*-BuOO•, генерируемыми при взаимодействии молекулы пероксида и йодид-аниона. Последующая каскадная циклизация приводит к продукту **159** (схема 67).

Схема 67.



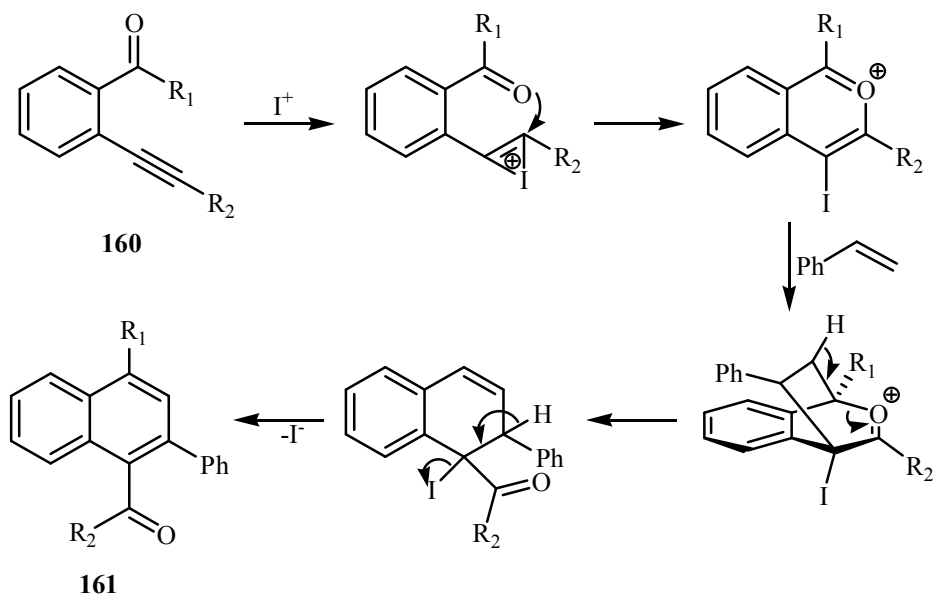
Взаимодействием алкинов **160** со стриолом получен ряд соединений **161** с выходом до 91 % (схема 68) [133].

Схема 68.



В данной реакции TBAI, окисляясь под действием оксона, играет роль источника электрофильного I^+ , который и инициирует каскадную циклизацию **161** (схема 69).

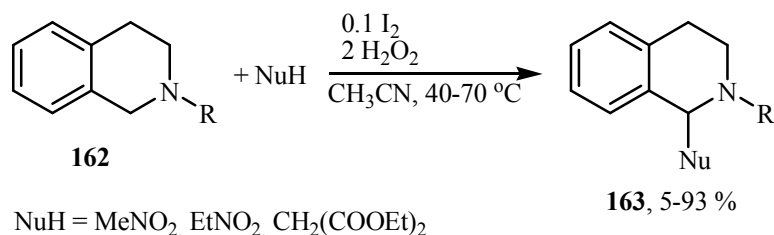
Схема 69.



Использование в качестве среды реакции HFIP необходимо для создания слабокислой реакционной среды. В качестве окислителя *t*-BuOOH менее эффективен.

В 2013 году была разработана реакция C-C сочетания между третичными аминами **162** и C-нуклеофилами под действием системы I_2 / H_2O_2 ^[134]. Продукты сочетания **163** образуются с выходом до 93 % в присутствии 0,1 экв. йода и 2 экв. пероксида водорода при 40 °C (схема 70).

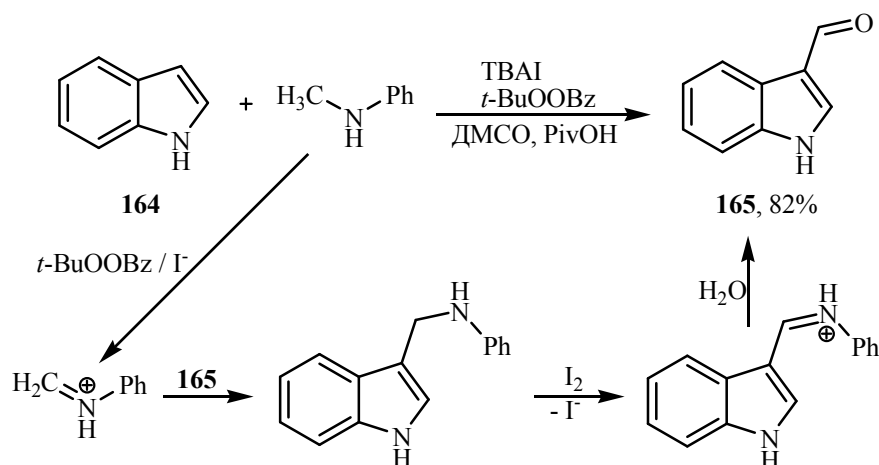
Схема 70.



При использовании в качестве катализатора TBAI продукт **163** образуется с выходом 24%, а под действием системы I_2 / H_2O_2 в кислой среде его выход увеличивается 65 %. Однако авторы отмечают, что в данном случае требуется добавление ловушки радикалов - производных фенолов. Позже выходы, близкие к количественным, были получены при использовании в качестве окислителя кислорода в комбинации с йодидами (TBAI, NaI) ^[135].

Разработан метод формилирования индолов **164** N-метиланилином в присутствии системы TBAI / *t*-BuOOBz в кислой среде ^[136]. Данный метод применим как для N-замещенных, так и для незамещенных индолов (схема 71).

Схема 71.



Примечательно, что в случае использования в качестве окислителя H_2O_2 или DTBP реакция не протекает. В отсутствие TBAI удалось выделить **165** с выходом 15 %.

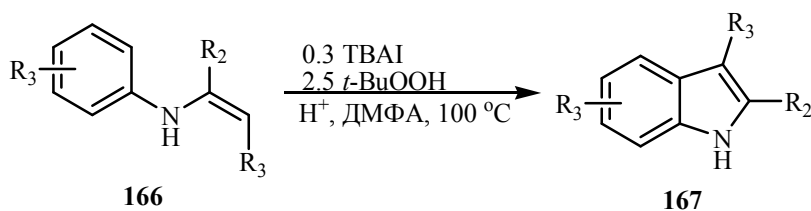
Введение в реакционную смесь TEMPO привело к резкому снижению выхода **165** до 30 %. На основе проведенных экспериментов авторы предположили, что реакция

протекает через окисление йодид-аниона с образованием бензоильного или *трет*-бутилокси радикала, которые дают старт реакции.

Позже та же группа исследователей обнаружила, что аналогичную реакцию под действием *n*-замещенных N,N-диметиланилинов можно осуществить в присутствии йодида калия ^[137]. Для успешного проведения процесса также требуется создание кислой среды. В работах ^[138,139] показано, что наличие кислоты необходимо для подавления реакции разложения индола.

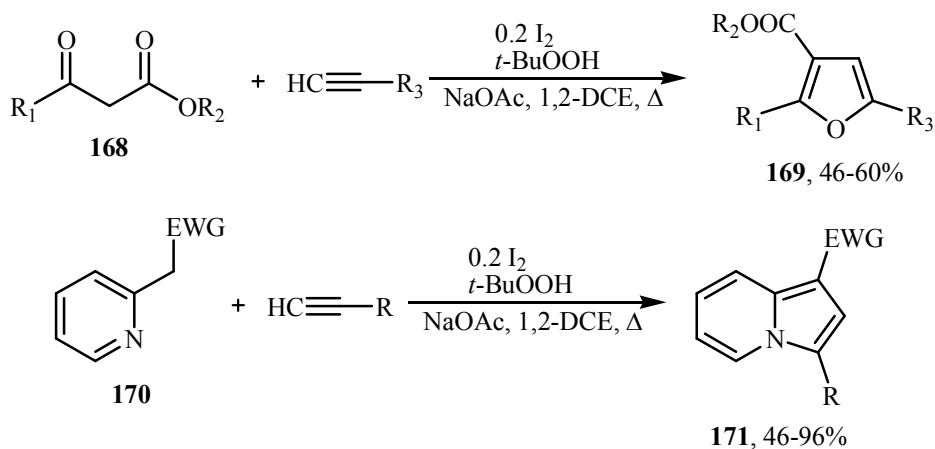
Разработан метод циклизации алкениланилинов **166** с образованием производных индолов ^[140]. Реакцию проводили под действием системы TBAI / *t*-BuOOH в ДМФА. Целевые индолы **167** образуются с выходом 71-99 % (схема 72). Неорганические йодиды (LiI, NaI, NH₄I) не проявили активности в данном превращении. В данном случае добавление ТЕМПО не оказало существенного влияния на выход **167**, что указывает на то, что в ходе реакции не образуются свободные радикалы.

Схема 72.



В присутствии системы I₂ / *t*-BuOOH осуществлено окислительное сочетание карбонильных соединений **168** и **170** с различными арилацетиленами (схема 73) ^[141]. Использование системы I₂ / CNP не привело к образованию желаемого продукта **169** или **171**.

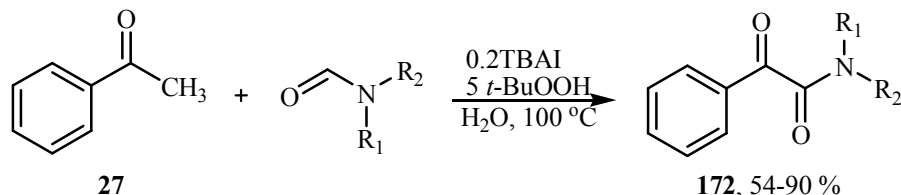
Схема 73.



2.2.2. Образование связи C-N

Разработан метод синтеза α -кетоамидов из арилметилкетонов **27** и диалкилформамидов под действием системы TBAI / *t*-BuOOH в водной среде ^[142]. Целевые продукты **172** выделены с выходом 54-90 % (схема 74).

Схема 74.



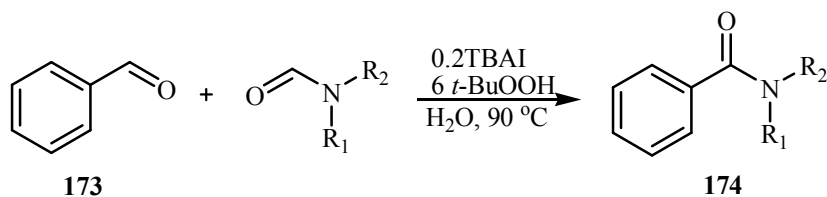
Наряду с ТВНР были апробированы другие пероксиды, такие как ДТВР и ВРО, однако ни один из них не проявил никакой активности в процессе. Отмечается, что при использовании пиперидина вместо амидов образования продукта C-N сочетания не наблюдается.

Авторы предполагают, что реакция начинается с образования *t*-BuO-радикала, образующегося при окислении йодид-аниона пероксидом. Образовавшиеся О-центрированные радикалы отрывают атом водорода от молекулы кетона и формамида. При этом ацилрадикал, образовавшийся из формамида, теряет молекулу CO с образованием N-центрированного радикала. Рекомбинация двух новых радикалов с последующим окислением CH_2 -группы избытком *t*-BuOOH приводит к образованию продукта **172**. Данный процесс также осуществим под действием системы I_2 / *t*-BuOOH в присутствии бензойной кислоты в среде толуола при 80°C ^[143].

В ^[144] описан метод синтеза кетоамидов **172** взаимодействием ацетофенонов **27** и диалкиламинов в присутствии системы NIS / *t*-BuOOH в ацетонитриле при комнатной температуре. Использование системы TBAI / H_2O_2 привело к образованию следовых количеств **172**. Авторы исключают возможность образования в реакционной среде радикалов, так как присутствие радикальной ловушки TEMPO не оказывает влияния на выход продукта.

Синтез амидов **174** взаимодействием альдегидов **173** и диалкиламидов в присутствии системы TBAI / *t*-BuOOH осуществлен в ^[145] (схема 75).

Схема 75.

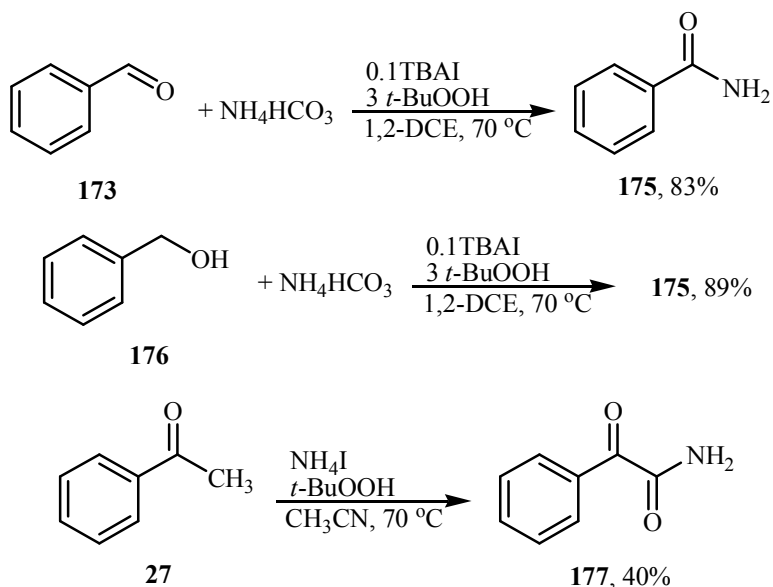


Показано, что в качестве исходных соединений вместо альдегидов можно использовать спирты ^[146].

Установлено, что температура играет крайне важную роль в протекании реакции. При повышении температуры с 60 до 90°C выход **174** возрастает с 0 до 88% . Другие соединения йода (I_2 , NaI и CuI) не показали какой-либо каталитической активности, однако данный процесс возможно осуществить под действием системы I_2 / *t*-BuOOH при добавлении в реакционную смесь каталитических количеств NaOH ^[147].

Синтез амидов **175** из альдегидов **173** или спиртов **176** (схема 76) осуществлён в ^[148]. В качестве N-компоненты для окислительного амидирования использовался гидрокарбонат аммония.

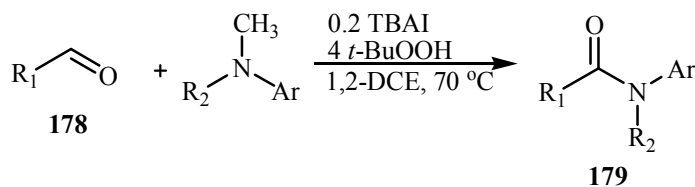
Схема 76.



Показано, что при окислительном амидировании ацетофенона **27** йодид аммония играет двоякую роль: катализатора и N-компоненты амидирования.

Разработан метод получения амидов **179** из альдегидов **178** и ароматических вторичных и третичных аминов (схема 77) ^[149].

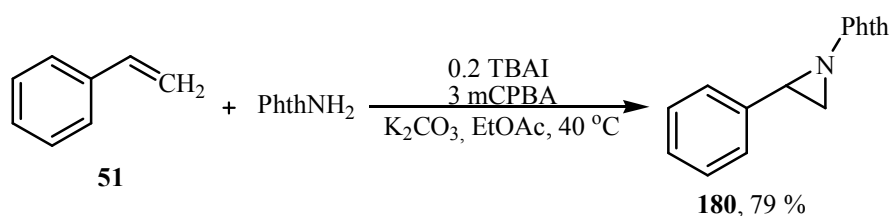
Схема 77.



Ряд амидов получен с выходами 46-86 %. В работе ^[150] в качестве N-компоненты в аналогичной реакции использовались алифатические третичные амины. Выход соответствующих диалкилариламидов не превышал 49 %.

Система TBAI / mCPBA использовалась в синтезе азиридинов **180** из алкенов **51** (схема 78) ^[151].

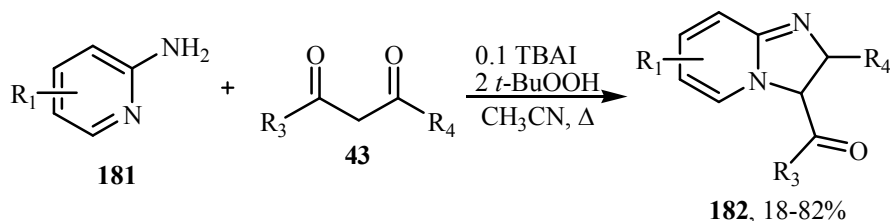
Схема 78.



Авторы полагают, что йодид-анион окисляется надкислотой до йодноватистой кислоты НЮ, являющейся активным катализатором процесса.

Синтез имидазо[1,2-α]пиридинов **182** реакцией сочетания 2-аминопиридинов **181** с ацетоуксусными эфирами и 1,3-дикетонами **43** под действием системы TBAI / *t*-BuOOH осуществлён в ^[152] (схема 79).

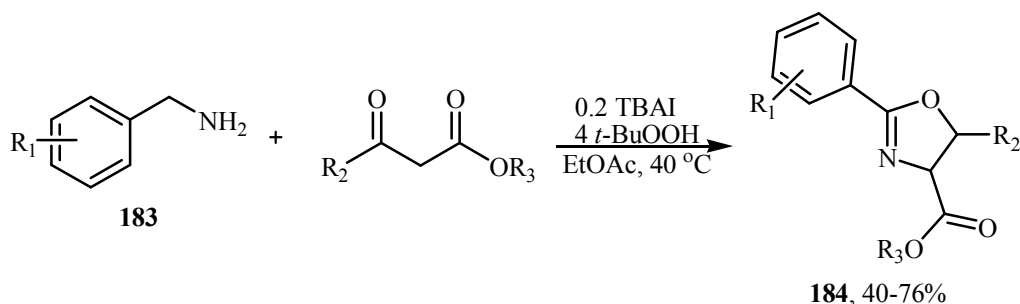
Схема 79.



Неорганические соли NaI и KI также проявили каталитическую активность в данной реакции и могут быть использованы вместо TBAI. Данный процесс может быть осуществлён в присутствии BF₃•Et₂O, однако в этом случае выход продукта значительно ниже.

В работе ^[153] описывается метод синтеза оксазолинов **184** из кетоэфиров и бензиламинов **183** под действием системы TBAI / ТВНР (схема 80).

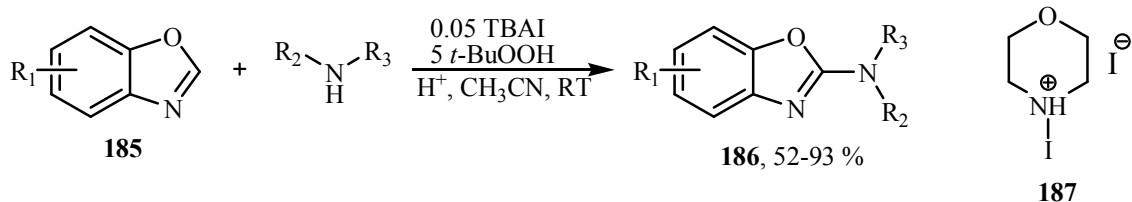
Схема 80.



Добавление радикальных ловушек ТЕМРО и ВНТ не оказало влияния на протекание реакции. Таким образом, авторы заключают, что данный процесс протекает через образование окисленных форм йода $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{IO}]^-$ и $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{IO}_2]^-$.

Реакция аминирования бензоксазолов **185**, катализируемая системой ТБАИ / *t*-BuOOH (схема 81), описана в работе ^[154].

Схема 81.

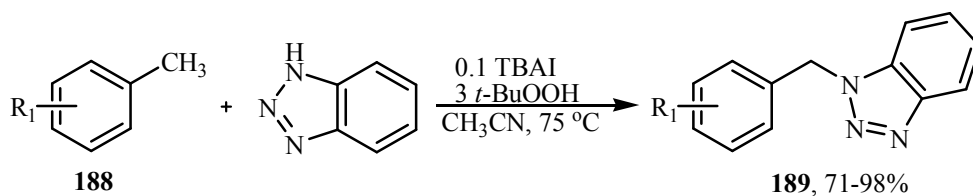


Соединения **186** выделены с высокими выходами. В ходе варьирования реагентов установлено, что реакция протекает и в случае использования пероксида водорода.

Исходя из того, что добавление в реакционную смесь ТЕМРО не оказало влияние на выход **186**, а использование I_2 вместо ТБАИ оказалось неэффективным, авторы предположили, что процесс протекает через образование частицы I^+ . Чтобы подтвердить данную гипотезу, был синтезирован N-йодморфолин гидроиодид **187**. Реакция в присутствии 10 мольн. % **187** привела к образованию целевого продукта с выходом 92 %. Таким образом, авторы заключают, что данный процесс протекает через образование фрагмента N-I, замещение атома I молекулой **185** приводит к образованию целевого продукта.

Окислительное сочетание, катализируемое системой ТБАИ / *t*-BuOOH, различных метиларенов **188** с бензотриазолом проводили в присутствии водного раствора *t*-BuOOH (схема 82) ^[155].

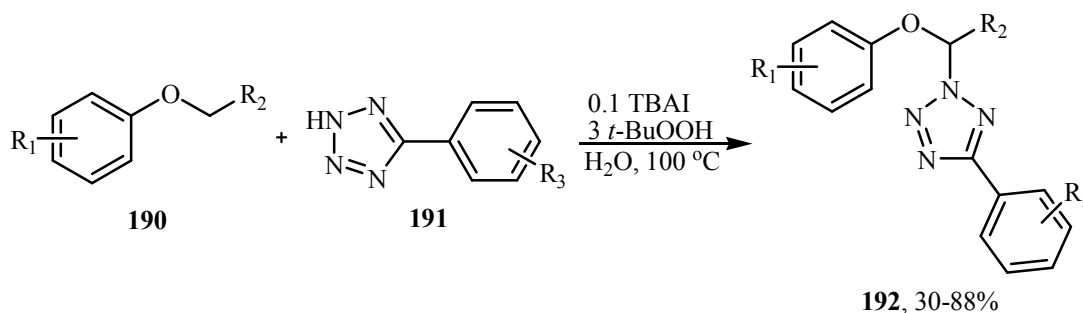
Схема 82.



Интересно, что под действием системы I_2 / t -BuOOH реакция не протекает. Однако показано, что в присутствии тройной системы Bu₄NOH / I_2 / t -BuOOH **189** образуется с выходом 76 %. Известно, что в основной среде I_2 диспропорционирует на частицы I^- и IO_3^- , последняя из которых играет важную роль в окислении бензильного положения арена **188**. С другой стороны, авторы отмечают, что в присутствии TEMPO был выделен продукт его рекомбинации с **188**. Таким образом, авторы предполагают наличие двух альтернативных механизмов процесса.

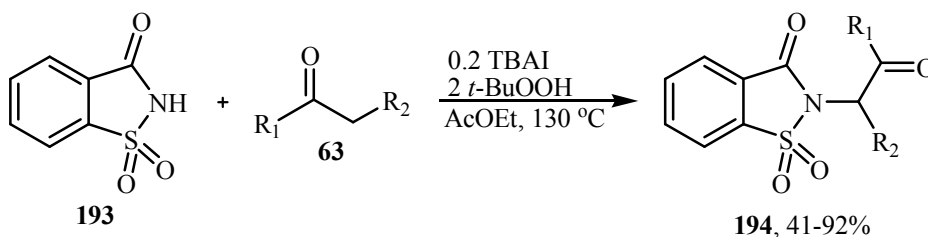
Позже, при исследовании реакции феноксиалканов **190** с различными фенилтетразолами **191** (схема 83) [156] было высказано предположение, что в реакции образуются соединения йода в положительной степени окисления, которые выполняют функцию окислителя.

Схема 83.



Окислительное имидирование кетонов **63** амидами **193** селективно протекает только в присутствии системы TBAI / t -BuOOH (схема 84) [157].

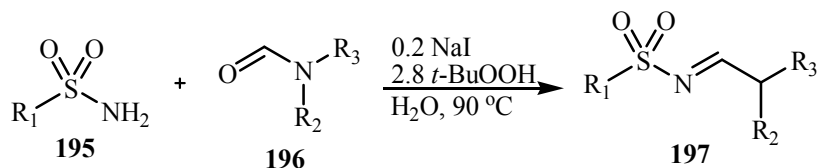
Схема 84.



Авторы предполагают, что реакция протекает через стадию енолизации кетона. Образовавшийся енол атакуется N-центрированным радикалом амида с образованием продукта **194**.

В реакции формамидов **196** с сульфонидами **195** (схема 85) системы NaI / t -BuOOH и TBAI / t -BuOOH показали одинаковую каталитическую активность [158]. При замене t -BuOOH пероксидом водорода образования **197** не наблюдалось.

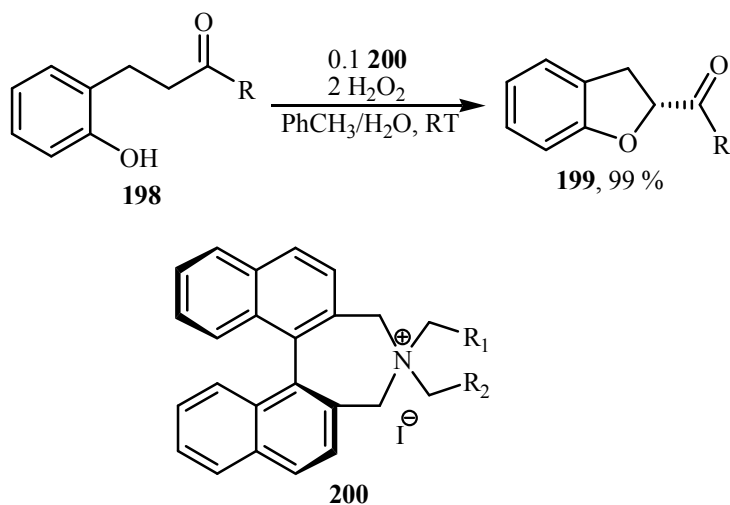
Схема 85.



2.2.3. Образование связи С-О

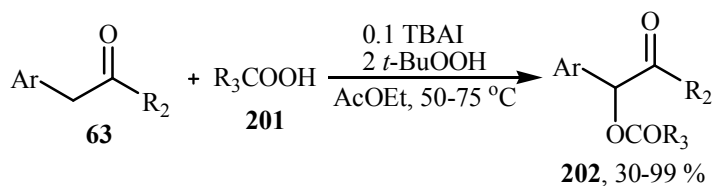
Энантиоселективная циклизация кетофенолов **198** в **199** протекает под действием системы йодид **200** / H_2O_2 (схема 86) ^[159].

Схема 86.



Под действием системы TBAI / *t*-BuOOH сочетание ароматических кетонов **63** с карбоновыми кислотами **201** протекает с высокими выходами (схема 87) ^[160].

Схема 87.

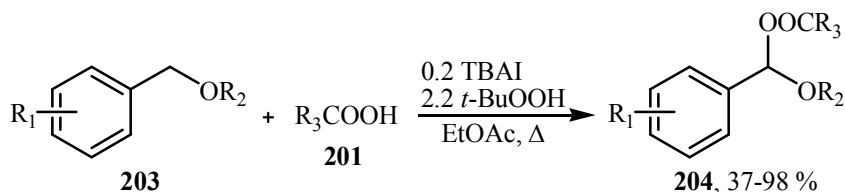


В случае ацилоксилирования альдегидов и пиперидинов требуются более мягкие условия, чем для кетонов.

Авторы ^[161] установили, что лимитирующей стадией реакции ацилоксилирования в α -положение под действием системы TBAI / *t*-BuOOH является разрыв связи С-Н. Также удалось выделить продукт рекомбинации образовавшегося радикала и ТЕМРО. По-видимому, отрывая атом водорода от толуола с образованием стабильного бензильного радикала, *трет*-бутоксид радикал даёт старт реакции. Окисление бензильного радикала гипойодит-анионом приводит к образованию бензильного катиона, который атакуется молекулой кислоты с образованием продукта **202**.

Ацилоксилирование бензиловых эфиров **203**, катализируемое системой TBAI / *t*-BuOOH, описано в [162]. Различные α -ацилоксирированные **204** эфиры были получены с выходами 37-98 % (схема 88).

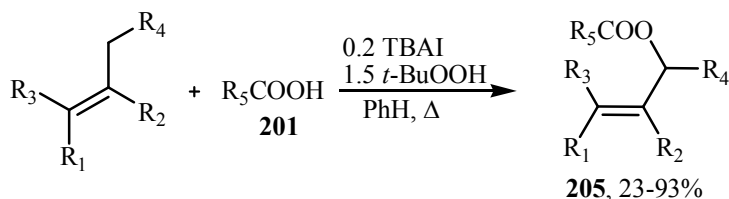
Схема 88.



Использование других окислителей, таких как оксон, пероксид водорода или O₂, оказалось неэффективным в данном процессе. Авторы предполагают, что, как и в предыдущем случае, старт реакции даёт *трет*-бутоксирадикал, образующийся при окислении TBAI пероксидом.

Разработан метод синтеза аллиловых эфиров **205** реакцией ацилоксилирования алкенов под действием системы TBAI / *t*-BuOOH (схема 89) [163]. Показано, что данное превращение также осуществимо в присутствии mCPBA.

Схема 89.



Примечательно, что авторам удалось зафиксировать *n*-бромбензоил *трет*-бутил пероксид, образующийся при рекомбинации *трет*-бутоксир- и *n*-бромбензоилокси-радикалов. Таким образом, был сделан вывод, что реакция протекает по радикальному механизму. Образование аллиловых эфиров **205** было полностью подавлено добавлением в реакционную смесь TEMPO, а продукт рекомбинации TEMPO и аллильного радикала был выделен с выходом 31 %. Авторы полагают, что аллильный радикал образуется в результате отрыва атома водорода от алкена под действием *трет*-бутоксир-радикала.

При повышении температуры реакции до 120 °C происходит присоединение карбоновых кислот к двойной связи с образованием моноэфиров 1,2-диолюв **206** или эфиров вицинальных аминспиртов **207** (схема 90) [164].



Показано, что различные функциональные группы в кольце толерантны к реакционным условиям. Рассуждая о механизме, авторы предполагают, что окисление йодид-аниона приводит к образованию *трет*-бутоксид-радикала, который инициирует гомолитический распад связи С-Н метильной группы толуола. Дальнейшее окисление бензильного радикала гипойодид-анионом приводит к образованию бензильного катиона, который превращается в бензойную кислоту, атакующую бензильный катион алкилбензола с образованием продукта **211**.

Разработан также метод бензоилоксилирования алкиларенов ароматическими альдегидами в присутствии системы ТВАИ /*t*-BuOOH ^[167]. Целевые бензилбензоаты **211** образуются с выходом 15-96 %.

Показано, что реакция ингибируется TEMPO, что указывает на радикальный механизм процесса. При взаимодействии *t*-BuOOH и йодид-аниона образуются частицы *t*-BuO• и IO⁻. *трет*-Бутоксид радикал генерирует бензильный радикал из алкиларена. Гипойодид-анион окисляет образовавшийся радикал до катиона, а альдегид – до кислоты. Рекомбинация образовавшихся интермедиатов приводит к продукту **211**.

Особо отмечается, что реакция 2-пиколин-N-оксида с уксусным ангидридом приводит к образованию смеси ацетата пиридилкарбинола и продукта ацилоксилирования ароматического кольца.

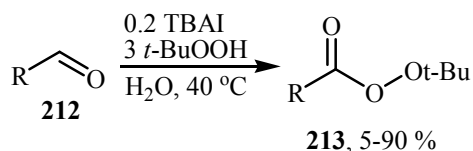
Образование **211** также протекает при взаимодействии бензиловых спиртов и метиларенов под действием системы ТВАИ / *t*-BuOOH в присутствии NaH₂PO₄ ^[168].

Добавление в реакционную систему ВНТ привело к полному ингибированию процесса. В присутствии TEMPO был выделен продукт его рекомбинации с бензойной кислотой. Авторы предполагают, что спирт последовательно окисляется, превращаясь в ацилокси-анион, взаимодействие которого с бензильным катионом приводит к образованию **211**.

Интересно, что при использовании в качестве катализатора KI наблюдается падение выхода продукта до 11%. Однако в присутствии катализатора межфазного переноса дибензо-18-краун-6 выход **211** составлял 74 %. Использование системы I₂ / Bu₄NBr / *t*-BuOOH привело к образованию **211** с выходом 84 %, тогда как использование каждого из этих реагентов по отдельности не дало эффекта ^[168].

Система ТВАИ / *t*-BuOOH была использована для синтеза алкил ацил пероксидов **213** реакцией сочетания альдегидов **212** с *t*-BuOOH (схема 93) ^[169]. Согласно нашим сведениям, данная работа является первым примером синтеза пероксидов с использованием системы ТВАИ / *t*-BuOOH.

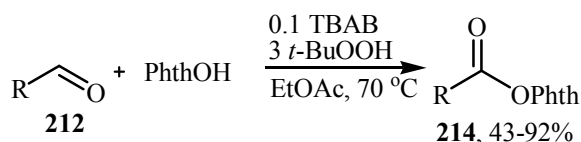
Схема 93.



В присутствии TEMPO был выделен продукт его рекомбинации с ацил-радикалом. Система $\text{Bu}_4\text{NOH} / \text{I}_2$ в данном случае оказалась неэффективна. Таким образом, авторы исключают образование частицы $\text{IO}^\cdot$. Предполагается, что под действием каталитической системы образуются *трет*-бутилперокси и ацил-радикалы, рекомбинация которых даёт продукт **213**.

Разработан процесс окислительного сочетания альдегидов с N-гидроксиимидами, сульфонидами и перфторспиртами (схема 94) ^[170].

Схема 94.

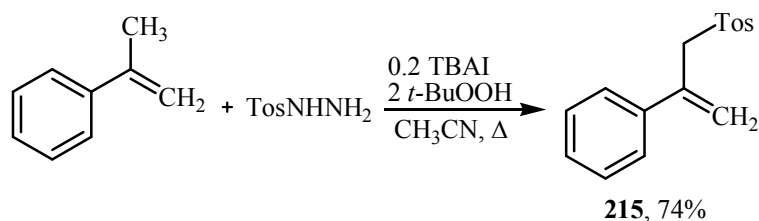


Авторы предполагают, что образующийся *трет*-бутокси-радикал генерирует ацил- и окси-радикалы, рекомбинация которых даёт продукт **214**.

2.2.4. Образование связи C-S

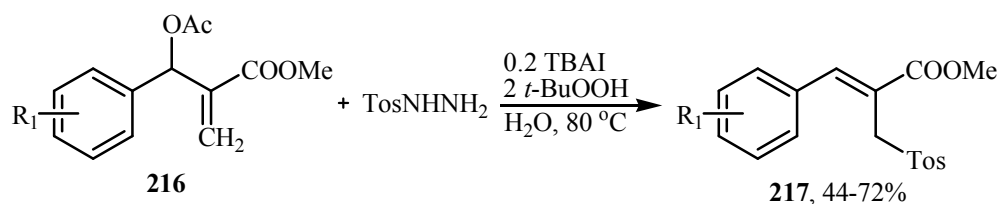
Сульфонирование α -метилстирола под действием системы TBAI / *t*-BuOOH (схема 95) описано в ^[171].

Схема 95.



Взаимодействие **216** с тозилгидразидом в присутствии системы TBAI / *t*-BuOOH привело к образованию **217** (схема 96) ^[172].

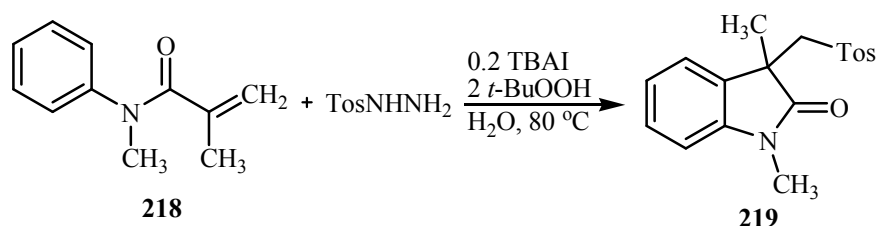
Схема 96.



Наибольший выход **217**, 66%, был получен в водной среде. Удовлетворительные выходы сульфоксииндолов также были получены при использовании системы KI / *t*-

BuOOH в присутствии краун-эфира. Циклизация **218** в **219** под действием TBAI / *t*-BuOOH протекает с выходом 45 % (схема 97) ^[173].

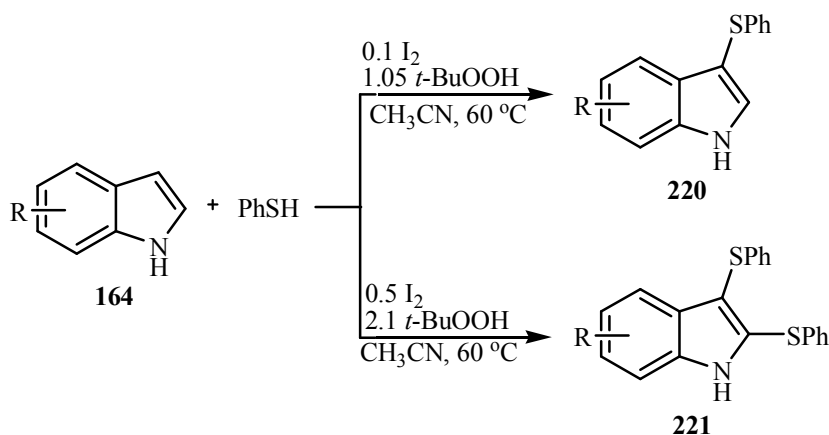
Схема 97.



Показано, что сульфонил-радикал может быть получен под действием системы TBAI / *t*-BuOOH на сульфонаты натрия в кислой среде ^[174].

Тиолы могут быть легко окислены пероксидами, однако авторам ^[175] удалось осуществить синтез тиоэфиров **220** и **221** под действием системы I₂ / *t*-BuOOH (схема 98).

Схема 98.

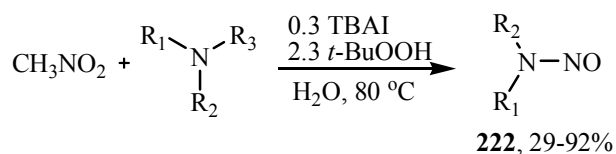


Схожую с I₂ каталитическую активность показал NIS. Йодиды TBAI и KI не имели никакой активности. Среди окислителей наиболее эффективным оказалось использование ТВНР, H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈. Использование DTBP оказалось неэффективным.

2.3. Прочие реакции

Синтез N-нитрозаминов из нитрометана как источника нитрозо-группы (схема 99) описан в ^[176].

Схема 99.

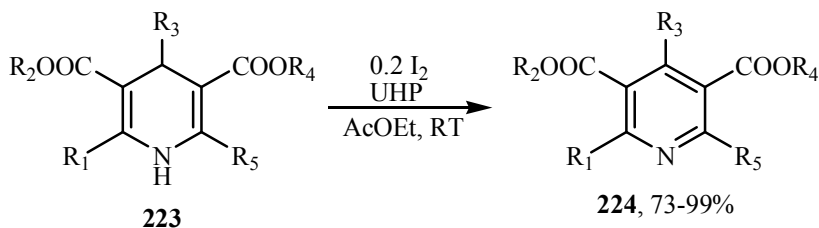


В качестве катализатора можно использовать как KI, так TBAI. Предполагается, что реакция протекает через образование йоднитрометана, который разлагается с

выделением нитрозил катиона и формальдегида. Нуклеофильная атака амина на нитрозильный катион даёт желаемый продукт. Третичные амины превращаются в **222**, претерпевая распад C-N связи, в присутствии большого количества окислителя.

Высокоэффективный метод ароматизации 1,4-дигидропиридинов **223** под действием системы I_2 / UHP разработан в ^[177] (схема 100).

Схема 100.

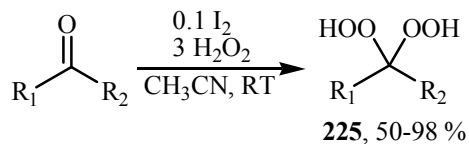


Использование в качестве окислителя KIO_3 вместо UHP требует добавления 25 мольн. % трифторуксусной кислоты.

2.4. Реакции карбонильных соединений и их производных с системой I_2 / гидропероксид

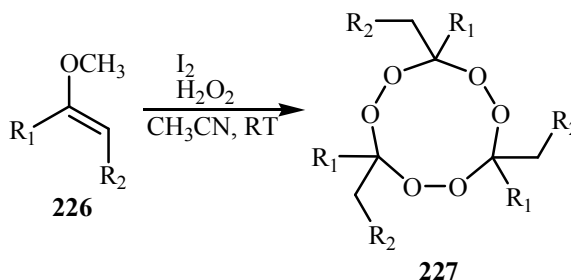
Кетоны под действием системы I_2 / H_2O_2 селективно превращаются в бисгидропероксиды **225** (схема 101) ^[178,179].

Схема 101.



Эфиры енолов **226** под действием системы I_2 / H_2O_2 превращаются в 9-ти членные трипероксиды **227** (схема 102) ^[118].

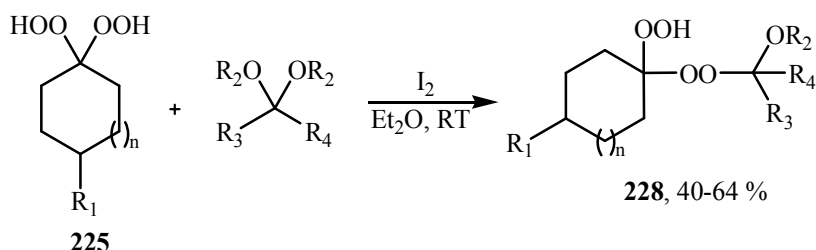
Схема 102.



Замена ацетонитрила на диэтиловый эфир приводит к образованию α -йодкетонов.

При взаимодействии соединений **225** в присутствии йода с кеталами образуются соединения **228** (схема 103) ^[180].

Схема 103.



2.5. Заключение

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что химические превращения под действием системы соединение галогена / пероксид является одной из активно развивающихся областей органической химии. Однако синтезу пероксидов с использованием системы соединение галогена / пероксид посвящено лишь несколько работ. На сегодняшний день описаны единичные примеры использования данных систем в синтезе пероксидов:

Пероксидирование кеталей под действием системы бисгидропероксид / I₂ ^[118];

Взаимодействием алкенов с системой I₂ / ROOH с образованием вицинальных йодпероксидов ^[118];

Пероксидирование альдегидов системой TBAI / *t*-BuOOH с образованием ацил *трет*-бутил пероксидов ^[169].

Таким образом, разработка методов синтеза органических пероксидов с применением системы соединение галогена / пероксид представляется актуальной задачей. Настоящая диссертационная работа посвящена разработке методов синтеза органических пероксидов с участием систем I₂ / ROOH и TBAI / *t*-BuOOH.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Взаимодействие моно- и бициклических эфиров енолов с системой I_2 / гидропероксид

3.1.1. Реакции 2,3-дигидрофурана **1a** и 3,4-дигидро-2H-пирана **1b** с системой I_2 / *t*-BuOOH и I_2 / тетрагидропиранилгидропероксид (ТНРНР)

Йодпероксицирование 2,3-дигидрофурана **1a** (опыты 1-4) и 3,4-дигидропирана **1b** (опыты 5-8) проводили в среде Et_2O или $CH_3CN - Et_2O$, используя 4-кратный мольный избыток *t*-BuOOH и йод в соотношении 0.5-2 моль I_2 / моль субстрата **1a,b**. С целью подавления побочных окислительных процессов реакции проводили при 0 °С (схема 1, таблица 1).

Схема 1.

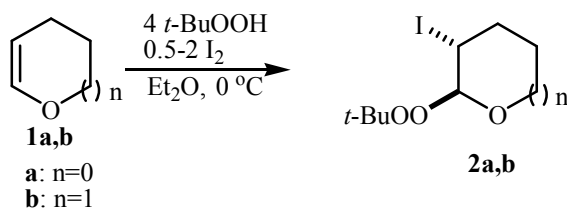


Таблица 1. Реакция 2,3-дигидрофурана **1a** и 3,4-дигидро-2H-пирана **1b** с системой I_2 / *t*-BuOOH; синтез пероксидов **2a,b**.^a

№	Субстрат	Растворитель	Экв. I_2	Время, мин	Выход 2a,b ^b , %
1	1a	Et_2O	0.5	30	2a , 28
2	1a	Et_2O	1	30	2a , 76 (68)
3	1a	Et_2O	2	30	2a , 56
4	1a	$CH_3CN - Et_2O$	2	30	2a , 52
5	1b	Et_2O	1	30	2b , 91 (82)
6	1b	Et_2O	1	120	2b , 88
7	1b	$CH_3CN - Et_2O$	1	30	2b , 56
8 ^c	1b	Et_2O	1	30	2b , 17

^a **Общие условия реакции:** К 10 мл раствора I_2 (0.254 - 1.024 г, 1-4 ммоль) добавляли 51 % эфирный раствор *t*-BuOOH (1.386 г, 8 ммоль); к полученной смеси при перемешивании прикапывали раствор **1a** или **1b** (0.140 или 0.168 г, 2 ммоль) в 2 мл Et_2O при 0 °С. Перемешивали 30 или 120 минут при 0 °С.

^b Выход определен по данным ЯМР с использованием *n*-динитробензола в качестве стандарта. В скобках указан выход на выделенный продукт.

^c Температура 20 °С.

Наибольший выход продуктов **2a** (76 %) и **2b** (91 %) наблюдали при продолжительности реакции 30 минут в присутствии эквивалентного количества йода (опыт 2). Двукратное увеличение или уменьшение количества йода приводит к снижению выхода **2a** (опыты 1 и 3). Увеличение продолжительности реакции до 2 часов не оказало существенного влияния на выход соединения **2b** (опыт 6). Использование смеси CH₃CN / Et₂O привело к резкому уменьшению выхода соединений **2a,b** (опыты 4, 7). Проведение реакции при комнатной температуре привело к образованию **2b** с выходом лишь 17 % (опыт 8).

Реакцию эфиров енолов **1a,b** с системой I₂ / ТНРНР проводили при 0 °С, используя стехиометрическое количество I₂ и 4-кратный мольный избыток ТНРНР (таблица 2, схема 2).

Схема 2.

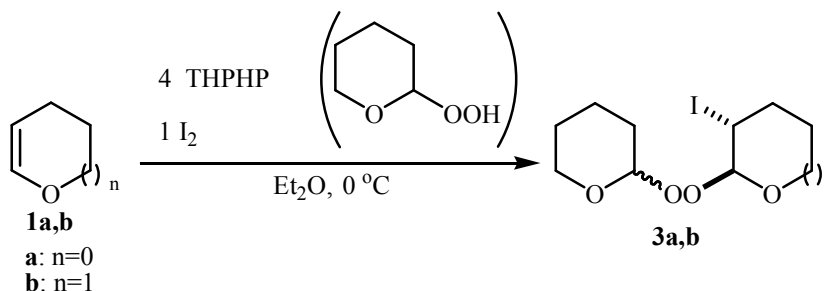


Таблица 2. Реакция 2,3-дигидрофурана **1a** и 3,4-дигидро-2H-пирана **1b** с системой I₂ / ТНРНР; синтез пероксидов **3a,b**.^a

№	Субстрат	Растворитель	Время, мин	Выход ^b 3a,b , %
1	1b	Et ₂ O	30	3b , 42
2	1b	Et ₂ O	120	3b , 86 (72)
3	1b	CH ₃ CN-Et ₂ O	120	3b , 46
4	1a	Et ₂ O	120	3a , 78 (65)
5	1a	CH ₃ CN-Et ₂ O	120	3a , 35

^aОбщие условия реакции: К 10 мл раствора I₂ (0,508 г, 2 ммоль) добавляли ТНРНР (0,945 г, 8 ммоль) к полученной смеси при перемешивании прикапывали раствор **1a** или **1b** (0,140 или 0,168 г, 2 ммоль) в 2 мл Et₂O при 0 °С. Перемешивали 30 или 120 минут при 0 °С.

^b Выход определен по данным ЯМР с использованием *n*-динитробензола в качестве стандарта. В скобках указан выход на выделенный продукт.

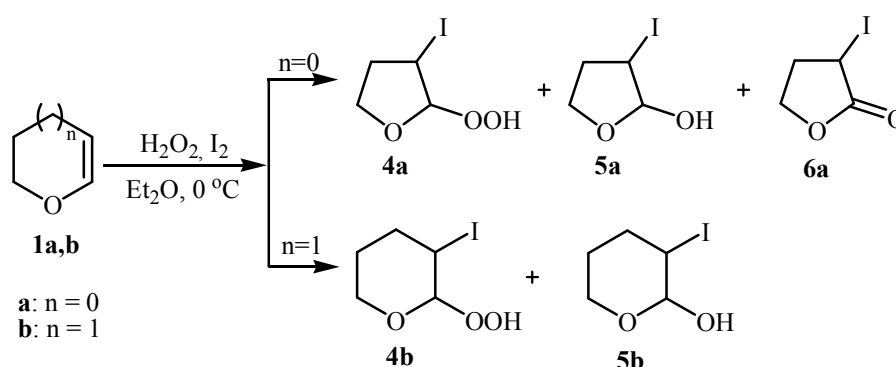
При использовании ТНРНР время реакции, необходимое для эффективного синтеза структур **3a,b** составляет 2 часа (опыты 1, 2). Наибольший выход **3a** и **3b** был достигнут в среде диэтилового эфира при $T=0$ °C. Аналогично опытам в таблице 1, добавление в реакционную смесь ацетонитрила привело существенному снижению выхода продуктов **3a,b**.

3.1.2. Реакции 2,3-дигидрофурана **1a** и 3,4-дигидро-2*H*-пирана **1b** с системой I_2 / H_2O_2

Реакции дигидрофурана и дигидропирана с системой I_2 / H_2O_2 проводили в условиях опыта 2 (таблица 1) с использованием эфирного раствора пероксида водорода, чтобы минимизировать вероятность образования йодгидрина.

При взаимодействии дигидрофурана **1a** с системой I_2 / H_2O_2 при 0 °C образуется сложная смесь продуктов (схема 3), состоящая из йодгидропероксида **4a** (выход 65%), полуацетала **5a** (выход 15%) и α -йодлактона **6a** (выход 15%). В аналогичной реакции дигидропирана **1b** была получена смесь йодгидропероксида **4b** (выход 74%) и полуацетала **5b** (выход 12%). Стоит отметить, что в случае окисления дигидропирана **1b** не происходит образования ожидаемого йодвалеролактона. Выход соединений **4-6** определяли по данным ЯМР с использованием *n*-динитробензола в качестве стандарта.

Схема 3.



3.1.3. Реакция бициклических эфиров енолов **7a-c** системой I_2/H_2O_2 .

Принципиальное отличие бициклических эфиров енолов от их моноциклических аналогов заключается в отсутствии атомов водорода при двойной связи (схема 4). Вероятно, по этой причине образование йодгидропероксидов бициклических эфиров енолов **7a-c** происходит более селективно в сравнении с аналогичными пероксидами

моноциклических эфиров енолов **1a,b**, которые претерпевают дальнейшие превращения.

Схема 4.

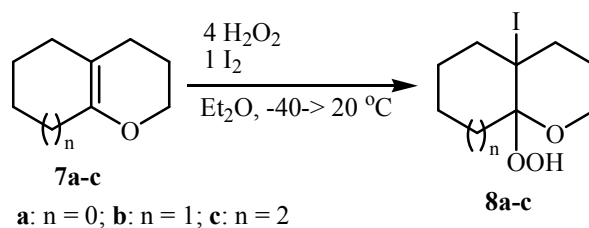


Таблица 3. Реакция бициклических эфиров енолов **7a-c** системой $\text{I}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$; синтез иодгидропероксидов **8a-c**^a.

№	Субстрат	Растворитель	Т-ра начала реакции, °C	Продукт (выход, %)
1	7a	Et_2O	-40	8a , (42)
2	7b	Et_2O	20	8b , (10)
3	7b	Et_2O	0	8b , (43)
4	7b	Et_2O	-40	8b , (82)
5	7b	$\text{CH}_3\text{CN-Et}_2\text{O}$	20	8b , (следы)
6	7b	$\text{CH}_3\text{CN-Et}_2\text{O}$	-40	8b , (следы)
7	7c	Et_2O	-40	8c , (40)

^a**Общие условия реакции:** В 10 мл. Et_2O или CH_3CN растворяли I_2 (0.508 г., 2 ммоль), добавляли 2.53 М эфирный раствор H_2O_2 (3.16 мл., 8 ммоль) к полученной смеси при перемешивании и указанной в таблице температуре по каплям прибавляли раствор эфира енола **7** (2 ммоль) в 2 мл Et_2O . Перемешивали 1 час, равномерно повышая температуру до 20 °C. Выход указан на выделенный продукт.

Оптимизацию условий пероксидирования бициклических эфиров **7a-c** проводили на примере **7b** посредством изменения наиболее значимых параметров – температуры и растворителя. При понижении температуры от комнатной до -40 °C выход целевого продукта **8b** вырастает с 10 % до 82 % (опыты 2-4), что, по-видимому, связано с нивелированием влияния полимеризационных процессов с участием эфира енола. При проведении реакции в CH_3CN (опыты 6, 7) иодпероксид **8b** практически не образуется.

Йодгидропероксиды **8a-c** являются малоустойчивыми соединениями и при хранении разлагаются в течение двух недель при температуре 0- 5 °C.

3.1.4. Реакция бициклических эфиров енолов **7a-c** с системой I_2 / t -BuOOH.

Реакции бициклических эфиров **7a-c** с системой I_2 / t -BuOOH проводили с использованием 4-х кратного мольного избытка t -BuOOH и эквимольного количества йода, что привело к образованию пероксидированных оксабициклоалканов **9a-c** (схема 5, таблица 4). t -BuOOH, в отличие от пероксида водорода, является значительно более объемным реагентом, что оказывает решающее влияние на строение продуктов реакции. Взаимодействие бициклических эфиров енолов с системой I_2 / приводит к региоселективному присоединению t -BuOOH к двойной связи, образования йодированных производных не наблюдалось ни в одном случае.

Схема 5.

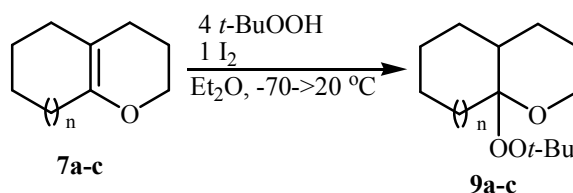


Таблица 4. Реакция бициклических эфиров **7a-c** с системой I_2 / t -BuOOH; синтез пероксидов **9a-c**^a.

№ опыта	Субстрат	Растворитель	Т-ра начала реакции, °C	Продукт (выход, %)
1	7a	Et ₂ O	-70	9a , (89)
2	7b	Et ₂ O	20	9b , (43)
3	7b	Et ₂ O	0	9b , (51)
4	7b	Et ₂ O	-40	9b , (70)
5	7b	Et ₂ O	-70	9b , (75)
6	7b	CH ₃ CN-Et ₂ O	-70	9b , (следы)
7	7c	Et ₂ O	-70	9c , (66)

^aОбщие условия реакции: В 10 мл Et₂O или CH₃CN растворяли I₂ (0.508 г, 2 ммоль), добавляли 51 % эфирный раствор t -BuOOH (1.386 г., 8 ммоль); к полученной смеси при перемешивании и указанной в таблице температуре прибавляли по каплям раствор эфира енола **7** (2 ммоль) в 2 мл Et₂O. Перемешивали 1 час, равномерно повышая температуру до 20 °C. Выход указан на выделенный продукт.

В реакции с системой $I_2 / t\text{-BuOOH}$, как и в случае с I_2 / H_2O_2 , температура и природа растворителя (опыты 2-6) играют ключевую роль в синтезе целевого пероксида **9**. В опытах 2-5 при понижении температуры от 20 °С до -70 °С выход целевого пероксида **9b** вырос с 43% до 75%. Ацетонитрил (опыт 6) оказался непригодным растворителем для синтеза соединения **9b**. Продукты **9a-c** более стабильны в сравнении с пероксидами **8a-c**, однако, при хранении даже при 0 °С они заметно разлагаются в течение недели.

Таким образом, на данном этапе исследования был разработан метод синтеза различных монопероксиацеталей и кеталей. В реакции моноциклических эфиров енолов с системой I_2 / H_2O_2 образуются йодпероксиды, α -йодполуацетали и α -йодлактоны, а при действии систем $I_2 / t\text{-BuOOH}$ и I_2 / THHP получают только продукты йодпероксидирования. Бициклические эфиры енолов превращаются с выходом 40 - 82 % в вицинальные йодпероксиды только под действием системы I_2 / H_2O_2 ; при использовании $I_2 / t\text{-BuOOH}$ с выходом 66 - 89 % образуется продукт гидропероксидирования, йод не входит в состав целевой молекулы.

3.2. Взаимодействие 2-аллил-1,3-дикетонов с системой I_2 / H_2O_2 .

На следующем этапе исследования изучалось взаимодействие 2-аллил-1,3-дикетонов с системой I_2 / H_2O_2 . Вместо ожидаемых мостиковых тетраоксанов образуются бициклические фуродиоксолоты **11a-i**, содержащие конденсированные тетрагидрофурановый и 1,2-диоксолановый циклы.

Синтез пероксидов **11a-f** из 1,3-дикетонов **10a-f**, содержащих алкильные заместители при карбонильных группах, проводили в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ при комнатной температуре в присутствии 5-ти кратного избытка H_2O_2 и 2-х кратного избытка I_2 (схема 6, таблица 5). Введение различных заместителей в α -положение исходных дикарбонильных соединений не оказывает существенного влияния на выход образующихся соединений, но влияет на соотношение образующихся стереоизомеров.

Схема 6.

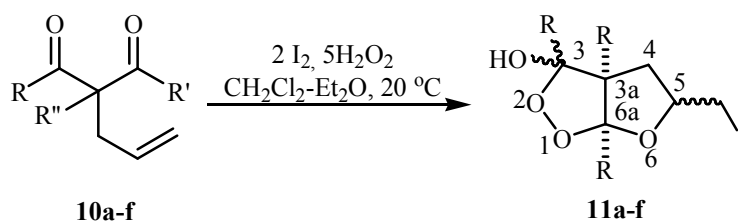
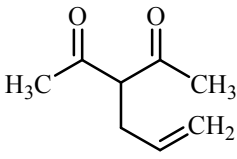
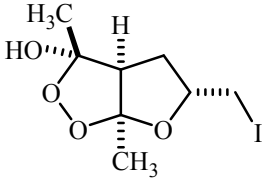
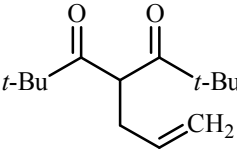
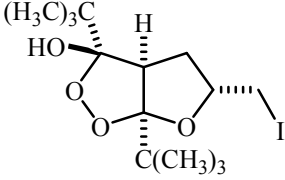
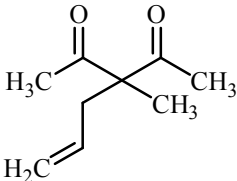
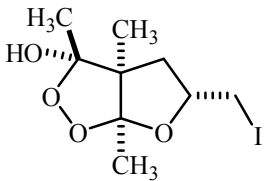
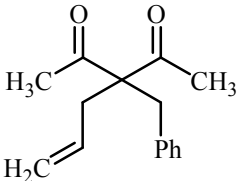
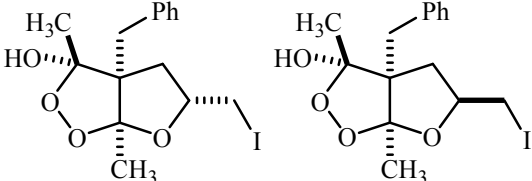
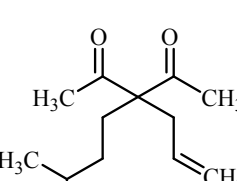
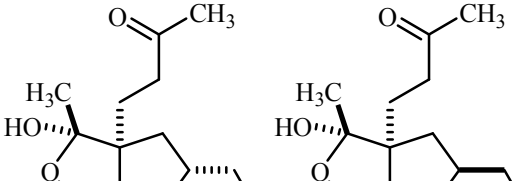
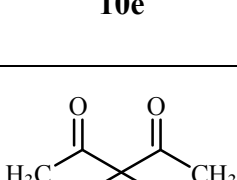
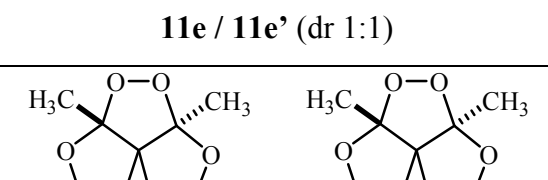


Таблица 5. Синтез 1,2-тетрагидрофуродиоксололов **11a-f**^a

	Дикетон 10a-f	Продукт 11a-f	Выход 11a-f , % ^b
1	 10a	 11a	50
2	 10b	 11b	81
3	 10c	 11c	50
4	 10d	 11d / 11d' (dr 1:1.8)^c	68
5	 10e	 11e / 11e' (dr 1:1)	56
6	 10f	 11f / 11f' (dr 1:1)	72

^aОбщая методика: К раствору I₂ (1.015 г, 4 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂ добавляли 1.88 М эфирный раствор H₂O₂ (5.3 мл, 10 ммоль), к полученной смеси при перемешивании и

комнатной температуре добавляли дикетон (2 ммоль). Смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре.

^b Выход на выделенный продукт.

^c Соотношение диастереомеров определяли по соотношению интегральных интенсивностей сигналов CHO и CH₃ групп в ¹H ЯМР спектрах.

В случае 3-аллил-2,4-пентандиона **10a** в присутствии 0-1 экв. H₂O₂ наблюдалось образование 1-(4,5-дигидро-5-(йодометил)-2-метилфуранил-3-ил)этанона **12**. Дикетоны **10a-c**, содержащие в α-положении атом водорода или метильную группу, образуют только один диастереомер. Наличие двух объёмных заместителей при кето-группах приводит к образованию тетрагидрофуридиоксолола **11b**, отличающегося от соединений **11a** и **11c** конфигурацией C(3)-атома. Увеличение размера заместителя в α-положении субстрата способствует образованию смеси диастереомеров, отличающихся расположением CH₂I-группы. В случае стерически затрудненного 2-аллил-3-бензилпентан-2,4-диона **10d** наблюдалось образование диастереомерной смеси, обогащенной изомером **11d'**. Взаимодействие 3,3-диаллилпентадиона-2,4 с системой I₂ / H₂O₂ была получена смесь диастереомеров **11f** и **11f'** с соотношением 1:1 и суммарным выходом 72 %.

При взаимодействии ароматических дикетонов **10g,i** с системой I₂ / H₂O₂ в этих условиях вместо продуктов циклизации **11** были выделены лишь продукты окисления **13**. Данный процесс удалось полностью подавить добавлением в реакционную среду катализаторов – гетерополикислот: фосфорномолибденовой (ФМК) и фосфорновольфрамовой кислот (ФВК) (схема 7, таблица 6).

Схема 7

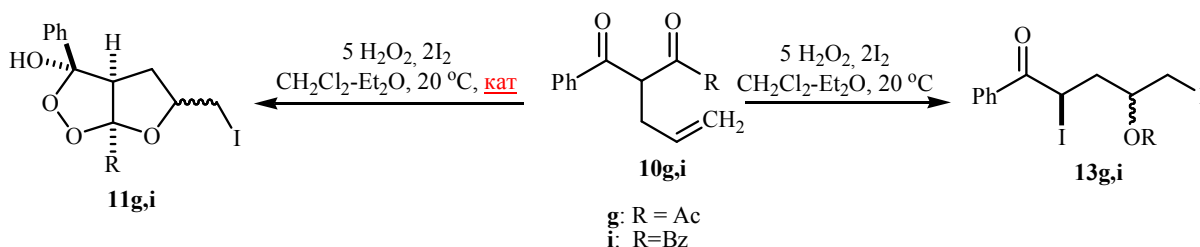


Таблица 6. Взаимодействие 2-аллил-1,3-дифенил-1,3-пропандиона **10i** с системой I₂ / H₂O₂ в присутствии гетерополикислот^a.

	Кат, мольн. %	Выход 11i , % ^b	Выход 13i , % ^b
1	ФМК 20	66	-
2	ФМК 10	60	-

3	ФМК 5	52	-
4	ФМК 1	40	7
5	ФВК 5	55	37
6	-	-	24

^a**Общая методика:** К раствору I₂ (1.015 г, 4 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂ добавляли 1.88 М эфирный раствор H₂O₂ (5.3 мл, 10 ммоль) и ФМК (0.0365-0.7301 г, 0.02-0.4 ммоль). К полученной смеси при перемешивании и комнатной температуре добавляли дикетон (2 ммоль). Смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре.

^b Выход определен по данным ЯМР с использованием *n*-динитробензола в качестве стандарта.

Так, при уменьшении количества ФМК с 20 до 5 мол.% выход продукта **11i** уменьшается с 66 до 52% (опыты 1-3). При использовании 1 мольного процента ФМК наряду с продуктом циклизации наблюдалось образование продукта окисления **13i** (опыт 4). ФВК, в отличие от ФМК, оказалась менее эффективным катализатором для данного превращения; при использовании 5 мольных % ФВК продукт циклизации **11i** и продукт окисления **13i** образуются в сопоставимых количествах (опыт 5).

В оптимальных условиях при комнатной температуре в смеси CH₂Cl₂-Et₂O в присутствии двукратного избытка иода, 5-ти кратного избытка пероксида водорода и 20 мольных % ФМК была проведена реакция циклизации различных ацетил- и бензоилацетофенонов **10g-i** (таблица 7, схема 8).

Схема 8.

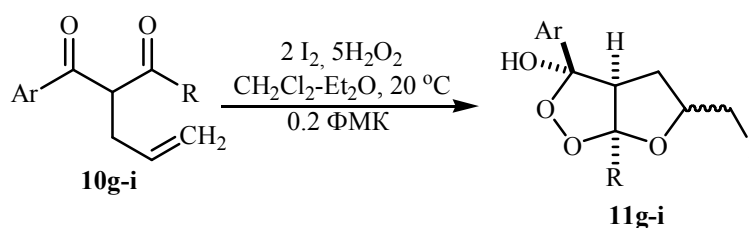
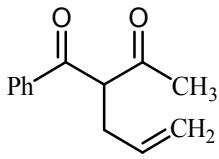
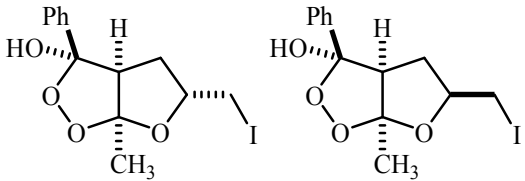
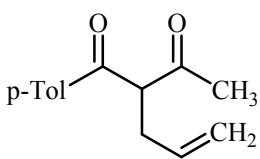
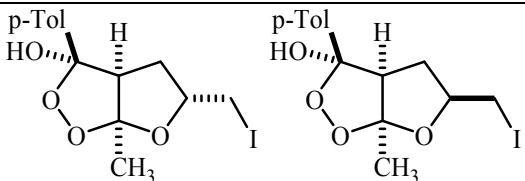
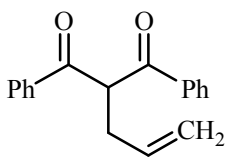
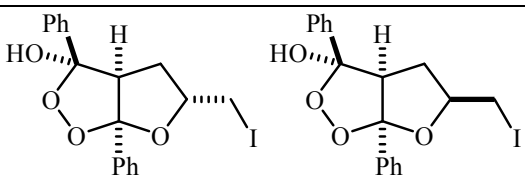


Таблица 7. Циклизация дикетонов **10g-i** под действием системы I_2 / H_2O_2 , в присутствии ФМК.^a

	Дикетон 10g-i	Продукт 11g-i	Выход 11g-i , %
1	 10g	 11g / 11g' (dr 2:1)	30
2	 10h	 11h / 11h' (dr 2:1)	26
3	 10i	 11i / 11i' (dr 2:1)	66

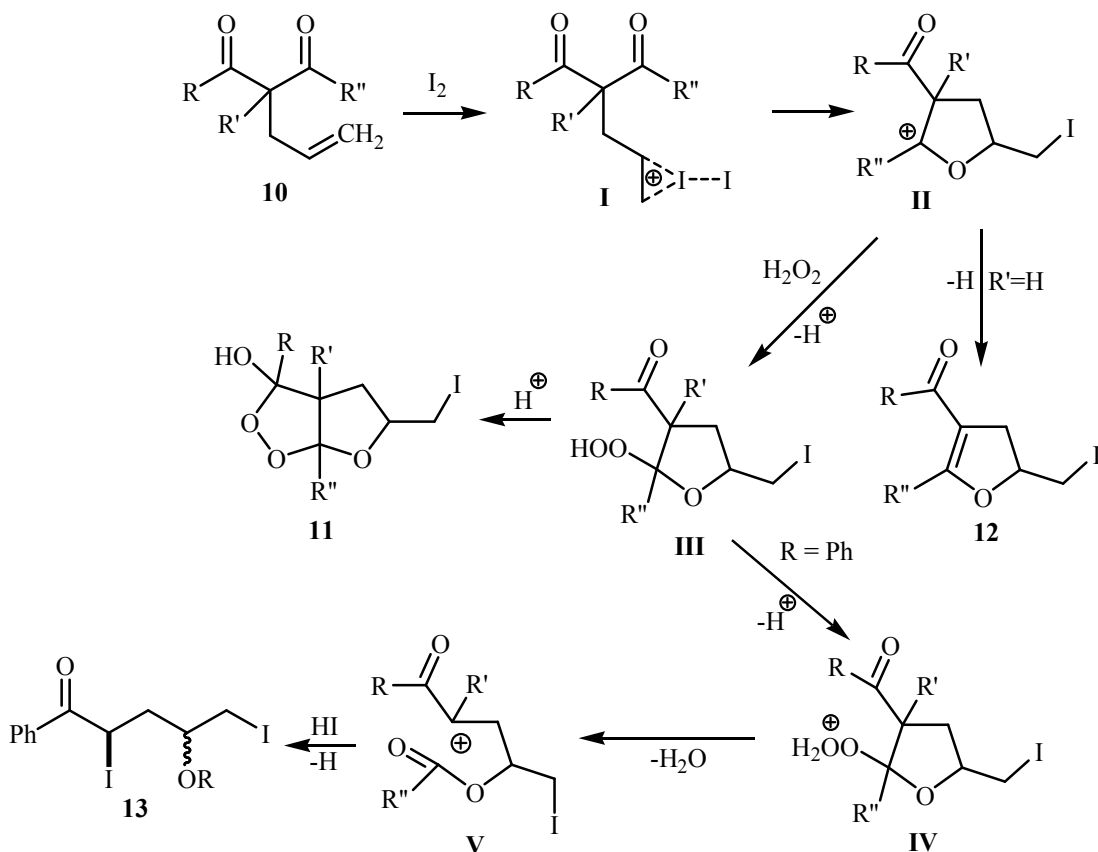
^a **Общая методика:** К раствору I_2 (1.015 г, 4 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 добавляли 1.88 М эфирный раствор H_2O_2 (5.3 мл, 10 ммоль) и ФМК (0.7301 г, 0.4 ммоль). К полученной смеси при перемешивании и комнатной температуре добавляли дикетон **10g-i** (2 ммоль). Смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре. Выход указан на выделенный продукт.

Продукты **11g-i** образуются в виде смеси диастереомеров с выходом 26-66%.

На основе имеющихся литературных данных мы предполагаем следующий механизм образования продуктов **11** (схема 9).

На первой стадии происходит атака двойной связи молекулой иода с образованием йодониевого катиона **I**, который циклизуется в тетрагидрофурановый интермедиат **II**, стабилизированный неподелённой электронной парой кислорода. Далее катион **II** присоединяет молекулу H_2O_2 с последующей циклизацией в продукт **11**. Данной циклизации способствует образование в ходе реакции сильной кислоты HI.

Схема 9.



В случае монозамещенных дикетонов в отсутствие или при недостаточной концентрации пероксида водорода реализуется альтернативный путь - депротонирование катиона **II** с образованием продукта **12**. Протонирование промежуточного гидропероксида **III** приводит к реакции диспропорционирования с образованием кетоэфира **13**.

Доказательство строения полученных соединений

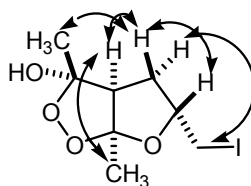
Строение соединений **11**, **12** и **13** было доказано с помощью ЯМР-спектроскопии и HRMS. В 1H ЯМР спектрах наблюдается мультиплетный сигнал в области 4.0-4.5 м.д., соответствующий фрагменту CHO . Сигналы протонов при С6-атоме циклов лежат в интервале 1.5-2.5 м.д.

Согласно данным ^{13}C ЯМР спектроскопии, сигналы монопероксикетальных фрагментов хорошо различимы по разнице значений химических сдвигов сигналов. Сигнал атома углерода С(6a) в сочленении циклов находится в области 112-123 м.д., тогда как химический сдвиг сигнала атома углерода С(3) - 106-110 мд. Сигнал фрагмента CHO находится в области 75-80 м.д. Фрагмент CH_2I идентифицировали по характерному сильнополюному сигналу в области 8-10 м.д. Сигналы атомов С(3a) и С(4) находятся в области 14-60 м.д.

Наблюдаемое усложнение спектров за счет появления большего количества сигналов объясняется наличием двух стереоизомеров. Соотношение диастереомеров определяли интегрированием сигналов CHO- или CH₃-групп в протонных спектрах.

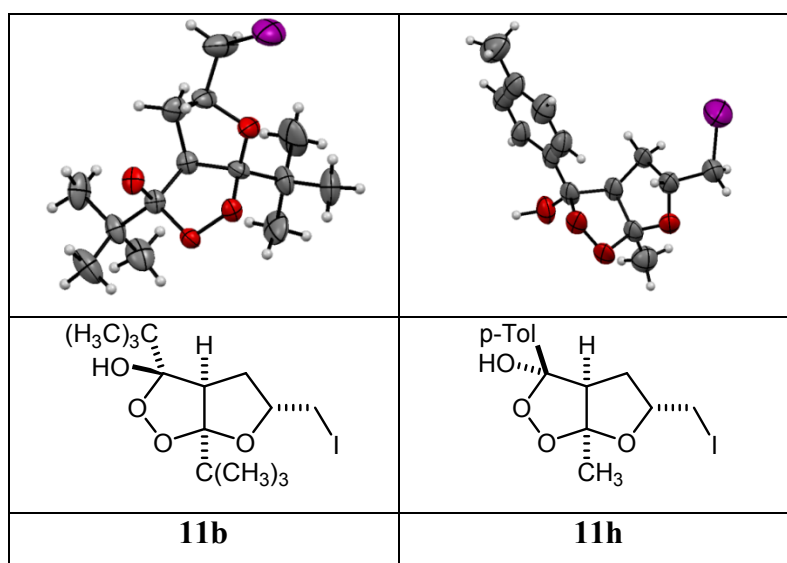
Для более точной идентификации веществ были использованы двумерные ЯМР методики: $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ COSY, $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ NOESY, $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ HMBC и $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ HSQC, что позволило не только установить структуру продуктов **11**, но и изучить их стереохимию. В качестве примера, на рисунке 1 представлены наблюдаемые корреляции в NOESY-ЯМР спектре соединения **11a**.

Рисунок 1.



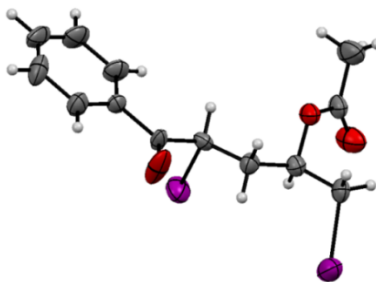
Соединения **11a-c** образуются в виде одного стереоизомера. Соединения **11d-i** – в виде смеси двух изомеров в различном соотношении. Для соединений **11b** и **11h** данные ЯМР исследования были подтверждены методом РСА (рисунок 2).

Рисунок 2.



Также для подтверждения данных ЯМР-спектроскопии нами был выполнен рентгеноструктурный анализ кетозэфира **12g** (рисунок 3).

Рисунок 3.



Таким образом, разработан one-pot метод сборки бициклов, содержащих 1,2-диоксолановый и тетрагидрофурановый циклы по реакции 2-аллил-1,3-дикетонов с системой I_2 / H_2O_2 . Синтез этих структурно сложных молекул необычен тем, что не наблюдается образования ожидаемых мостиковых тетраоксанов, продуктов присоединения нескольких молекул H_2O_2 к карбонильной группе и продуктов йодпероксидирования двойной связи. Несмотря на то, что ацетилацетофеноны под действием системы I_2 / H_2O_2 окисляются в линейные структуры, данный процесс удалось полностью подавить добавлением в реакционную среду каталитических количеств гетерополикислот.

3.3. Взаимодействие малоновых, ацетоуксусных и циануксусных эфиров с системой TBAI / *t*-BuOOH

Заключительным этапом данной диссертационной работы стало исследование органокаталитического пероксидирования различных СН-кислот системой TBAI / *t*-BuOOH. В последние пять лет интерес к данной системе неуклонно растёт. На сегодняшний день имеется около пятидесяти сообщений о её применении в реакциях окислительного C-C, C-N, C-O и C-S сочетания. Однако на сегодняшний день известна лишь одна работа, посвященная синтезу пероксидов с участием данной системы^[169].

Поиск условий пероксидирования α -бензилацетилацетона **14d** с получением α -бензил- α -*трет*-бутилпероксималоната **15d** проводили с использованием разнообразных соединений йода в различных растворителях (схема 10, таблица 8).

Схема 10.

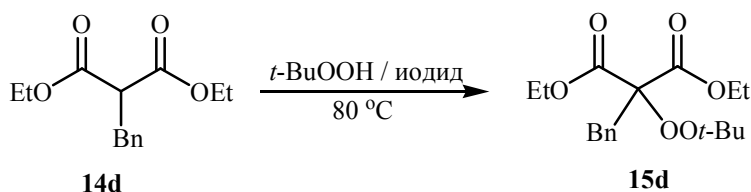


Таблица 8. Пероксидирование α -бензилацетилацетона **14d** трет-бутилгидропероксидом.^a

	Кат, мольн. %	Р-ль	Выход ^b , %
1	TBAI, 50	CH ₃ CN	80
2	TMAI, 50	CH ₃ CN	83
3	KI, 50	CH ₃ CN	-
4	I ₂ , 50	CH ₃ CN	-
5	TBAI, 20	CH ₃ CN	91 (85)
6	TBAI, 10	CH ₃ CN	60
7	TBAI, 20	PhH	44
8	TBAI, 20	ДМФА	-
9	TBAI, 20	1,2-ДХЭ	16
10	TBAI, 20	Этанол	19

^a**Общая методика:** К 10 мл раствора диэтил бензилмалоната **14d** (0,541 г, 2 ммоль) добавляли 70 %-ный водный раствор *t*-BuOOH (0,773 г, 6 ммоль). Смесь нагревали до кипения и добавляли катализатор (0,2-1 ммоль). Раствор кипятили 2-8 ч.

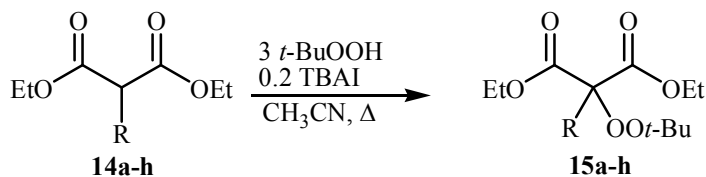
^bВыход определен по ЯМР с использованием *n*-динитробензола в качестве стандарта. В скобках указан выход на выделенный продукт.

В опытах 1-4 в CH₃CN исследовали влияние природы катализатора на выход пероксида **15d**. Органические соли тетрабутиламмоний иодид (опыт 1) и тетраметиламмоний иодид (опыт 2) показали сходную активность в реакции пероксидирования **14d**. Йодид калия (опыт 3), молекулярный йод (опыт 4) не проявили активности в исследуемом процессе. В опытах 1, 5, 6 варьировалось количество катализатора. Найдено, что наибольший выход соединения **15d** достигается в присутствии 20 мольн. % Bu₄NI.

Максимальный выход **15d** получен в ацетонитриле (опыт 5). В бензоле, этиловом спирте, 1,2-дихлорэтаноле, ДМФА (опыты 7-10) выход **15d** падает до 0-44%.

В условиях опыта 5 (Таблица 8) осуществлен синтез пероксидов **15a-h** (схема 11, таблица 9), **17a-d**, **19a-d** (схема 12, таблица 10).

Схема 11.

Таблица 9. Выход пероксидов **15a-h**.^a

15a, 76 %	15b, 73 %	15c, 83 %	15d, 85 %
15e, 67 %	15g, 89 %	15f, 83 %	15h, 83 %

^a Методика синтеза пероксидов **15a-h**: К раствору диэтилмалоната **14a-h** (2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли 70 %-ный водный раствор *t*-BuOOH (0,773 г, 6 ммоль). Смесь нагревали до кипения и добавляли TBAI (0,148 г, 0,4 ммоль). Раствор кипятили 6 ч. Выход указан на выделенный продукт.

По результатам, представленным в таблице 9, можно сделать вывод, что предложенный метод пероксидирования применим к различным по строению α-замещенным малоновым эфирам. Выход полученных пероксидов колеблется в диапазоне от 87 до 99%, несмотря на наличие других реакционноспособных групп, таких, как бензильная, аллильная, кето- и нитрильная группы.

Схема 12.

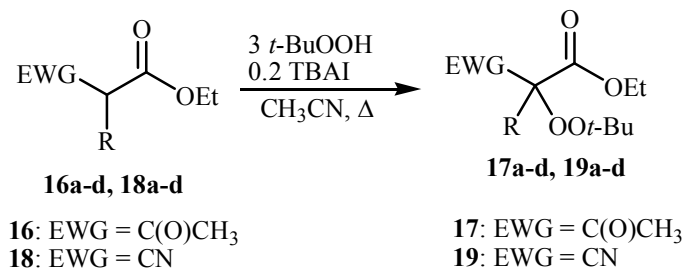
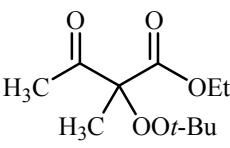
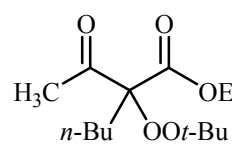
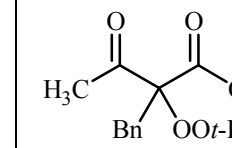
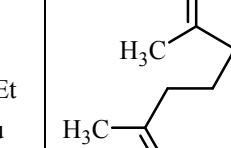
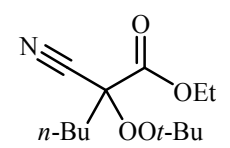
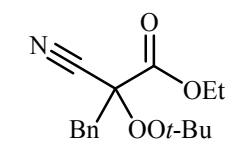
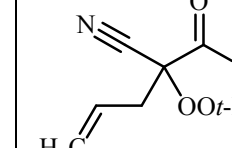
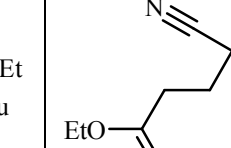


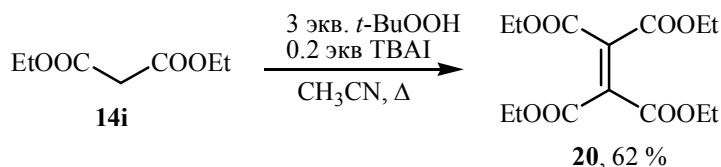
Таблица 10. Пероксидирование ацетоуксусных и циануксусных эфиров **16a-d**, и **18a-d**.

 17a, 38 %	 17b, 47 %	 17c, 35 %	 17d, 33%
 19a, 35 %	 19b, 39%	 19c, 31 %	 19d, 42 %

Выходы пероксидов **17a-d** и **19a-d** находятся в диапазоне 31-47 %. Взаимодействие 1,3-дикетонов и малонодинитрилов с системой *t*-BuOOH / Bu₄NI привело к образованию сложноидентифицируемой смеси продуктов.

При взаимодействии незамещенного диэтилмалоната **14i** с системой *t*-BuOOH / Bu₄NI был выделен продукт димеризации исходного субстрата **20** (схема 13).

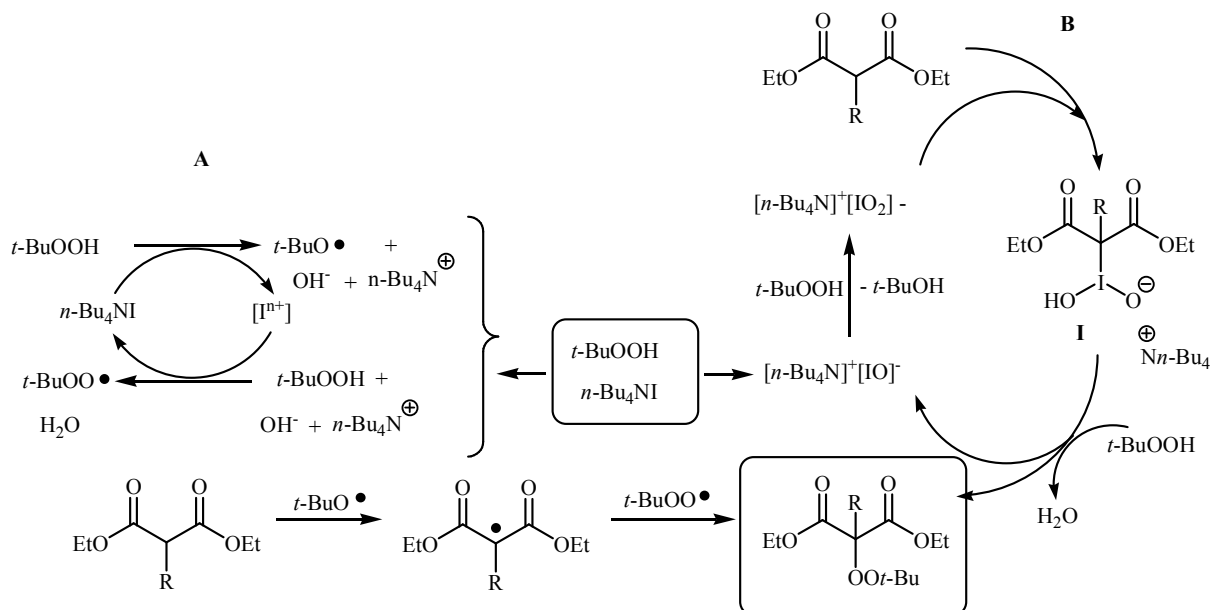
Схема 13.



Исходя из полученных данных, предполагается два альтернативных пути процесса (схема 14). Реакция начинается с окисления пероксидом йодид-аниона в гипойодит-анион. Согласно маршруту «А», IO⁻-анион окисляет молекулу *t*-BuOOH до *трет*-бутилперокси-радикала; образование С-центрированного радикала происходит путём отрыва атома водорода от молекулы субстрата *t*-BuO-радикалом. Продукт пероксидирования образуется путём рекомбинации образовавшихся радикалов.

По второму «В» маршруту [Bu₄N]⁺[IO]⁻, окисляется избытком пероксида до [Bu₄N]⁺[IO₂]⁻, который реагирует с малоновым эфиром по α-положению с образованием интермедиата **I**. Далее, в результате замещения *трет*-бутилгидропероксидом гипервалентного иода, связанного с органическим остатком, образуется целевой продукт.

Схема 14.



3.4. Взаимодействие 9-метилфлуорена и 1-метилиндена с системой TBAI / *t*-BuOOH.

В качестве субстратов были использованы также такие СН кислоты, как 9-метилфлуорен **21a**, 1-метилинден **21b** и 5-метилциклопентадиен **21c**. Реакцию проводили в среде кипящего ацетонитрила в течение 6 ч (схема 15, таблица 11).

Схема 15.

Таблица 11. Синтез пероксидов **22a-c**^a.

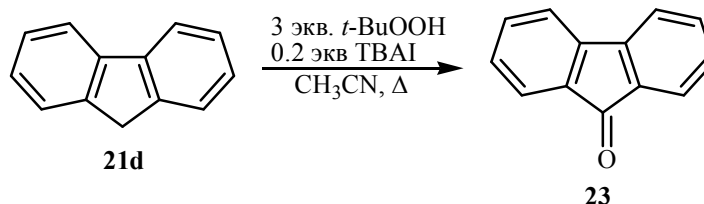
22a, 92 %	22b, 68 %	22c, 0%
-------------------------	-------------------------	-----------------------

^a **Общая методика:** К раствору **21a-c** (2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли 70 %-ный водный раствор *t*-BuOOH (0,773 г, 6 ммоль). Смесь нагревали до кипения и добавляли TBAI (0,148 г, 0,4 ммоль). Раствор кипятили 6 ч. Выход определен на выделенный продукт.

Для метилфлуорена **21a** выход продукта составил 92 %, для метилиндена **21b** – 68 %. В случае метилциклопентадиена **21c** целевой продукт не обнаружен.

Взаимодействие незамещенного флуорена **21d** с системой *t*-BuOOH / Bu₄NI в данных условиях привело к количественному образованию флуоренона **23** (схема 16).

Схема 16.



Механизм образования продуктов **22a,b**, вероятно, аналогичен представленному на схеме 14; в случае **21d** происходит дальнейшее окисление продукта.

Таким образом, в этой части работы предложен органокаталитический подход к получению пероксидов с использованием окислительного СО-сочетания. На его основе разработан метод пероксидирования различных СН-кислот: малоновых, ацетоуксусных и циануксусных эфиров, 9-метилфлуорена и 1-метилиндена под действием системы Bu₄NI / *t*-BuOOH в α-положение.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР регистрировались на приборах Bruker AVANCE II 300 (300.1 и 75.5 MHz, соответственно) и Bruker AMX-III 400 (400.1 и 100.6 MHz, соответственно) с использованием растворителей CDCl_3 . Масс-спектры были зарегистрированы на приборе Bruker maxis методом электрораспылительной ионизации (ESI)^[181,182]. Измерения выполнены в режиме регистрации положительных (напряжение на капилляре: 4500 В) ионов. Диапазон сканирования m/z : 50 - 3000, калибровка - внешняя (Electrospray Calibrant Solution, Fluka). Использовался шприцевой ввод растворов веществ в ацетонитриле, скорость потока: 3 мкл/мин. Газ-распылитель: азот (0,4 бар); осушающий газ: азот (4,0 л/мин); температура интерфейса: 180 °С. Все зарегистрированные спектры были обработаны при помощи программного обеспечения Bruker DataAnalysis 4.0. ИК спектры регистрировались на спектрометре Bruker ALPHA FT-IR. Рентгенодифракционные исследования соединения проводили на дифрактометре SMART APEX II CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl} .

В работе использовались коммерчески доступные реагенты: *t*-BuOOH (70% водный раствор), H_2O_2 (34% водный раствор), 2,3-дигидрофуран 99%, 3,4-дигидропиран 98%, циклопентанон 99%, циклогептанон 98%, аллилацетат 99%, *дипрет*-бутилпероксид 99%, ацетилацетон 99%, дибензоилметан 99%, бензоилацетон 99%, малоновый эфир 99%, ацетоуксусный эфир 99%, циануксусный эфир 99%, малонодинитрил 99%, диэтил этилмалонат **14b** 99%, диэтил фенилмалонат **14g** 98%, флуорен 98%, фосфорномолибденовая кислота 80%, фосфорновольфрамовая кислота, тетрабутиламмоний йодид 98%, тетраметиламмоний йодид 99%, йодид калия 99%, йод 99% – использовали без дополнительной очистки. Циклогексанон, инден (Acros, 80%), цикlopентадиен, метилвинилкетон, акрилонитрил, этилакрилат, алкилирующие агенты (метилйодид, *n*-бутилйодид, бензилбромид, аллилбромид) – перегоняли перед использованием. Колоночная хроматография выполнялась с использованием силикагеля фирмы Acros (0.060–0.200 мм). Эфирные растворы H_2O_2 и *t*-BuOOH получены экстракцией соответствующих водных растворов диэтиловым эфиром. Концентрацию пероксидов определяли йодометрическим титрованием. Растворители:

Et₂O, ацетонитрил, CH₂Cl₂, бензол, 1,2-дихлорэтан, этилацетат, *трет*-бутанол, ДМФА – перед использованием перегоняли над соответствующим осушителем.

Синтез исходных соединений

Синтез оксациклоалкенов

3,4,5,6,7,8-гексагидро-2*H*-хромен **7b**

Раствор аллилацетата (60.000 г., 0.599 моль) и дитрет-бутилпероксида (175.476 г. 1.200 моль) в 117 г. циклогексанона прикапывали при перемешивании к кипящему циклогексанону (470 г.) в течение 6 ч. Смесь перемешивали при нагревании ещё 2 ч. Затем полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, циклогексанон отгоняли при атмосферном давлении. Оставшееся масло перегоняли в вакууме (10 mm.Hg) при температуре 160-170 °С, растворяли в 123 мл. этанола и добавляли раствор КОН (16.433 г., 0.293 моль) в 156 мл. воды и перемешивали 12 часов. Суспензию экстрагировали 3×200 мл. DCM. Органические фракции объединяли, сушили над MgSO₄, растворители упаривали на ротационном испарителе при 10-15 мм.рт.ст. при 15-20 °С. К полученному маслу добавляли 0.100 г. TsOH и перегоняли в вакууме (10 мм.рт.ст.). Получено 45 г (55%) 3,4,5,6,7,8-гексагидро-2*H*-хромена **7b** T_{кип} = 103-105 °С. (Лит. ^[183] T_{кип} = 100-101 °С, (10 мм.рт.ст.)). ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.2-2.3 (м, 12H, C(CH₂)₄C, (CH₂)₂CH₂O), 3.91 (м, 2H, CH₂O). Рассчитано для C₉H₁₄O: % С 78.21; % Н 10.21. Найдено: % С 78.25; % Н, 10.18.

2,3,4,5,6,7-гексагидроциклопента[*b*]пиран **7a**

Получен по общей методике из цикlopentanона и аллилацетата^[183]. Выход: 11,12 г (62%). T_{кип} = 92-95 °С, 10 мм.рт.ст. (Лит. ^[183] T_{кип} = 93-95 °С, (10 мм.рт.ст.)). ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.5-2.3 (м, 10 H, C(CH₂)₃C, C(CH₂)₂CH₂O), 4.0 (м, 2H, CH₂O). Рассчитано для C₈H₁₂O: % С 77.38; % Н 9.74 %. Найдено: % С 77.45; % Н 9.73.

2,3,4,5,6,7,8,9-октагидроциклогепта[*b*]пиран **7c**

Получен по общей методике из циклогептанона и аллилацетата^[183]. Выход: 8,00 г (44%). T_{кип} = 114-116 °С (10 мм.рт.ст.). ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.33-2.45 (м, 14H, (CH₂)₅, (CH₂)₂CH₂O), 3.83 (м, 2H, CH₂O). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): δ = 23.45 (CH₂CH₂O); 25.84 ((CH₂)₂CH₂(CH₂)₂); 27.06 (CH₂CH₂(CH₂)₃); 27.21 (O(CH₂)₂CH₂); 31.06 (CH₂CCH₂); 32.57(OCCH₂CH₂); 33.23 (OCCH₂); 65.48 (OCH₂); 108.38 (CH₂CCH₂); 152.22 (OCCH₂). Рассчитано для C₁₀H₁₆O: % С 78.90; % Н, 10.59. Найдено: % С 78.96; % Н 10.52.

Синтез 2-аллил-1,3-дикетонов**Синтез дикетонов (10a,b,g-i).****3-аллил-2,5-пентандион 10a**

В 150 мл *t*-BuOH растворяли *t*-BuOK (16 г, 14,26 ммоль). После полного растворения добавляли ацетилацетон (15,7 г, 15,7 ммоль). К перемешиваемому раствору при комнатной температуре прикапывали аллилбромид (17,25 г, 14,26 ммоль). Смесь перемешивали 15 часов. Затем добавляли 20 мл H₂O для растворения осадка и 200 мл Et₂O. Эфирный слой промывали три раза по 20 мл H₂O. Водный слой промывали CH₂Cl₂ (3 раза по 60 мл). Полученные органические фракции объединяли и сушили над сульфатом магния. Растворители упаривали на ротационном испарителе в вакууме (10-15 мм.рт.ст.) при 15-20 °С. Из темно-оранжевого масла при перегонке в вакууме (30 мм.рт.ст.) в инертной среде получили бесцветное масло. Получено 10.71 г (54 %). T=115 °С, 30 мм.рт.ст. (Лит. ^[184] T_{кип} = 114-117 °С, 30 мм.рт.ст.). ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 2.08 (кет-форма, с, 3H, CH₃), 2.13 (енольная форма, с, 3H, CH₃), 2.57 (кет-форма, д, 2H, J=7.0 Hz, CH₂CHCH₂C), 2.97 (енольная форма, д, J=5.0 Hz, 2H, CH₂), 3.71 (т, J=7.3 Hz, 1H, COCHCO), 5.01 (м, 2H, CH₂CHCH₂C), 5.75 (м, 1H, CH₂CHCH₂C).

4-аллил-2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандион 10b

Получен по общей методике из 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандиона и аллилбромида. Выход 2,70 г (90%) R_f=0,68, 20/1 ПЭ/ЭА (Лит. ^[185] R_f=0,72, 20/1 ПЭ/ЭА). ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.15 (18H, с, C(CH₃)₃), 2.52 (т, J=6.6 Гц, 2H, CHCH₂CH), 4.44 (т, J=6.6 Hz, 1H, CHCH₂CHCH₂), 4.95-5.08 (м, 2H, CH₂CHCH₂CH), 5.56-5.65 (м, 1H, CH₂CHCH₂CH).

2-аллил-1-фенил-1,3-бутандион 10g

Получен по общей методике из бензоилацетона и аллилбромида. Выход 2,65 г (85%) R_f=0,73, 5/1 ПЭ/ЭА (Лит. ^[186] R_f=0,69, 5/1 ПЭ/ЭА). ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 2.13 (с, 3H, CH₃), 2.73 (т, J=6.6 Hz, 2H, -CH₂-), 4.54 (т, J=6.6 Hz, 1H, COCHCO), 5.00-5.11 (м, 2H, CH₂=), 5.76 (м, 1H, =CH-), 7.44-7.58 (м, 3H, Ph), 7.96-7.99 (м, 2H, Ph).

2-аллил-1-(4-метилфенил)-1,3-бутандион 10h

Получен по общей методике из *n*-метилбензоилацетона и аллилбромида. Выход 1,43 г (43%) R_f=0,57, 5/1 ПЭ/ЭА (Лит. ^[187] R_f=0,60, 5/1 ПЭ/ЭА). ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 2.09 (с, 3H, CH₃C(O)), 2.37 (с, 3H, CH₃C) 2.69 (т, J=5.9 Hz, 2H, -CH₂-), 4.48 (т, J=7.3 Hz, 1H, COCHCO), 4.97-5.07 (м, 2H, CH₂=), 5.70 (м, 1H, =CH-), 7.22-7.25 (м, 2H, Ph), 7.84-7.86 (м, 2H, Ph).

2-аллил-1,3-дифенил-1,3-пропандион 10i

Получен по общей методике из дибензоилметана и аллилбромид. Выход 1,81 г (60%). $T_{пл} = 67-68\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Лит. ^[188] $T_{пл} = 67-69\text{ }^{\circ}\text{C}$). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.87$ (т, $J=6.6\text{ Hz}$, 2H, CH_2), 5.00-5.12 (м, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $(\text{CO})_2\text{CH}$), 5.30 (т, $J=6.6\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_2=$), 5.66 (м, 1H -CH=), 7.41-7.58 (м, 6H, Ph), 7.94-7.96 (м, 4H, Ph).

Синтез дикетонов (10с-f).**3,3-диаллил-2,5-пентандион 10f^[189]**

В 20 мл *t*-BuOH растворяли *t*-BuOK (1,86 г, 1,6 ммоль). После полного растворения добавляли дикетон **10a** (2,33 г, 1,6 ммоль). К перемешиваемому раствору при комнатной температуре прикапывали аллилбромид (2,0 г, 1,6 ммоль). Смесь перешивали 15 часов. Добавляли 10 мл H_2O для растворения осадка и 100 мл Et_2O . Эфирный слой промывали три раза по 20 мл H_2O . Воду промывали CH_2Cl_2 (3 раза по 60 мл). Полученные органические фракции объединяли и сушили над сульфатом магния. Растворители выпаривали на ротационном испарителе в вакууме (10-15 мм.рт.ст.) при 15-20 $^{\circ}\text{C}$. Получено 2,94 г (98 %). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.0$ (с, 6H, CH_3), 2.57 (д, 4H, $J_{\text{H-H}}=7.3\text{ Hz}$, $\text{CCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.04 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}$), 5.42 (м, 2H, CH_2CHCH_2).

3-аллил-3-метилпентандион-2,4 10c^[190]

Получен по общей методике из 3-аллил-2,5-пентандиона **10a** и метилиодида. Выход 2,66 г (82%). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.28$ (с, 3H, CCH_3), 2.07 (с, 6H, C(O)CH_3), 2.56 (д, $J=7.4\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}$), 5.06 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}$), 5.53 (м, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}$).

3-аллил-3-бензил-2,4-пентандион 10d^[191]

Получен по общей методике из 3-аллил-2,5-пентандиона **10a** и бензилбромид. Выход: 2,82 (87%) ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.08$ (с, 6H, CH_3), 2.59 (д, $J=6.6\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}$), 3.21 (с, 2H, PhCH_2), 2.10-5.15 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}$), 5.55-5.69 (м, 1H, CH), 7.02-7.25 (м, 4H, Ph)

3-ацетил-3-аллил-2,6-гептандион 10e^[192]

Получен по общей методике из 3-ацетил-2,6-гептандиона и аллилбромид. Выход: 2,73 (76%) ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.05-2.10$ (м, 11H, CH_3CO , CH_2COCH_3), 2.15-2.24 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$), 2.56 (д, $J=7.3\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}$), 5.03 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}$), 5.44 (м, 1H, CH_2CH).

Синтез диэтилмалонатов 14a-h, этил ацетоацетатов 16a-d и этил цианацетатов 18a-d

Диэтил метилмалонат 14a

Навеску *трет*-бутилата калия (3,923 г, 35 ммоль) растворяли в *t*-BuOH (40 мл). После полного растворения *t*-BuOK прибавляли диэтил малонат (5,0 г, 38,5 ммоль,) и перемешивали 10 минут. Далее прикапывали метилйодид (4,968 г, 35 ммоль). Реакционную массу перемешивали 24 часа. Растворитель упаривали в вакууме водоструйного насоса. Остаток растворяли в диэтиловом эфире (80 мл) и промывали водой (2*40 мл). Водные фазы объединяли, промывали диэтиловым эфиром (2*40 мл). Органические фазы объединяли, сушили MgSO_4 . Растворитель отгоняли в вакууме водоструйного насоса. Полученное жёлтое масло перегоняли в вакууме водоструйного насоса. Получено 3,6 г (71 %). $T_{\text{кип}} = 99-101\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мм. рт. ст.; $n_D^{20} = 1,4157$. (Лит ^[193] $T_{\text{кип}} = 101-104\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мм. рт. ст.; $n_D^{20} = 1,4135$) ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.23$ (т, $J = 7.2$ Гц, 6H, OCH_2CH_3), 1.38 (д, $J = 7.2$ Гц, 3H, CH_3), 3.38 (кв, $J = 7.2$ Гц, 1H, CH), 4.16 (кв, $J = 7.2$ Гц, 4H, OCH_2).

Диэтил бутилмалонат 14c

Получен по общей методике из диэтилмалоната и бутилйодида. Выход 6,8 г (82%). $T_{\text{кип}} = 126-127\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мм. рт. ст. (Лит. ^[194] $T_{\text{кип}} = 128-131\text{ }^{\circ}\text{C}$, 21 мм. рт. ст.). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 0.83$ (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, CH_2CH_3), 1.16-1.28 (м, 4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.19 (т, $J = 7.1$ Гц, 6H, OCH_2CH_3), 1.76-1.88 (м, 2H, CH_2), 3.24 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H, CH), 4.12 (кв, $J = 7.1$ Гц, 4H, OCH_2).

Диэтил бензилмалонат 14d

Получен по общей методике из диэтилмалоната и бензилбромид. Выход 8,3 г (86 %). $T_{\text{кип}} = 125-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 мм. рт. ст. (Лит. ^[195] $T_{\text{кип}} = 123-126\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 мм. рт. ст.). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.18$ (т, $J = 7.3$ Гц, 6H, OCH_2CH_3), 3.21 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H, CH_2Ph), 3.64 (т, $J = 8.1$ Гц, 1H, CH), 4.13 (кв, $J = 7.3$ Гц, 4H, OCH_2), 7.14-7.29 (м, 5H, Ph).

Диэтил аллилмалонат 14e

Получен по общей методике из диэтилмалоната и аллилбромид. Выход 6,6 г (80 %). $T_{\text{кип}} = 118-120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мм. рт. ст. (Лит. ^[196] $T_{\text{кип}} = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$, 19 мм. рт. ст.). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.21$ (т, $J = 7.0$ Гц, 6H, OCH_2CH_3), 2.59 (т, $J = 7.0$ Гц, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.36 (т, 1H, $J = 7.7$ Гц, CH), 4.14 (кв, $J = 7.0$ Гц, 4H, OCH_2), 4.96-5.11 (м, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.65-5.80 (м, 1H, $=\text{CH}-$).

Этил 2-метил-3-оксобутаноат 16a

Получен по общей методике из этил ацетоацетата и метилйодида. Выход 4,8 г (86 %). $T_{\text{кип}} = 83-86\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мм. рт. ст. (Лит. ^[197] $T_{\text{кип}} = 83-85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 21 мм. рт. ст.). ^1H ЯМР

(300.15 МГц, CDCl_3): δ = 1.27 (т, $J=7.1$ Гц, 3H, OCH_2CH_3), 1.33 (д, $J=7.1$ Гц, 3H, CH_3), 2.23 (с, 3H, CH_3CO), 3.49 (кв, $J=7.1$ Гц, 1H, CH), 4.19 (кв, $J=7.1$ Гц, 2H, OCH_2).

Этил 2-бутил-3-оксобутаноат 16b

Получен по общей методике из этил ацетоацетата и бутилйодида. Выход 5,7 г (80 %). $T_{\text{кип}} = 119-121$ °C, 20 мм. рт. ст. (Лит. ^[198] $T_{\text{кип}} = 115$ °C, 16 мм. рт. ст.). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): δ = 0.85 (т, $J = 6.6$ Гц, 3H, CH_3), 1.16-1.36 (м, 7H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), OCH_2CH_3), 1.73-1.87 (м, 2H, CHCH_2), 2.17 (с, 3H, CH_3CO), 3.34 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H, CH), 4.14 (кв, $J = 7.3$ Гц, 2H, OCH_2).

Этил 3-фенилпропаноат 16c

Получен по общей методике из этил ацетоацетата и бензилбромида. Выход 6,4 г (76 %). $T_{\text{кип}} = 103-105$ °C, 1 мм. рт. ст. (Лит. ^[199] $T_{\text{кип}} = 100-102$ °C, 1 мм. рт. ст.). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): δ = 1.18 (т, $J = 7.3$ Гц, 3H, OCH_2CH_3), 2.16 (с, 3H, CH_3CO), 3.15 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H, CH_2Ph), 3.77 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H, CH), 4.12 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, OCH_2), 7.11-7.30 (м, 5H, Ph).

Этил 2-цианогексаноат 18a^[200]

Получен по общей методике из этил цианацетата и бутилйодида. Выход 4,2 г (84%). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): δ = 0.92 (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, CH_3), 1.32 (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, OCH_2CH_3), 1.40-1.49 (м, 4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.94 (кв, $J = 7.2$ Гц, 2H, CHCH_2), 3.49 (т, $J = 7.0$ Гц, 1H, CH), 4.26 (кв, $J = 7.2$ Гц, 2H, OCH_2).

Этил 2-циано-3-фенилпропаноат 18b^[200]

Получен по общей методике из этил цианацетата и бензилбромида. Выход 5,7 г (89%). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): δ = 1.24 (т, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 3.12-3.30 (м, 2H, CH_2), 3.67-3.75 (м, 1H, CH), 4.21 (кв, $J = 7.3$ Гц, 2H, CH_2), 7.21-7.38 (м, 5H, Ph).

Этил 2-цианопент-4-еноат 18d^[199]

Получен по общей методике из этил цианацетата и аллилбромида. Выход 5,6 г (73%). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): δ = 1.28 (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, CH_3), 2.57-2.73 (м, 2H, CH_2), 3.54 (т, $J = 6.6$ Hz, 1H, CH), 4.23 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, CH_2), 5.14-5.29 (м, 2H, CH_2), 5.69-5.89 (м, 1H, CH).

Диэтил 2-(-3-оксобутил)малонат 14e

В 20 мл безводного этанола вносили порциями натрий (30 ммоль, 0,69 г). После полного растворения натрия в этаноле к опалесцирующей смеси при перемешивании прибавляли диэтил малонат (38,5 ммоль, 6,166 г) и смесь нагревали до 60 °C. Затем прикапывали при перемешивании в течение 5 минут метилвинилкетон (38,5 ммоль, 2,695 г). После этого смесь кипятили в течение 3 часов. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, а остаток помещали в 25 мл воды. Водную фазу экстрагировали

хлороформом (3*25 мл). Водную фазу подкисляли и вновь экстрагировали хлороформом (2*25 мл). Органические фазы объединяли, сушили сульфатом магния. Растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получено 4,9 г (56 %). $T_{\text{кип}} = 111-113\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 мм. рт. ст. (Лит. ^[200] $T_{\text{кип}} = 110-111\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 мм. рт. ст.). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.16$ (т, $J = 7.3$ Гц, 6H, OCH_2CH_3), 1.99-2.13 (м, 5H, CH_3CO , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.45 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H, CH_2CO), 3.28 (т, 1H, $J = 7.3$ Гц, CH), 4.09 (кв, 4H, $J = 7.3$ Гц, OCH_2).

Диэтил (2-цианоэтил)малонат 14f

Получен по общей методике из диэтилмалоната и акрилонитрила. Выход 3,9 г (48%). $T_{\text{кип}} = 105-107\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 мм. рт. ст. (Лит. ^[201] $T_{\text{кип}} = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 мм. рт. ст.). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.24$ (т, $J = 7.0$ Гц, 6H, OCH_2CH_3), 2.20 (кв, 2H, $J = 7.3$ Гц, CHCH_2CH_2), 2.46 (т, 2H, $J = 7.3$ Гц, CNCH_2), 3.45 (т, 1H, $J = 7.3$ Гц, CH), 4.18 (кв, 4H, $J = 7.0$ Гц, OCH_2).

Этил 2-ацетил-5-оксогексаноат 16d

Получен по общей методике из этил ацетоацетата и метилвинилкетона. Выход 3,2 г (42%). $T_{\text{кип}} = 108-110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 мм. рт. ст. (Лит. ^[202] $T_{\text{кип}} = 108-109\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 мм. рт. ст.). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (т, $J = 7.0$ Гц, 3H, OCH_2CH_3), 1.94-2.03 (м, 2H, CHCH_2), 2.05 (с, 3H, CH_3CO), 2.16 (с, 3H, CH_3CO), 2.42 (т, 2H, $J = 7.0$ Гц, CH_2CO), 3.41 (т, 1H, $J = 7.0$ Гц, CH), 4.12 (кв, 2H, $J = 7.0$ Гц, OCH_2).

Диэтил 2-цианопентандиоат 18d^[199]

^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.13-1.36$ (м, 6H, CH_3), 2.04-2.36 (м, 2H, CH_2CH), 2.51 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H, CH_2), 3.63-3.75 (м, 1H, CH), 4.11 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, OCH_2), 4.23 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H, OCH_2).

9-метилфлуорен 21a^[203]

Раствор *n*-BuLi (40 ммоль, 64 мл, 1,6М раствор в гексане) добавляли при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ к раствору 9H-флуорена (30 ммоль, 4,987 г) в сухом ТГФ (60 мл). Окрасившуюся в оранжевый цвет реакционную массу перемешивали 1,5 часа при комнатной температуре. Далее охлаждали до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ и прибавляли метилйодид (45 ммоль, 6,387 г), перемешивали 10 минут при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем 2 часа при комнатной температуре. Далее в реакционную массу добавляли воду (100 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (3*100 мл). Органические фазы объединяли и промывали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, сушили MgSO_4 . После фильтрования и упаривания растворителя в вакууме, сырой продукт фильтровали через слой силикагеля (5 см, элюент: гексан). Растворитель упаривали в вакууме. Получено 4,9 г (92 %). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.55$ (д, $J = 7.5$ Гц, 3H,

CH₃), 3.97 (кв, J = 7.5 Гц, 1H, CH), 7.32-7.43 (м, 4H, Ar), 7.53 (д, J = 7.0 Гц, 2H, Ar), 7.69 (д, J = 7.0 Гц, 2H, Ar).

1-метиленден 21b

Получен по общей методике из индена и метилйодида. Выход 3,4 г (89%). T_{кип} = 89-90 °C, 20 мм. рт. ст. (Лит. [204] T_{кип} = 75-77 °C, 10 мм. рт. ст.). ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.30 (д, J = 7.6 Гц, 3H, CH₃), 3.51-3.44 (м, 1H, CHCH₃), 6.46 (дд, J = 5.5 Гц, J = 1.8 Гц, 1H, CH=), 6.76 (дд, J = 5.5 Гц, J = 1.8 Гц, 1H, CH=), 7.26-7.16 (м, 2H, Ar), 7.35-7.33 (м, 1H, Ar), 7.41-7.39 (м, 1H, Ar).

5-метилциклопентадиен 21c

Получен по общей методике из циклопентадиена и метилйодида. Выход 1,3 г (56%). T_{кип} = 78-79 °C (Лит. [205] T_{кип} = 76-77 °C). ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.26 (д, J = 7.8 Гц, 3H, CH₃), 3.30-3.42 (м, 1H, CHCH₃), 6.15-6.25 (м, 4H, CH=CH-CH=CH).

4.1. Экспериментальная часть к разделу 3.1. Взаимодействие моно- и бициклических эфиров енолов с системой I₂ / гидропероксид

Реакции 2,3-дигидрофурана 1a и 3,4-дигидро-2H-пирана 1b с системой йод / H₂O₂

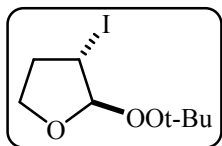
К 10 мл раствора I₂ (0.254, 1 ммоль) 2.53 М эфирный раствор H₂O₂ (3.16 мл., 8 ммоль), к полученной смеси при перемешивании прикапывали раствор **1a** или **1b** (0.140 или 0.168 г., 2 ммоль) в 2 мл. Et₂O при 0 °C. Перемешивали 30 или 120 минут при 0 °C (в опыте 11 при 20 °C). Добавляли 20 мл. петролейного эфира и 1.5 г. мелко измельченного Na₂S₂O₃•5H₂O, перемешивали до обесцвечивания. Отфильтровывали твёрдый остаток, растворители выпаривали на ротационном испарителе при 10-15 мм.рт.ст. при 15-20 °C. Количественный состав полученной смеси определяли по жанным ЯМР-спектроскопии. Полученную смесь исследовали с ЯМР-спектроскопией с применением двумерных корреляционных методик.

Реакция 3,4-дигидро-2H-пирана 4a и 2,3-дигидрофурана 4b с системой I₂ – трет-бутилгидропероксид и I₂ – тетрагидропиранилгидропероксид; синтез пероксидов 5a,b и 6a,b.

К 10 мл раствора I₂ (0.254 - 1.024 г, 1-4 ммоль) добавляли 51 %-ный эфирный раствор трет-бутилгидропероксида (0.693 г., 4 ммоль или 1.386 г., 8 ммоль) или тетрагидропиранилгидропероксида (0.945 г., 8 ммоль) к полученной смеси при перемешивании прикапывали раствор **1a** или **1b** (0.140 или 0.168 г., 2 ммоль) в 2 мл. Et₂O при 0 °C. Перемешивали 30 или 120 минут при 0 °C (в опыте 11 при 20 °C).

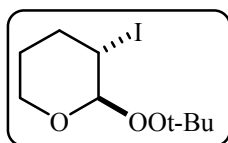
Добавляли 20 мл. петролейного эфира и 1.5 г. мелко измельченного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, перемешивали до обесцвечивания. Отфильтровывали твёрдый остаток, растворители выпаривали на ротационном испарителе при 10-15 мм.рт.ст. при 15-20 °С, пероксиды **2a,b** и **3a,b** очищали колоночной хроматографией на SiO_2 . Элюент ЭА:ПЭ = 1:30.

2-(*трет*-бутилперокси)-3-йодтетрагидрофуран **5a**



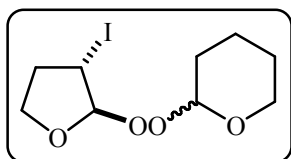
Желтое масло. Выход 68%. $R_f = 0.84$ (ЭА : ПЭ = 1 : 10). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.21$ (с, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.15-2.19 (м, 1H, HCHCH), 2.47-2.54 (м, 1H, HCHCH), 4.02-4.08 (м, 2H, CH_2O), 4.09-4.19 (м, 1H, CHI), 5.74 (д, $J = 1.47$ Гц, 1H, CHO). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 19.55$ (CHI), 26.28 (CH_3), 36.50 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 67.89 (CH_2O), 81.32 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 113.41 (CHO). ИК (KBr): 2979 (оч.с), 2933 (с), 2897 (с), 1475 (ср), 1455 (ср), 1439 (ср), 1387 (ср), 1364 (оч.с), 1309 (ср), 1286 (ср), 1245 (с), 1194 (оч.с), 1151 (ср), 1123 (с), 1087 (оч.с), 1069 (оч.с), 1036 (с), 996 (оч.с), 953 (сл), 920 (сл), 860 (ср), 773 (ср), 754 (ср), 688 (сл), 611 (сл), 556 (сл), 469 (сл) cm^{-1} . Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{IO}_3]$: 308.9958. Найдено: 308.9948 ($\Delta = 3.2$ ppm).

2-(*трет*-бутилперокси)-3-йодтетрагидро-2H-пиран **5b**



Желтое масло. Выход: 82%. $R_f = 0.15$ (ЭА : ПЭ = 1 : 20). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.29$ (с, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.56-1.71 (м, 2H, CH_2CHI), 1.97-2.14 (м, 1H, HCHCH_2O), 2.28-2.44 (м, 1H, HCHCH_2O), 3.57-3.69 (м, 1H, HCHO), 3.96-4.05 (м, 1H, HCHO), 4.05-4.15 (м, 1H, CHI), 5.04 (д, $J = 6.61$ Гц, 1H, CHO). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 23.39$ (CHI), 26.37 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 26.50 (CH_3), 34.56 (CH_2CHI), 64.49 (CH_2O), 81.72 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 104.68 (CHO). ИК (KBr): 2977 (оч.с), 2949 (оч.с), 2865 (с), 1467 (ср), 1439 (ср), 1387 (ср), 1364 (оч.с), 1259 (ср), 1244 (ср), 1196 (оч.с), 1170 (ср), 1120 (оч.с), 1097 (с), 1076 (оч.с), 1038 (с), 1026 (с), 965 (с), 902 (ср), 867 (ср), 758 (сл), 696 (ср), 662 (сл), 621 (сл), 593 (сл), 466 (ср) cm^{-1} . Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для: $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{IO}_3 + \text{Na}]$: 323.0115. Найдено: 323.0120 ($\Delta = 1.5$ ppm).

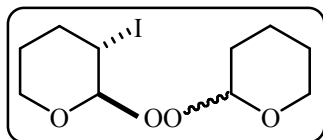
2-[(3-йодтетрагидрофуран-2-ил)перокси]тетрагидро-2H-пиран **6a**



Бесцветное масло. Выход: 65%. $R_f = 0.59$ (ЭА : ПЭ = 1 : 5). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.22$ -2.59 (м, 8H, CHICH_2 , $(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{O})\text{OO}$), 3.57-3.60 (м, 2H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{O}$), 3.96-4.25 (м, 3H, $\text{CHICH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5.12-5.22 (м, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{OO}$), 5.84-5.91 (д, $J = 19.08$ Гц, 1H, $\text{CHICH}(\text{O})\text{OO}$). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 19.02$, 19.23, 19.34, 19.89 (CHI , $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$); 25.03, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$; 27.48, 27.70, 27.84 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{OO}$); 36.18, 36.33 (CHICH_2); 62.03, 62.26, 62.40, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{O}$; 67.84, 68.10 ($\text{CHICH}_2\text{CH}_2$); 100.15, 100.90,

101.81 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{OO}$); 113.25, 113.90 ($\text{CHICH}(\text{O})\text{OO}$). ИК (KBr): 2944 (оч.с), 2895 (с), 2872 (с), 2852 (с), 1469 (ср), 1454 (ср), 1441 (ср), 1387 (сл), 1352 (ср), 1260 (ср), 1204 (с), 1186 (ср), 1107 (оч.с), 1085 (с), 1040 (оч.с), 1017 (с), 983 (с), 955 (оч.с), 903 (оч.с), 874 (с), 817 (ср), 771 (сл), 691 (сл), 568 (сл), 430 (ср) см^{-1} . Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_9\text{H}_{15}\text{IO}_4+\text{Na}]^+$: 336.9907. Найдено: 336.9905 ($\Delta = 0.5$ ppm).

3-йод-2-(тетрагидро-2H-пиран-2-илперокси)тетрагидро-2H-пиран 6b

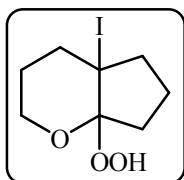


Бесцветное масло. Выход: 72%. $R_f = 0.41$ (ЭА : ПЭ = 1 : 10). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.36\text{--}2.32$ (м, 10H, $(\text{CH}_2)_3\text{CHOO}$, $(\text{CH}_2)_2\text{CHI}$), 3.49–3.68 (м, 2H, CH_2O), 3.87–4.15 (м, 3H, $\text{CH}_2\text{OCHOCHI}$), 5.09–5.31 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{OO}$, $\text{CHICH}(\text{O})\text{OO}$). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 19.07$, 19.25, 19.43 (CHI , $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$); 23.24, 23.84 ($\text{CHICH}_2\text{CH}_2$); 24.75, 24.87, 24.93, 24.99 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 27.39, 27.50, 27.56, 27.74 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{OO}$); 32.47, 32.65 (CHICH_2); 61.91, 61.97, 62.24, 62.33 ($(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{O}$); 63.36, 63.45 ($\text{CHI}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); 100.08, 100.31, 101.64, 101.91 (CH_2CHOO); 104.19, 104.96 ($\text{CHICH}(\text{O})\text{OO}$). ИК (KBr): 2942 (оч.с), 2872 (оч.с), 2852 (оч.с), 2740 (ср), 1737 (ср), 1468 (с), 1454 (с), 1441 (оч.с), 1388 (с), 1352 (оч.с), 1310 (с), 1283 (с), 1261 (с), 1204 (оч.с), 1186 (оч.с), 1106 (оч.с), 1078 (оч.с), 1040 (оч.с), 1017 (оч.с), 953 (оч.с), 903 (оч.с), 874 (оч.с), 817 (с), 697 (ср), 589 (ср), 567 (ср), 532 (ср), 505 (сл), 430 (с) см^{-1} . Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{IO}_4+\text{Na}]$: 351.0064. Найдено: 351.0062 ($\Delta = 0.5$ ppm).

Реакция бициклических эфиров енолов 7a-с системой $\text{I}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ с получением йодгидропероксидов 8a-с.

В 10 мл. Et_2O или CH_3CN растворяли I_2 (0.508 г., 2 ммоль), добавляли 2.53 М эфирный раствор H_2O_2 (3.16 мл., 8 ммоль), к полученной смеси при перемешивании и температуре 20, 0 или -40 °C прикапывали раствор эфира енола 7 (2 ммоль) в 2 мл Et_2O . Перемешивали 1 час, равномерно повышая температуру до 20 °C. Добавляли 20 мл. петролейного эфира и 1.5 г. мелко измельченного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, перемешивали до обесцвечивания. Отфильтровывали твёрдый остаток, растворители выпаривали на ротационном испарителе при 10–15 мм.рт.ст. при 15–20 °C, йодгидропероксиды 8a-с из остатка выделяли колоночной хроматографией на SiO_2 . Элюент ЭА:ПЭ = 1:5.

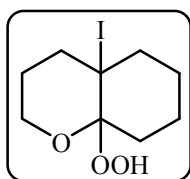
4a-йодогексагидроциклопента[b]пиран-7a(2H)-ил гидропероксид 8a



Желтые кристаллы. Выход: 42%. $T_{\text{пл}} = 65\text{--}67$ °C. $R_f = 0.07$ (ЭА : ПЭ = 1 : 10). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.48\text{--}2.47$ (м, 10H, $(\text{CH}_2)_3$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.52–3.84 (м, 2H, CH_2O). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta =$

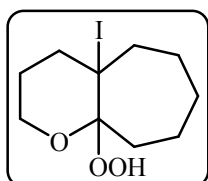
18.16 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 23.71 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 30.62, 32.87 (ClCH_2CH_2 , OCH_2CH_2), 36.72 (CH_2Cl), 60.47 (CH_2O), 76.81 (Cl), 104.37 (OCOON). ИК (KBr): 3856 (сл), 3823 (сл), 3808 (сл), 3424 (с), 2944 (оч.с), 2878 (с), 2734 (сл), 2671 (сл), 2372 (сл), 2345 (сл), 1931 (сл), 1738 (с), 1704 (сл), 1628 (сл), 1561 (сл), 1461 (ср), 1446 (ср), 1403 (ср), 1375 (ср), 1343 (ср), 1311 (с), 1272 (ср), 1201 (с), 1162 (ср), 1125 (с), 1105 (оч.с), 1167 (оч.с), 1021 (ср), 993 (оч.с), 924 (ср), 915 (ср), 900 (ср), 869 (сл), 848 (сл), 818 (сл), 724 (сл), 606 (сл), 577 (сл), 543 (сл), 492 (сл), 478 (сл), 418 (сл) см^{-1} . Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3+\text{Na}]^+$: 181.0835. Найдено: 181.0840 ($\Delta = 2.7$ ppm).

4а-йодооктагидро-8аН-хромен-8а-ил гидропероксид 8b



Белые кристаллы. Выход: 82%. $T_{\text{пл}} = 79-81$ °C. $R_f = 0.55$ (ЭА : ПЭ = 1 : 5). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.21-2.77$ (м, 12H, $(\text{CH}_2)_4$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.72-4.09 (м, 2H, CH_2O), 7.61 (уш.с, 1H, OOH). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 22.02, 23.96, 24.57, 30.75, 36.59, 41.05$ ($(\text{CH}_2)_4$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$), 61.53 (CH_2O), 65.05 (C-I), 103.83 (C- OOH). ИК (KBr): 3459 (оч.с), 3264 (оч.с), 2955 (оч.с), 2938 (оч.с), 2887 (с), 2863 (с), 1712 (ср), 1640 (сл), 1460 (с), 1367 (с), 1289 (с), 1217 (оч.с), 1190 (оч.с), 1165 (с), 1094 (с), 1054 (оч.с), 987 (оч.с), 902 (с), 869 (с), 842 (ср), 799 (ср), 727 (ср), 604 (ср), 550 (с), 476 (ср) см^{-1} . Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_9\text{H}_{14}\text{IO}]$: 265.0084. Найдено: 265.0093 ($\Delta = 3.3$ ppm).

4а-йодооктагидроциклогепта[б]пиран-9а(2H)-ил гидропероксид 8с



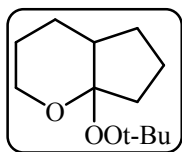
Желтое масло. Выход: 40%. $R_f = 0.39$ (ЭА : ПЭ = 1 : 5). Рассчитано для $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$: % C, 38.48; % H, 5.49; % I, 40.66. Найдено: % C, 37.61; % H, 5.35; % I, 42.10. ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.13-2.69$ (м, 14H, $(\text{CH}_2)_5$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.40-3.99 (м, 2H, CH_2O). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 23.35, 26.07, 27.19, 30.21, 36.08, 36.77, 38.37$ ($(\text{CH}_2)_5$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$), 62.41 (CH_2O), 62.37 (CI), 95.94 (C- OOH).

Реакция бициклических эфиров енолов 7а-с с системой I_2 / $t\text{-BuOOH}$ с получением пероксидов 9а-с.

В 10 мл Et_2O или CH_3CN растворяли I_2 (0.508 г, 2 ммоль), добавляли 51 % эфирный раствор *трет*-бутилгидропероксида (1.386 г., 8 ммоль), к полученной смеси при перемешивании и температуре 20, 0, - 40 или - 70 °C прикапывали раствор эфира енола 7 (2 ммоль) в 2 мл Et_2O . Перемешивали 1 час, равномерно повышая температуру до 20 °C. Добавляли 20 мл. петролейного эфира и 1.5 г. мелко измельченного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, перемешивали до обесцвечивания. Отфильтровывали твёрдый остаток, растворители выпаривали на ротационном испарителе при 10-15 мм.рт.ст. при 15-20 °C,

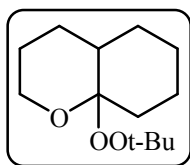
иодгидропероксиды **9а-с** из остатка выделяли на колоночной хроматографией на SiO_2 .
Элюент ЭА:ПЭ = 1:30.

7а-(трет-бутилперокси)октагидроциклопента[б]пиран 9а



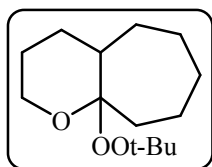
Желтое масло. Выход: 89%. $R_f = 0.12$ (ЭА : ПЭ = 1 : 10). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.27\text{--}2.43$ (м, 19H, $(\text{CH}_2)_3\text{COO}$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3$), 3.70 (м, 2H, CH_2O). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 21.00$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.81 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 26.65 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.52, 31.17 (CHCH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 35.96 (CCH_2), 39.49 (CH), 60.97 (CH_2O), 78.99 ($\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$), 110.05 (OSOO). ИК (KBr): 3445 (ср), 2971 (оч.с), 2875 (с), 2736 (сл), 2276 (сл), 2114 (сл), 1971 (сл), 1737 (с), 1651 (сл), 1469 (ср), 1451 (ср), 1384 (ср), 1363 (с), 1326 (ср), 1241 (с), 1195 (оч.с), 1102 (с), 1067 (с), 1048 (с), 1021 (ср), 995 (с), 918 (ср), 889 (ср), 836 (сл), 772 (сл), 750 (сл), 688 (сл), 649 (сл), 583 (сл), 523 (сл), 509 (сл), 467 (сл), 424 (сл) cm^{-1} . Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_3+\text{Na}]^+$: 213.1485. Найдено: 213.1492 ($\Delta = 3.3$ ppm).

8а-(трет-бутилперокси)октагидро-2H-хромен 9b



Желтое масло. Выход: 75%. $R_f = 0.11$ (ЭА : ПЭ = 1 : 10). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.21\text{--}2.43$ (м, 12H, $(\text{CH}_2)_3\text{COO}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3$), 3.59-3.98 (м, 2H, CH_2O). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 22.54$, 25.88 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.31, 26.56 (CHCH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 26.79 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.77 (CHCH_2), 32.34 (OOCCH_2), 44.61 (CH), 60.93 (CH_2O), 78.80 ($\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$), 101.33 (OSOO). ИК (KBr): 3366 (сл), 2977 (оч.с), 2936 (оч.с), 2883 (с), 2860 (с), 2734 (сл), 2666 (сл), 2349 (сл), 2274 (сл), 2134 (сл), 2017 (сл), 1740 (сл), 1447 (ср), 1385 (сл), 1362 (с), 1283 (сл), 1254 (сл), 1243 (ср), 1214 (ср), 1200 (с), 1146 (сл), 1134 (сл), 1107 (ср), 1091 (оч.с), 1025 (ср), 994 (ср), 969 (ср), 957 (ср), 931 (с), 892 (ср), 867 (ср), 844 (сл), 820 (сл), 800 (сл), 773 (сл), 736 (сл), 673 (сл), 657 (сл), 618 (сл), 597 (сл), 573 (сл), 553 (сл), 536 (сл), 502 (сл), 483 (сл), 466 (сл), 435 (сл) cm^{-1} . Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3+\text{Na}]^+$: 251.1618. Найдено: 251.1619 ($\Delta = 0.3$ ppm).

9а-(трет-бутилперокси)декагидроциклопента[б]пиран 9с



Желтое масло. Выход: 66%. $R_f = 0.14$ (ЭА : ПЭ = 1 : 10). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.20\text{--}2.49$ (м, 15H, $(\text{CH}_2)_5\text{COO}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_5$), 3.59-4.10 (м, 2H, CH_2O). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 20.73$, 21.47, 23.42, 26.10 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.66 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.81 (CHCH_2), 31.42 (CH_2CHCH_2), 34.40 (OOCCH_2), 38.28 (CH), 62.44 (CH_2O), 78.73 ($\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$), 105.74 (OSOO). ИК (KBr): 3400 (ср), 2974 (оч.с), 2934 (оч.с), 2864 (с), 2277 (сл), 2111 (сл), 1971 (сл), 1735 (с), 1704 (оч.с), 1456 (ср), 1363 (с), 1334 (сл),

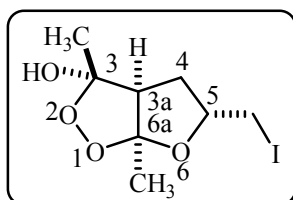
1243 (с), 1197 (с), 1170 (ср), 1154 (ср), 1137 (сл), 1123 (сл), 1052 (ср), 998 (сл), 939 (сл), 910 (ср), 883 (сл), 846 (сл), 792 (сл), 763 (сл), 749 (сл), 593 (сл), 526 (сл), 467 (сл) см^{-1} .
 Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3+\text{Na}]^+$: 265.1774.
 Найдено: 265.1773 ($\Delta = 0.3$ ppm).

4.2. Экспериментальная часть к разделу 3.2. Взаимодействие 2-аллил-1,3-дикетонов с системой $\text{I}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$

Реакция 2-аллил-1,3-дикетонов 10a-f с системой $\text{I}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$. Синтез фурудиоксололов 11a-h.

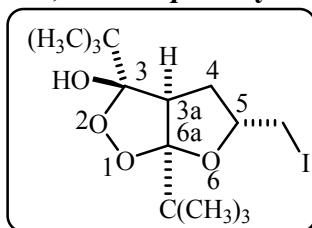
К раствору I_2 (1.015 г, 4 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 добавляли 1.88 М эфирный раствор H_2O_2 (5.3 мл, 10 ммоль), к полученной смеси при перемешивании и комнатной температуре добавляли дикетон **10a-f** (2 ммоль). Смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре. В реакционную массу добавляли 20 мл петролейного эфира и мелко измельченный $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3 г). После обесцвечивания раствора осадок отфильтровывали, растворители упаривали на ротационном испарителе в вакууме (10-15 мм.рт.ст.) при 15-20 °С. Полученное масло очищали колоночной хроматографией. Кристаллические продукты дополнительно очищали перекристаллизацией из смеси хлористый метилен / петролейный эфир 1:1.

5-(йодметил)-3,6а-диметилтетрагидро-3H-фуоро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11a



Желтое масло. Выход: 50%. Rf: 0.71 (1/5 ЕА/РЕ). Рассчитано для $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{IO}_4$: % С 32.02; % Н 4.37. Найдено: % С 32.43; % Н 4.45. ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.59$ (с, 3H, $\text{CH}_3\text{C}(3)$), 1.83 (с, 3H, $\text{CH}_3\text{C}(6a)$), 2.49 (дд, $J=10.0$ Гц, $J=13.6$ Гц, 1H, $\text{CH}_2(4)$), 2.78 (дд, $J=4.9$ Гц, $J=13.6$ Гц, 1H, $\text{CH}_2(4)$), 3.21-3.38 (м, 3H, CH_2I , $\text{CH}(3a)$), 4.16-4.30 (м, 1H, $\text{CH}(5)$). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 9.6$ (CH_2I), 19.9 ($\text{CH}_3\text{C}(3)$), 21.0 ($\text{CH}_3\text{C}(6a)$), 35.4 ($\text{CH}_2(4)$), 64.5 ($\text{CH}(3a)$), 78.6 ($\text{CH}(5)$), 106.7 ($\text{C}(3)$), 116.4 ($\text{C}(6a)$). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{IO}_4+\text{Na}]$: 322.9749. Найдено: 322.9751 ($\Delta=0.6$ ppm).

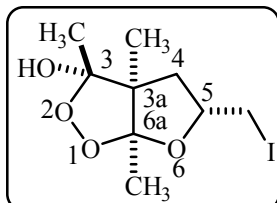
3,6а-ди-трет-бутил-5-(йодометил)тетрагидро-3H-фуоро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11b



Белые кристаллы. Выход: 81%. $T_{\text{пл}} = 105-107$ °С. Rf 0.58 (1/10 ЕА/РЕ). Рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{IO}_4$: % С 43.76; %Н 6.56. Найдено: % С 43.22; %Н 6.47. ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 0.99$ (с, 18 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.50 (дд, $J=12.6$ Гц, $J=11.5$ Гц, 1H, $\text{CH}_2(4)$), 2.30 (дд, $J=12.6$ Гц,

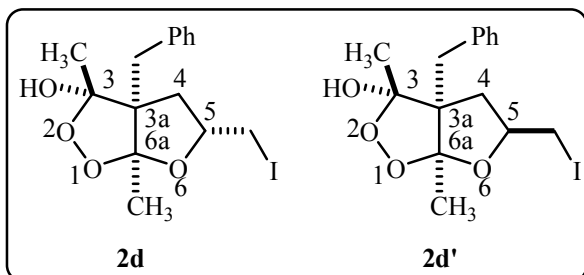
$J = 5.0$ Гц, 1H, CH₂(4)), (3.12-3.33 (м, 3H, CH₂I, CH(3a)), 4.54-4.62 (м, 1H, CH(5)). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): $\delta = 7.5$ (CH₂I), 25.2 (C(3)C(CH₃)₃), 25.3 (C(6a)C(CH₃)₃), 36.7 (CH₂(4)), 37.8, 37.9 (C(3)C(CH₃), C(6a)C(CH₃)₃), 55.2 (CH(3a)), 81.3 (CH(5)), 110.4 (t-BuC(3)), 123.6 (t-BuC(6a)). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для [C₁₄H₂₅IO₄+Na]: 407.0695. Найдено: 407.0680 ($\Delta = 3.6$ ppm).

5-(йодометил)-3,3а,6а-триметилтетрагидро-3H-фуоро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11с



Бесцветное масло. Выход: 50%. R_f 0.57 (1/5 EA/PE). Рассчитано для C₉H₁₅IO₄: % C 34.41; %H 4.81. Найдено: % C 34.67; %H 4.64. ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): $\delta = 1.20$ (с, 3H, C(3a)CH₃), 1.41 (с, 3H, C(3)CH₃), 1.43 (с, 3H, C(6a)CH₃), 1.48-1.56 (дд, $J = 13.6$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 1H, CH₂(4)), 2.37 (дд, $J = 13.6$ Гц, $J = 5.2$ Гц, 1H, CH₂(4)), 3.15-3.28 (м, 2H, CH₂I), 4.01-4.13 (м, 1H, CH(5)). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): $\delta = 8.8$ (CH₂I), 18.7 (C(6a)CH₃), 18.9 (C(3a)CH₃), 19.7 (C(3)CH₃), 44.4 (CH₂C(4)), 60.4 (C(3a)), 76.0 (CH(5)), 107.5 (C(3)), 116.6 (C(6a)). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для [C₉H₁₅IO₄+Na]: 336.9907. Найдено: 336.9894 ($\Delta = 3.8$ ppm).

3а-бензил-5-(йодометил)-3,6а-диметилтетрагидро-3H-фуоро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11d



Бесцветное масло. Выход: 68%. R_f 0.33 (5/1 PE/EA). Рассчитано для C₁₅H₁₉IO₄: % C 46.17; %H 4.91. Найдено: % C 46.20; %H 5.01. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для [C₁₅H₁₉IO₄+H]: 391.0401. Найдено: 391.0387 ($\Delta = 3.5$ ppm).

(3S,3aS,5R,6aS)-5-(йодометил)-3,6а-диметил-3а-фенилтетрагидро-3H-фуоро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11d

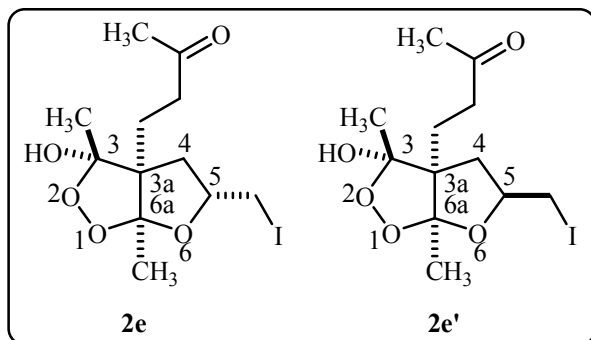
¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): $\delta = 1.08$ (с, 3H, C(6a)CH₃), 1.56 (с, 3H, C(3)CH₃), 1.82 (дд, $J = 13.3$ Гц, $J = 8.4$ Гц, 1H, CH₂(4)), 2.50 (м, 1H, CH₂(4)), 2.50 (д, $J = 14.6$ Гц, 1H, CH₂Ph), 2.56 (д, $J = 14.6$ Гц, 1H, CH₂Ph), 3.26-3.46 (м, 2H, CH₂I), 4.00-4.13 (м, 1H, CH(5)), 7.26-7.40 (м, 5H, Ph). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): $\delta = 8.3$ (CH₂I), 20.1 (C(3)CH₃), 36.0 (CH₂Ph), 38.8 (CH₂(4)), 67.8 (C(3a)), 78.8 (CHO), 107.3 (C(3)), 118.8 (C(6a)), 127.0 (CH₂C), 128.2 (o-CH), 131.0 (m-CH), 136.6 (p-CH).

(3S,3aS,5S,6aS)-5-(йодометил)-3,6а-диметил-3а-фенилтетрагидро-3H-фуоро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11d'

¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): $\delta = 1.07$ (с, 3H, C(6a)CH₃), 1.61 (с, 3H, C(3)CH₃), 1.81 (дд, $J = 13.3$ Гц, $J = 8.4$ Гц, 1H, CH₂(4)), 2.12 (дд, $J = 13.3$ Гц, $J = 5.5$ Гц, 1H, CH₂(4)), 2.46-2.60

(м, 2H, CH₂Ph), 3.26-3.46 (м, 2H, CH₂I), 4.22-4.36 (м, 1H, CHO), 7.26-7.40 (м, 5H, Ph). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): δ = 8.3 (CH₂I), 20.2 (C(6a)CH₃), 20.7 (C(3)CH₃), 39.0 (CH₂Ph), 42.2 (CH₂(4)), 67.8 (C(3a)), 78.8 (CHO), 107.3 (C(3)), 118.8 (C(6a)), 127.0 (CH₂C), 128.2 (o-CH), 131.0 (m-CH), 136.6 (p-CH).

4-[3-гидрокси-5-(йодометил)-3,6а-диметилдигидро-3H-фууро[2,3-с][1,2]диоксол-3а(6аH)-ил]бутан-2-он 11е



Желтое масло. Выход: 56%. Rf: 0.39 (1/2 EA/PE). Рассчитано для C₁₂H₁₉IO₅: % C 38.93; %H 5.17. Найдено: % C 38.80; %H 5.14. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: рассчитано для [C₁₂H₁₉IO₅+NH₄]: 388.0615. Найдено: 388.0613 (Δ=0.5ppm).

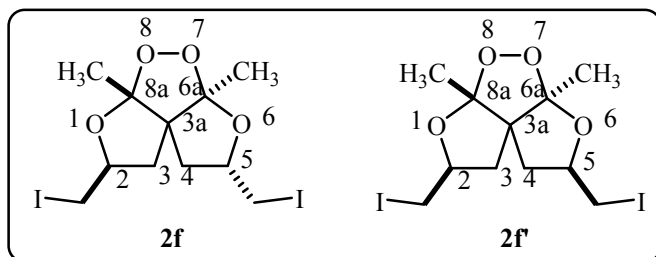
4-[/(3S,3aR,5R,6aS)-3-гидрокси-5-(йодометил)-3,6а-диметилдигидро-3H-фууро[2,3-с][1,2]диоксол-3а(6аH)-ил]бутан-2-он 11е

¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.39 (дд, J=13.5 Гц, J=5.1 Гц, 1H, CH₂(4)), 1.41 (с, 3H, CH₃C(6a)), 1.47 (с, 3H, CH₃C(3)), 1.57 (т, J=7.3 Гц, 1H, CH₂CH₂CO), 2.17 (с, 3H, CH₃CO), 2.15-2.22 (м, 1H, CH₂CH₂CO), 2.33 (т, J=7.0 Гц, 1H, CH₂CH₂CO) 2.41 (дд, J=13.5 Гц, J=4.7 Гц, 1H, CH₂(4)), 2.67 (т, J=7.1 Гц, 1H, CH₂CH₂CO), 3.17-3.34 (м, 2H, CH₂I), 4.02-4.20 (м, 1H, CH(5)). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): δ = 8.6 (CH₂I), 18.2 (C(6a)CH₃), 20.6 (C(3)CH₃), 21.4 (C(3)CH₃), 28.0 (C(3a)CH₂), 29.9 (CH₃CO), 39.2 (CH₂CO), 42.1 (CH₂(4)), 66.5 (C(3a)CH₂), 76.8 (CH(5)), 106.6 (C(3)), 117.5 (C(6a)), 208.1 (CO).

4-[/(3S,3aR,5S,6aS)-3-гидрокси-5-(йодометил)-3,6а-диметилдигидро-3H-фууро[2,3-с][1,2]диоксол-3а(6аH)-ил]бутан-2-он 11е'

¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.44 (с, 3H, CH₃C(6a)), 1.48 (с, 3H, CH₃C(3)), 1.72 (т, J=7.0 Гц, 1H, CH₂CH₂CO), 1.98-2.06 (м, 2H, CH₂(4)), 2.05 (т, J=6.9 Гц, 1H, CH₂CH₂CO), 2.15 (с, 3H, CH₃CO), 2.41 (т, J=7.8 Гц, 1H, CH₂CH₂CO), 2.63 (т, J=7.8 Гц, 1H, CH₂CH₂CO), 3.17-3.34 (м, 2H, CH₂O), 4.02-4.20 (м, 1H, CH(5)). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): δ = 8.7 (CH₂I) 19.8 (C(6a)CH₃), 25.3 (C(3a)CH₂), 30.0 (CH₃CO), 38.7 (CH₂CO), 39.3 (CH₂(4)), 67.0 (C(3a)CH₂), 78.6 (CH(5)), 107.2 (C(3)), 118.85 (C(6a)), 207.9 (CO).

2,5-бис(йодометил)-6а,8а-диметилтетрагидрофууро[2,3-с:3',2'-d][1,2]диоксол 11f



Белый порошок. Выход: 72%. $T_{пл} = 132\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рассчитано для: $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{O}_4$: % С 28.35; %Н 3.46. Найдено: % С 28.40; %Н 3.47. ИК (KBr): 2986 (ср), 2896 (ср), 1738 (ср), 1374 (с), 1175 (оч.с), 1106 (оч.с), 1056 (с), 1019 (с), 918 (оч.с), 882 (оч.с), 695 (ср), 612 (ср) cm^{-1} . Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_9\text{H}_{16}\text{I}_2\text{O}_4+\text{Na}]$: 488.9030. Найдено: 488.9033 ($\Delta=0.6\text{ppm}$).

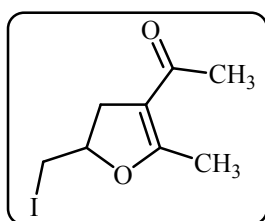
(2S,5S,6aR,8aR)-2,5-бис(йодометил)-6а,8а-диметилтетрагидродифуро[2,3-с:3',2'-d][1,2]диоксол 11f

^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.51$ (с, 6H, CH_3), 1.89 (дд, $J=13.2$ Гц, $J=2.2$ Гц, 4H, $\text{CH}_2(3,4)$), 3.25-3.37 (м, 4H, CH_2I), 3.94-4.06 (м, 2H, $\text{CH}(2,5)$). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 9.4$ (CH_2I), 18.4 ($\text{C}(6a)\text{CH}_3$), 18.7 (CH_3), 39.0 ($\text{CH}_2\text{ICHCH}_2$), 76.4 ($\text{CH}(2,5)$), 115.7 ($\text{C}(6a,8a)$).

(2S,5S,6aS,8aR)-2,5-бис(йодометил)-6а,8а-диметилтетрагидродифуро[2,3-с:3',2'-d][1,2]диоксол 11f'

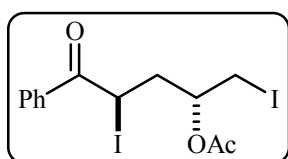
^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.48$ (с, 3H, $\text{CH}_3\text{C}(8a)$), 1.55 (с, 3H, $\text{CH}_3\text{C}(6a)$) 1.91 (дд, $J=13.2$ Гц, $J=11.0$ Гц, 4H, $\text{CH}_2(3,4)$), 3.25-3.37 (м, 4H, CH_2I), 3.94-4.06 (м, 1H, $\text{CH}(2)$), 4.22-4.32 (м, 1H, $\text{CH}(5)$). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 8.1$ ($\text{CH}(5)\text{CH}_2\text{I}$), 9.5 ($\text{CH}(2)\text{CH}_2\text{I}$), 18.4 ($\text{C}(6a)\text{CH}_3$), 20.2 ($\text{C}(8a)\text{CH}_3$), 36.1 ($\text{CH}_2(4)$), 40.2 ($\text{CH}_2(3)$), 71.0 ($\text{C}(3a)$), 71.1 ($\text{C}(3a)$), 76.0 ($\text{CH}(2)$), 77.7 ($\text{CH}(5)$), 116.3 ($\text{C}(8a)$), 117.4 ($\text{C}(6a)$).

1-[5-(йодометил)-2-метил-4,5-дигидрофуран-3-ил]этанон 12^[206]



Бесцветное масло. Выход: 72%. ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.10$ (с, 3H, CH_3), 2.12 (с, 3H, CH_3), 2.55-2.67 (м, 1H, CCH_2CH), 2.94-3.06 (м, 1H, CCH_2CH), 3.20-3.29 (м, 2H, CH_2I), 4.51-4.66 (м, 1H, CHCH_2I). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 8.5$ (CH_2I), 14.7 (CH_3COCH), 29.2 (CH_3COC), 36.5 (CCH_2CH), 80.2 (CHCH_2I), 111.6 (CC=O), 166.7 (CH_3COCH), 194.01 (CO). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{IO}_2+\text{K}]$: 428.9755. Найдено: 428.9748 ($\Delta=1.6\text{ppm}$).

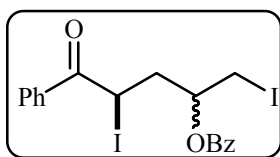
(1R,3R)-3-йодо-1-(йодометил)-4-оксо-4-фенилбутил ацетат 13g



Белые кристаллы. Выход: 11%. R_f 0.52 (1/5 ЕА/РЕ). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.02$ (с, 3H, CH_3), 2.40-2.59 (м, 2H, CHICH_2CHO), 3.29-3.49 (м, 2H, CH_2I), 4.92-4.94 (м, 1H, CHO), 5.36-5.40 (м, 1H, CHI), 7.45-7.99 (м, 5H, Ar-CH). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.1$

(CH₂I), 20.7 (CH), 20.8 (CH₃), 39.2 (CHICH₂CHO), 72.0 (CHO), 128.7, 128.8, 133.5, 133.8 (CH_{Ar}), 170.1 (COO), 193.5 (Ar-CO).

3-йодо-1-(йодометил)-4-оксо-4-фенилбутил бензоат 13i

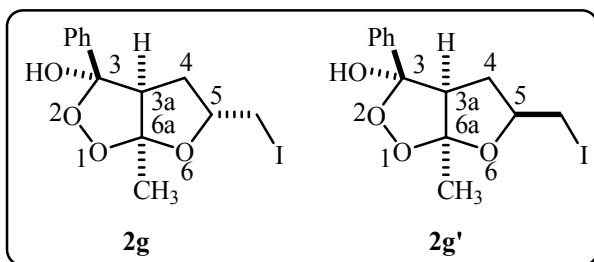


Желтое масло. Выход: 24%. ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 2.61-2.72, 2.93-3.02 (м, 2H, CHICH₂CHCH₂I), 3.43-3.61 (м, 2H, CH₂I), 4.86-4.90, 5.21-5.26 (м, 1H, CHO), 5.45-5.50 (м, 1H, CHI), 7.37-7.45, 7.50-7.61, 7.91-8.02 (м, 10H, Ph). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): δ = 7.3, 7.6 (CH₂I), 18.1, 20.9 (CHI), 39.6, 41.2 (CHICH₂CHCH₂I), 71.8, 72.3 (CHO), 128.5, 129.9, 133.5, 133.6 (Ph), 165.7 (OC(O)Ph), 193.6, 193.8 (CHIC(O)Ph). ИК (KBr): 3059 (сл), 1719 (оч.с), 1671 (оч.с), 1582 (ср), 1448 (ср), 1265 (оч.с), 1107 (оч.с), 1069 (с), 703 (с), 685 (ср) см⁻¹. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: рассчитано [C₁₈H₁₆I₂O₃+Na]: 556.9081. Найдено: 556.9061 (Δ=3.6ppm).

Реакция 2-аллил-1,3-дикетонов 10g-i с системой I₂ / H₂O₂ в присутствии ФМК.

К раствору I₂ (1.015 г, 4 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂ добавляли 1.88 М эфирный раствор H₂O₂ (5.3 мл, 10 ммоль), к полученной смеси при перемешивании и комнатной температуре добавляли ФМК (0,7301 г, 0.4 ммоль) и дикетон (2 ммоль). Смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре. В реакционную массу добавляли 20 мл петролейного эфира и мелко измельченный Na₂S₂O₃·5H₂O (3 г). После обесцвечивания раствора осадок отфильтровывали, растворители упаривали на ротационном испарителе в вакууме (10-15 мм.рт.ст.) при 15-20 °С. Полученное масло очищали колоночной хроматографией. Кристаллические продукты дополнительно очищали перекристаллизацией из смеси хлористый метилен / петролейный эфир 1/1.

5-(йодометил)-6а-метил-3-фенилтетрагидро-3H-фуоро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11g



Белые кристаллы. Выход: 30%. T_{пл} = 128-130°C. R_f 0.49 (1/5 EA/PE). Рассчитано C₁₃H₁₅IO₄: % С 43.11; %Н 4.17. Найдено: % С 43.12; %Н 4.15. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z:

рассчитано для [C₁₃H₁₅IO₄+Na]: 384.9907. Найдено 384.9907 (Δ=0.0 ppm).

(3R,3aR,5R,6aS)-5-(йодометил)-6а-метил-3-фенилтетрагидро-3H-фуоро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11g

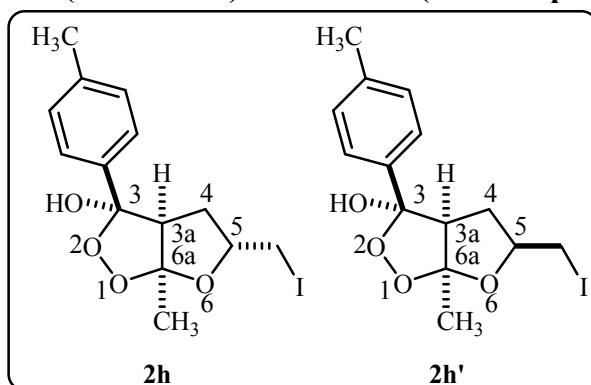
¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.54 (дд, J=13.1 Гц, J=4.7 Гц, 1H, CH₂(4)), 1.66 (дд, J=13.1 Гц, J=10.1 Гц, 1H, CH₂(4)), 1.75 (с, 3H, CH₃), 3.05 (с, 1H, OH), 3.31-3.37 (м, 3H, CH₂I), 4.11-4.18 (м, 2H, CH(5)), 7.39-7.48 (м, 5H, Ph). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): δ =

9.0 (CH₂I), 22.1 (CH₃), 36.2 (CH₂(4)), 65.7 (CH(3a)), 78.1 (CH(5)), 108.8 (C(3)), 117.0 (C(6a)), 125.6, 126.2, 128.8, 129.4, 137.1 (Ph).

(3R,3aR,5S,6aS)-5-(йодометил)-6а-метил-3-фенилтетрагидро-3H-фууро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11g'

¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.47 (дд, J=13.6 Гц, J=6.6 Гц, 1H, CH₂(4)), 1.72 (с, 3H, CH₃), 2.09 (ддд, J=13.6 Гц, J=10.6 Гц, J=7.0 Гц, 1H, CH₂(4)), 3.07 (с, 1H, OH), 3.31-3.37 (м, 3H, CH₂I), 3.42-3.46 (м, 1H, CH₂I), 4.11-4.18 (м, 2H, CH(5)), 7.39-7.48 (м, 5H, Ph). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): δ = 8.15 (CH₂I), 21.3 (CH₃), 34.7 (CH₂(4)), 65.7 (CH(3a)), 80.1 (CH(5)), 108.8 (C(3)), 117.0 (C(6a)), 125.6, 126.2, 128.8, 129.4, 137.1 (Ph).

5-(йодометил)-6а-метил-3-(4-метилфенил)тетрагидро-3H-фууро[2,3-с][1,2]



диоксол-3-ол 11h

Белые кристаллы. Выход: 26%. T_{пл} = 133-136°C. Rf: 0.54 (1/5 EA/PE). Рассчитано для C₁₅H₁₉IO₄: % C 44.70; %H 4.55. Найдено: % C 44.69; %H 4.48. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: рассчитано для [C₁₄H₁₇IO₄+NH₄]:

394.0516. Найдено: 394.0516 (Δ=1.5ppm).

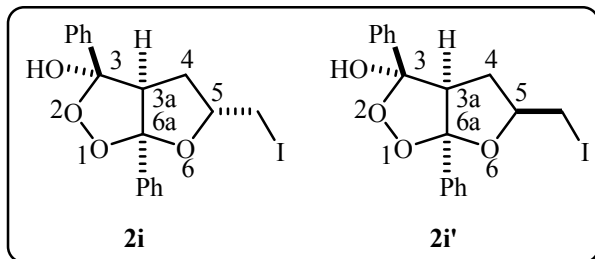
(3R,3aR,5R,6aS)-5-(йодометил)-6а-метил-3-(4-метилфенил)тетрагидро-3H-фууро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11h

¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.57 (дд, J=13.9 Гц, J=7.9 Гц, 1H, CH₂(4)), 1.64 (дд, J=13.9 Гц, J=9.9 Гц, 1.74 (с, 3H, C(6a)CH₃), 2.02-2.16 (м, 1H, CH₂(4)), 2.37 (с, 3H, ArCH₃), 3.17 (м, 1H, 2H, CH(3a)) 3.17-3.46 (м, 2H, CH₂I), 4.08-4.15 (м, 1H, CH(5)), 7.19-7.37 (м, 4H, Ph). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): δ = 8.2 ((CH₂I), 16.8 (ArCH₃), 21.2 (C(6a)CH₃), 34.7 (CH₂(4)), 65.5 (CH(3a)), 77.8 (CH(5)), 108.9 (C(3)), 116.9 (C(6a)), 125.9, 126.1, 129.4, 139.3 (Ar).

(3R,3aR,5S,6aS)-5-(йодометил)-6а-метил-3-(4-метилфенил)тетрагидро-3H-фууро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11h'

¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.47 (дд, J=13.5 Гц, J=6.7 Гц, 1H, CH₂(4)), 1.72 (с, 3H, C(6a)CH₃), 2.09 (ддд, J=13.6 Гц, J=10.6 Гц, J=7.0 Гц, 1H, CH₂(4)), 2.37 (с, 3H, ArCH₃), 3.17 (м, 1H, 2H, CH(3a)) 3.17-3.46 (м, 2H, CH₂I), 4.08-4.15 (м, 1H, CH(5)), 7.19-7.37 (м, 4H, Ph). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): δ = 8.2 ((CH₂I), 16.8 (ArCH₃), 22.0 (C(6a)CH₃), 36.2 (CH₂(4)), 65.5 (CH(3a)), 80.1 (CH(5)), 108.9 (C(3)), 116.9 (C(6a)), 125.9, 126.1, 129.4, 139.3 (Ar).

5-(йодометил)-3,6а-дифенилтетрагидро-3H-фуоро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11i



Желтое масло. Выход: 66%. Rf 0.55 (1/5 EA/PE). Рассчитано для C₁₈H₁₇IO₄: % C 50.96; %H 4.04. Найдено: % C 50.88; %H 4.01. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z: рассчитано для [C₁₈H₁₇IO₄+K]:

462.9803. Найдено: 462.9805 (Δ=0.4ppm).

(3R,3aR,5R,6aR)-5-(йодометил)-3,6а-дифенилтетрагидро-3H-фуоро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11i

¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.57 (дд, J=13.6 Гц, J=5.5 Гц, 1H, CH₂(4)), 1.76 (дд, J=13.6 Гц, J=10.5 Гц, 1H, CH₂(4)), 3.31-3.47 (м, 3H, CH₂I, CH(3a)), 4.28-4.41 (м, 1H, CH(5)), 7.36-7.95 (м, 10H, Ph). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): δ = 8.4 (CH₂I), 36.0 (CH₂(4)), 68.8 (CH(3a)), 78.4 (CH(5)), 109.0 (C(3)), 111.9 (C(6a)), 126.0, 127.3, 126.2, 126.8, 129.4, 132.7, 135.7 (Ph).

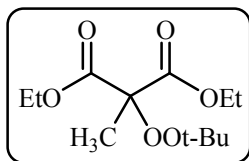
(3R,3aR,5S,6aR)-5-(йодометил)-3,6а-дифенилтетрагидро-3H-фуоро[2,3-с][1,2]диоксол-3-ол 11i'

¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): δ = 1.50 (дд, J=13.5 Гц, J=6.7 Гц, 1H, CH₂(4)), 1.73 (дд, J=13.5 Гц, J=10.5 Гц, J=9.3 Гц, 1H, CH₂(4)), 3.31-3.47 (м, 3H, CH₂I, CH(3a)), 4.28-4.41 (м, 1H, CH(5)), 7.36-7.95 (м, 10H, Ph). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): δ = 8.4 (CH₂I), 36.0 (CH₂(4)), 68.8 (CH(3a)), 78.4 (CH(5)), 109.0 (C(3)), 111.9 (C(6a)), 126.0, 127.3, 126.2, 126.8, 129.4, 132.7, 135.7 (Ph).

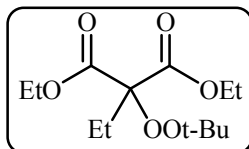
4.3. Экспериментальная часть к разделу 3.3. Взаимодействие малоновых, ацетоуксусных и циануксусных эфиров с системой Bu₄NI / *t*-BuOOH.

Реакция диэтил малонатов 14a-h с системой TBAI / *t*-BuOOH. Синтез диэтил *трет*-бутилпероксималонатов 15a-h.

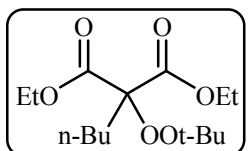
К раствору диэтилмалоната **14a-h** (2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли 70 %-ный водный раствор *t*-BuOOH (0,773 г, 6 ммоль). Смесь нагревали до кипения и добавляли TBAI (0,148 г, 0,4 ммоль). Раствор кипятили 6 ч. Затем растворители упаривали в вакууме (10 мм.рт.ст). Образовавшуюся суспензию разбавляли диэтиловым эфиром, осадок отфильтровывали, растворитель отгоняли в вакууме (10 мм.рт.ст).

Диэтил (*трет*-бутилперокси)метилмалонат 15a

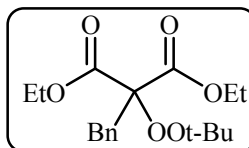
Бесцветное масло. Выход: 76%. Рассчитано для $C_{12}H_{22}O_6$: % C 54.95; %H 8.45; %O 36.60; найдено: % C 54.93; %H 8.43 1H ЯМР (300.15 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.22 (с, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.25 (т, 6H, J = 7.1 Гц, CH_2CH_3), 1.66 (с, 3H, CCH_3), 4.21 (кв, 4H, J = 7.1 Гц, CH_2). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.0 (CH_2CH_3), 19.6 (CCH_3), 26.4 ($C(CH_3)_3$), 61.7 (CH_2), 80.8 ($C(CH_3)_3$), 84.9 (CCH_3), 168.0 (CO). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[C_{12}H_{22}O_6+Na]$: 285.1309. Найдено: 285.1315 (Δ =2.1 ppm). ИК (KBr): 1749 (оч.с, ν_{CO}) cm^{-1} .

Диэтил (*трет*-бутилперокси)этилмалонат 15b

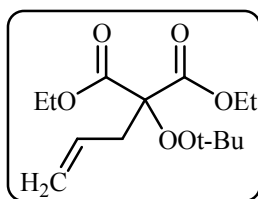
Бесцветное масло. Выход: 73%. Рассчитано для $C_{13}H_{24}O_6$: % C 56.51; %H 8.75; %O 34.74; найдено: % C 55.72; %H 8.78. 1H ЯМР (300.15 МГц, $CDCl_3$): δ = 0.83 (т, 3H, J = 7.4 Гц, CH_3CH_2), 1.19 (с, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.21 (т, 6H, J = 7.1 Гц, OCH_2CH_3), 2.13 (кв, 2H, J = 7.4 Гц, CH_2CH_3), 4.18 (кв, 4H, J = 7.1 Гц, OCH_2CH_3). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$): δ = 7.2 (CH_2CH_3), 14.1 (OCH_2CH_3), 25.2 (CH_2CH_3), 26.4 ($C(CH_3)_3$), 61.4 (OCH_2CH_3), 80.5 ($C(CH_3)_3$), 87.8 (CH_2COO), 167.4 (CO). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[C_{13}H_{24}O_6+Na]$: 299.1465. Найдено: 299.1475 (Δ =3.3 ppm). ИК (KBr): 1748 (оч.с, ν_{CO}) cm^{-1} .

Диэтил (*трет*-бутилперокси)бутилмалонат 15c

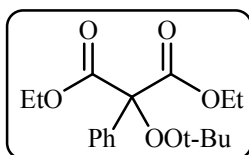
Бесцветное масло. Выход: 83%. Рассчитано для: $C_{15}H_{28}O_6$: % C 59.19; %H 9.27; %O 31.54; найдено: % C 58.66; %H 9.23. 1H ЯМР (300.15 МГц, $CDCl_3$): δ = 0.85 (т, 3H, J = 6.7 Гц, $CH_3(CH_2)_3$), 1.20-1.26 (м, 21H, $C(CH_3)_3$, $(CH_2)_3$, OCH_2CH_3), 4.19 (кв, 4H, J = 7.1 Гц, OCH_2CH_3). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$): δ = 13.9 ($(CH_2)_3CH_3$), 14.1 (OCH_2CH_3), 22.6, 25.0, 31.8 (CH_2), 26.4 ($C(CH_3)_3$), 61.6 (OCH_2CH_3), 80.5 ($C(CH_3)_3$), 87.5 (CH_2CO), 167.6 (CO). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[C_{15}H_{28}O_6+H]$: 305.1959. Найдено: 305.1958 (Δ =0.3 ppm). ИК (KBr): 1749 (оч.с, ν_{CO}) cm^{-1} .

Диэтил бензил(*трет*-бутилперокси) малонат 15d

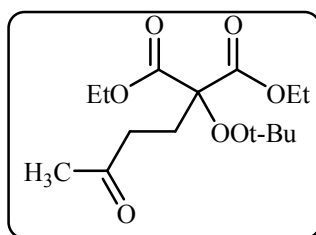
Бесцветное масло. Выход: 85%. 1H ЯМР (300.15 МГц, $CDCl_3$): δ = 1.21 (т, 6H, J = 7.1 Гц, CH_2CH_3), 1.30 (с, 9H, $C(CH_3)_3$), 3.51 (с, 2H, CH_2Ph), 4.17 (кв, 4H, J = 7.1 Гц, CH_2CH_3), 7.23-7.27 (м, 5H, Ph). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, $CDCl_3$): δ = 14.0 (CH_2CH_3), 26.6 ($C(CH_3)_3$), 37.8 ((CH_2Ph)), 61.7 (CH_2CH_3), 81.1 ($C(CH_3)_3$), 88.0 ($OOCH_2$), 127.0, 128.0, 130.4, 135.0 (Ph), 167.0 (CO).

Диэтил аллил(*трет*-бутилперокси) малонат 15e

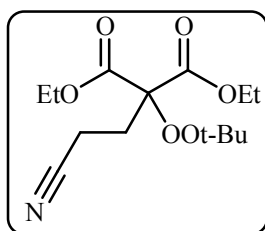
Бесцветное масло. Выход: 67%. ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): δ = 1.22 (с, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.24 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц, CH_2CH_3), 2.91 (д, 2H, $J = 7.1$ Гц, CHCH_2C), 4.20 (кв, 4H, $J = 7.2$ Гц, CH_2CH_3), 5.03-5.14 (м, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}$), 5.52-5.87 (м, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): δ = 14.1 (CH_2CH_3), 26.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.6 (CHCH_2C), 61.6 (CH_2CH_3), 80.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 87.2 (CH_2COO), 119.0 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 131.4 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}$), 167.0 (CO).

Диэтил (*трет*-бутилперокси)фенилмалонат 15g

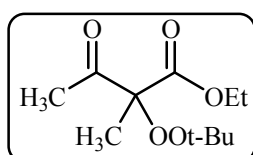
Бесцветное масло. Выход: 89%. Рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6$: % C 62.95; %H 7.46; %O 29.59; найдено: % C 62.50; %H 7.59. ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): δ = 1.26 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц, CH_2CH_3), 1.31 (с, 9H, CH_3), 4.25 (кв, 4H, $J = 7.2$ Гц, CH_2CH_3), 7.32-7.36 (м, 3H, Ph), 7.57-7.62 (м, 2H, Ph). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): δ = 14.0 (CH_2CH_3), 26.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 61.9 (CH_2CH_3), 81.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 88.2 (PhCOOt-Bu), 127.2, 128.0, 128.7, 134.6 (Ph), 166.8 (CO). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6+\text{Na}]$: 347.1465. Найдено: 347.1462 ($\Delta=0.9$ ppm). ИК (KBr): 1750 (оч.с, ν_{CO}) cm^{-1} .

Диэтил (*трет*-бутилперокси)(3-оксобутил)малонат 15f

Бесцветное масло. Выход: 83%. ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): δ = 1.19 (с, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц, CH_2CH_3), 2.10 (с, 3H, COCH_3), 2.41-2.50 (м, 4H, $(\text{CH}_2)_2$), 4.18 (кв, 4H, $J = 7.2$ Гц, CH_2CH_3). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): δ = 14.0 (OCH_2CH_3), 25.9 (COCH_2CH_2), 26.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.9 (CH_3CO), 37.2 (COCH_2CH_2), 61.8 (OCH_2CH_3), 80.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 86.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 167.1 ($\text{OOCOCH}_2\text{CH}_3$), 207.3 (CO).

Диэтил (*трет*-бутилперокси)(2-цианоэтил)малонат 15h

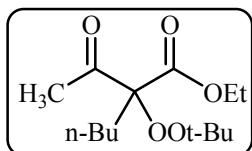
Бесцветное масло. Выход: 83%. ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): δ = 1.24 (с, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (т, 6H, $J = 7.2$ Гц, CH_3CH_2), 2.37-2.62 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 4.25 (кв, $J = 7.1$ Гц, 4H, CH_3CH_2). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): δ = 11.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 14.0 (CH_3CH_2), 26.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 62.4 (CH_2CH_3), 81.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 85.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOt-Bu}$), 119.1 (CN), 166.2 (CO).

Этил 2-(*трет*-бутилперокси)-2-метил-3-оксобутаноат 16a

Бесцветное масло. Выход: 38%. Рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$: % C 56.88; % H 8.68; найдено: % C 57.00; % H 8.69. ^1H ЯМР (300.15

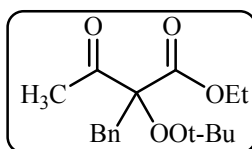
МГЦ, CDCl_3): $\delta = 1.22$ (с, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.23 (т, $J = 6.7$ Гц, 3H, OCH_2CH_3), 1.54 (с, 3H, $\text{CH}_3\text{COOBu-t}$), 2.25 (с, 3H, CH_3CO), 4.17 (кв, $J = 6.7$ Гц, 2H, OCH_2CH_3). ^{13}C ЯМР (75.48 МГЦ, CDCl_3): $\delta = 14.0$ (OCH_2CH_3), 18.3 (CH_3C), 25.7 (CH_3CO), 26.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 61.7 (OCH_2CH_3), 80.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 89.7 (CH_3C), 168.1 , 203.8 (CO). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5+\text{Na}]$: 255.1203. Найдено: 255.1212 ($\Delta = 1.5$ ppm). ИК (KBr): 1752 (оч.с, ν_{CO}), 1735 (оч.с, ν_{CO}) cm^{-1} .

Этил 2-ацетил-2-(трет-бутилперокси)гексаноат 16b



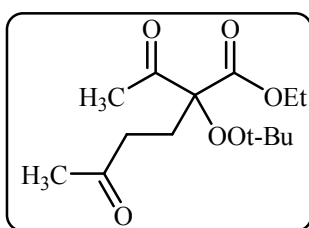
Бесцветное масло. Выход: 47%. ^1H ЯМР (300.15 МГЦ, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (т, $J = 6.9$ Гц, 3H, CH_3), 1.15 - 1.45 (м, 7H, CH_2CH_2 , OCH_2CH_3), 1.25 (с, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.00 - 2.25 (м, 2H, CH_2C), 2.23 (с, 3H, CH_3CO), 4.18 (кв, $J = 7.2$ Гц, 2H, OCH_2CH_3). ^{13}C ЯМР (75.48 МГЦ, CDCl_3): $\delta = 13.9$ (CH_3), 14.1 (OCH_2CH_3), 22.8 , 25.0 (CH_2), 26.2 (CH_3CO), 26.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.9 (CH_2), 61.5 (OCH_2CH_3), 80.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 92.2 (CH_2C), 167.7 , 203.7 (CO).

Этил 2-бензил-2-(*m*-бутилперокси)-3-оксобутаноат 16c



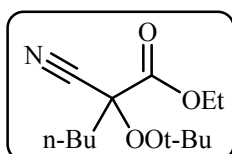
Бесцветное масло. Выход: 35%. ^1H ЯМР (300.15 МГЦ, CDCl_3): $\delta = 1.23$ (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, OCH_2CH_3), 1.32 (с, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.90 (с, 3H, CH_3CO), 3.31 (д, $J = 14.4$ Гц, 1H, CH_2Ph), 3.62 (д, $J = 14.4$ Гц, 1H, CH_2Ph), 4.17 (кв, $J = 7.2$ Гц, 2H, OCH_2CH_3), 7.15 - 7.32 (м, 5H, Ph). ^{13}C ЯМР (75.48 МГЦ, CDCl_3): $\delta = 14.0$ (OCH_2CH_3), 26.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.2 (CH_3CO), 37.2 (CH_2Ph), 61.7 (OCH_2CH_3), 81.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 92.7 (CH_2C), 126.8 , 128.0 , 130.7 , 135.0 (Ph), 167.7 , 203.7 (CO).

Этил 2-ацетил-2-(трет-бутилперокси)-5-оксгексаноат 16d



Бесцветное масло. Выход: 33%. ^1H ЯМР (300.15 МГЦ, CDCl_3): $\delta = 1.21$ (с, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.22 (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, OCH_2CH_3), 2.08 (с, 3H, CH_3CO), 2.19 (с, 3H, CH_3CO), 2.30 - 2.49 (м, 4H, CH_2CH_2), 4.15 (кв, $J = 7.2$ Гц, 2H, OCH_2CH_3). ^{13}C ЯМР (75.48 МГЦ, CDCl_3): $\delta = 14.0$ (OCH_2CH_3), 25.0 (CH_3CO), 26.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.8 , 32.9 , 37.3 (CH_3CO , CH_2CH_2), 61.8 (OCH_2CH_3), 80.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 91.0 (CH_2C), 167.1 , 202.5 , 207.4 (CO).

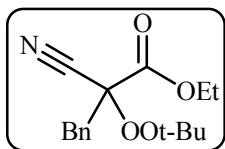
Этил 2-цианогексаноат 19a



Бесцветное масло. Выход: 35%. Рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_4$: % C 60.68; % H 9.01; % N 5.44; найдено: % C 60.59; % H 8.98; % N 5.54. ^1H ЯМР (300.15 МГЦ, CDCl_3): $\delta = 0.90$ (т, $J = 6.9$ Гц, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$), 1.24 - 1.40 (м, 7H, CH_2CH_2 , OCH_2CH_3), 1.89 - 2.00 (м, 2H, CH_2C), 4.31 (кв, $J = 7.2$ Гц, 2H, OCH_2CH_3). ^{13}C ЯМР (75.48 МГЦ, CDCl_3): $\delta = 13.7$ (CH_3), 14.1 (OCH_2CH_3), 22.3 , 25.8 ,

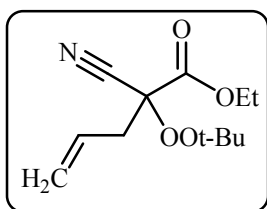
35.1 (CH_2), 26.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 63.1 (OCH_2CH_3), 82.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 82.6 (CH_2C), 116.6 (CN), 165.9 (CO). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для $[\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_4+\text{Na}]$: 280.1519. Найдено: 280.1525 ($\Delta = 2.1$ ppm). ИК (KBr): 2245 (оч.с, ν_{CN}), 1753 (оч.с, ν_{CO}) cm^{-1} .

Этил 2-(*трет*-бутилперокси)-2-циано-3-фенилпропаноат 19b



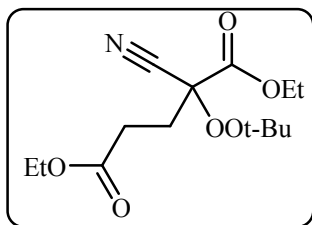
Бесцветное масло. Выход: 39%. ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.21$ (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, OCH_2CH_3), 1.25 (с, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 3.22 (д, $J = 13.6$ Гц, 1H, CH_2Ph), 3.29 (д, $J = 13.6$ Гц, 1H, CH_2Ph), 4.24 (кв, $J = 7.2$ Гц, 2H, OCH_2CH_3), 7.20-7.40 (м, 5H, Ph). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.0$ (OCH_2CH_3), 26.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 41.3 (CH_2Ph), 63.2 (OCH_2CH_3), 82.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 82.9 (CH_2C), 116.2 (CN), 128.3, 128.7, 130.5, 131.3, 133.5 (Ph), 165.3 (CO).

Этил 2-(*трет*-бутилперокси)-2-цианопент-4-еноат 19c



Бесцветное масло. Выход: 31%. ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.25$ (с, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.29 (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, OCH_2CH_3), 2.69 (д, $J = 7.4$ Гц, 2H, CH_2), 4.25 (кв, $J = 7.2$ Гц, 2H, OCH_2CH_3), 5.16-5.28 (м, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.65-5.88 (м, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.1$ (OCH_2CH_3), 26.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.6 (CH_2), 63.1 (OCH_2CH_3), 81.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 82.8 (CH_2C), 116.1 (CN), 122.1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.6 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 165.1 (CO).

Диэтил 2-(*трет*-бутилперокси)-2-цианопентандиоат 19d



Бесцветное масло. Выход: 42%. ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.19$ -1.35 (м, 6H, OCH_2CH_3), 1.24 (с, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.28-2.59 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 4.12, (кв, $J = 6.9$ Гц, 2H, OCH_2CH_3), 4.29 (кв, $J_{\text{H-H}} = 6.9$ Гц, 2H, OCH_2CH_3). ^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.0$, 14.2 (OCH_2CH_3), 26.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.6, 30.5 (CH_2CH_2), 61.0, 63.3 (OCH_2CH_3), 81.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 82.9 (CH_2C), 115.9 (CN), 165.1, 171.1 (CO).

Реакция диэтил малоната 14i с системой ТВАI / *t*-BuOOH. Синтез тетраэтил этилентетракарбоната 20

К раствору диэтил малоната (0.32 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли 70 %-ный водный раствор *t*-BuOOH (0.773 г, 6 ммоль). Смесь нагревали до кипения и добавляли навеску ТВАI (0.148 г, 0.4 ммоль). Кипятили в течение 6 ч. Затем растворители упаривали в вакууме (10 мм.рт.ст). Образовавшуюся суспензию разбавляли диэтиловым эфиром, осадок отфильтровывали, растворитель отгоняли в вакууме (10 мм.рт.ст). Получали белые кристаллы. Выход: 0.20 г, 62 %. $T_{\text{пл}} = 54$ –55 °С. Rf: 0.16 (1:10 ЭА : ПЭ). ^1H ЯМР (300.15 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.31$ (т, $J = 7.2$ Гц, 12H, CH_3),

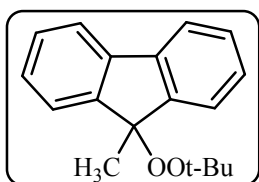
4.31 (кв, $J = 7.2$ Гц, 8H, CH₂). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): $\delta = 13.9$ (CH₃), 62.6 (CH₂), 135.5 (C=C), 162.4 (CO). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для [C₁₄H₂₀O₈+Na]: 339.1050. Найдено: 339.1046 ($\Delta = 1.1$ ppm).

4.4. Экспериментальная часть к разделу 3.4. Взаимодействие 9-метилфлуорена и 1-метилиндена с системой *t*-BuOOH / TBAI.

Реакция 21a-с с системой TBAI / *t*-BuOOH

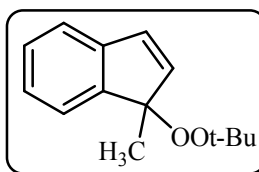
К раствору **21a-с** (2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли 70 %-ный водный раствор *t*-BuOOH (0,773 г, 6 ммоль). Смесь нагревали до кипения и добавляли TBAI (0,148 г, 0,4 ммоль). Раствор кипятили 6 ч. Затем растворители упаривали в вакууме (10 мм.рт.ст). Образовавшуюся суспензию разбавляли диэтиловым эфиром, осадок отфильтровывали, растворитель отгоняли в вакууме (10 мм.рт.ст).

9-(*трет*-бутилперокси)-9-метил-9H-флуорен **22a**



Бесцветное масло. Выход: 92%. ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): $\delta = 1.16$ (с, 9H, (CH₃)₃C), 1.83 (с, 3H, CH₃), 7.31-7.68 (м, 8H, Ar). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): $\delta = 22.5$ (CH₃), 26.6 (C(CH₃)₃), 79.5 (C(CH₃)₃), 87.9 (CH₃C), 119.9, 124.9, 127.5, 129.0, 140.0, 146.8 (Ar). Рассчитано для C₁₈H₂₀O₂: % C 80.56; % H 7.51; найдено: % C 80.44; % H 7.62. Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : рассчитано для [C₁₈H₂₀O₂+K]: 307.1095. Найдено: 307.1094 ($\Delta = 0.3$ ppm). ИК (KBr): 2976 (с), 1450 (с), 1363 (с), 1330 (ср), 1246 (ср), 1212 (ср), 1196 (с), 1122 (ср), 1096 (ср), 877 (ср), 761 (оч.с, ν_{CH} Ar), 735 (оч.с, ν_{CH} Ar) см⁻¹.

1-метил-1-*трет*-бутилпероксиинден **22b**



Бесцветное масло. Выход: 68%. Рассчитано для C₁₄H₁₈O₂: % C 77.03; % H 8.31; найдено: % C 72.92; % H 8.25. ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): $\delta = 1.15$ (с, 9H, (CH₃)₃C), 1.67 (с, 3H, CH₃), 5.68 (м, 1H, C²H), 6.76 (м, 1H, C³H), 7.29 - 7.65 (м, 4H, Ar). ¹³C ЯМР (75.48 МГц, CDCl₃): $\delta = 21.9$ (CH₃), 26.6 (C(CH₃)₃C), 78.7 (CH₃)₃C, 86.9 (CH₃COOt-Bu), 122.1, 123.9, 125.5, 126.5, 126.8, 138.0, 140.4. (Ar).

Флуоренон **23**

Желтые кристаллы. Выход: 96 %. $T_{пл} = 82-84$ °C (Лит. ^[207] $T_{пл} = 83-84$ °C). ¹H ЯМР (300.15 МГц, CDCl₃): $\delta = 7.19-7.25$ (м, 2H), 7.34-7.36 (м, 2H), 7.44-7.77 (м, 4H).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены общие закономерности использования систем на основе пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида, иода и его соединений.
2. Предложены методы окисления и пероксидирования непредельных и карбонильных соединений.
3. Разработаны методы синтеза новых классов органических пероксидов на основе взаимодействия моно- и бициклических эфиров енолов, 2-аллил-1,3-дикетонов с системами I_2 / H_2O_2 и $I_2 / t\text{-BuOOH}$.
4. Установлено, что 2,3-дигидрофуран и 3,4-дигидропиран при взаимодействии с системой $I_2 /$ гидропероксид (H_2O_2 , $t\text{-BuOOH}$, ТНРНР) образуют вицинальные йодпероксиды. Бициклические эфиры енолов под действием системы I_2 / H_2O_2 также превращаются в вицинальные йодпероксиды, а с использованием системы $I_2 / t\text{-BuOOH}$ протекает реакция гидропероксидирования двойной связи.
5. Впервые осуществлен синтез 1,2-тетрагидрофуродиоксололов, соединений с конденсированными тетрагидрофурановым и 1,2-диоксолановым циклами, путем каскадной циклизации 2-аллил-1,3-дикетонов под действием системы I_2 / H_2O_2 с выходом 50-81 %.
6. Разработан метод пероксидирования различных СН-кислот: малоновых, ацетоуксусных и циануксусных эфиров, 9-метилфлуорена и 1-метилендена под действием системы $Bu_4NI / t\text{-BuOOH}$. Соответствующие *трет*-бутилпероксиды получены с выходом 31-92%.

6. СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ac	ацетил
All	аллил
Ar	арил
bmim	N-бутил-N-метилимидазолий
Bu	<i>n</i> -бутил
CHP	циклогексил гидропероксид
DCE	1,2-дихлорэтан
DCM	дихлорметан
DTBP	ди- <i>m</i> -бутилпероксид
EDC	1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид
Et	этил
HFIP	гексафтор- <i>изо</i> -пропанол
Hex	гексил
<i>i</i> -Pr	<i>изо</i> -пропил
L	лиганд
LDH	слоистый бисгидроксид
mCPBA	<i>мета</i> -хлорпербензойная кислота
Me	метил
MTO	метил триоксорений
NBS	N-бромсукцинимид
NCS	N-хлорсукцинимид
NIS	N-йодсукцинимид
Oct	октил
Ph	фенил
Pr	<i>n</i> -пропил
PS	полистирол
RT	комнатная температура
SPB	гидропероксоборат натрия

SPC	гидропероксокарбонат натрия
TBAI	тетрабутиламмоний йодид
<i>t</i> -Bu	<i>трет</i> -бутил
TEMPO	тетраметилпиридин N-оксид
TFE	трифторэтанол
THP	тетрагидропиранил
TMAI	тетраметиламмоний йодид
UHP	гидропероксомочевина
ДМФА	N,N-диметилформамид

7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Podgorsek, A. Oxidative Halogenation with “Green” Oxidants: Oxygen and Hydrogen Peroxide / A. Podgorsek, M. Zupan, J. Iskra // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2009**. – V. 48. – P. 8424–8450.
2. Wu, X.F. A powerful combination: recent achievements on using TBAI and TBHP as oxidation system / X.-F. Wu, J.-L. Gong, Xinxin Qi // *Org. Biomol. Chem.* – **2014** – Issue. 12. – P. 5807–5817.
3. Leulier, A. Some chloro and bromo derivatives obtained by using a mixture of the corresponding hydric acid and hydrogen peroxide / A. Leulier // *Bull. Chem. Soc. Fr.* – **1924**. – V. 35. – P. 1325–1330.
4. Speyer, E. Preparation of bromo- and chlorocodine and their behavior on catalytic reduction / E. Speyer, H. Rosenfeld // *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A* – **1925**. – V. 58B. – P. 1110–1113.
5. Bray, W.C. THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE IN A BROMINE-BROMIDE SOLUTION, AND A STUDY OF THE STEADY STATE / W.C. Bray, R.S. Livingston // *J. Am. Chem. Soc.* – **1923**. – V. 45. – Issue 5. – P. 1251–1271.
6. Bray, W.C. THE RATE OF OXIDATION OF HYDROGEN PEROXIDE BY BROMINE AND ITS RELATION TO THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE IN A BROMINE-BROMIDE SOLUTION / W. C. Bray, R. S. Livingston // *J. Am. Chem. Soc.* – **1928**. – V. 50. – Issue 6. – P. 1654–1665.
7. Lengyel, I. Kinetics of Iodine Hydrolysis / I. Lengyel, I. R. Epstein, K. Kustin // *Inorg. Chem.* – **1993**. – V. 32. – Issue 25. – P. 5880–5882.
8. Maass, O. THE PROPERTIES OF PURE HYDROGEN PEROXIDE. IV. ACTION OF THE HALOGENS AND HALOGEN HYDRIDES / O. Maass, P. G. Hiebert // *J. Am. Chem. Soc.* – **1924**. – V. 46. – Issue 2. – P. 290–308.
9. Barhate, N.B. Simple and Practical Halogenation of Arenes, Alkenes and Alkynes with Hydrohalic Acid/H₂O₂ (or TBHP) / N.B. Barhate, A.S. Gajare, R.D. Wakharkar, A.V. Bedekar // *Tetrahedron*. – **1999**. – V. 55. – Issue 36. – P. 11127–11142.

10. Vyas, P.V. Environmentally benign chlorination and bromination of aromatic amines, hydrocarbons and naphthols / P.V. Vyas, A.K. Bhatt, G. Ramachandraiah, A.V. Bedekar // *Tetrahedron Lett.* – **2003**. – V. 44. – Issue 21. – P. 4085–4088.
11. Begue, J.P. Fluorinated Alcohols: A New Medium for Selective and Clean Reaction / J.P. Begue, D. Bonnet-Delpon, B. Crousse // *Synlett.* – **2004**. – Issue 1. – P. 18–29.
12. Shuklov, I.A. Fluorinated Alcohols as Solvents, Cosolvents and Additives in Homogeneous Catalysis / I.A. Shuklov, N.V. Dubrovina, A. Boerner // *Synthesis.* – **2007**. – Issue 19. – P. 2925–2943.
13. Ben Daniel, R. Electrophilic Aromatic Chlorination and Haloperoxidation of Chloride Catalyzed by Polyfluorinated Alcohols: A New Manifestation of Template Catalysis / R. Ben Daniel, S. P. de Visser, S. Shaik, R. Neumann // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – V. 125. – Issue 40. – P. 12116–12117.
14. Bhatkhande, B.S. Sonochemical chloro-oxidation of phenols using HCl–H₂O₂ / B.S. Bhatkhande, M.V. Adhikari, S.D. Samant // *Ultrason. Sonochem.* – **2002**. – V. 9. – Issue 1. – P. 31–35.
15. Bogdal, D. Halogenation of carbazole and other aromatic compounds with hydrohalic acids and hydrogen peroxide under microwave irradiation / D. Bogdal, M. Lukasiewicz, J. Pielichowski // *Green Chem.* – **2004**. – V. 6. – Issue 2. – P. 110–113.
16. Mukhopadhyay, S. Oxidative Chlorination, Desulphonation, or Decarboxylation To Synthesize Pharmaceutical Intermediates: 2,6-Dichlorotoluene, 2,6-Dichloroaniline, and 2,6-Dichloropheno / S. Mukhopadhyay, S.B. Chandalia // *Org. Process. Res. Dev.* – **1999**. – V. 3. – Issue 1. – P. 10–16.
17. Mukhopadhyay, S. Highly Selective Oxidative Monochlorination To Synthesize Organic Intermediates: 2-Chlorotoluene, 2-Chloroaniline, 2-Chlorophenol, and 2-Chloro-4-methylphenol / S. Mukhopadhyay, K. H. Chandnani, S. B. Chandalia // *Org. Process. Res. Dev.* – **1999**. – V. 3. – Issue 3. – P. 196–200.
18. Barhate, N.B. Simple and Practical Halogenation of Arenes, Alkenes and Alkynes with Hydrohalic Acid/H₂O₂ (or TBHP) / N.B. Barhate, A.S. Gajare, R.D. Wakharkar, A.V. Bedekar // *Tetrahedron.* – **1999**. – V. 55. – Issue 36. – P. 11127–11142.
19. Terent'ev, A.O. Chlorination of Oximes with Aqueous H₂O₂/HCl System: Facile Synthesis of gem-Chloronitroso- and gem-Chloronitroalkanes, gem-Chloronitroso- and gem-Chloronitrocycloalkanes / A.O. Terent'ev, I.B. Krylov, Y.N. Ogibin, G.I. Nikishin // *Synthesis.* – **2006**. – V. 22. – P. 3819–3824.

20. Terent'ev, A.O. A Convenient and Efficient Synthesis of 1-Aryl-2,2-dichloroethanones / A.O. Terent'ev, S.V. Khodykin, N.A. Troitskii, Y.N. Ogibin, G.I. Nikishin // *Synthesis*. – **2004**. – V. 17. – P. 2845–2848.
21. Suryakiran, N. Halogenation of β -keto-sulfones using KX/H_2O_2 in aqueous medium: Synthesis of α -halo β -keto-sulfones and α -halomethyl sulfones / N. Suryakiran, M. Srinivasulu, Y. Venkateswarlu // *J. Sulfur Chem.* – **2007**. – V. 28. – Issue 4. – P. 345–350.
22. Suryakiran, N. Chemoselective mono halogenation of β -keto-sulfones using potassium halide and hydrogen peroxide; synthesis of halomethyl sulfones and dihalomethyl sulfones / N. Suryakiran, P. Prabhakar, T. Srikanth Reddy, K. Chinni Mahesh, K. Rajesh, Y. Venkateswarlu // *Tetrahedron Lett.* – **2007**. – V. 48. – P. 877–881.
23. Seikel, M.K. 2,6-Dichloroaniline and 2,6-Dibromoaniline / M.K. Seikel // *Org. Synth.* – **1955**. – V. 3. – P. 262–267.
24. Lubbecke, H. Nonpollutative Chlorination and Chlorinating Oxidation of Phenols / H. Lubbecke, P. Boldt // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – **1976**. – V. 15. – Issue 10. – P. 608.
25. Mukhopadhyay, S. Oxidative Bromination in a Liquid-Liquid Two-Phase System to Synthesize Organic Intermediates: 2-Bromophenol, 2,6-Dibromophenol, and 2-Bromo-4-methylphenol / S. Mukhopadhyay, S. Ananthakrishnan, S. B. Chandalia // *Org. Process Res. Dev.* – **1999**. – V. 3. – Issue 6. – P. 451–454.
26. Mohan, K.V.V. Krishna Novel Bromination Method for Anilines and Anisoles Using NH_4Br/H_2O_2 in CH_3COOH / K.V.V. Krishna Mohan, N. Narender, P. Srinivasu, S.J. Kulkarni, K.V. Raghavan // *Synth. Commun.* – **2004**. – V. 34. – Issue 12. – P. 2143–2152.
27. Lazarev, I.M. Oxidative bromination of bisphenols, synthesis of 4,4'-isopropylidenebis(2,6-dibromophenol) / I.M. Lazarev, N.A. Nedolya // *Russ. J. Org. Chem.* – **2000**. – V. 36. – Issue 12. – P. 1758–1759.
28. Kabalka, G. W. Bromination of Alkenes Using a Mixture of Sodium Bromide and Sodium Perborate / G.W. Kabalka, K. Yang, N. K. Reddy, C. Narayana // *Synth. Commun.* – **1998**. – V. 28. – Issue 5. – P. 925–929.
29. Kabalka, G.W. BROMINATION OF ALKYNES WITH SODIUM PERBORATE AND SODIUM BROMIDE / G.W. Kabalka, K. Yang // *Synth. Commun.* – **1998**. – V. 28. – Issue 20. – P. 3807–3809.
30. Kiriara, M. Chemoselective Bromination of Active Methylene and Methyne Compounds by Potassium Bromide, Hydrochloric Acid and Hydrogen Peroxide / M. Kiriara, S.

- Ogawa, T. Noguchi, K. Okubo, Y. Monma, I. Shimizu, R. Shimosaki, A. Hatano, Y. Hirai // *Synlett.* – **2006.** – V. 14. – P. 2287–2289.
31. Terent'ev, A.O. A convenient synthesis of 2,2-dibromo-1-arylethanones by bromination of 1-arylethanones with the H_2O_2 -HBr system / A.O. Terent'ev, S.V. Khodykin, I.B. Krylov, Y.N. Ogibin, G.I. Nikishin // *Synthesis.* – **2006.** – Issue 7. – P. 1087–1092.
 32. Tillu, V.H. Studies on Bromination of Active Methylene by a Mixture of Hydrobromic Acid and Hydrogen Peroxide (or TBHP) / V.H. Tillu, P.D. Shinde, A.V. Bedekar, R.D. Wakharkar // *Synth. Commun.* – **2003.** – V. 33. – Issue 8. – P. 1399–1403.
 33. Terent'ev, A.O. Synthesis of dibromo ketones by the reaction of the environmentally benign H_2O_2 -HBr system with oximes / A.O. Terent'ev, I.B. Krylov, V.A. Vil', Zh.Yu. Pastukhova, S.A. Fastov, G.I. Nikishin // *Cent. Eur. J. Chem.* – **2012.** – V. 10. – Issue 2. – P. 360–367.
 34. Amati, A. Catalytic Processes of Oxidation by Hydrogen Peroxide in the Presence of Br_2 or HBr. Mechanism and Synthetic Applications / A. Amati, G. Dosualdo, L.H. Zhao, A. Bravo, F. Fontana, F. Minisci, H.R. Bjorsvik // *Org. Process Res. Dev.* – **1998.** – V. 2. – Issue 4. – P. 261–269.
 35. Mestres, R. High atomic yield bromine-less benzylic bromination / R. Mestres, J. Palenzuela // *Green Chem.* – **2002.** – Issue 4. – P. 314–316.
 36. Ying, T.K. Bromination of carbon-carbon double bonds involving oxidation of NaBr in an ionic liquid / T.K. Ying, W.L. Bao, Y.M. Zhang // *J. Chem. Res. Synop.* – **2004.** – Issue 12. – P. 806–807.
 37. Adams, D.J. Chemistry in Alternative Reaction Media / D.J. Adams, P.J. Dyson, S.J. Tavener. – New York: Wiley, 2004.
 38. Beckman, E.J. Supercritical and near-critical CO_2 in green chemical synthesis and processing / E.J. Beckman // *J. Supercrit. Fluids.* – **2004.** – V. 28. – Issues 2-3. – P. 121–191.
 39. Ganchegui, B. Oxybromination of phenol and aniline derivatives in $\text{H}_2\text{O}/\text{scCO}_2$ biphasic media / B. Ganchegui, W. Leitner // *Green Chem.* – **2007.** – V. 9. – Issue 1. – P. 26–29.
 40. Podgorsek, A. Environmentally benign electrophilic and radical bromination 'on water': H_2O_2 -HBr system versus N-bromosuccinimide / A. Podgorsek, S. Stavber, M. Zupan, J. Iskra // *Tetrahedron.* – **2009.** – V. 65. – Issue 22. – P. 4429–4439.
 41. Podgorsek, A. Bromination of ketones with H_2O_2 -HBr "on water" / A. Podgorsek, S. Stavber, M. Zupan, J. Iskra // *Green Chem.* – **2007.** – V. 9. – Issue 11. – P. 1212–1218.

42. Khan, A.T. A simple synthetic protocol for oxidation of alkyl-arenes into ketones using a combination of HBr–H₂O₂ / A.T. Khan, T. Parvin, L.H. Choudhury, S. Ghosh // *Tetrahedron Lett.* – **2007**. – V. 48. – Issue 13. – P. 2271–2274.
43. Perchyonok, V.T. Recent advances in C–H bond formation in aqueous media: a mechanistic perspective / V.T. Perchyonok, I.N. Lykakis, K.L. Tuck // *Green Chem.* – **2008**. – V. 10. – Issue 2. – P. 153–163.
44. Yorimitsu, H. Synthetic radical reactions in aqueous media / H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima // *Synlett.* – **2002**. – Issue 5. – P. 674–686.
45. Podgorsek, A. Free radical bromination by the H₂O₂–HBr system on water / A. Podgorsek, S. Stavber, M. Zupan, J. Iskra // *Tetrahedron Lett.* – **2006**. – V. 47. – Issue 40. – P. 7245–7247.
46. Dakka, J. Quaternary Ammonium Salts as Bifunctional Catalysts in the Oxybromination of Aromatic Compounds by Aqueous Hydrogen Bromide / Hydrogen Peroxide / J. Dakka, Y. Sasson // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – **1987**. – Issue 19. – P. 1421–1422.
47. Narayan, S. “On Water”: Unique Reactivity of Organic Compounds in Aqueous Suspension / J. Muldoon, M.G. Finn, V.V. Fokin, H.C. Kolb, K.B. Sharpless // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2005**. – V. 44. – Issue 21. – P. 3275–3279.
48. Pirrung, M.C. Acceleration of Organic Reactions through Aqueous Solvent Effects / M.C. Pirrung // *Chem. Eur. J.* – **2006**. – V. 12. – Issue 5. – P. 1312–1317.
49. Narayan, S. Organic Reactions in Water: Principles, Strategies and Applications / S. Narayan, V.V. Fokin, K.B. Sharpless; Ed.: U.M. Lindstrom. – Oxford: Blackwell, 2007. – 350–365 pp.
50. Clague, M.J. Biomimics of Vanadium Bromoperoxidase: Vanadium (V)-Schiff Base Catalyzed Oxidation of Bromide by Hydrogen Peroxide / M.J. Clague, N.L. Keder, A. Butler // *Inorg. Chem.* – **1993**. – V. 32. – Issue 22. – P. 4754–4761.
51. Conte, V. A mechanistic investigation of bromoperoxidases mimicking systems. Evidence of a hypobromite-like vanadium intermediate from experimental data and ab initio calculations / V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, S. Rabbolini // *J. Mol. Catal. A.* – **1996**. – V. 113. – Issues 1-2. – P. 175–184.
52. Colpas, G. J. Functional Models for Vanadium Haloperoxidase: Reactivity and Mechanism of Halide Oxidation / G. J. Colpas, B. J. Hamstra, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro // *J. Am. Chem. Soc.* – **1996**. – V. 118. – Issue 14. – P. 3469–3478.
53. Butler, A. Mechanistic considerations of the vanadium haloperoxidases / A. Butler // *Coord. Chem. Rev.* – **1999**. – V. 187. – Issue 1. – P. 17–35.

54. Martinez, J. S. On the Regiospecificity of Vanadium Bromoperoxidase / J. S. Martinez, G. L. Carroll, R. A. Tschirret-Guth, G. Altenhoff, R. D. Little, A. Butler // *J. Am. Chem. Soc.* – **2001**. – V. 123. – Issue 14. – P. 3289–3294.
55. Feiters, M. C. Bromine is an Endogenous Component of a Vanadium Bromoperoxidase / M. C. Feiters, C. Leblanc, F. C. Kupper, W. Meyer-Klaucke, G. Michel, P. Potin // *J. Am. Chem. Soc.* – **2005**. – V. 127. – Issue 44. – P. 15340–15341.
56. Dinesh, C. U. Catalytic Halogenation of Selected Organic Compounds Mimicking Vanadate-dependent Marine Metalloenzymes / C. U. Dinesh, R. Kumar, B. Pandey, P. Kumar // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – **1995**. – Issue 6. – P. 611–612.
57. Moriuchi, T. An efficient vanadium-catalyzed bromination reaction / T. Moriuchi, M. Yamaguchi, K. Kikushima, T. Hirao // *Tetrahedron Lett.* – **2007**. – V. 48. – Issue 15. – P. 2667–2670.
58. Bora, U. Regioselective Bromination of Organic Substrates by Tetrabutylammonium Bromide Promoted by V_2O_5 – H_2O_2 : An Environmentally Favorable Synthetic Protocol / U. Bora, G. Bose, M. K. Chaudhuri, S. S. Dhar, R. Gopinath, A. T. Khan, B. K. Patel // *Org. Lett.* – **2000**. – V. 2. – Issue 3. – P. 247–249.
59. Bora, U. Peroxometal-mediated environmentally favorable route to brominating agents and protocols for bromination of organics / U. Bora, M. K. Chaudhuri, D. Dey, S. S. Dhar // *Pure Appl. Chem.* – **2001**. – V. 73. – Issue 1. – P. 93–102.
60. Khan, A.T. A highly efficient and environmentally benign synthesis of 6,8-dibromoflavones, 8-bromoflavones, 5,7-dibromoaurones and 7-bromoaurones / A.T. Khan, P. Goswami // *Tetrahedron Lett.* – **2005**. – V. 46. – Issue 30. – P. 4937–4940.
61. Khan, A. T. A mild and environmentally acceptable synthetic protocol for chemoselective α -bromination of β -keto esters and 1,3-diketones / A. T. Khan, P. Goswami, L. H. Choudhury // *Tetrahedron Lett.* – **2006**. – V. 47. – Issue 16. – P. 2751–2754.
62. Rothenberg, G. Vanadium-Catalysed Oxidative Bromination Using Dilute Mineral Acids and Hydrogen Peroxide: An Option for Recycling Waste Acid Streams / G. Rothenberg, J. H. Clark // *Org. Process Res. Dev.* – **2000**. – V. 4. – Issue 4. – P. 270–274.
63. Andersson, M. Vanadium Bromoperoxidases Mimicking Systems: Bromohydrins Formation as Evidence of the Occurrence of a Hypobromite-Like Vanadium Complex. // M. Andersson, V. Conte, F. Di Furia, S. Moro // *Tetrahedron Lett.* – **1995**. – V. 36. – Issue 15. – P. 2675–2678.

64. Conte, V. Sustainable vanadium(V)-catalyzed oxybromination of styrene: Two-phase system versus ionic liquids / V. Conte, B. Floris, P. Galloni, A. Silvagni // *Pure Appl. Chem.* – **2005**. – V. 77. – Issue 9. – P. 1575–1581.
65. Reis, P.M. Amavadin as a catalyst for the peroxidative halogenation, hydroxylation and oxygenation of alkanes and benzene / P.M. Reis, J.Armando.L. Silva, J.J.R. Frausto da Silva, A.J.L. Pombeiro // *Chem. Commun.* – **2000**. – P. 1845–1846.
66. Maurya, M.R. Polymer supported vanadium and molybdenum complexes as potential catalysts for the oxidation and oxidative bromination of organic substrates / M.R. Maurya, U. Kumar, P. Manikandan // *Dalton Trans.* – **2006**. – Issue 29. – P. 3561–3575.
67. Maurya, M.R. Oxidative bromination of salicylaldehyde by potassium bromide/H₂O₂ catalysed by dioxovanadium(V) complexes encapsulated in zeolite-Y: a functional model of haloperoxidases / M.R. Maurya, H. Saklani, S. Agarwal // *Catal. Commun.* – **2004**. – V. 5. – Issue 9. – P. 563–568.
68. Gubelmann, M. H. Structure and Bonding / M. H. Gubelmann, A. F. Williams – Berlin: Springer-Verlag, 1984. – V. 55. – P. 1–65.
69. Wahlen, J. Solid Materials as Sources for Synthetically Useful Singlet Oxygen / J. Wahlen, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, P. L. Alsters // *Adv. Synth. Catal.* – **2004**. – V. 346. – Issue 2-3. – P. 152–164.
70. Choudary, B. M. Regioselective Oxybromination of Activated Aromatic Compounds Catalysed by Ammonium Molybdate / B. M. Choudary, Y. Sudha, P. N. Reddy // *Synlett.* – **1994**. – Issue 6. – P. 450.
71. Conte, V. Oxybromination of Ethynylbenzene Catalysed by Molybdenum Complexes in Organic Solvent and in Ionic Liquids / V. Conte, B. Floris, P. Galloni, A. Silvagni // *Adv. Synth. Catal.* – **2005**. – V. 347. – Issue 10. – P. 1341–1344.
72. Jacobs, P. Layered double hydroxides exchanged with tungstate as biomimetic catalysts for mild oxidative bromination / P. Jacobs, B. Sels, D. De Vos, M. Buntinx, F. Pierard, A. Kirsch-De Mesmaeker // *Nature*. – **1999**. – Issue 400. – P. 855–857.
73. Sels, B.F. Transition metal anion exchanged layered double hydroxides as a bioinspired model of vanadium bromoperoxidase / B.F. Sels, D.E. De Vos, M. Buntinx, P.A. Jacobs // *J. Catal.* – **2003**. – V. 216. – P. 288–297.
74. Sels, B.F. Use of WO₄²⁻ on Layered Double Hydroxides for Mild Oxidative Bromination and Bromide-Assisted Epoxidation with H₂O₂ / B.F. Sels, D.E. De Vos, P.A. Jacobs // *J. Am. Chem. Soc.* – **2001**. – V. 123. – Issue 34. – P. 8350–8359.

75. Sinha, J. A green Hunsdiecker reaction: synthesis of β -bromostyrenes from the reaction of α,β -unsaturated aromatic carboxylic acids with KBr and H_2O_2 catalysed by $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in aqueous medium / J. Sinha, S. Layek, G. C. Mandal, M. Bhattacharjee // *Chem. Commun.* – **2001**. – Issue 19. – P. 1916–1917.
76. Choudary, B. M. Molybdate-exchanged Mg–Al–LDH catalyst: an eco-compatible route for the synthesis of β -bromostyrenes in aqueous medium / B. M. Choudary, T. Someshwar, M. Lakshmi Kantam, Ch. Venkat Reddy // *Catal. Commun.* – **2004**. – V. 5. – Issue 5. – P. 215–219.
77. Bezodis, P. The Bromination of Phenolic Methyl Ethers with Hydrogen Bromide using Sodium Tungstate and Hydrogen Peroxide as Oxidant / P. Bezodis, J. R. Hanson, P. Petit // *J. Chem. Res. Synop.* – **1996**. – P. 334–335.
78. Hanson, J.R. Catalysts for the oxidative bromination of aromatic amines and their N-acetyl derivatives / J.R. Hanson, A. Opakunle, P. Petit // *J. Chem. Res. Synop.* – **1995**. – Issue 11. – P. 457.
79. Meister, G. E. Molybdenum(VI)- and Tungsten(VI)-Mediated Biomimetic Chemistry of Vanadium Bromo peroxidase / G. E. Meister, A. Butler // *Inorg. Chem.* – **1994**. – V. 33. – Issue 15. – P. 3269–3275.
80. Choudary, B.M. The first example of bromination of aromatic compounds with unprecedented atom economy using molecular bromine / B.M. Choudary, T. Someshwar, Ch. Venkat Reddy, M. Lakshmi Kantam, K. Jeeva Ratnam, L.V. Sivaji // *Appl. Catal. A.* – **2003**. – V. 251. – P. 397–409.
81. Sels, B. A New Catalytic Route for the Oxidative Halogenation of Cyclic Enol Ethers using Tungstate Exchanged on Takovite / B. Sels, P. Levecque, R. Brosius, D. De Vos, P. Jacobs, D. W. Gammon, H. H. Kinfé // *Adv. Synth. Catal.* – **2005**. – V. 347. – Issue 1. – P. 93–104.
82. Mallick, S. Studies on heteropoly acid supported zirconia II. Liquid phase bromination of phenol and various organic substrates / S. Mallick, K. M. Parida // *Catal. Commun.* – **2007**. – V. 8. – Issue 6. – P. 889–893.
83. Mallik, S. Studies on heteropoly acid supported zirconia III: Oxidative bromination of phenol using phosphotungstic acid supported on zirconia / S. Mallik, K. M. Parida, S. S. Dash // *J. Mol. Catal. A.* – **2007**. – V. 261. – Issue 2. – P. 172–179.
84. Das, D. P. Liquid phase bromination of phenol II. Over heteropoly acid (HPA)-impregnated zirconium phosphate (ZrP) / D. P. Das, K. M. Parida // *Appl. Catal. A.* – **2006**. – V. 305. – Issue 1. – P. 32–38.

85. Das, D. P. Liquid phase bromination of phenol III. Over heteropoly acid (HPA)-impregnated titanium phosphate (TiP) / D. P. Das, K. M. Parida // *J. Mol. Catal. A.* – **2006**. – V. 253. – Issues 1-2. – P. 70–78.
86. Walker, J.V. Peroxidative Halogenation Catalyzed by Transition-Metal-Ion-Grafted Mesoporous Silicate Materials / J. V. Walker, M. Morey, H. Carlsson, A. Davidson, G. D. Stucky, A. Butler // *J. Am. Chem. Soc.* – **1997**. – V. 119. – Issue 29. – P. 6921–6922.
87. Das, D. P. Liquid phase bromination of phenol over titania pillared zirconium phosphate and titanium phosphate / D. P. Das, K. Parida // *Catal. Commun.* – **2006**. – V. 7. – Issue 2. – P. 68–72.
88. Espenson, J.H. Bromide Ions and Methyltrioxorhenium as Cocatalysts for Hydrogen Peroxide Oxidations and Brominations / J.H. Espenson, Z.L.Zhu, T.H. Zauche // *J.Org.Chem.* – **1999**. – V. 64. – Issue 4. – P. 1191–1196.
89. Iskra, J. Nonmetal-catalyzed iodination of arenes with iodide and hydrogen peroxide / J. Iskra, S. Stavber, M. Zupan // *Synthesis*. – **2004**. – Issue 11. – P. 1869–1873.
90. Narender, N. Eco-friendly oxyiodination of aromatic compounds using ammonium iodide and hydrogen peroxide / N. Narender, K. S. K. Reddy, K. V. V. Krishna Mohan, S.J. Kulkarni // *Tetrahedron Lett.* – **2007**. – V. 48. – Issue 35. – P. 6124–6128.
91. Jereb, M. Direct α -Iodination of Ketones Induced by Aqueous Hydrogen Peroxide / M. Jereb, J. Iskra, M. Zupan, S. Stavber // *Lett. Org. Chem.* – **2005**. – V. 2. – Issue 5. – P. 465–468.
92. Beinker, P. Oxidative Iodination of Aromatic Amides Using Sodium Perborate or Hydrogen Peroxide with Sodium Tungstate / P. Beinker, J. R. Hanson, N. Meindl, I.C.R. Medina // *J. Chem. Res. Synop.* – **1998**. – Issue 4. – P. 204–205.
93. Barluenga, J. New Iodination Reactions of Saturated Hydrocarbons / J. Barluenga, E. Camos-Gomez, D. Rodriguez, F. GonzalezBobes, J. M. Gonzalez // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2005**. – V. 44. – Issue 36. – P. 5851–5854.
94. Terent'ev, A.O. Facile Synthesis of E-Diiodoalkenes: H₂O₂-Activated Reaction of Alkynes with Iodine // A.O. Terent'ev, D.A. Borisov, I.B. Krylov, G.I. Nikishin // *Synthetic Communications*. – **2007**. – V. 37. – Issue 18. – P. 3151–3164.
95. Pavlinac, J. Iodination of Organic Compounds with Elemental Iodine in the Presence of Hydrogen Peroxide in Ionic Liquid Media / J. Pavlinac, K. K. Laali, M. Zupan, S. Stavber // *Aust. J. Chem.* – **2008**. – V. 61. – P. 946–955.
96. Jereb, M. Effective and selective iodofunctionalisation of organic molecules in water using the iodine–hydrogen peroxide tandem / M. Jereb, M. Zupan, S. Stavber // *Chem. Commun.* – **2004**. – P. 2614–2615.

97. Kim, M.M. Green iodination of pyrazoles with iodine/hydrogen peroxide in water / M. Kim, R. T. Ruck, D. Zhao, M. A. Huffman // *Tetrahedron Lett.* – **2008**. – V. 49. – Issue 25. – P. 4026–4028.
98. Pavlinac, J. “Green” iodination of dimethoxy- and trimethoxy-substituted aromatic compounds using an iodine-hydrogen peroxide combination in water / J. Pavlinac, M. Zupan, S. Stavbe // *Synthesis*. – **2006**. – Issue 15. – P. 2603–2607.
99. Pavlinac, J. Effect of Water on the Functionalization of Substituted Anisoles with Iodine in the Presence of F-TEDA-BF₄ or Hydrogen Peroxide / J. Pavlinac, M. Zupan, S. Stavber // *J. Org. Chem.* – **2006**. – V. 71. – Issue 3. – P. 1027– 1032.
100. Barluenga, J. New reactions in water: metal-free conversion of alcohols and ketones into α -iodoketones / J. Barluenga, M. Marco-Arias, F. Gonzalez-Bobes, A. Ballesteros, J. M. Gonzalez // *Chem. Commun.* – **2004**. – Issue 22. – P. 2616–2617.
101. Sun, K. Regioselective, Molecular Iodine-Mediated C3 Iodination of Quinolines / K. Sun, Y. Lv, J. Wang, J. Sun, L. Liu, M. Jia, X. Liu, Z. Li, X. Wang // *Org. Lett.* – **2015**. – V. 17. – Issue 18. – P. 4408–4411.
102. Lulinski, P. Eco-friendly oxidative iodination of various arenes with a urea-hydrogen peroxide adduct (UHP) as the oxidant // P. Lulinski, A. Kryska, M. Sosnowski, L. Skulski // *Synthesis*. – **2004**. – Issue 3. – P. 441–445.
103. Sosnowski, M. Microwave-Accelerated Iodination of Some Aromatic Amines, Using Urea-Hydrogen Peroxide Addition Compound (UHP) as the Oxidant / M. Sosnowski, L. Skulski // *Molecules*. – **2002**. – V. 7. – Issue 12. – P. 867–870.
104. Pavlinac, J. Solvent-free iodination of organic molecules using the I₂/urea–H₂O₂ reagent system / J. Pavlinac, M. Zupan, S. Stavber // *Org. Biomol. Chem.* – **2007**. – V. 5. – Issue 4. – P. 699–707.
105. Pavlinac, J. Iodination of Organic Compounds Using the Reagent System I₂–30% aq. H₂O₂ under Organic Solvent-free Reaction Conditions / J. Pavlinac, M. Zupan, S. Stavber // *Acta Chim. Slov.* – **2009**. – Issue 55. – P. 841–849.
106. Zielinska, A. Eco-friendly Oxidative Iodination of Various Arenes with Sodium Percarbonate as the Oxidant / A. Zielinska, L. Skulski // *Molecules*. – **2005**. – V. 10. – Issue 10. – P. 1307–1317.
107. Hanson, J.R. Oxidative Bromination of Aromatic Amides using Sodium Perborate as Oxidant / J.R. Hanson, S. Harpel, I.C.R. Medina, D. Rose // *J. Chem. Res. Synop.* – **1997**. – Issue 11. – P. 432–433.

108. Roche, D. Mild and regioselective oxidative bromination of anilines using potassium bromide and sodium perborate / D. Roche, K. Prasad, O. Repic, T.J. Blacklock // *Tetrahedron Lett.* – **2000**. – V. 41. – Issue 13. – P. 2083–2085.
109. Weissermel, K. Einige Additionsreaktionen mit Olefinen / K. Weissermel, M. Lederer. // *Chem. Ber.* – **1963**. – V. 96 – Issue. 1. – P. 77–87.
110. Richardson, W.H. The Reaction Of Chloro-t-Butyl Hydroperoxide With Base / W.H. Richardson, J.W. Peters, W.P. Konopka // *Tetrahedron Letters*. – **1966**. – V. 7. – Issue 45. – P. 5531–5535;
111. Kopecky, K. R. Preparation and base-catalyzed reactions of some β -halohydroperoxides / K. R. Kopecky, J. H. Sande, C. Mumford // *Canadian Journal of Chemistry*. – **1968**. – V. 46. – Issue 1. – P. 21 – 24;
112. Kopecky, K.R. Preparation and Thermolysis of some 1,2-Dioxetane / K.R. Kopecky, J.E. Filby, C. Mumford, P.A. Lockwood, J. Ding // *Canadian Journal of Chemistry*. – **1975**. – V. 53 – Issue 8. – P. 1103 – 1122;
113. Schulz, M. Anlagerung von Halogen und Wasserstoffperoxid an Olefine / M. Schulz, A. Rieche, K. Kirschke // *Chem. Ber.* – **1967**. – V. 100. – Issue. 1. – P. 370–374;
114. Gammon, D.W. A simple, efficient alternative for highly stereoselective iodoacetoxylation of protected glycals / D.W. Gammon, H.H. Kinf, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, B.F. Sels // *Tetrahedron Lett.* – **2004**. – V. 45. – Issue 52. – P. 9533–9536.
115. Barluenga, J. Reaction of Alkenes with Hydrogen Peroxide and Sodium Iodide: A Nonenzymatic Biogenic-Like Approach to Iodohydrins / J. Barluenga, M. Marco-Arias, F. Gonzalez-Bobes, A. Ballesteros, J. M. Gonzalez // *Chem. Eur. J.* – **2004**. – V. 10. – Issue 7. – P. 1677–1682.
116. Jereb, M. Hydrogen peroxide induced iodine transfer into alkenes / M. Jereb, M. Zupan, S. Stavber // *Green Chem.* – **2005**. – V. 7. – Issue 2. – P. 100–104.
117. Terent'ev, A.O. A New Approach to the Synthesis of Vicinal Iodoperoxyalkanes by the Reaction of Alkenes with Iodine and Hydroperoxides / A.O. Terent'ev, I.B. Krylov, D.A. Borisov, G.I. Nikishin // *Synthesis*. – **2007**. – Issue 19. – P. 2979–2986.
118. Terent'ev, A.O. Reaction of Enol Ethers with the I_2 – H_2O_2 System: Synthesis of 2-Iodo-1-methoxyhydroperoxides and Their Deperoxidation and Demethoxylation to 2-Iodoketones. / A.O. Terent'ev, A.M. Borisov, M.M. Platonov, Z.A. Starikova, V.V. Chernyshev, G.I. Nikishin // *Synthesis*. – **2009**. – Issue 24. – P. 4159–4166.
119. Greb, M. The (Schiff base)vanadium(V) Complex Catalyzed Oxidation of Bromide – A New Method for the in situ Generation of Bromine and Its Application in the Synthesis of

- Functionalized Cyclic Ethers / M. Greb, J. Hartung, F. Kohler, K. Spehar, R. Kluge, R. Csuk // *Eur. J. Org. Chem.* – **2004**. – Issue 18. – P. 3799–3812.
120. Drake, M.D. Substituent Effects in Arylseleninic Acid-Catalyzed Bromination of Organic Substrates with Sodium Bromide and Hydrogen Peroxide / M.D. Drake, M.A. Bateman, M.R. Detty // *Organometallics*. – **2003**. – V. 22. – Issue 20. – P. 4158–4162.
121. Goodman, M.A. Selenoxides as Catalysts for the Activation of Hydrogen Peroxide. Bromination of Organic Substrates with Sodium Bromide and Hydrogen Peroxide / M.A. Goodman, M.R. Detty // *Organometallics*. – **2004**. – V. 23. – Issue 12. – P. 3016–3020.
122. Mellegaard-Waetzig, S.R. Selenium-catalyzed oxidative halogenations / S.R. Mellegaard-Waetzig, C. Wang, J.A. Tunge // *Tetrahedron*. – **2006**. – V. 62. – Issue 30. – P. 7191–7198.
123. Bennett, S.M. A Xerogel-Sequestered Selenoxide Catalyst for Brominations with Hydrogen Peroxide and Sodium Bromide in an Aqueous Environment / S.M. Bennett, Y. Tang, D. McMaster, F. V. Bright, M.R. Detty // *J. Org. Chem.* – **2008**. – V. 73. – Issue 17. – P. 6849–6852.
124. Detty, M.R. Positive Halogens from Halides and Hydrogen Peroxide with Organotellurium Catalysts / M.R. Detty, F. Zhou, A.E. Friedman // *J. Am. Chem. Soc.* – **1996**. – V. 118. – Issue 2. – P. 313–318.
125. Abe, M. 21-Telluraporphyrins. 2. Catalysts for Bromination Reactions with Hydrogen Peroxide and Sodium Bromide / M. Abe, Y. You, M. R. Detty // *Organometallics*. – **2002**. – V. 21. – Issue 21. – P. 4546–4551.
126. Higgs, D.E. Iodination of Organic Substrates with Halide Salts and H₂O₂ Using an Organotelluride Catalyst / D.E. Higgs, M.I. Nelen, M.R. Detty // *Org. Lett.* – **2001**. – V. 3. – Issue 3. – P. 349–352.
127. Francavilla, C. Dendrimeric Organochalcogen Catalysts for the Activation of Hydrogen Peroxide: Improved Catalytic Activity through Statistical Effects and Cooperativity in Successive Generations / C. Francavilla, M.D. Drake, F.V. Bright, M.R. Detty // *J. Am. Chem. Soc.* – **2001**. – V. 123. – Issue 1. – P. 57–67.
128. Scott, W.K. Cu(II)-Catalyzed Aerobic Hydroperoxidation of Meldrum's Acid Derivatives and Application in Intramolecular Oxidation: A Conceptual Blueprint for O₂/H₂ Dihydroxylation / W.K. Scott, T.D. Dung, S.J. Jeffrey // *Org. Lett.* – **2012**. – V. 14. – Issue 23. – P. 5932–5935.
129. Nurhan, K. An Intramolecular Substitution of Hydroperoxy-endoperoxide to a Bis-endoperoxide / K. Nurhan, S. Ertan, K. Yunus // *Org. Lett.* – **2006**. – V. 8. – Issue 9. – P. 1791–1793.

130. Kim, H. Antimalarial Activity of Novel 1,2,5,6-Tetraoxacycloalkanes and 1,2,5-Trioxacycloalkanes / H. Kim, K. Begum, N. Ogura, Y. Wataya, Y. Nonami, T. Ito, A. Masuyama, M. Nojima, K.J. McCullough // *J. Med. Chem.* – **2003**. – V. 46. – Issue 10. – P. 1957-1961.
131. Dussault, P.H. Peroxycarbenium Mediated C-C Bond Formation: Synthesis of Cyclic Peroxides from Monoperoxyketals / P.H. Dussault, H.J. Lee, Q.J. Niu // *J. Org. Chem.* – **1995**. – V. 60. – Issue 4. – P. 784-785.
132. Wong, Y.-C. Tandem Cyclization of α -Cyano α -Alkynyl Aryl Ketones Induced by *tert*-Butyl Hydroperoxide and Tetrabutylammonium Iodide / Y.-C. Wong, C.-T. Tseng, T.-T. Kao, Y.-C. Yeh, K.-S. Shia // *Org. Lett.* – **2012**. – V. 14. – Issue 23. – P. 6024–6027.
133. Kloeckner, U. Iodide-Catalyzed Halocyclization/Cycloaddition/Elimination Cascade Reaction / U. Kloeckner, P. Finkbeiner, B. J. Nachtsheim // *J. Org. Chem.* – **2013**. – V. 78. – Issue 6. – P. 2751–2756.
134. Nobuta, T. Molecular Iodine Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling Reaction between Two sp^3 C-H Bonds Using Hydrogen Peroxide / T. Nobuta, N. Tada, A. Fujiya, A. Kariya, T. Miura, A. Itoh // *Org. Lett.* – **2013**. – V. 15. – Issue 3. – P. 574–577.
135. Nobuta, T. Molecular-iodine-catalyzed aerobic photooxidative C–C bond formation between tertiary amines and carbon nucleophiles / T. Nobuta, A. Fujiya, T. Yamaguchi, N. Tada, T. Miura, A. Itoh // *RSC Adv.* – **2013**. – V. 3. – Issue 26. – P. 10189–10192.
136. Li, L.-T. nBu_4NI -catalyzed C3-formylation of indoles with N-methylaniline / L.-T. Li, J. Huang, H.-Y. Li, L.-J. Wen, P. Wang, B. Wang // *Chem. Commun.* – **2012**. – Issue 48. – P. 5187–5189.
137. Li, L.-T. Potassium iodide catalyzed simultaneous C3-formylation and N-aminomethylation of indoles with 4-substituted-N,N-dimethylanilines / L.-T. Li, H.-Y. Li, L.-J. Xing, L.-J. Wen, P. Wang, B. Wang // *Org. Biomol. Chem.* – **2012**. – V. 10. – Issue 48. – P. 9519–9522.
138. Wu, W. Mild and Selective Ru-Catalyzed Formylation and Fe-Catalyzed Acylation of Free (N H) Indoles Using Anilines as the Carbonyl Source / W. Wu, W. Su // *J. Am. Chem. Soc.* – **2011**. – V. 133. – Issue 31. – P. 11924–11927.
139. Ferreira, E.M. Catalytic C-H Bond Functionalization with Palladium(II): Aerobic Oxidative Annulations of Indoles / E.M. Ferreira, B.M. Stoltz // *J. Am. Chem. Soc.* – **2003**. – V. 125. – Issue 32. – P. 9578–9579.

140. Jia, Z. Iodide-Ion-Catalyzed Carbon–Carbon Bond-Forming Cross-Dehydrogenative Coupling for the Synthesis of Indole Derivatives / Z. Jia, T. Nagano, X. Li, A. S. C. Chan // *Eur. J. Org. Chem.* – **2013**. – Issue 5. – P. 858–861.
141. Tang, S. Tuning radical reactivity using iodine in oxidative C(sp³)–H/C(sp)–H cross-coupling: an easy way toward the synthesis of furans and indolizines / S. Tang, K. Liu, Y. Long, X. Qi, Y. Lan, A. Lei // *Chem Commun.* – **2015**. – Issue 51. – P. 8769–8772.
142. Mai, W.-P. *n*Bu₄Ni-catalyzed direct synthesis of α -ketoamides from aryl methyl ketones with dialkylformamides in water using TBHP as oxidant / W.-P. Mai, H.-H. Wang, Z.-C. Li, J.-W. Yuan, Y.-M. Xiao, L.-R. Yang, P. Mao, L.-B. Qu // *Chem. Commun.* – **2012**. – V. 48. – Issue 81. – P. 10117–10119.
143. Zhao, Q. Direct use of formamides as amino group sources via C–N bond cleavage: a catalytic oxidative synthesis of α -ketoamides from acetophenones and formamides under metal-free conditions / Q. Zhao, T. Miao, X. Zhang, W. Zhou, L. Wang // *Org. Biomol. Chem.* – **2013**. – V. 11. – Issue 11. – P. 1867–1873.
144. Lamani, M. NIS-Catalyzed Reactions: Amidation of Acetophenones and Oxidative Amination of Propiophenones / M. Lamani, K. R. Prabhu // *Chem. – Eur. J.* – **2012**. – V. 18. – Issue 46. – P. 14638–14642.
145. Liu, Z. Cross Coupling of Acyl and Aminyl Radicals: Direct Synthesis of Amides Catalyzed by Bu₄Ni with TBHP as an Oxidant / Z. Liu, J. Zhang, S. Chen, E. Shi, Y. Xu, X. Wan // *Angew. Chem., Int. Ed.* – **2012**. – V. 51. – Issue 13. – P. 3231–3235.
146. Li, H. Metal-free *n*-Bu₄Ni-catalyzed direct synthesis of amides from alcohols and *N,N*-disubstituted formamides / H. Li, J. Xie, Q. Xue, Y. Cheng, C. Zhu // *Tetrahedron Lett.* – **2012**. – V. 53. – Issue 48. – P. 6479–6482.
147. Xu, K. Direct Amidation of Alcohols with *N*-Substituted Formamides under Transition-Metal-Free Conditions / K. Xu, Y. Hu, S. Zhang, Z. Zha, Z. Wang // *Chem. – Eur. J.* – **2012**. – V. 18. – Issue 32. – P. 9793–9797.
148. Wang, G. Et₄Ni-Catalyzed Amidation of Aldehydes and Alcohols with Ammonium Salts / G. Wang, Q.-Y. Yu, S.-Y. Chen, X.-Q. Yu // *Org. Biomol. Chem.* – **2014**. – V. 12. – Issue 3. – P. 414–417.
149. Mai, W.-P. *n*Bu₄Ni-catalyzed unexpected amide bond formation between aldehydes and aromatic tertiary amines / W.-P. Mai, G. Song, J.-W. Yuan, L.-R. Yang, G.-C. Sun, Y.-M. Xiao, P. Mao, L.-B. Qu // *RSC Adv.* – **2013**. – V. 3. – Issue 12. – P. 3869–3872.
150. Wang, S. *n*Bu₄Ni-catalyzed oxidative amidation of aldehydes with tertiary amines / S. Wang, J. Wang, R. Guo, G. Wang, S.-Y. Chen, X.-Q. Yu // *Tetrahedron Lett.* – **2013**. – V. 54. – Issue 46. – P. 6233–6236.

151. Yoshimura, A. Hypoiodite-Mediated Metal-Free Catalytic Aziridination of Alkenes / A. Yoshimura, K.R. Middleton, C. Zhu, V.N. Nemykin, V.V. Zhdankin // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2012**. – V. 51. – Issue 32. – P. 8059– 8062.
152. Ma, L. TBAI-catalyzed oxidative coupling of aminopyridines with β -keto esters and 1,3-diones—synthesis of imidazo[1,2-*a*]pyridines / L. Ma, X. Wang, W. Yu, B. Han // *Chem. Commun.* – **2011**. – Issue 47. – P. 11333–11335.
153. Xie, J. Metal-free, organocatalytic cascade formation of C–N and C–O bonds through dual sp^3 C–H activation: oxidative synthesis of oxazole derivatives / J. Xie, H. Jiang, Y. Cheng, C. Zhu // *Chem. Commun.* – **2012**. – Issue 48. – P. 979–981.
154. T. Froehr, C. P. Sindlinger, U. Kloeckner, P. Finkbeiner and B. J. Nachtsheim, *Org. Lett.*, 2011, 13, 3754–3757.
155. Xue, Q. Metal-free, highly efficient organocatalytic amination of benzylic C–H bonds / Q. Xue, J. Xie, H. Li, Y. Cheng and C. Zhu // *Chem. Commun.* – **2013**. – Issue 49. – P. 3700–3702.
156. Rajamanickam, S. Bu_4NI Catalyzed C–N Bond Formation via Cross-Dehydrogenative Coupling of Aryl Ethers (C sp^3 –H) and Tetrazoles (N–H) / S. Rajamanickam, G. Majji, S. Kumar Santra, B.K. Patel // *Org. Lett.* – **2015**. – V. 17. – Issue 22. – P. 5586–5589.
157. Lv, Y. nBu_4NI -Catalyzed oxidative imidation of ketones with imides: synthesis of α -amino ketones / Y. Lv, Y. Li, T. Xiong, Y. Lu, Q. Liu, Q. Zhang // *Chem. Commun.* – **2014**. – Issue 50. – P. 2367–2369.
158. Chen, S. Direct Condensation of Sulfonamide and Formamide: NaI-Catalyzed Synthesis of N-Sulfonyl Formamidine Using TBHP as Oxidant / S. Chen, Y. Xu, X. Wan // *Org. Lett.* – **2011**. – V. 13. – Issue 23. – P. 6152– 6155.
159. Uyanik, M. Quaternary Ammonium (Hypo)iodite Catalysis for Enantioselective Oxidative Cycloetherification // M. Uyanik, H. Okamoto, T. Yasui and K. Ishihara // *Science*. – **2010**. – V. 328. – Issue 5984. – P. 1376–1379.
160. Uyanik, M. In Situ Generated (Hypo)Iodite Catalysts for the Direct α Oxyacylation of Carbonyl Compounds with Carboxylic Acids / M. Uyanik, D. Suzuki, T. Yasui, K. Ishihara // *Angew. Chem., Int. Ed.* – **2011**. – V. 50. – Issue 23. – P. 5331–5334.
161. Feng, J. A Metal-Free Oxidative Esterification of the Benzyl C–H Bond // J. Feng, S. Liang, S.-Y. Chen, J. Zhang, S.-S. Fu, X.-Q. Yu // *Adv. Synth. Catal.* – **2012**. – V. 354. – Issue 7. – P. 1287–1292.
162. Chen, L. Bu_4NI -Catalyzed CO Bond Formation by Using a Cross-Dehydrogenative Coupling (CDC) Reaction / L. Chen, E. Shi, Z. Liu, S. Chen, W. Wei, H. Li, K. Xu, X. Wan // *Chem. – Eur. J.* – **2011**. – V. 17. – Issue 15. – P. 4085–4089.

163. Shi, E. Tetrabutylammonium Iodide Catalyzed Synthesis of Allylic Ester with *tert*-Butyl Hydroperoxide as an Oxidant / E. Shi, Y. Shao, S. Chen, H. Hu, Z. Liu, J. Zhang, X. Wan // *Org. Lett.* – **2012**. – V. 14. – Issue 13. – P. 3384–3387.
164. Xue, Q. Metal-Free, *n*-Bu₄NI-Catalyzed Regioselective Difunctionalization of Unactivated Alkenes / Q. Xue, J. Xie, P. Xu, K. Hu, Y. Cheng, C. Zhu // *ACS Catal.* – **2013**. – V. 3. – Issue 6. – P. 1365–1368.
165. Zhang, S. Bu₄NI-catalyzed decarboxylative acyloxylation of an sp³ C–H bond adjacent to a heteroatom with α -oxocarboxylic acids / S. Zhang, L.-N. Guo, H. Wang, X.-H. Duan // *Org. Biomol. Chem.* – **2013**. – V. 11. – Issue 26. – P. 4308–4311.
166. Majji, G. Easy access to benzylic esters directly from alkyl benzenes under metal-free conditions / G. Majji, S. Guin, A. Gogoi, S. K. Rout, B. K. Patel // *Chem. Commun.* – **2013**. – V. 49. – Issue 29. – P. 3031–3033.
167. Huang, J. Bu₄NI-catalyzed benzylic acyloxylation of alkylarenes with aromatic aldehydes / J. Huang, L.-T. Li, H.-Y. Li, E. Husan, P. Wang, B. Wang // *Chem. Commun.* – **2012**. – V. 48. – Issue 82. – P. 10204–10206.
168. Liu, L. Transition metal free oxidative esterification of alcohols with toluene / L. Liu, L. Yun, Z. Wang, X. Fu, C.-H. Yan // *Tetrahedron Lett.* – **2013**. – V. 54. – Issue 39. – P. 5383–5386.
169. Wei, W. Synthesis of *tert*-butyl peresters from aldehydes by Bu₄NI-catalyzed metal-free oxidation and its combination with the Kharasch–Sosnovsky reaction / W. Wei, C. Zhang, Y. Xu, X. Wan // *Chem. Commun.* – **2011**. – V. 47. – Issue 38. – P. 10827–10829.
170. Tan, B. Organocatalytic Amidation and Esterification of Aldehydes with Activating Reagents by a Cross-Coupling Strategy / B. Tan, N. Toda, C.F. Barbas III // *Angew. Chem., Int. Ed.* – **2012**. – V. 51. – Issue 50. – P. 12538–12541.
171. Li, X. Tetrabutylammonium iodide catalyzed allylic sulfonylation of α -methyl styrene derivatives with sulfonylhydrazides / X. Li, X. Xu, C. Zhou // *Chem. Commun.* – **2012**. – Issue 48. – P. 12240–12242.
172. Li, X. Tetrabutylammonium iodide catalyzed allylic sulfonylation of Baylis–Hillman acetates with sulfonylhydrazides in water / X. Li, X. Xu, Y. Tang // *Org. Biomol. Chem.* – **2013**. – V. 11. – Issue 10. – P. 1739–1742.
173. Li, X. Synthesis of Sulfonated Oxindoles by Potassium Iodide Catalyzed Arylsulfonylation of Activated Alkenes with Sulfonylhydrazides in Water / X. Li, X. Xu, P. Hu, X. Xiao, C. Zhou // *J. Org. Chem.* – **2013**. – V. 78. – Issue 14. – P. 7343–7348.

174. Gao, Y. KI-catalyzed arylation of benzothiazoles from the coupling of aryl aldehydes with benzothiazoles in neat water / Y. Gao, Q. Song, G. Cheng, X. Cui // *Org. Biomol. Chem.* – **2014**. – V. 12. – Issue 7. – P. 1044–1047.
175. Iodine-Catalysed Versatile Sulfenylation of Indoles with Thiophenols: Controllable Synthesis of mono- and bis-Arylthioindoles // H. Zhang, X. Bao, Y. Song, J. Qu, B. Wang // *Tetrahedron*. – **2015**. – V. 71. – Issue 47. – P. 8885–8891.
176. Zhang, J. Iodide-Catalyzed Synthesis of N-Nitrosamines via C-N Cleavage of Nitromethane / J. Zhang, J. Jiang, Y. Li, X. Wan // *J. Org. Chem.* – **2013**. – V. 78. – Issue 22. – P. 11366–11372.
177. Filipan-Litvic, M. An efficient, metal-free, room temperature aromatization of Hantzsch 1,4-dihydropyridines with urea–hydrogen peroxide adduct, catalyzed by molecular iodine / M. Filipan-Litvic, M. Litvic, V. Vinkovic // *Tetrahedron*. – **2008**. – V. 64. – Issue 24. – P. 5649–5656.
178. Zmitek, K. Iodine as a Catalyst for Efficient Conversion of Ketones to gem-Dihydroperoxides by Aqueous Hydrogen Peroxide / K. Zmitek, M. Zupan, S. Stavber, J. Iskra // *Org. Lett.* – **2006**. – V. 8. – Issue 12. – P. 2491–2494.
179. Zmitek, K. The Effect of Iodine on the Peroxidation of Carbonyl Compounds / K. Zmitek, M. Zupan, S. Stavber, J. Iskra // *J. Org. Chem.* – **2007**. – V. 72. – Issue 17. – P. 6534–6540.
180. Terent'ev, A.O. Synthesis of 1-hydroperoxy-1'-alkoxyperoxides by the iodine-catalyzed reactions of geminal bishydroperoxides with acetals or enol ethers / A.O. Terent'ev, M.M. Platonov, I.B. Krylov, V.V. Chernyshev, G.I. Nikishin // *Org. Biomol. Chem.* – **2008**. – V. 6. – Issue 23. – P. 4435–4441.
181. Belyakov, P.A. Mechanistic insight into organic and catalytic reactions by joint studies using mass spectrometry and NMR spectroscopy / P.A. Belyakov, V.I. Kadentsev, A.O. Chizhov, N.G. Kolotyckina, A.S. Shashkov, V.P. Ananikov // *Mendeleev Commun.* – **2010**. – V. 20. – Issue 3. – P. 125 - 131.
182. Качала, В.В. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии / В.В. Качала, Л.Л. Хемчан, А.С. Кашин, Н.В. Орлов, А.А. Грачев, С.С. Залесский, В.П. Анаников // *Успехи химии* – **2013**. – Т. 82. – № 7. – С. 648–685.
183. Ogibin, Y.N. A rearrangement of 1-hydroperoxy-2-oxabicycloalkanes into lactones of ω -acyloxy-(ω -3)-hydroxyalkanoic acids related to the Criegee reaction / Y.N. Ogibin, A.O.

- Terent'ev, A.V. Kutkin, G.I. Nikishin // *Tetrahedron Lett.* – **2002**. – V. 43. – Issue 7. – P. 1321–1324.
184. Brown, D.J. The Dimroth rearrangement. Part IX. The formation and isomerisations of propynyl (and related)-iminopyrimidines / D.J. Brown, B.T. England // *Journal of the Chemical Society [Section] C: Organic.* – **1967**. – P. 1922 - 1927.
185. Hwu, J.R. Silicon-Controlled Allylation of 1,3-Dioxo Compounds by Use of Allyltrimethylsilane and Ceric Ammonium Nitrate / J.R. Hwu, C.N. Chen, S.-S. Shiao, // *J. Org. Chem.* – **1995**. – V. 60. – Issue 4. – P. 856 - 862.
186. Yang, W. Efficient synthesis of highly substituted pyrroles through a Pd(OCOCF₃)₂-catalyzed cascade reaction of 2-alkenal-1,3-dicarbonyl compounds with primary amines / W. Yang, L. Huang, H. Liu, W. Wang, H. Li // *Chem. Commun.* – **2013**. V 49. – Issue 41. – P. 4667-4669.
187. Ohtsuka, Y. Reductive Desymmetrization of 2-Alkyl-1,3-diketones Catalyzed by Optically Active β -Ketoiminato Cobalt Complexes / Y. Ohtsuka, K. Koyasu, T. Ikeno, T. Yamada // *Org. Lett.* – **2001**. – V. 3. – Issue 16. – P. 2543 - 2546.
188. Ranu, B.C. Solvent-Controlled Highly Selective Bis- and Monoallylation of Active Methylene Compounds by Allyl Acetate with Palladium(0) Nanoparticle / B.C. Ranu, K. Chattopadhyay, L. Adak // *Org. Lett.* – **2007**. – V. 9. – Issue 22. – P. 4595-4598.
189. Lloris, M.E. Reaction of copper(II) β -diketonates under free radical conditions. Preparation of highly congested β -diketones / M.E. Lloris, N. Galvez, J. Marquet, M. Moreno-Manas // *Tetrahedron.* – **1991**. – V. 47. – Issue 37. – P. 8031–8042.
190. Rüttinger, R. Reversal of Selectivity in Gold-Catalyzed Cyclizations of 3,3-Disubstituted 1,4-Diynes / R. Rüttinger, J. Leutzow, M. Wilsdorf, K. Wilckens, C. Czekelius // *Org. Lett.* – **2011**. – V. 13. – Issue 2. – P. 224–227.
191. Terentev, A.O. Selective Synthesis of Cyclic Peroxides from Triketones and H₂O₂ / A.O. Terent'ev, I.A. Yaremenko, V.V. Chernyshev, V.M. Dembitsky, G.I. Nikishin // *J. Org. Chem.* – **2012**. – V. 77. – Issue 4. – P. 1833–1842.
192. Kappe, T. A Facile Synthesis of 1-Oxo-1H-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olates / T. Kappe, C. Kos // *Synthesis.* – **1989**. – Issue 8. – P. 629-630.
193. Shevchenko, S.E. Synthesis of 3-alkyl(aryl)thietanes / S.E. Shevchenko, N.P. Volynskii // *Petroleum Chemistry.* – **2008**. – V. 48. – Issue 2. – P. 123-128.
194. Szabo, G.T. Co-Catalytic Effects in Phase-Transfer Catalyzed Reactions / G.T. Szabo, K. Aranyosi, M. Csiba, L. Toke // *Synthesis.* – **1987**. – Issue 6. – P. 565– 566.
195. Brace, N.O. Syntheses with perfluoroalkyl iodides. A review. Part III / N.O. Brace // *J. Org. Chem.* – **1975**. – V. 40. – Issue 7. – P. 851–858.

- 196.Elaridi, J. A catalytic asymmetric synthesis of 5,5-dimethylproline / J. Elaridi, A. Thaqi, A. Prosser, W.R. Jackson, A.J. Robinson // *Tetrahedron Asymmetry*. – **2005**. – V. 16. – Issue 7. – P. 1309–1319.
- 197.Newman, M.S. Novel synthesis of disubstituted maleic anhydrides by the pyrolysis of 1-ethoxy-1-alkenyl esters of .alpha.-keto acids / M.S. Newman, W.M. Stalick // *Journal of Organic Chemistry*. – **1973**. – V. 38. – Issue 19. – P. 3386–3389.
- 198.Borowiecki, L. Investigations of borane series. Part III. Rearrangements of 3,3-ethylenedioxybornan-2-ium ion / L. Borowiecki, A. Kazubski // *Polish Journal of Chemistry*. – **1978**. – V. 52. – P. 1447 - 1455.
- 199.Terent'ev, A.O. Selective Synthesis of Unsymmetrical Peroxides: Transition-Metal-Catalyzed Oxidation of Malononitrile and Cyanoacetic Ester Derivatives by *tert*-Butyl Hydroperoxide at the α -Position / A.O. Terent'ev, D.A. Borisov, V.V. Semenov, V.V. Chernyshev, V.M. Dembitsky, G.I. Nikishin // *Synthesis*. – **2011**. – Issue 13. – P. 2091–2100.
- 200.Sparrow, K. An efficient synthesis of 3-alkyl-1,5,3-dioxazepanes and their use as electrophiles in double-Mannich reactions / K. Sparrow, D. Barker, M.A. Brimble // *Tetrahedron*. – **2012**. – V. 68. – Issue 4. – P. 1017–1028.
- 201.Chandan, N. Rapid synthesis of substituted pyrrolines and pyrrolidines by nucleophilic ring closure at activated oximes / N. Chandan, A.L. Thompsona, M.G. Moloney // *Org. Biomol. Chem*. – **2012**. – V. 10. – Issue 39. – P. 7863-7868.
- 202.Nelson, J.H. Nickel-catalyzed Michael additions of .beta.-dicarbonyls / J.H. Nelson, P.N. Howells, G.C. DeLullo, G.L. Landen, R.A. Henry // *J. Org. Chem*. – **1980**. – V. 45. – Issue 7 – P. 1246–1249.
- 203.Lykakis, I.N. Deuterium kinetic isotope effects in homogeneous decatungstate catalyzed photooxygenation of 1,1-diphenylethane and 9-methyl-9H-fluorene: evidence for a hydrogen abstraction mechanism / I.N. Lykakis, M. Orfanopoulos // *Tetrahedron Letters*. – **2005** – V. 46. – Issue 45. – P. 7835–7839
- 204.Noland, W.E. Cycloaddition reactions of indenenes. 2. Reactions with dimethyl acetylenedicarboxylate and maleic anhydride / W.E. Noland, V. Kameswaran, L.L. Landucci // *J. Org. Chem*. – **1980**. – V. 45. – Issue 23. – P. 4564 - 4572.
- 205.Russell, G.A. Application of electron spin resonance spectroscopy to studies of valence isomerization. V. Aliphatic semidiones. XXVIII. Formation of bicyclo[3.2.0]hept-2-ene-6,7-semidiones from bicyclo[3.2.0] and -[2.2.1]precursors / G.A. Russell, K.D. Schmitt, J.Mattox // *J. Am. Chem. Soc*. – **1975**. – V. 97. – Issue 7. – P. 1882–1891.

206. Antonioletti, R. A Convenient Approach To Furan Derivatives By I₂-induced Cyclisation of 2-alkenyl Substituted 1,3-dicarbonyl Compounds / R. Antonioletti, F. Bonadies, A. Scettri // *Tetrahedron Letters*. – **1988**. – V. 39. – P. 4987–4990.
207. Fernandes, R.A. An expedient osmium(VI)/K₃Fe(CN)₆-mediated selective oxidation of benzylic, allylic and propargylic alcohols / R.A. Fernandes, V. Bethi // *RSC Adv*. – **2014**. – V. 4. – Issue 76. – P. 40561-40568.