

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

на правах рукописи



КРЫЛОВ ИГОРЬ БОРИСОВИЧ

**Окислительное С-О сочетание
алкиларенов, β -дикарбонильных соединений и их аналогов с
оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами**

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Москва – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

1	ВВЕДЕНИЕ.....	4
2	ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С-О СОЧЕТАНИЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	8
2.1	Введение к литературному обзору.....	8
2.2	Основная часть литературного обзора	10
2.2.1	С-Реагенты с направляющими группами в реакциях окислительного С-О сочетания	10
2.2.2	Альдегиды и спирты как С-реагенты в реакциях окислительного С-О сочетания	23
2.2.3	Кетоны и 1,3-дикарбонильные соединения как С-реагенты в реакциях окислительного С-О сочетания	45
2.2.4	Соединения с аллильным, пропаргильным или бензильным фрагментом как С-реагенты в реакциях окислительного С-О сочетания	53
2.2.5	Простые эфиры, амины и амиды как С-реагенты в реакциях окислительного С-О сочетания	70
2.2.6	Другие реакции окислительного С-О сочетания	74
2.2.7	Реакции окислительного сочетания СН-реагентов со стабильными О-радикалами	77
2.3	Заключение к литературному обзору	87
3	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	89
3.1	Окислительное сочетание оксимов с β -дикарбонильными соединениями	89
3.2	Окислительное сочетание N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами	104
3.3	Окислительное сочетание N-гидроксифталимида с алкиларенами и родственными соединениями.....	119
4	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	130
4.1	Стартовые соединения	130
4.2	Эксперименты к таблице 9	134
4.3	Эксперименты к таблице 10	135
4.4	Эксперименты к таблице 11	143
4.5	Эксперименты к таблице 12	144
4.6	Эксперименты к таблице 13	145
4.7	Реакция этил 3-оксогексаноата 49 с NHPI и $Mn(OAc)_3$	154

4.8	Исследование реакционной смеси этил 2-ацетилгексаноата 1b, N-гидроксифталимида 23a и триацетата марганца в уксусной кислоте методом спектроскопии ЭПР.....	155
4.9	Эксперименты к таблице 14	157
4.10	Эксперименты к таблице 15	158
4.11	Эксперименты к таблице 16	159
4.12	Дополнительный эксперимент по установлению механизма образования продукта С-О сочетания 54a	162
5	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	163
6	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	165
7	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	166

1 ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Диссертационная работа посвящена развитию малоизученного класса процессов — окислительного С-О кросс-сочетания на примере взаимодействия фундаментальных для органической химии типов соединений: оксимов, N-гидроксиимидов, N-гидроксиамидов (O-N реагентов) и алкиларенов, β-дикарбонильных соединений и их аналогов (C-H реагентов).

К реакциям окислительного кросс-сочетания обычно относят процессы, в которых две разные молекулы соединяются новой связью с отщеплением по атому водорода от каждой из них. В последнее десятилетие изучению этих реакций уделяется повышенное внимание, поскольку они позволяют осуществить образование новой связи между молекулами с высокой атомной эффективностью и, как правило, основаны на доступных исходных соединениях. Для осуществления окислительного сочетания не требуется проведения дополнительных синтетических стадий введения в молекулы функциональных групп (-Hal, -OTf, -BR₂, -SnR₃, -SiR₃, -ZnHal, -MgHal и др.), необходимых в других вариантах кросс-сочетания. Таким образом, окислительное сочетание — перспективный подход к снижению отходности и количества стадий органического синтеза.

Наиболее хорошо исследовано окислительное С-С кросс-сочетание, в меньшей степени развиты методы С-N, С-P и С-O сочетания, а осуществление реакций окислительного С-O сочетания считается одним из наиболее сложных в этом ряду, поскольку оно в большей степени затруднено побочными процессами окисления и фрагментации исходных молекул, например, с образованием спиртов и карбонильных соединений.

Окислительному С-O сочетанию посвящено более 100 публикаций за последние 5 лет, однако подавляющее большинство разработанных методов сильно ограничены по структуре пригодных для сочетания С- и O-реагентов, часто один из реагентов используется в избытке для подавления побочных процессов. В связи с этими ограничениями возникает проблема поиска новых реакций окислительного С-O сочетания. Также актуальной остается задача изучения механизмов этих реакций, поскольку большинство процессов сочетания, обнаруженных в последние годы, детально не изучены.

В диссертационной работе использованы такие базовые классы органических соединений, как β -дикарбонильные соединения, алкиларены (в качестве С-реагентов), оксимы, N-гидроксиимиды и N-гидроксиамиды (в качестве O-реагентов). Ранее производные гидросиламина, главным образом, N-гидроксиимиды и нитроксильные радикалы, получили широкую известность как медиаторы окислительных процессов. Окислительные превращения оксимов развиты в малой степени, оксимный фрагмент чаще всего разрушается под действием окислителей с образованием соответствующих карбонильных соединений, известны также реакции с образованием нитросоединений и единичные примеры окислительного С-О сочетания с сохранением оксимного фрагмента. Настоящая работа направлена на развитие нового направления использования производных гидросиламина — в качестве O-реагентов для окислительного С-О сочетания.

β -Дикарбонильные соединения являются фундаментальным классом соединений в органическом синтезе, в том числе, в реакциях окислительного С-С сочетания; С-О сочетание с β -дикарбонильными соединениями ограничено легкостью их окисления и фрагментации.

Продукты окислительного С-О сочетания с участием оксимов, N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов представляют интерес как объекты для биологических испытаний, поскольку присутствующий в них ключевой фрагмент гидросиламина встречается в структурах соединений с разнообразной биологической активностью.

Цель работы

Поиск и исследование новых реакций окислительного С-О сочетания. Осуществление окислительного С-О сочетания β -дикарбонильных соединений, их гетероаналогов и алкиларенов с оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами. Исследование механизма обнаруженных процессов. Разработка синтетических методов на основе обнаруженных реакций. Развитие нового направления в области реакций окислительного сочетания — радикального окислительного С-О сочетания с применением производных гидросиламина.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы

Существенно расширена область применения производных гидросиламина и генерируемых из них O-центрированных радикалов в реакциях окислительного С-О сочетания. Продемонстрирован общий характер реакции сочетания β -дикарбонильных соединений с генерируемыми *in situ* нестабильными O-центрированными радикалами под действием окислителей на основе переходных металлов.

Впервые осуществлено окислительное С–О кросс–сочетание β -дикетонов и β -кетозэфиров с оксимами. Наилучшие результаты получены с использованием доступных окислителей на основе марганца: KMnO_4 , $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$ и $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; метод применим для сочетания широкого круга оксимов и β -дикарбонильных соединений, выходы составляют до 92%. Результат необычен тем, что ранее Mn-содержащие окислители, в том числе $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ и перманганаты, применялись для более глубокого окисления оксимов с селективным образованием карбонильных соединений.

Генерирование иминоксильных радикалов из оксимов в реакционных условиях доказано методом спектроскопии ЭПР. Обнаруженный процесс показал возможность использования генерируемых из оксимов неустойчивых иминоксильных радикалов в селективной межмолекулярной реакции.

Впервые осуществлено окислительное С–О кросс–сочетание β -дикарбонильных соединений и их гетероаналогов, 2-замещенных малонитрилов и циануксусных эфиров, с N-гидроксиамидами и N-гидроксиимидами. Лучшие результаты получены с использованием в качестве окислителя $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ или системы $\text{Co}(\text{OAc})_{2\text{cat}}/\text{KMnO}_4$, выходы 30–94%.

Вероятно, реакции протекают по радикальному механизму через стадию образования из N-гидроксиамидов и N-гидроксимидов нитроксильных радикалов, что подтверждено непосредственным наблюдением этих радикалов методом спектроскопии ЭПР.

Предложен метод окислительного С–О сочетания алкиларенов и родственных соединений с N-гидроксифталимидом (NHPI) под действием церий (IV) аммоний нитрата (CAN) с получением O-замещенных NHPI. Особенностью реакции является двойная роль NHPI: из него под действием CAN образуется фталимид-N-оксильный радикал (PINO), который затем отрывает атом водорода из бензильного положения с образованием C-центрированного радикала. Целевой продукт окислительного сочетания образуется преимущественно путем рекомбинации PINO с C-центрированным радикалом. Таким образом, NHPI служит медиатором радикального процесса и реагентом для радикального сочетания.

Большинство продуктов сочетания, полученных в настоящей работе, являются новыми; по структуре они близки к ряду веществ с широким спектром биологической активности, в том числе антипаразитарной, антимикробной и противовирусной.

Степень достоверности и апробация работы

Строение и чистота полученных соединений подтверждены данными спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР, элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа. Образование О-радикалов в условиях окислительного С-О сочетания 1,3-дикарбонильных соединений с производными гидроксилamina доказано методом спектроскопии ЭПР.

Отдельные материалы диссертации представлены на V Молодежной конференции ИОХ РАН, Москва, **2012**; конференции “Катализ в органическом синтезе”, Новочеркасск, **2012**; кластере конференций по органической химии "ОргХим-2013", Санкт-Петербург, **2013**; Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2013, Москва, **2013**; V Молодежной научно-технической конференции “Научное химические технологии-2013”, Москва, **2013**; VI Молодежной конференции ИОХ РАН, Москва, **2014**. Работа поддержана фондом РФФИ, грант 12-03-31876 мол_a (2012–2013 г.). По результатам работы опубликовано 3 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК (1 статья в журнале Tetrahedron и 2 статьи в журнале Advanced Synthesis & Catalysis).

Объем и структура работы

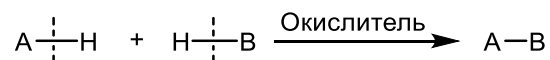
Диссертация изложена на 205 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Библиография насчитывает 389 литературных источников.

2 ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С-О СОЧЕТАНИЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

2.1 Введение к литературному обзору

Разработка методов окислительного кросс-сочетания является одним из главных направлений в современной органической химии. В англоязычной литературе используются термины “oxidative cross-coupling” и “cross-dehydrogenative coupling” (CDC). Как правило, эти термины обозначают реакции, в которых две разные молекулы соединяются новой связью с отщеплением по атому водорода от каждой из них (Схема 1),^[1–12] однако реакциями окислительного кросс-сочетания также называют большое число разнообразных процессов с участием окислителей, включающих межмолекулярное формирование новых связей между исходными молекулами. Такие реакции, например, включают окисление нескольких С-Н связей, отщепление от исходных молекул не только атомов водорода, но и других фрагментов, присоединение по кратным С-С связям и т.п.

Схема 1.

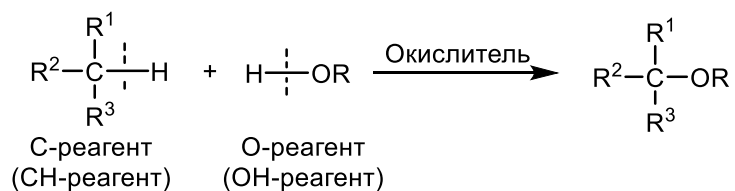


Окислительное кросс-сочетание позволяет осуществить образование новой связи с высокой атомной эффективностью и не требует дополнительных синтетических стадий введения в молекулы функциональных групп, необходимых в других вариантах кросс-сочетания (-Hal, -OTf, -BR₂, -SnR₃, -SiR₃, -ZnHal, -MgHal). Таким образом, окислительное сочетание — перспективный подход к снижению отходности и количества стадий органического синтеза.^[1–12] Проблема реализации окислительного сочетания заключается в обеспечении селективности процесса и минимизации побочных процессов окисления.

Изучение процессов окислительного сочетания представляет не только практический, но и фундаментальный интерес, так как их реализация требует открытия новых аспектов реакционной способности органических соединений. Прогнозирование условий, необходимых для успешного осуществления окислительного кросс-сочетания, представляет актуальную задачу, требующую изучения механизмов этих процессов.

Среди реакций окислительного кросс-сочетания наиболее развиты реакции С-С сочетания,^[1-11] в меньшей степени исследовано С-О сочетание (схема 2). В представленном обзоре впервые систематизированы основные подходы к окислительному С-О сочетанию. Исходное соединение, предоставляющее атом углерода для новой связи С-О, называется СН-реагентом или С-реагентом, а соединение, предоставляющее атом кислорода — ОН-реагентом или О-реагентом.

Схема 2.



Осуществление окислительного С-О кросс-сочетания представляет сложную задачу из-за различных особенностей в химических свойствах О-реагентов, которыми, главным образом, являются спирты и карбоновые кислоты, реже производные гидроксиламина, гидропероксиды и сульфоновые кислоты. Обычно, образование новой связи С-О происходит с участием О-нуклеофила, О-радикала или О-электрофила. Окислительное сочетание с участием О-нуклеофилов подразумевает генерирование из С-реагентов электрофильных интермедиатов, склонных к побочным процессам. Трудности в управлении реакционной способностью электрофильных интермедиатов ограничивают область применения О-нуклеофилов в реакциях окислительного сочетания; для перехвата этих интермедиатов часто используются избытки О-реагентов. В процессах С-О сочетания с участием О-радикалов часто применяются жесткие условия, помимо этого О-радикалы высокореакционноспособны и нестабильны; реакции с их участием зачастую неселективны и сопровождаются образованием спиртов, карбонильных соединений и продуктов фрагментации. Реакции образования связи С-О между двумя молекулами с участием О-электрофилов редки, в роли О-электрофилов могут выступать электронодефицитные пероксиды специфической структуры^[13,14,15] — эти процессы не соответствуют общей схеме 2 окислительного С-О сочетания и не рассматриваются в настоящем обзоре.

В реакциях окислительного С-О сочетания используются разнообразные С-реагенты: содержащие направляющие функциональные группы (амидную, гетероароматическую, оксимную и др.) и соединения с активированными С-Н связями (альдегиды, спирты, кетоны, простые эфиры, амины, амиды, структуры с бензильным, аллильным или пропаргильным фрагментом). Анализ большого массива литературы

показал, что принцип, на котором основана та или иная реакция окислительного С-О сочетания в наибольшей степени определяется природой С-реагента. В связи с этим в настоящем обзоре материал систематизирован согласно структурам С-реагентов, а также, во вторую очередь, согласно типам окислительных систем. Различные по структуре ОН-реагенты часто вступают в однотипные реакции С-О сочетания, поэтому классификация согласно структурам О-реагентов неудобна и не применялась.

В обзоре отдельно представлен подраздел 2.2.7 по сочетанию СН-реагентов со стабильными О-радикалами, поскольку эти процессы имеют общие черты с реакциями, обнаруженными и исследованными в настоящей диссертационной работе.

Некоторые реакции окислительного С-О сочетания фрагментарно рассмотрены в обзорах, посвященных окислительному образованию связей С-гетероатом без использования соединений металлов;^[12] катализируемым Pd(II) реакциям окислительного формирования связей С-С, С-О и С-N;^[3] катализируемым Pd(II) реакциям окислительной функционализации аллильного положения алкенов;^[16] катализируемым соединениями меди реакциям окислительной функционализации с образованием С-С, С-N, С-О, С-Hal, С-P и N-N связей;^[9] окислительной системе $Vu_4NI/t-BuOOH$;^[17] окислительной этерификации и окислительному амидированию альдегидов^[18].

В данном обзоре рассмотрены основные публикации по окислительному С-О сочетанию с уделением особого внимания работам, опубликованным после 2000 года. Предпочтение отдано реакциям, которые соответствуют общей схеме 2.

2.2 Основная часть литературного обзора

2.2.1 *С-Реагенты с направляющими группами в реакциях окислительного С-О сочетания*

В качестве направляющих групп, определяющих региоселективность С-О сочетания в большинстве случаев выступают фрагменты с атомом азота (амидный, пиридиновый, оксимный и др.). Под направляющей подразумевается функциональная группа, которая облегчает протекание окислительного сочетания, но не изменяется сама в результате реакции. Большинство реакций этого типа катализируются соединениями Pd (II), известны примеры использования в качестве катализаторов соединений меди и рутения. Обычно предполагается, что реакция протекает через образование связи С-металл с разрушением связи С-Н при содействии направляющей группы субстрата, с

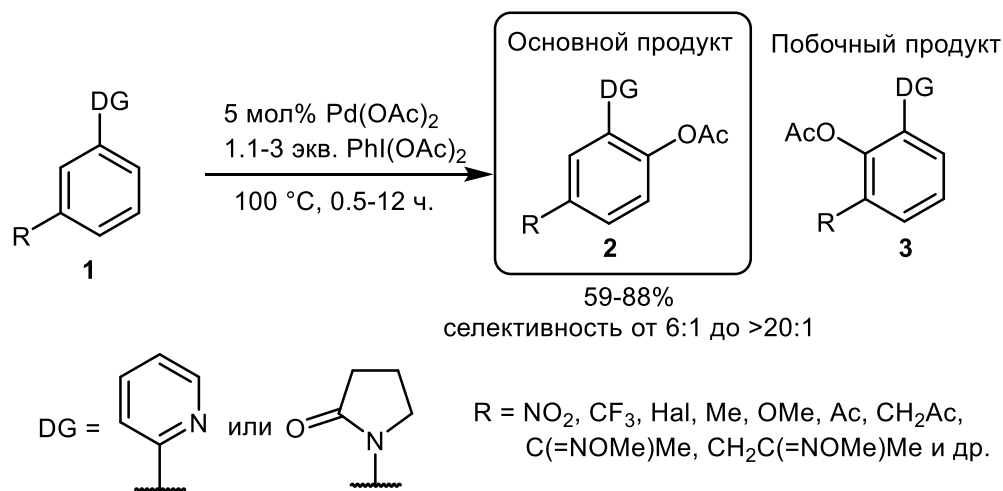
которой ион металла образует комплекс, более подробно механизм этого типа реакций изучался в работах^[19–21].

Реакции с участием связей C(sp²)–H ароматических C-реагентов

В одном из первых сообщений о введении фрагмента –OR в молекулы СН-реагентов, содержащих направляющие группы, было осуществлено ацетоксилирование 8-метилхинолина, 2-арилпиридинов, N-фенилпиразола, азобензола и N-бензилиденанилина под действием системы Pd(OAc)₂/PhI(OAc)₂.^[22] В дальнейшем реакции с участием таких же и некоторых других направляющих групп были изучены более подробно; в подавляющем большинстве работ в качестве катализатора использовался Pd(OAc)₂, а в качестве окислителей PhI(OAc)₂ или пероксида.

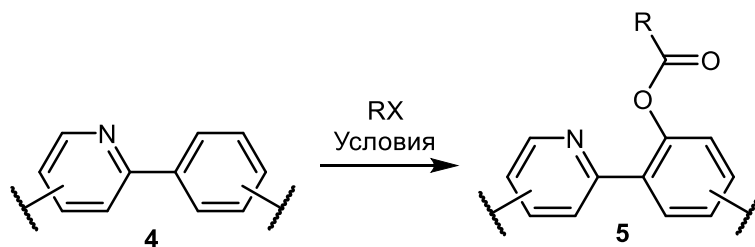
В работе^[23] изучали региоселективность *орто*-ацетоксилирования *мета*-замещенных арилпиридинов и N-ариламинов **1** (схема 3). Ацетоксилирование протекает преимущественно с участием более стерически доступного *пара*-положению по отношению к заместителю R с образованием продукта **2**. Самая низкая региоселективность **2:3** = 6:1 наблюдалась в случае R = F.

Схема 3.



Фрагмент пиридина многократно использовался в качестве направляющей группы для *орто*-ацилоксилирования аренов **4** с образованием продуктов **5** (таблица 1). Реакции катализировали солями меди, палладия или родия; помимо карбоновых кислот для C–O сочетания с арилпиридинами использовались их соли, альдегиды, метиларены, арилэтилены и арилацетилены.

Таблица 1.

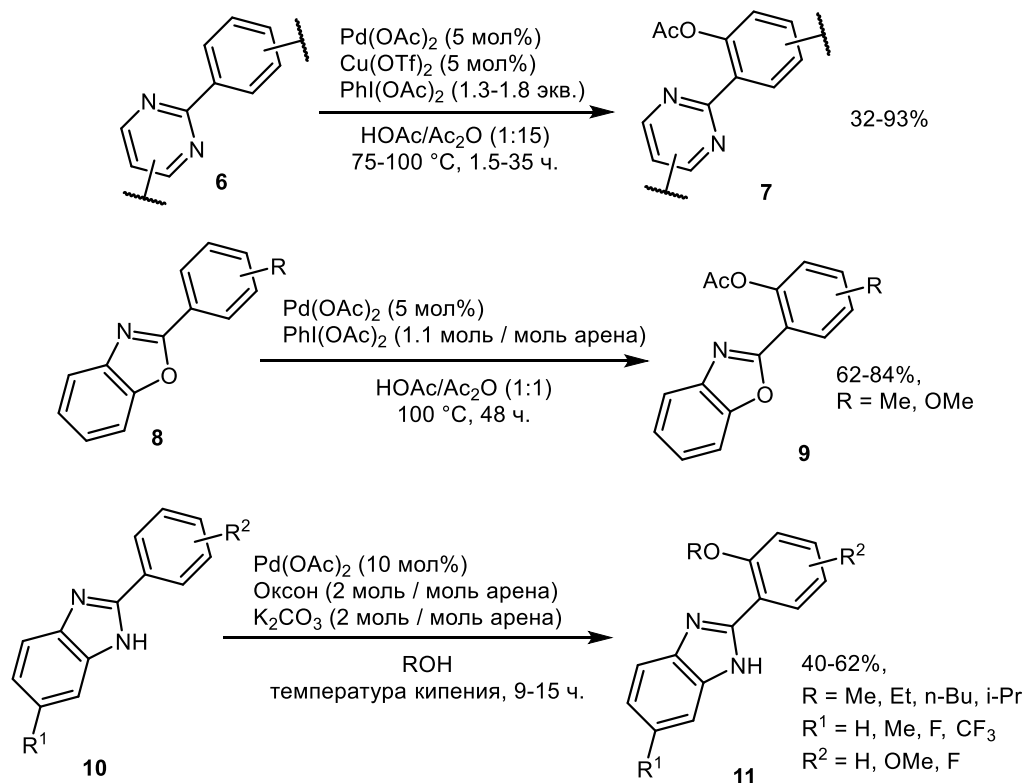


Условия	RX	Выход 5 , %	Ссылка
[Rh(cod)Cl] ₂ (5 мол%) PCy ₃ •HBF ₄ (7.5 мол%) CuI (40 мол%) Фенантролин (10 мол%) N-метилпирролидон, 130 °С, 36 ч.	RCOOH (0.5 или 2 экв.); R = Ar, CH=CHPh, Me	43–85	[24]
Pd(OAc) ₂ (10 мол%) CuI (1 экв.) Ag ₂ CO ₃ (1 экв.) O ₂ Дихлорэтан, 80 °С	RCOOH; R = Ar, Me	53–78	[25]
Cu(OTf) ₂ K ₂ S ₂ O ₈ Толуол, 130 °С, 24 ч.	RCOONa; R = Ar	35–86	[26]
Cu(OAc) ₂ (10 мол%) <i>t</i> -BuOOH (2–4 экв.) PhCl или без растворителя, 135 °С, 24–40 ч.	RCHO или ArCH ₃ ; R = Ar, <i>n</i> -Bu, <i>n</i> -Pr	20–56	[27]
Cu(OAc) ₂ (20 мол%) <i>t</i> -BuOOH (10 моль / моль арена) PhCl, 120 °С, 10–22 ч.	ArCH=CH ₂ или ArC≡CH (2 экв.)	48–81	[28]

Окислительное С-О сочетание с участием 2-арилпиридинов **4** протекает также под действием системы Cu(OAc)₂/O₂^[29] и в условиях электрохимического окисления в присутствии солей Pd (II)^[30].

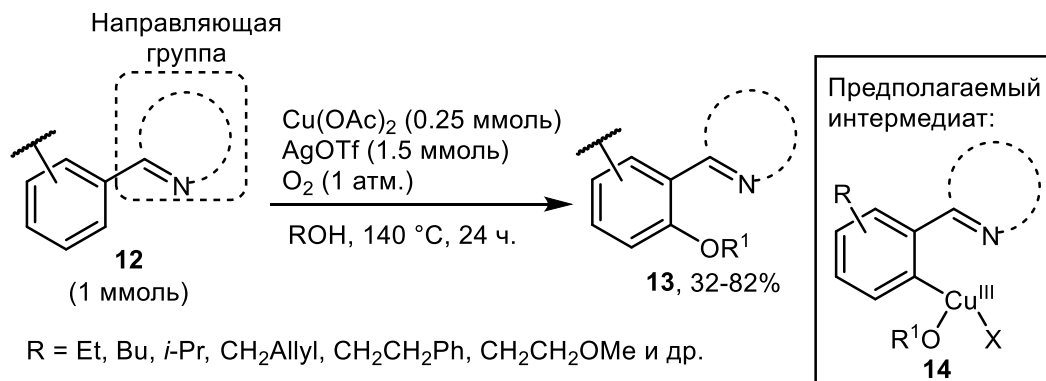
В качестве направляющих групп для *орто*-ацетоксилирования и алкоксилирования аренов также использовались пиримидиновый (ацетоксилирование **6** с получением **7**),^[31] бензоксазольный (ацетоксилирование **8** с получением **9**)^[32] и бензимидазольный (алкоксилирование **10** с получением **11**)^[33] фрагменты (схема 4).

Схема 4.



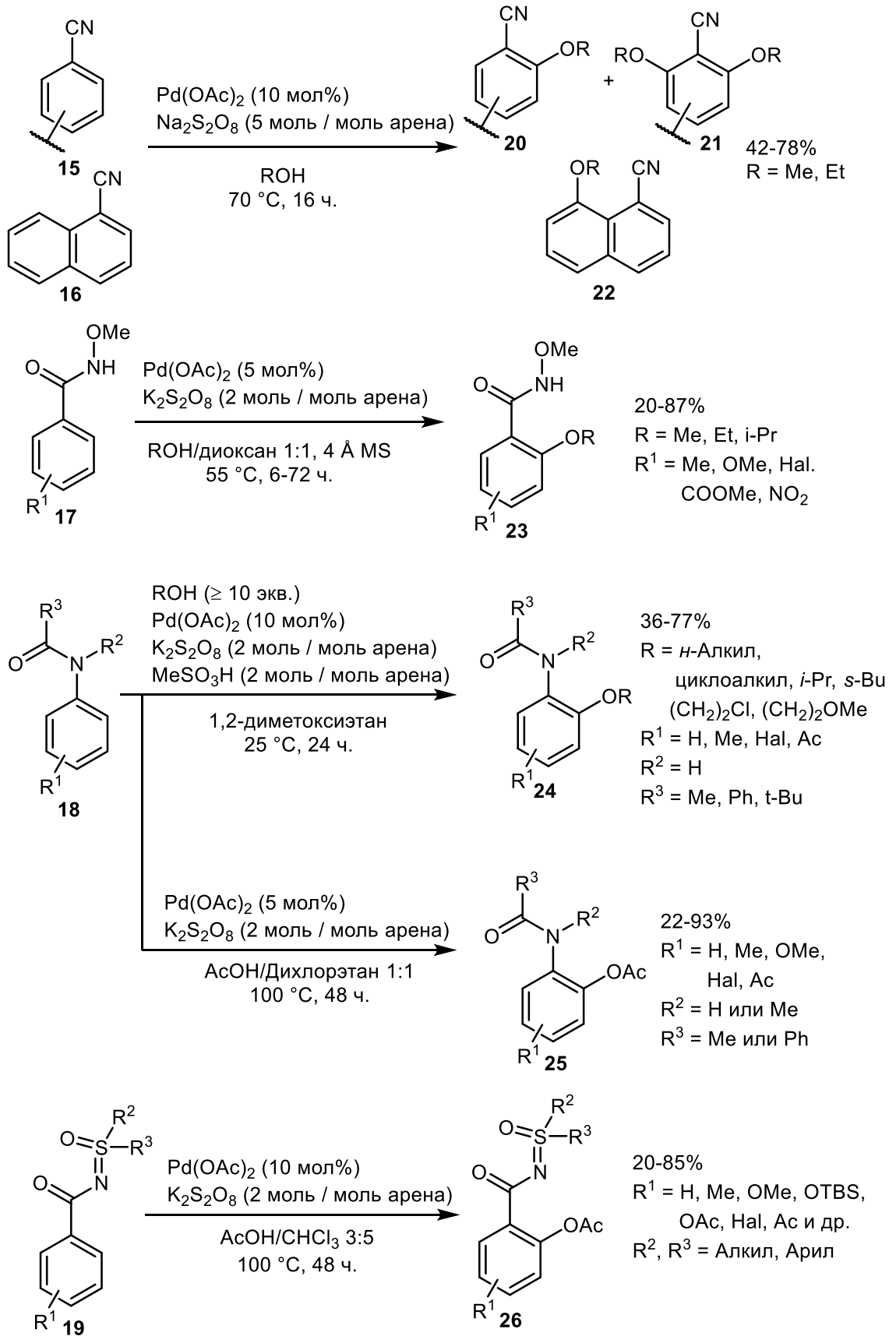
Фрагмент пиридина, пиримидина или пиразола выступает в качестве направляющей группы для окислительного *ortho*-алкоксилирования аренов **12** под действием системы Cu(OAc)₂/AgOTf/O₂ с образованием продуктов сочетания **13** (схема 5).^[34] Предполагается, что медь внедряется по связи С-Н арена, образующийся комплекс Cu^{II} окисляется ионами серебра (I) до комплекса Cu^{III} **14**, а образование связи С-О происходит в результате восстановительного элиминирования. Недостатки метода — использование больших количеств трифлата серебра и спирта, а также проведение синтеза при высокой температуре.

Схема 5.



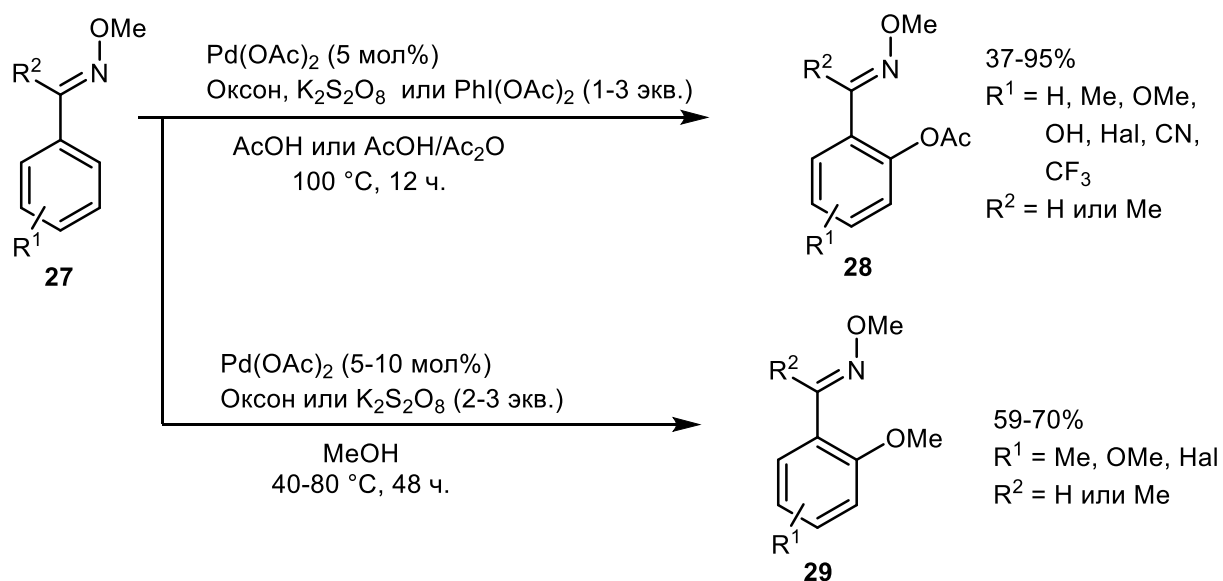
Система Pd(OAc)₂/персульфат нашла применение в *орто*-алкоксилировании арилнитрилов **15–16**,^[35] N-метоксибензамидов **17**,^[36] ацетанилидов **18**^[37] и в *орто*-ацетоксилировании ацетанилидов **18**^[38] и сульфоксиминов **19**^[39] с получением продуктов окислительного C-O сочетания **20–26** (схема 6). При алкоксилировании 1-нафтонитрила **16** вместо *орто*-положения в реакцию вступает 8-положение ароматической системы с образованием продуктов **22**. Ацетоксилирование протекает в более жестких условиях по сравнению с реакциями алкоксилирования. Использование в качестве направляющей группы фрагмента S-метил-S-2-пиридилсульфоксимины позволяет проводить ацетоксилирование при более низкой температуре (50 °C вместо 100 °C, как в случае субстратов **18** и **19**).^[40]

Схема 6.



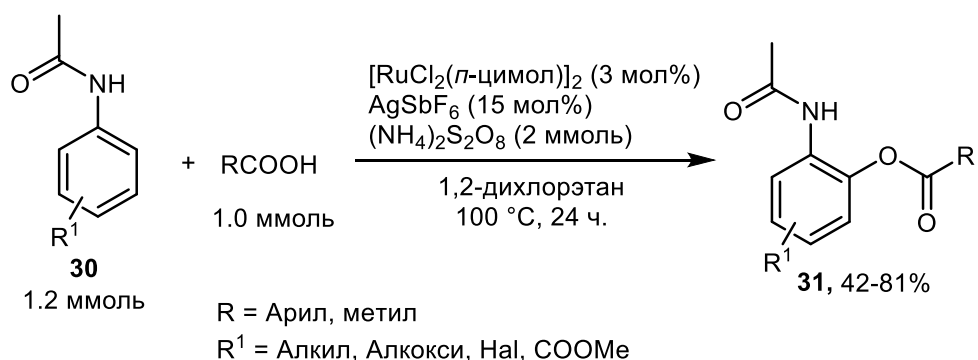
В похожих условиях протекает *орто*-ацетоксилирование и метоксилирование *O*-метиларилоксимов **27** под действием Pd(OAc)₂ в сочетании с такими окислителями, как оксон, персульфат калия и (диацетоксиид)бензол (схема 7, продукты сочетания **28** и **29**).^[41] Аналогично арилоксимам в реакцию вступают *N*-арилпирролидин-2-оны и (3-бензил-4,5-дигидроизоксазол-5-ил)метил ацетат. В литературе представлены аналогичные реакции *орто*-ацетоксилирования арильного фрагмента 2-метоксиимино-2-арилацетатов,^[42] 2-метоксиимино-2-арилацетамидов^[42] и *O*-ацетиларилоксимов^[43] под действием системы Pd(OAc)₂/PhI(OAc)₂.

Схема 7.



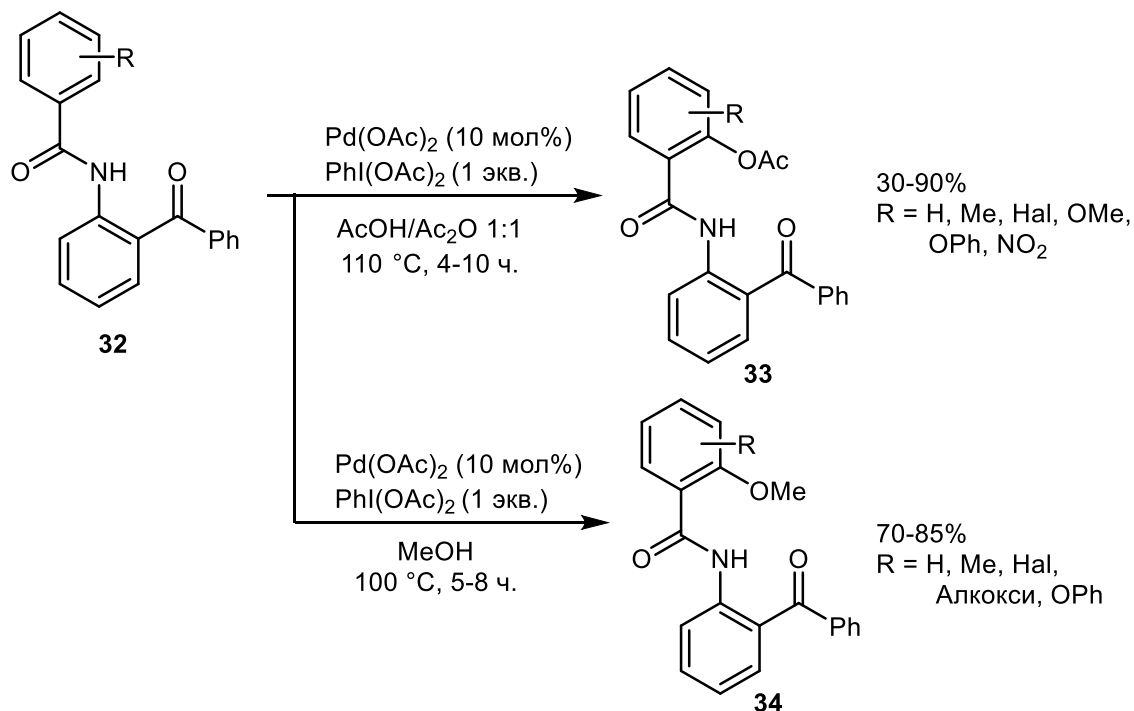
С использованием рутениевого катализатора в присутствии AgSbF₆ и персульфата аммония осуществлено *орто*-ацилоксилирование ацетанилидов **30** с карбоновыми кислотами с получением продуктов **31** (схема 8).^[44] Этот метод позволяет селективно проводить замещение только одного из двух атомов водорода в *орто*-положении ацетанилида, мольное соотношение C- и O- реагентов близко к стехиометрическому.

Схема 8.



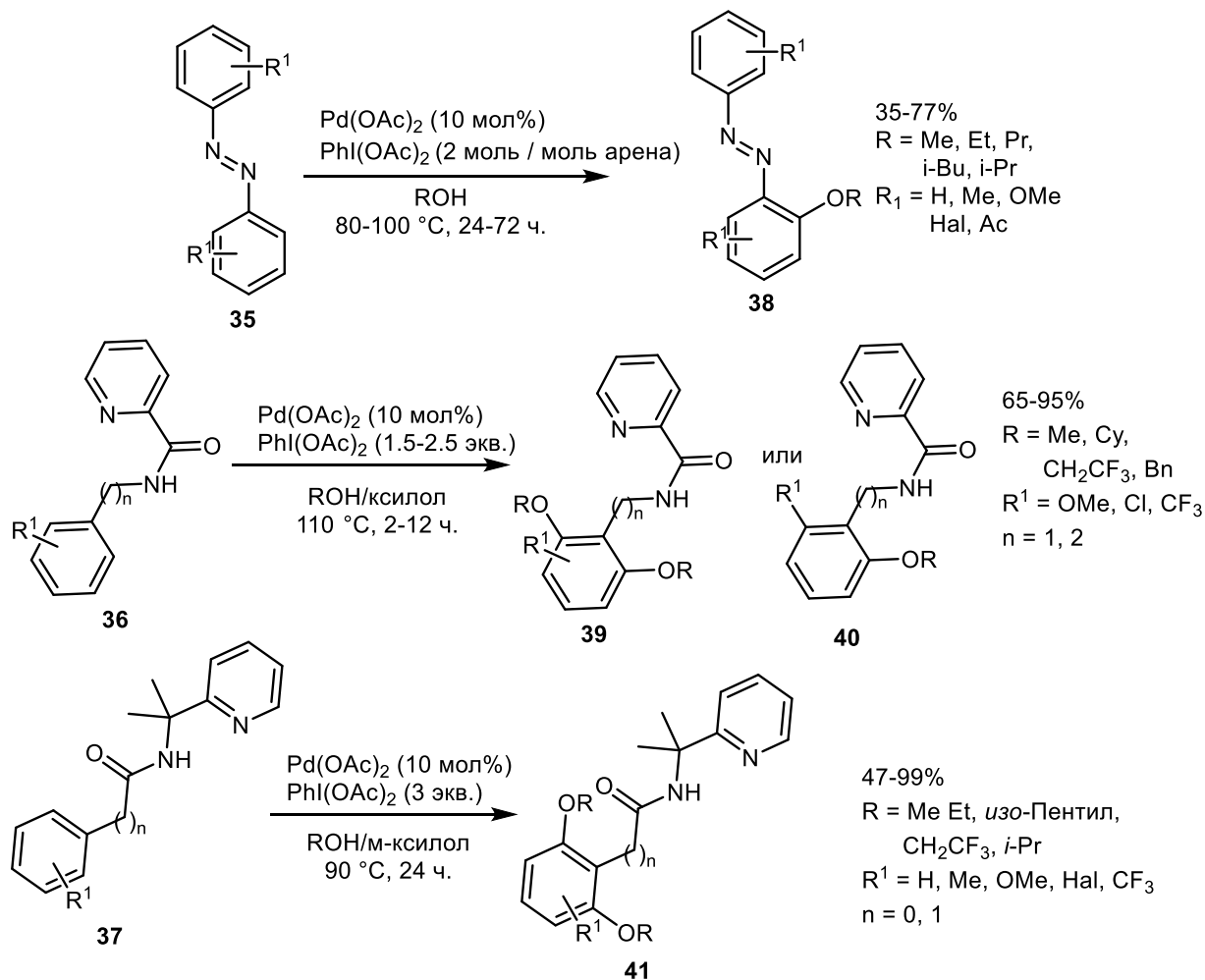
Осуществлено ацетоксилирование (продукт **33**) и метоксилирование (продукт **34**) N-(2-бензоилфенил)бензамидов **32** по *орто*-положению бензамидного фрагмента субстрата (схема 9).^[45] В качестве окислителя использовали PhI(OAc)₂ в комбинации с Pd(OAc)₂. Наименьший выход продукта ацетоксилирования (30%) наблюдается в случае наличия нитрогруппы в *орто*-положении бензамида.

Схема 9.



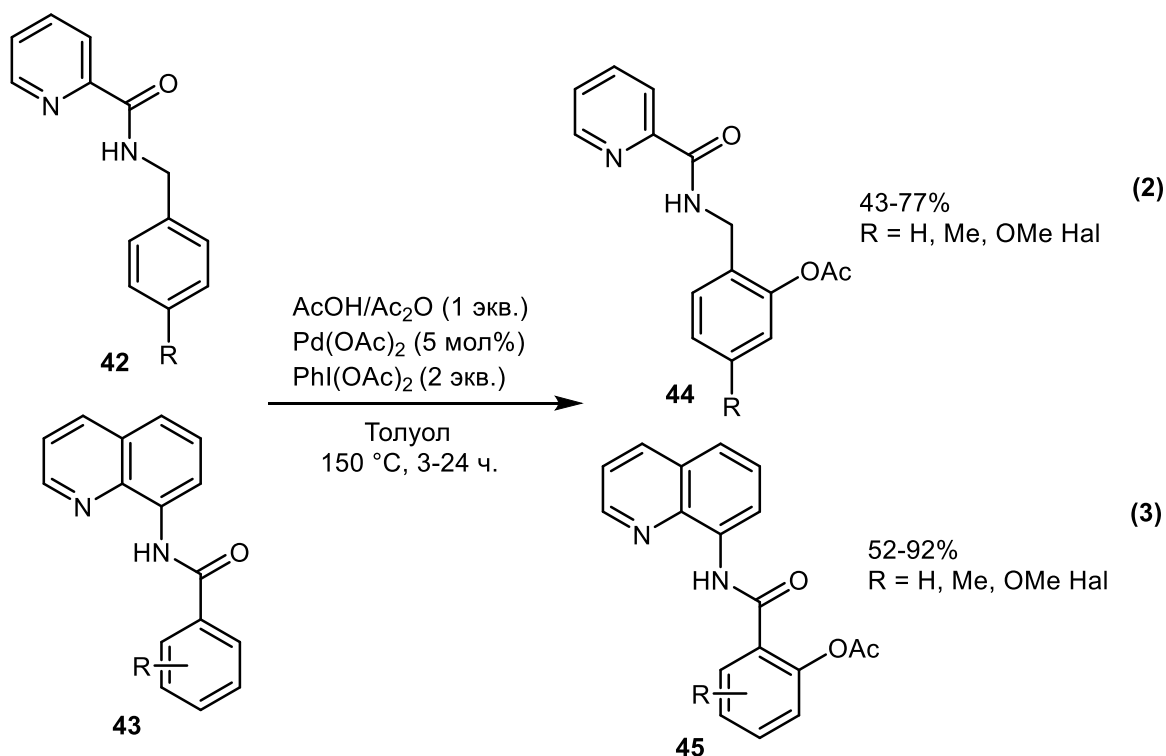
Система $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PhI}(\text{OAc})_2$ была применена также для *орто*-алкоксилирования азоаренов **35**,^[46] пиколинамидов **36**^[47] и *N*-(2-пиридин-2-ил)пропан-2-ил)амидов **37**^[48] с целью получения продуктов **38–41** (схема 10).

Схема 10.



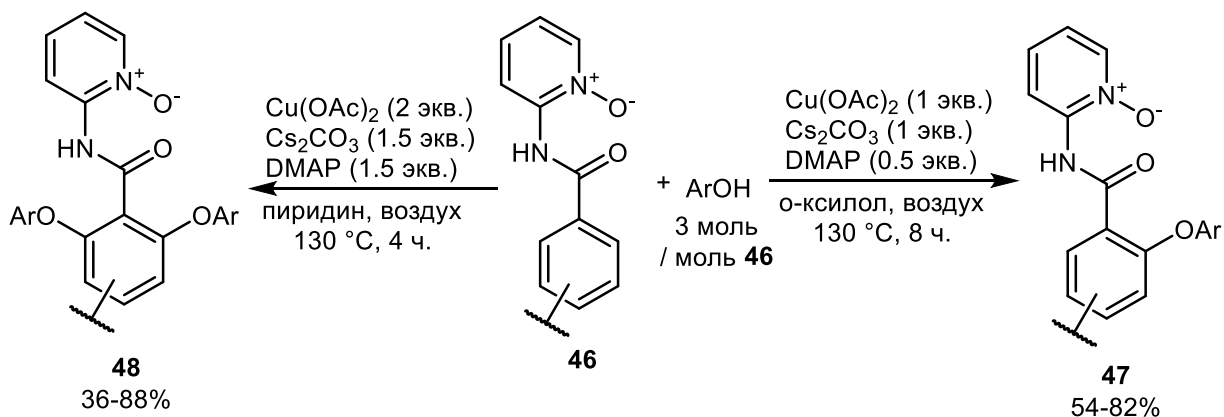
Орто-ацетоксилирование соединений фрагментами пиколинамида **42** и хиолин-8-амина **43** системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в смеси $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ с образованием продуктов **44–45** проводили при сравнительно более высокой температуре (150 °C, схема 11) по сравнению с рассмотренными примерами алкоксилирования структур **35–37**.^[49] В аналогичных условиях осуществлено *орто*-ацетоксилирование арилфосфатов и бензилфосфоновых монокислот системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PhI}(\text{OAc})_2$; источником ацетоксигруппы является (диацетоксиид)бензол.^[50]

Схема 11.



Окислительное сочетание аренов **46** с направляющей группой, содержащей фрагмент пиридин-N-оксида, и фенолов протекает под действием Cu(OAc)_2 в атмосфере воздуха (схема 12); получены продукты сочетания как с одним эквивалентом фенола (структура **47**), так и с двумя эквивалентами фенола (структура **48**).^[51]

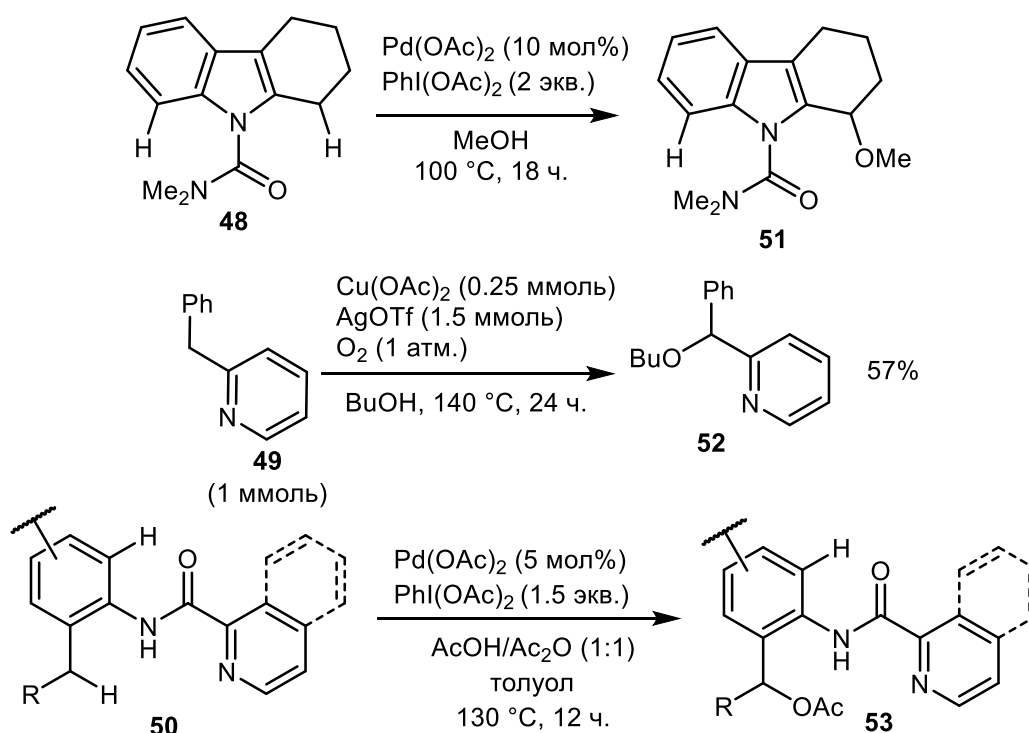
Схема 12.

Реакции с участием связей $\text{C(sp}^3\text{)-H}$ C-реагентов с алкильными фрагментами

В ряде работ направляющие группы используются для C-O сочетания с участием sp^3 атомов углерода C-реагентов. На схеме 13 приведены примеры алкоксилирования CH -реагентов **48,49** и ацетоксилирования CH -реагента **50**, в которых в реакцию

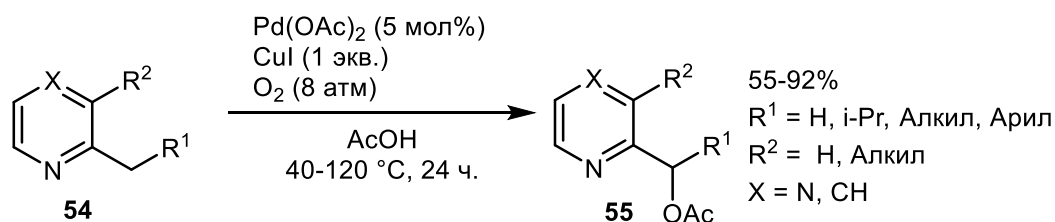
вступает метиленовый фрагмент молекулы (с sp^3 атомом углерода), а не *орто*-положение ароматической системы, также находящееся рядом с направляющей группой. Так, под действием окислительной системы $Pd(OAc)_2/PhI(OAc)_2$ осуществлено метоксилирование диметил карбамоилтетрагидрокарбазолов **48**^[52] и ацетоксилирование соединений с пиколинамидной направляющей группой **50**^[53,54]; под действием системы $Cu(OAc)_2/AgOTf/O_2$ протекало бутоксилирование метиленовой группы 2-бензилпиридина **49**^[34]. Продукты окислительного C-O сочетания **51–53** были получены, несмотря на потенциальную возможность более глубокого окисления метиленового фрагмента до кетогруппы.

Схема 13.



Под действием каталитической системы $Pd(OAc)_2/CuI$ в уксусной кислоте при давлении кислорода 8 атм. протекает ацетоксилирование бензильного положения 2-алкилпиридинов и родственных соединений **54** с образованием продуктов **55** (схема 14).^[55]

Схема 14.

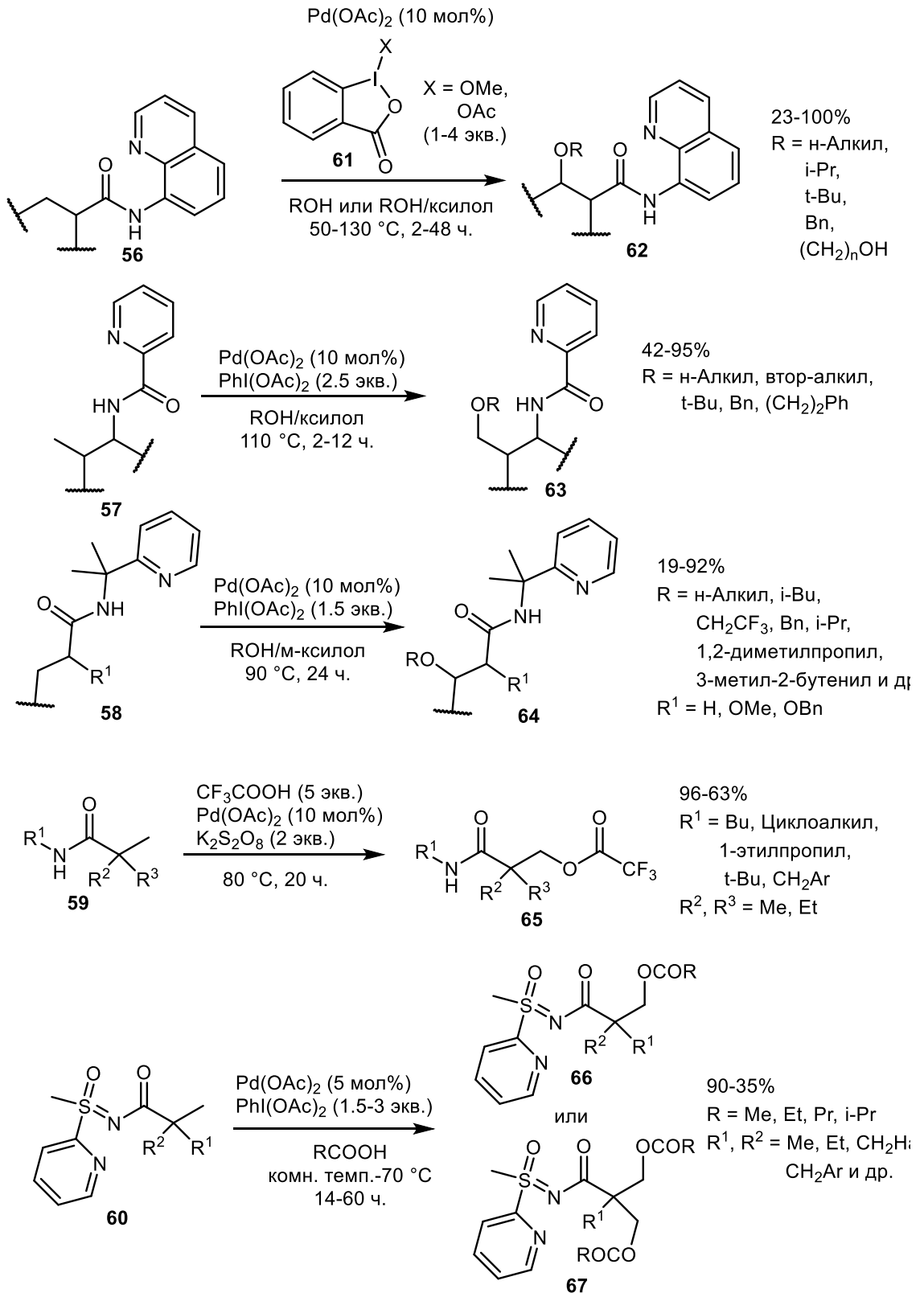


Изучено также ацилоксилирование метильных или метиленовых групп 8-метилхинолина и его производных под действием окислительных систем $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PhI}(\text{OAc})_2$ ^[56] и $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{лиганд}/\text{O}_2$ ^[57].

В приведенных примерах окислительное С-О сочетание протекает с участием метильных или метиленовых групп, непосредственно соединенных с ароматическим циклом. Далее рассмотрены реакции, в которых С-О сочетание осуществляется с участием алкильных фрагментов С-реагентов.

Чаще всего в качестве направляющей группы использовался амидный фрагмент. Осуществлено алкоксилирование алкильных фрагментов N-(хинолин-8-ил)амидов **56**^[58] пиколинамидов **57**,^[47] N-(2-пиридин-2-ил)пропан-2-ил)амидов **58**,^[48] трифторацетоксилирование амидов **59**^[59] и ацилоксилирование соединений с фрагментом S-метил-S-пиридилсульфоксиминов **60**^[60] с образованием продуктов сочетания **62–67**. В качестве окислителей использовали соединения иода (III) **61**, (диацетоксиид)бензол или персульфат калия. Первые три реакции применимы к широкому кругу субстратов и спиртов, недостатком является использование спирта в большом избытке. В отличие от реакций алкоксилирования **56–58** в реакции трифторацетоксилирования **59** использовались простые по строению амиды, но этот метод применим только к α -дизамещенным амидам; при наличии водорода в α -положении амида выход продукта сочетания **65** значительно снижается.^[59] Похожие ограничения имеют место при ацилоксилировании S-метил-S-пиридилсульфоксиминов **60**; данная реакция в ряде случаев эффективно протекает даже при комнатной температуре.

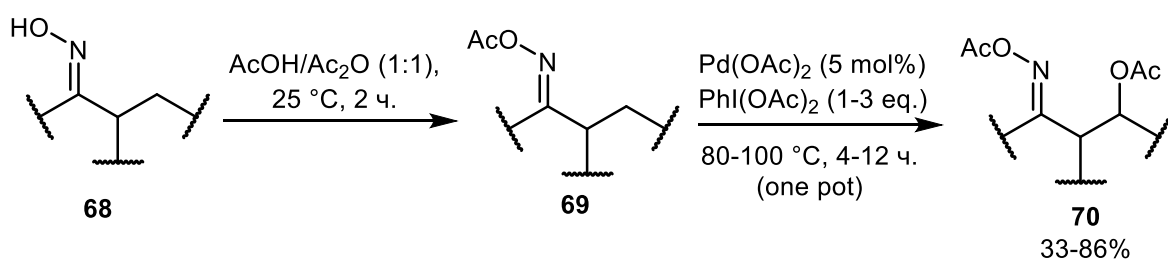
Схема 15.



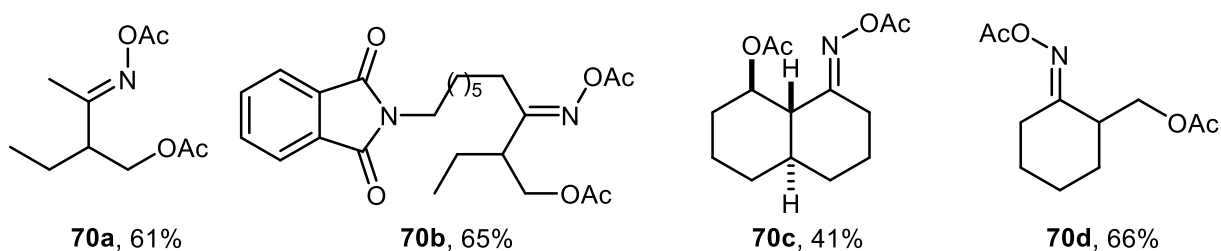
Ацетоксилирование алкильных фрагментов О-ацетил оксимов **69** с образованием продуктов **70** протекает под действием системы $\text{Pd(OAc)}_2/\text{PhI(OAc)}_2$ в смеси $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ (схема 16).^[43] Ацилирование оксима **68** и С-Н ацетоксилирование **69** проводят в одном реакционном сосуде без выделения промежуточного продукта. При

ацетоксилирования алкильных фрагментов метильная группа проявляет большую реакционную способность, чем метиленовая группа.

Схема 16.



Примеры полученных соединений, выходы



Аналогично в качестве направляющих групп использовались *O*-метилоксимный^[41,61] или пиридиновый фрагменты^[61] для ацетоксилирования алкильных групп под действием системы $\text{Pd(OAc)}_2/\text{PhI(OAc)}_2$; синтез проводили в уксусной кислоте, смеси $\text{AcOH/Ac}_2\text{O}$ (1:1) или хлористом метиле при 80-100 °C от 5 минут до 12 часов. Для ацетоксилирования алкильных групп под действием окислительных систем $\text{Pd(OAc)}_2/\text{AcOO}t\text{-Bu}$ или $\text{Pd(OAc)}_2/\text{лауроилпероксид}$ использовали также оксазольный фрагмент в качестве направляющего; источником ацетоксигрупп в этой реакции выступал уксусный ангидрид.^[62]

2.2.2 Альдегиды и спирты как *C*-реагенты в реакциях окислительного *C-O* сочетания

Существует большое количество реакций, в которых под действием окислительных систем альдегид вступает в окислительное *C-O* сочетание со спиртом, при этом образуются сложные эфиры. Вместо альдегидов иногда используются первичные спирты; обычно предполагается, что они в условиях реакции окисляются до альдегидов, и затем вступают в реакцию окислительного *C-O* сочетания. Такие процессы с участием альдегидов или первичных спиртов в качестве *C*-реагентов и образованием сложных эфиров часто называют окислительной этерификацией.

Катализируемые солями переходных металлов реакции с участием в качестве окислителей соединений со связями C=C, C=O и C-Hal

Один из типов реакций окислительной этерификации основан на катализируемом комплексами переходных металлов водородном переносе, при этом в роли окислителя выступает соединение с кратной связью или связью C-Hal. Несколько примеров таких реакций с участием альдегидов или первичных спиртов в качестве C-H реагентов приведены в таблице 2.

Таблица 2.



СН-реагент	R ² (количество R ² ОН)	Катализатор	Акцептор водорода	Условия; выходы	Ссылка
R ¹ CH=O, R ¹ CH ₂ OH	Me (Избыток)	RuH ₂ (CO)(PPh ₃) ₃ / 4,5- бис(дифенилфосфино)- 9,9-диметилксантен		MeOH/PhMe 1:1, 4–48 ч. Кип. или 110 °С; 74–95%	[63,64]
R ¹ CH ₂ OH	Me (Избыток)	[CpIrCl ₂] ₂ /2- метиламиноэтанол/ Cs ₂ CO ₃		Ацетон, 24 ч. комн. темп.; 23–92%	[65]
R ¹ CH=O	Me, Et, <i>i</i> -Pr, <i>s</i> -Bu, CH ₂ CF ₃ (Избыток)	Pd(OAc) ₂ /2- дициклогексилфосфи- но-2',4',6'- триизопропилбифени- л/К ₂ CO ₃		Ацетон/R ₂ OH, 2–24 ч. Комн. темп.–50 °С; 7–99%	[66]
R ¹ CH=O	Et (Избыток)	Pd(PPh ₃) ₄ /K ₂ CO ₃	BnCl или BnBr	EtOH, MW, 30 мин. 90 °С; 65–93%	[67]
R ¹ CH=O	<i>n</i> -Алкил, втор- алкил, Bn и др. (1 экв.)	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /K ₂ CO ₃	BnCl	ТГФ, 20 ч. 50 °С; 72–99%	[68]

В качестве акцепторов водорода (окислителей) использовались кротононитрил, ацетон и бензилгалогениды, катализаторами являлись комплексы рутения, иридия и палладия. В большинстве случаев ОН-реагенты — простые по структуре спирты, которые используются в большом избытке по отношению к СН-реагенту, исключение составляет работа^[68] где сочетание осуществлено с использованием эквивалентного количества спирта.

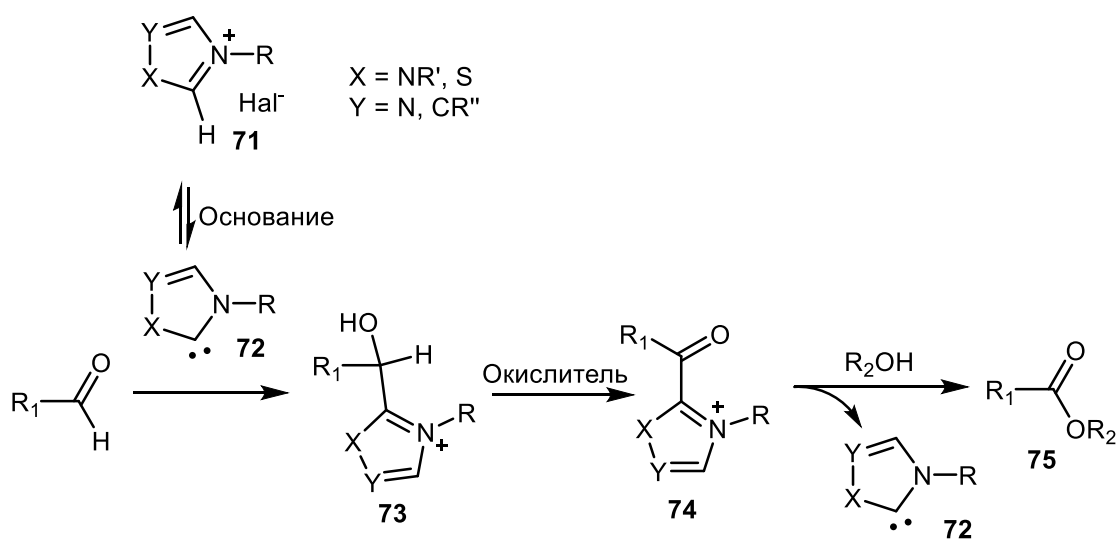
Окислительные системы на основе благородных металлов и кислорода

Описана реакция окислительного сочетания бензиловых спиртов с алифатическими спиртами под действием систем соль Pd(II)/соль Ag(I)/основание/кислород,^[69,70] в работе^[70] дополнительно используют фосфиновые лиганды. Предполагается, что сочетание протекает через окисление бензинового спирта до бензальдегида. Спирты (ОН-реагенты) берутся в двукратном мольном избытке^[69] или как растворители,^[69,70] время реакции 20–40 часов при 45–80 °С. Аэробное окислительное сочетание альдегидов или первичных спиртов в качестве СН-реагентов с низкомолекулярными спиртами проводилось под действием гетерогенных катализаторов Au/TiO₂,^[71–73] Au/β-Ga₂O₃,^[74] Au/полимер,^[75] AuNiO_x/SiO₂-Al₂O₃-MgO.^[76] Во всех перечисленных процессах с применением гетерогенных катализаторов низкомолекулярный спирт используется в качестве растворителя или берется в большом избытке по отношению к СН-реагенту.

Реакции, катализируемые N-гетероциклическими карбенами

N-гетероциклические нуклеофильные карбены **72** нашли широкое применение для проведения окислительной этерификации. На схеме 17 в упрощенном виде представлен предполагаемый механизм этого типа окислительного C-O сочетания.^[77-86] Альдегид подвергается атаке N-гетероциклического нуклеофильного карбена **72**, который может быть сгенерирован из соответствующей соли азолия **71**. Образующийся интермедиат **73** окисляется до **74**, далее следует нуклеофильная атака спирта с образованием сложного эфира **75**.

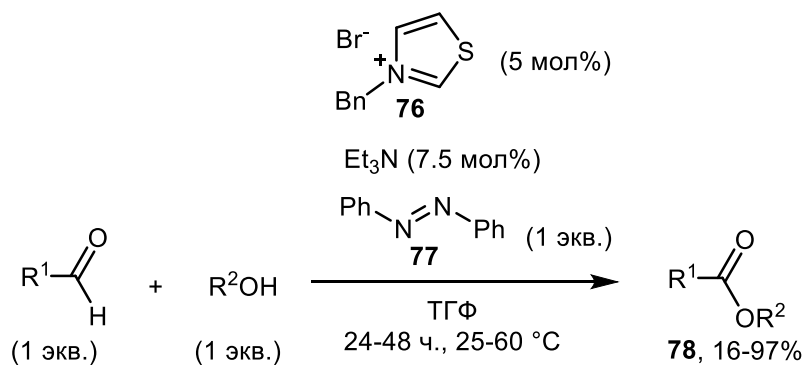
Схема 17.



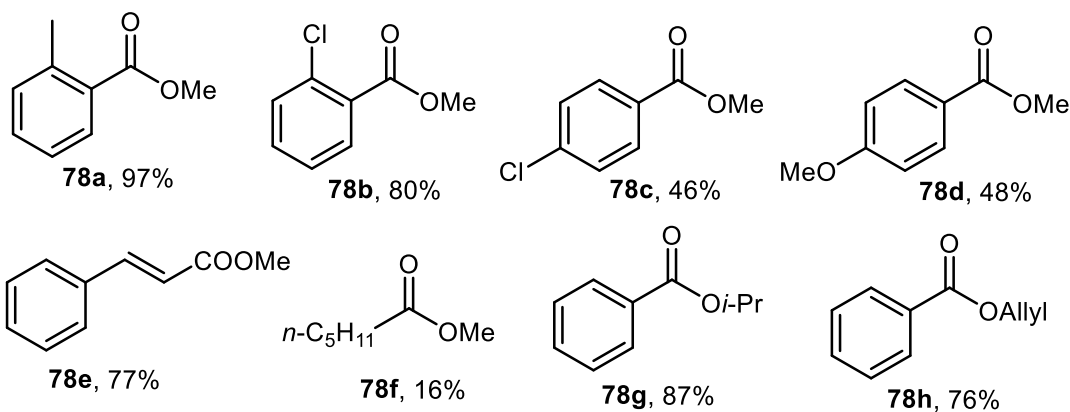
В работе^[87] был подробно изучен механизм аэробного окислительного сочетания бензальдегида с метанолом под действием системы 4-этил-1-метил-1H-1,2,4-триазолий иодид/ДБУ. Было показано, что реакция протекает по альтернативному механизму, включающему образование из бензальдегида 2-гидрокси-1,2-дифенилэтанона и его окисление до 1,2-дифенилэтандиона.

На схеме 18 представлен пример окислительного сочетания альдегидов со спиртами, в котором СН- и ОН-реагенты берутся в эквивалентных количествах.^[77] В качестве катализатора используется соль тиазолия **76** в комбинации с триэтиламином, в роли окислителя выступает азобензол **77**. Сложные эфиры **78** получены с выходами 16–97%.

Схема 18.

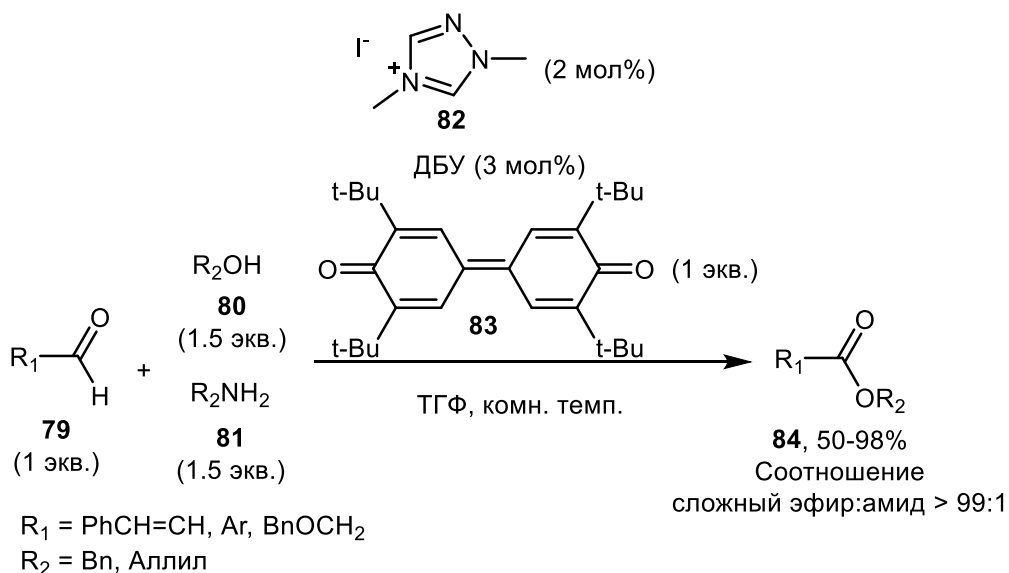


Примеры синтезированных соединений, выходы

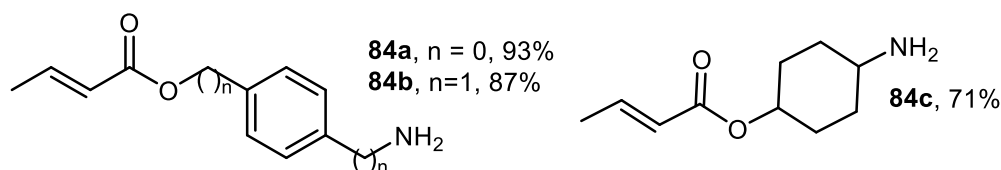


С использованием иодида 1,3-диметилтриазолия **82**, ДБУ и хинона **83** осуществлено селективное окислительное сочетание альдегидов **79** со спиртами **80** в присутствии аминов **81** с образованием сложных эфиров **84** (схема 19);^[88,89] метод позволил также получить сложные эфиры **84a–c** из аминоспиртов.

Схема 19.



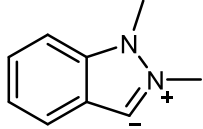
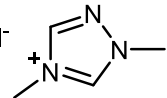
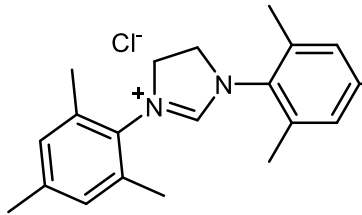
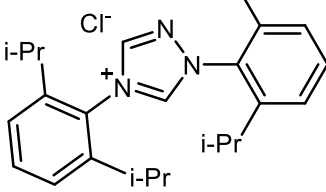
Примеры синтезированных соединений, выходы

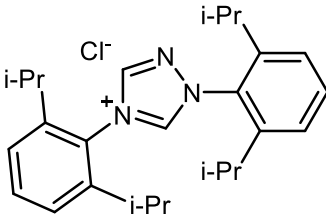
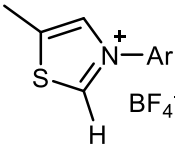
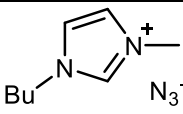
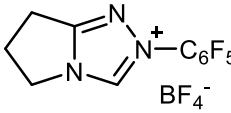


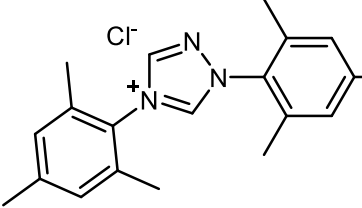
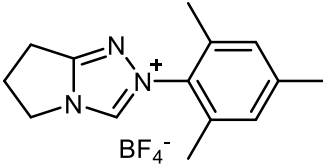
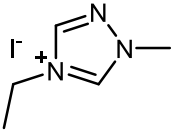
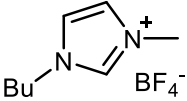
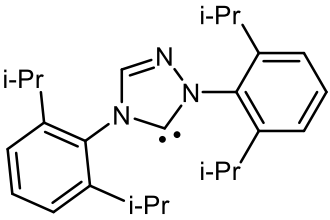
Предложены различные условия для окислительного С-О сочетания альдегидов со спиртами и фенолами, катализируемого N-гетероциклическими карбенами (**85**, **95**) или их предшественниками, солями азолия (**82**, **86–94**), в комбинации с основаниями (таблица 3, работы приведены в хронологическом порядке). Как правило, спирты использовали в избытке.

Таблица 3.



R ¹	R ²	Окислительная система	Условия; выходы	Ссылка
Ar	<i>n</i> -Алкил, <i>i</i> -Pr	 85	R ² OH, темп. кип.; 17–75%	[90]
<i>n</i> -Алкил, втор-Алкил, <i>t</i> -Bu, и др.	Me, <i>n</i> -Pr, Cy, CH ₂ CH ₂ SiMe ₃ , CH ₂ CCl ₃ , CH(Me)COO Me	 82 (10 мол%) ДБУ (1.1 моль/моль альдегида) MnO ₂ (5 моль/моль альдегида)	R ² OH (5 моль/ моль альдегида) CH ₂ Cl ₂ , комн. темп.; 56–99%	[78,79]
Ar	Me, <i>i</i> -Pr, Ph и др.	 86 Cs ₂ CO ₃ (1.5 экв.)	R ² OH (3 экв.) Циклогексан, 25 °С, 10 ч.; 34–80%	[91]
Ar, PhCH=CH, Cy	Ar ²	 87 (5 мол%) Pd(OAc) ₂ (5 мол%) Na ₂ CO ₃ (4 экв.) Воздух	Альдегид: фенол = 3:2 Ксилол, 100 °С, 24–48 ч.; 25–99%	[92]

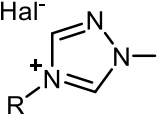
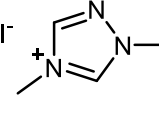
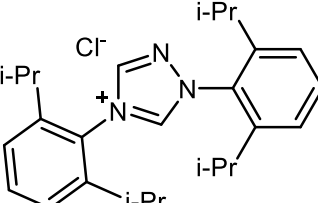
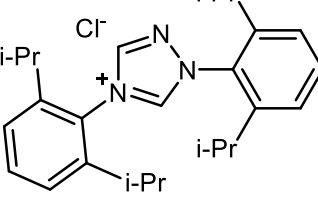
Ar, PhCH=CH, Cy	Ar'	 <p>87 (20 мол%) Fe(OTf)₂(20 мол%) <i>t</i>-BuOK (1 экв.) Воздух</p>	Альдегид: фенол = 1:1 Диоксан, 90 °С, 24 ч.; 15–89%	[80]
Ar, PhCH=CH, Cy	Me, Et, Bn, 2- PhEt, <i>s</i> -Bu, Аллил, Пропаргил, 4- пентинил, и др.	 <p>Ar = 2,4,6-тиметилфенил, 2,6-диизопропилфенил</p> <p>88 (10 мол%) ДБУ (1 экв.) Электрохимическое окисление, Bu₄NBr (30 мол%)</p>	Альдегид: спирт = 1:1.1 MeCN, комн. темп.; 60–97%	[81]
Ar	Me, Et, Pr, <i>i</i> -Pr	 <p>89 (3 моль / моль альдегида)</p>	Альдегид: спирт = 1:3 50–60 °С; 50–90%	[93]
PhCH ₂ CH ₂	Bn, Аллил	 <p>90 (5 мол%) NHEt₂ (1.1 экв.) Et₃N (1.2 экв.) N-хлорсукцинимид (1 экв.)</p>	Альдегид: спирт = 1:2 CH ₂ Cl ₂ , комн. темп.; 83–87%	[94]

Ar	Me, Et, <i>i</i> -Pr, Аллил, Пропаргил, Bn	 <p>91 (10 мол%) ДБУ (20 мол%) Кислород</p>	Альдегид: спирт = 1:1.2 ТГФ, 25 °С; 63–82%	[82]
Ar, PhCH=CH, Циклогексил	Me, Et, <i>n</i> -Pr, Bn, Аллил, Пропаргил	 <p>92 (2.5 мол%) [Ru(2,2'- бипиразин)₃](PF₆)₂ (5 мол%), Воздух</p>	Альдегид: спирт = 1:10 MeCN, комн. темп.; 15–81%	[83]
Ar, PhCH ₂ CH ₂	Me, Bn, Аллил, CH ₂ CCl ₃	 <p>93 (15 мол%) ДБУ (110 мол%) Воздух</p>	ТГФ:РОН = 1:1 или 3 экв. РОН в ТГФ, комн. темп.; 15–94%	[95,87]
Ar, <i>n</i> -Алкил	<i>n</i> -Алкил, Bn, CH ₂ CH ₂ NEt ₂	 <p>94 (растворитель) ДБУ (1 экв.), Cs₂CO₃ (3 экв.), MnO₂ (3 экв.)</p>	Альдегид: спирт = 1:3 25 °С, 24 ч.; 25–91%	[84]
Ar, CH=CHPh, CH=CH(2- C ₆ H ₄ OMe)	Bn, CH=CHPh, Et, Ph, (CH ₂) ₃ Ph	 <p>95 (5 мол%) ТЕМРО (2 экв.)</p>	Альдегид: спирт = 1:1.5 Толуол, 100 °С, 4–6 ч. 60–86%	[85]

Вместо альдегидов в реакцию окислительной этерификации под действием солей азолия **82**, **87**, **96** вводились также первичные спирты (таблица 4). Предполагается, что в реакционных условиях первичный спирт сначала окисляется до альдегида без участия N-гетероциклического карбена.^[79,86,96,97]

Таблица 4.



R ¹	R ²	Окислительная система	Условия; выходы	Ссылка
Замещенный винил, алкинил, арил, Вп и др.	Me, Bu, <i>i</i> -Pr, CH ₂ CCl ₃ , CH ₂ CH ₂ OMe, CH ₂ CH ₂ OTMS и др.	 Hal ⁺ Hal = Cl, I R = Me, 2,4,6-триметилфенил 96 (10-50 мол%), ДБУ (10-50 мол%), MnO ₂ (15 экв.)	R ² OH или R ² OH (5 экв.) в толуоле, 23 °С; 65–95%	[86]
RCH=CH, PhCH=CMe, PhC≡C, Ar	Me, <i>n</i> -Bu, <i>i</i> -Pr	 82 (10 мол%), ДБУ (10-110 мол%), MnO ₂ (15 моль/моль R ¹ OH)	R ² OH или R ² OH (3-5 экв.) в толуоле, 23 °С; 73–95%	[79]
ArCH ₂ , Аллил	Ar	 87 (10 мол%), Pd(OAc) ₂ (5 мол%), Na ₂ CO ₃ (0.5 моль / моль фенола), кислород	R ¹ OH:R ² OH = 3:2 Ксилол, 130 °С, 36 ч.; 35–95%	[96]
ArCH ₂ , Аллил, Bu	Ar	 87 (10 мол%), [RuCl ₂ (п-кумол)] ₂ (5 мол%), Cs ₂ CO ₃ (10 мол%), кислород	R ¹ OH:R ² OH = 3:2 Ксилол, 130 °С, 24 ч.; 50–95%	[97]

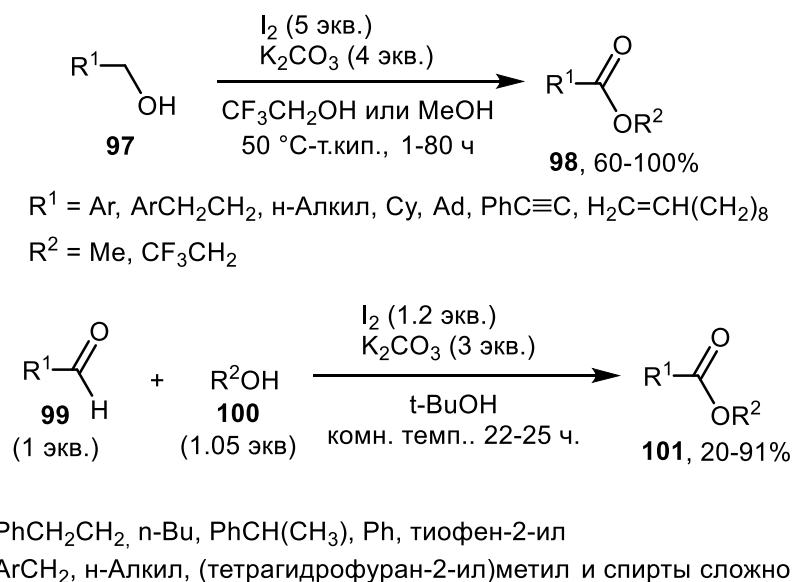
Окислительная этерификация альдегидов с рацемическими смесями спиртов, катализируемая хиральными N-гетероциклическими карбенами, использовалась для кинетического разделения энантиомеров спиртов.^[98,99]

Реакции с использованием галогенсодержащих окислительных систем

В этом подразделе рассмотрены реакции окислительного С-О сочетания с участием альдегидов и первичных спиртов как С-реагентов, в которых в роли окислителей выступают галогены и их соединения, например, молекулярный иод, система $\text{Bu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$, органические соединения иода III или V, бромиды в комбинации с окислителями, гипохлориты и др.

Под действием молекулярного иода в присутствии карбоната калия осуществлено окислительное сочетание первичных спиртов **97** с метанолом или трифторэтанолом и окислительное сочетание альдегидов **99** с разнообразными по строению спиртами **100** (схема 20).^[100] В первом случае метанол или трифторэтанол использовали в качестве растворителей, во втором случае реакцию проводили в *трет*-бутаноле с использованием близкого к эквивалентному количеству спирта по отношению к альдегиду. Предполагается, что реакция протекает через образование полуацетала из спирта и альдегида, который окисляется иодом до сложного эфира **98** или **101**. При сочетании двух спиртов один из них сначала окисляется иодом до альдегида.

Схема 20.

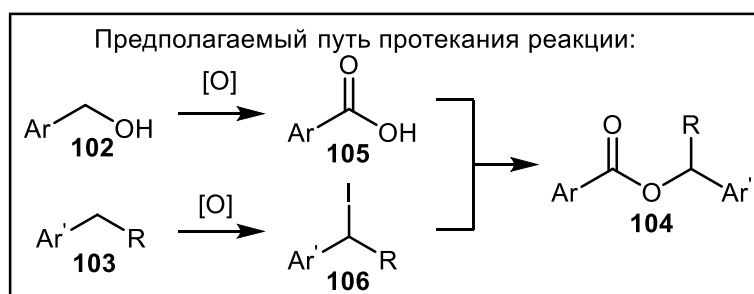
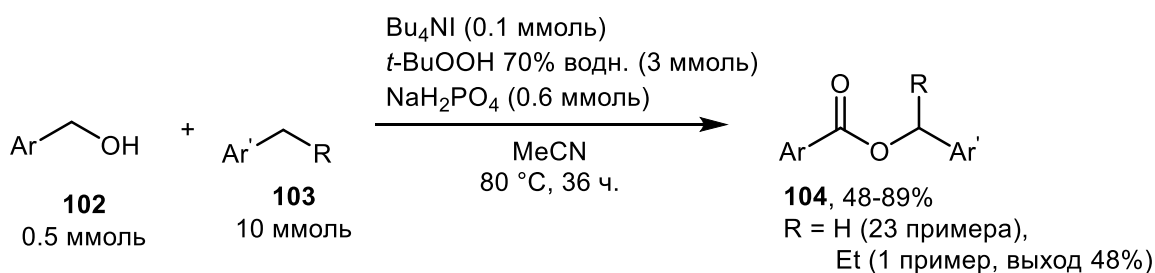


Для окислительного сочетания альдегидов или первичных спиртов с избытком спирта, как правило, используемом в качестве растворителя, применялись также системы I_2/KOH ,^[101] $\text{KI}_{\text{кат.}}/t\text{-BuOOH}$,^[102] $\text{I}_{2\text{кат.}}/\text{PhI}(\text{OAc})_2$,^[103] I_2/NaNO_2 ,^[104] $\text{NaBr}/\text{PhI}(\text{OAc})_2$,^[105] $\text{LiBr}/\text{NaIO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$,^[106] $\text{Bu}_4\text{NBr}/\text{NaOCl}$,^[107] NaOCl/AcOH ,^[108]

$\text{Py}\cdot\text{HBr}_3$,^[109] N-бромсукцинимид/пиридин,^[110] N-иодсукцинимид/ K_2CO_3 ,^[111]
 N,N'-дииодо-N,N'-1,2-этандиилбис(п-толуилсульфонамид).^[112]

Под действием системы $\text{Bu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$ в присутствии NaH_2PO_4 протекало окислительное C-O сочетание бензиловых спиртов **102** с метиларенами **103** (схема 21).^[113] Предполагается, что бензиловый спирт **102** в условиях реакции окисляется до карбоновой кислоты **105**, а из метиларена образуется иодид **106**; реакция нуклеофильного замещения между анионом карбоновой кислоты и бензилиодидом приводит к продукту сочетания **104**.^[113] Этот механизм отличается от предложенного в работе,^[114] где вместо бензилиодида предполагается образование бензильного карбокатиона, который подвергается нуклеофильной атаке карбоновой кислоты, что подтверждается инертностью иодида в условиях реакции. Условия окислительного сочетания в работе^[113] отличаются от условий работы^[114], однако следует отметить, что образование бензилиодида в работе^[113] экспериментально не подтверждено и предполагается только на основе литературных данных

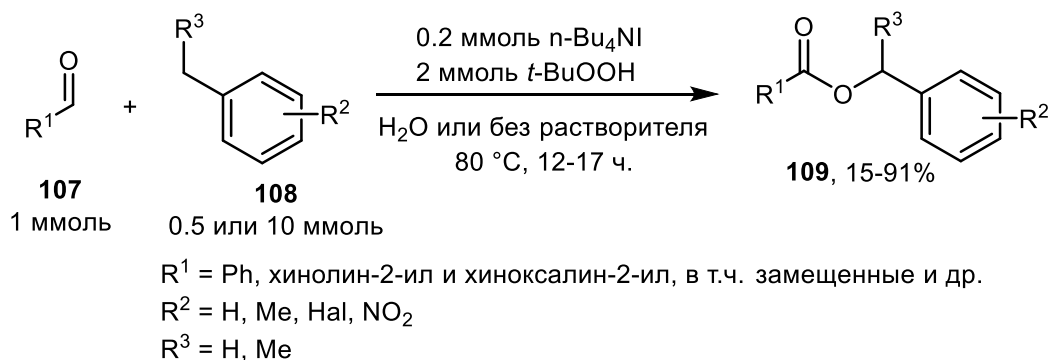
Схема 21.



Сочетание метил- и этиларенов **108** с ароматическими альдегидами **107** осуществлено с помощью системы $\text{Bu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$, при этом использовался избыток либо алкиларена **108**, либо альдегида **107** (схема 22).^[115] Предполагается, что сочетание протекает через генерирование *трет*-бутоксильных радикалов, которые отщепляют атом водорода из бензильного положения C-реагента, образовавшийся C-радикал окисляется до карбокатиона; в свою очередь, альдегид окисляется до кислоты, которая образует с карбокатионом целевой продукт сочетания **109**. Авторы показали, что в

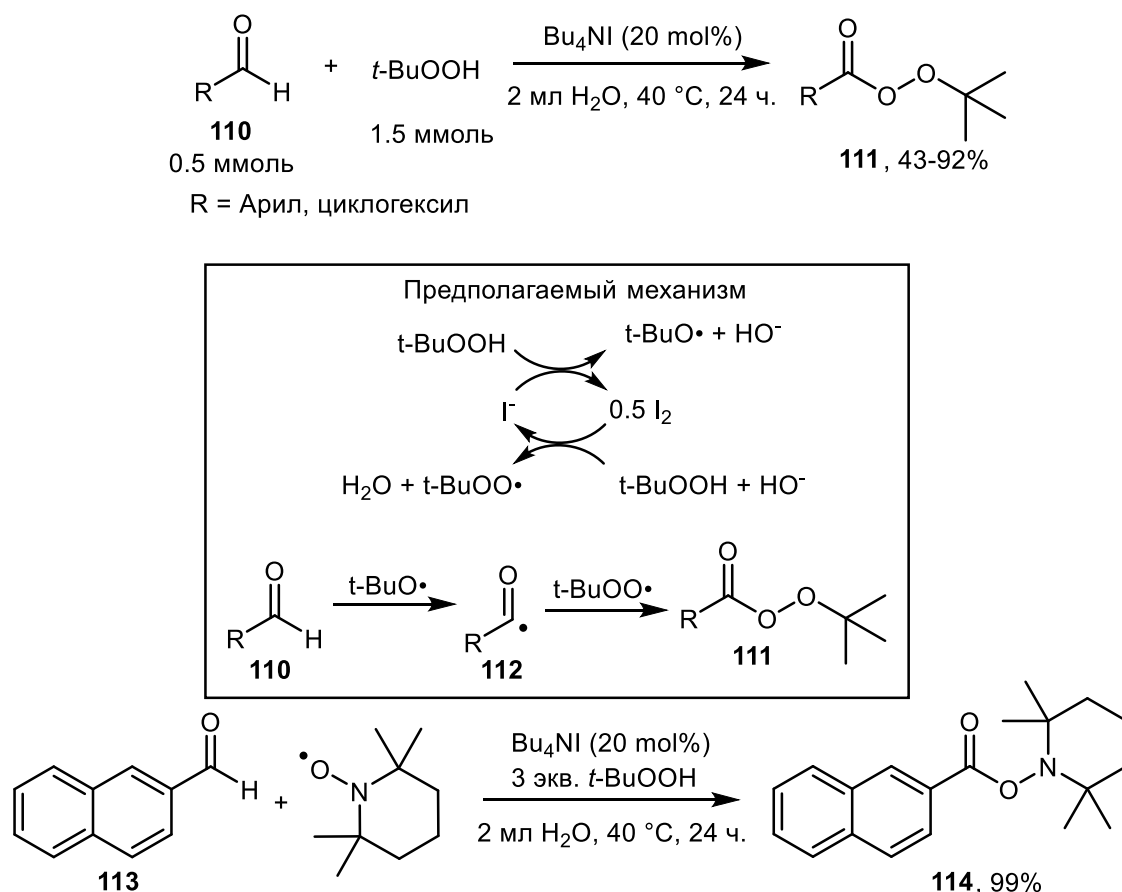
реакционных условиях из альдегида и *t*-BuOOH образуется *трет*-бутилперэфир, который может являться важным интермедиатом, источником кислоты и *трет*-бутоксильных радикалов.^[115]

Схема 22.



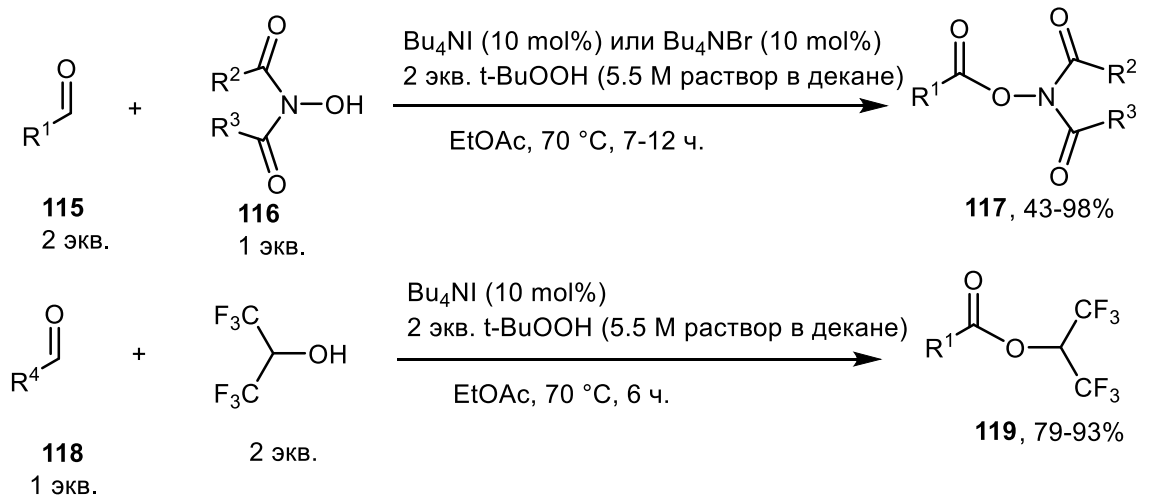
Трет-бутилперэфиры получали препаративно путем окислительного С-О сочетания альдегидов **110** с *t*-BuOOH в присутствии Bu₄NI (схема 23).^[116] Синтезированные *трет*-бутилперэфиры **111** находят применение в функционализации аллильного положения алкенов с образованием аллиловых сложных эфиров по реакции Караша-Сосновского. Предполагается, что *трет*-бутилперэфиры **111** образуются в результате рекомбинации ацильных радикалов **112** и *трет*-бутилпероксильных радикалов. Радикальный механизм реакции подтверждается экспериментом, в котором ацильные радикалы, генерируемые из альдегида **113**, перехватывали стабильным радикалом TEMPO (2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-N-оксильным радикалом), продукт перехвата **114** получен с почти количественным выходом.

Схема 23.



В качестве ОН-реагентов для сочетания с альдегидами и первичными спиртами использовались N-гидроксиимиды **116**. Продукты окислительного сочетания, так называемые активированные сложные эфиры **117**, используются для получения других сложных эфиров и амидов, т.к. в легко вступают в реакцию с нуклеофилами, спиртами или аминами. Для осуществления этого типа сочетания использовали иод-содержащие окислители. Предполагается, что реакция протекает через нуклеофильное присоединение N-гидроксиимидов к альдегидам с последующим окислением аддукта до активированного сложного эфира. Например, было осуществлено С-О сочетание альдегидов **115** с N-гидроксиимидами **116** действием системы $\text{Bu}_4\text{NIal}/t\text{-BuOOH}$ ($\text{Hal} = \text{I}$ или Br , схема 24).^[117] Методика применима также для окислительного сочетания альдегидов **118** с гексафторизопропанолом с образованием сложных эфиров **119**. Один из компонентов для сочетания используется в двукратном избытке.

Схема 24.



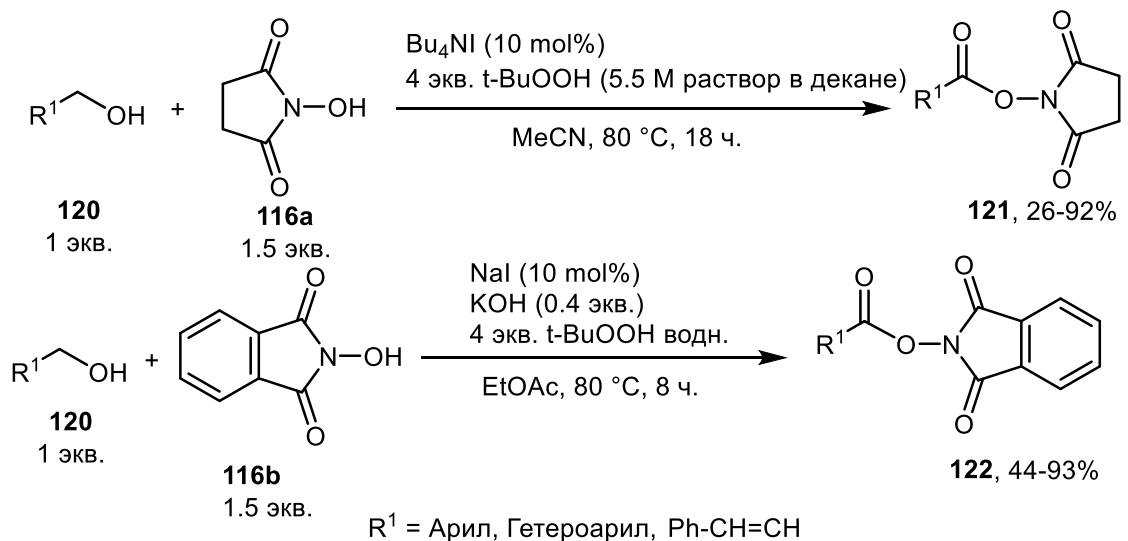
R^1 = Арил, Гетероарил, $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}$, PhCH=CBr , $t\text{-Bu}$

R^4 = Арил, PhCH=CBr

R^2, R^3 = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

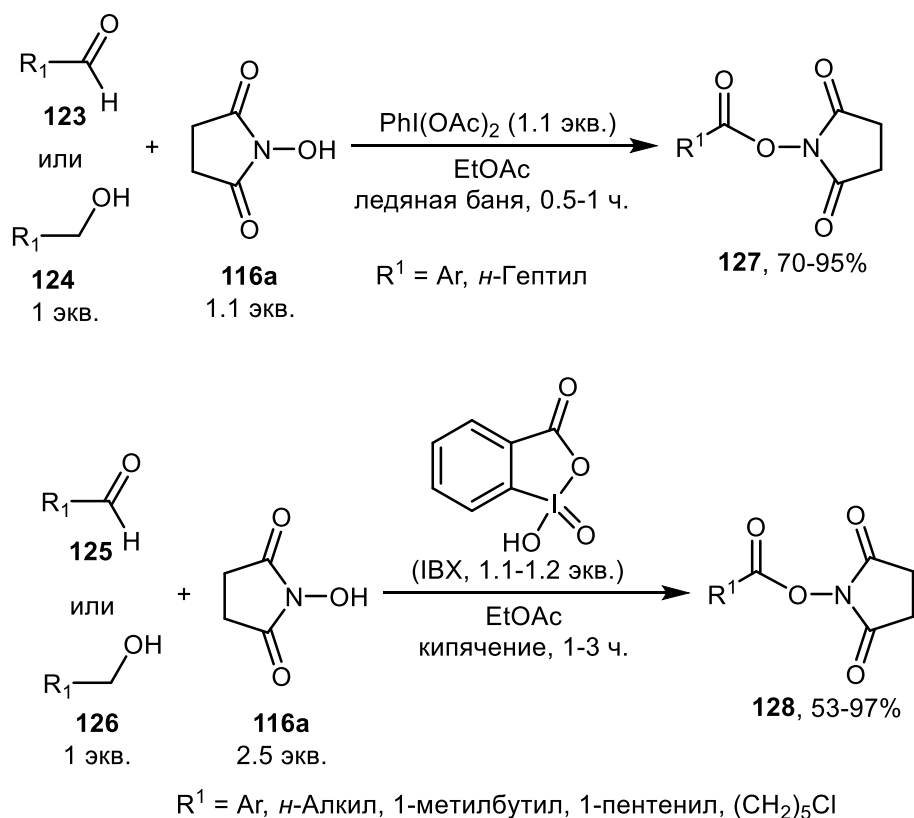
Похожий процесс окислительного сочетания был осуществлен с использованием первичных спиртов **120** в качестве СН-реагентов и N-гидроксиимидов **116a–b** (схема 25).^[118] В реакции сочетания с N-гидроксифталимидом **116b** вместо системы Bu_4NI /безводный $t\text{-BuOOH}$ была использована система NaI /водный $t\text{-BuOOH}/\text{KOH}$.^[118] Образующиеся активированные сложные эфиры **121** и **122** выделяли или вводили в *one pot* реакцию с аминами для получения амидов.

Схема 25.



Аналогичное окислительное С-О сочетание спиртов и альдегидов **123–126** с N-гидроксисукцинимидом **116a** проводили с использованием в качестве окислителя (диацетоксиид)бензола^[119] и иодоксибензойной кислоты (IBX)^[120] (схема 26). Авторы предполагают, что реакция протекает через нуклеофильное присоединение N-гидроксисукцинимида к альдегиду и окисление образующегося аддукта соединениями иода III^[119] или V^[120] с образованием продуктов **127–128**.

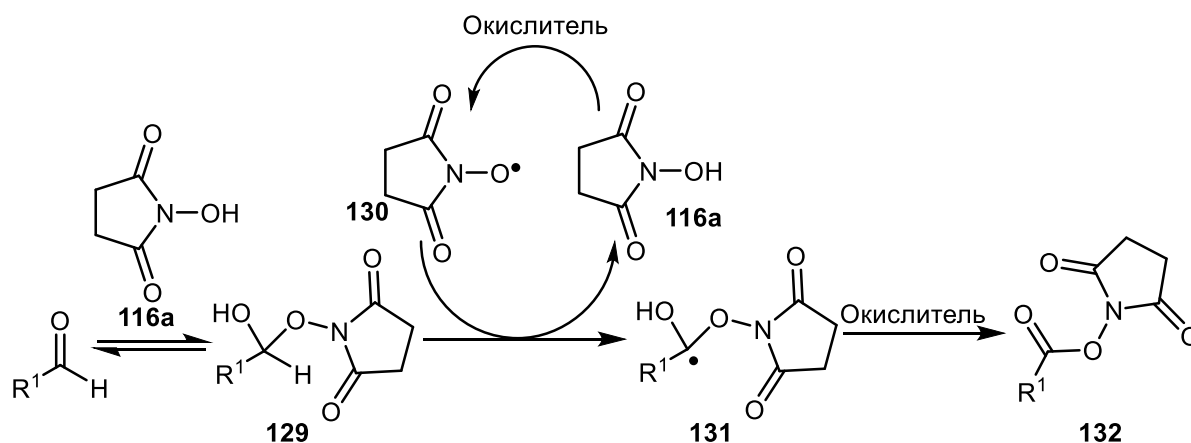
Схема 26.



В работе^[121] активированные сложные эфиры получали окислительным сочетанием альдегидов и N-гидроксисукцинимида под действием (диацетоксиид)бензола и вводили их без выделения в реакцию с аминами для получения амидов. Реакцию проводили при комнатной температуре с эквивалентным количеством или небольшим избытком N-гидроксисукцинимида **116a** по отношению к альдегиду. Под действием иодоксибензойной кислоты (IBX) или системы $\text{Co(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ сочетание протекало с меньшей эффективностью, чем в случае (диацетоксиид)бензола. Согласно предложенному радикальному механизму (схема 27), N-гидроксисукцинимид **116a** присоединяется к альдегиду с образованием интермедиата **129**; генерируемый в ходе реакции сукцинимид-N-оксильный радикал **130** отрывает атом водорода от **129** с образованием радикала **131**, окисление которого приводит к продукту сочетания **132**.

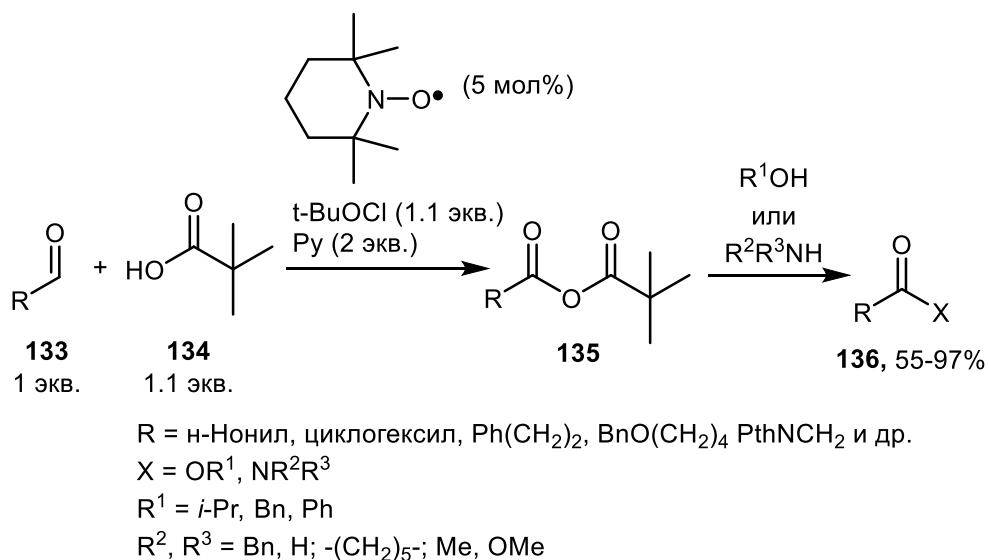
Радикальные интермедиаты **130** и **131** были зафиксированы методом спектроскопии ЭПР.

Схема 27.



Осуществлено окислительное сочетание альдегидов **133** с пивалевой кислотой **134** под действием системы $\text{TEMPO}_{\text{кат.}}/t\text{-BuOCl}$ (схема 28); продукты сочетания, несимметричные ангидриды **135**, использовались для синтеза сложных эфиров и амидов **136**.^[122]

Схема 28.

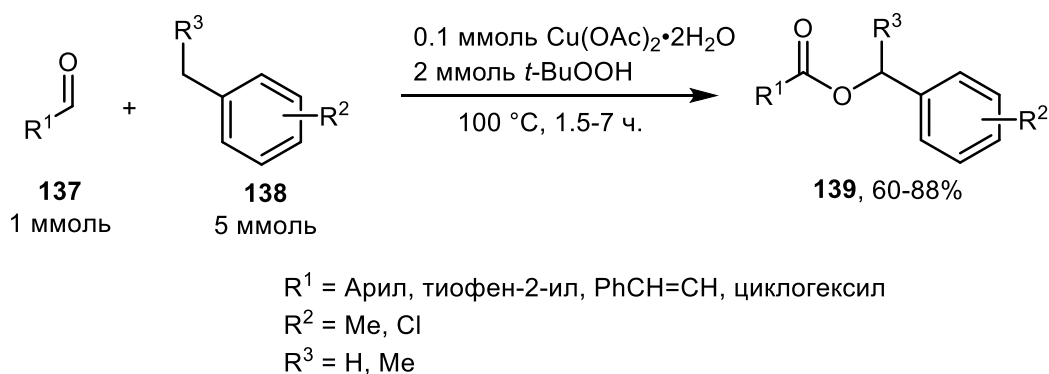


Предполагается, что пивалевая кислота **134** присоединяется к альдегиду **133**, после чего образующийся интермедиат окисляется до ангидрида **135** под действием оксоаммониевой соли, генерируемой из TEMPO и $t\text{-BuOCl}$.

Окислительные системы на основе солей переходных металлов и пероксидов

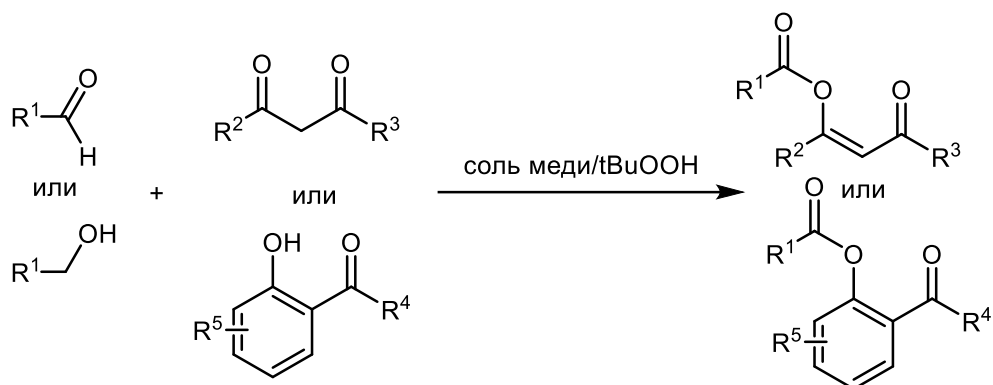
С использованием системы $\text{Cu}(\text{OAc})_2/t\text{-BuOOH}$ осуществлен синтез сложных эфиров **139** путем окислительного C-O сочетания альдегидов **137** с алкиларенами **138** (схема 29).^[123] Сочетание проводили с толуолом, ксилолами, 1,3,5-триметилбензолом, 2,4-дихлортолуолом и этилбензолом.

Схема 29.

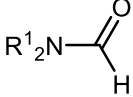
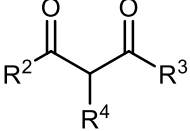
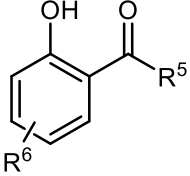
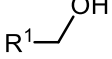
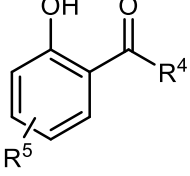
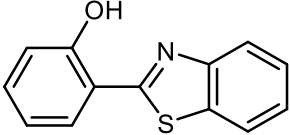
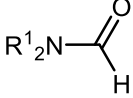
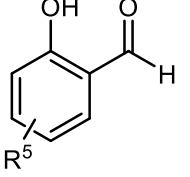


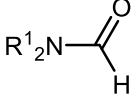
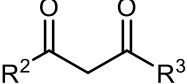
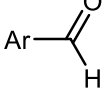
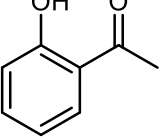
Ряд работ посвящен окислительному сочетанию спиртов, альдегидов или формамидов с 1,3-дикарбонильными соединениями или фенолами под действием *трет*-бутилгидропероксида и солей меди (таблица 5). Как правило, круг применимых для сочетания фенолов ограничен 2-ацилфенолами, однако в работе^[124] помимо 2-ацилфенолов в качестве ОН-реагента был использован 2-(бензтиазол-2-ил)фенол.

Таблица 5.



С-реагент	О-реагент	Соотношение реагент/О-реагент; условия; выходы	Ссылка
<p>$R^1 = \text{Ar}, n\text{-Пентил},$ циклогексил, диэтилметил</p>	<p>$R^2 = \text{Me, Et, CH}_2\text{Cl, Ph}$ $R^3 = \text{Me, Et, OMe, OEt}$</p>	<p>1:1.1; CuBr (2.5 мол%), <i>t</i>-BuOOH (5.5 М в декане, 1.5 экв.), 80 °С, 16 ч.; 57–89%</p>	[125]
<p>$R^{1_2} = \text{ди-Me, ди-Et,}$ ди-<i>i</i>-Pr, $-(\text{CH}_2)_5-$</p>	<p>$R^2, R^4 = \text{алкил, Ph, -}$ $(\text{CH}_2)_4-$; R^4 может быть H; $R^3 = \text{алкокси, BnO}$</p> <p>$R^5 = \text{Me, OMe, Ph,}$ NHPh $R^6 = \text{H, OMe, Br}$</p>	<p>Формаид в избытке как растворитель; CuBr₂ (5 мол%), <i>t</i>-BuOOH (70% водн., 1.5 экв.), 80 °С, 3 ч.; 62–86%</p>	[126]

 <p>$R^1_2 = \text{ди-Мe, ди-Et,}$ $\text{ди-}i\text{-Pr, } -(\text{CH}_2)_5-$</p>	 <p>$R^2, R^4 = \text{алкил, Ph, } -$ $(\text{CH}_2)_4-$; R^4 может быть H; $R^3 = \text{алкокси, BnO}$</p>  <p>$R^5 = \text{Me, OMe, Ph,}$ NHPh $R^6 = \text{H, OMe, Hal}$</p>	<p>Форма́мид в избытке как растворитель; CuCl (1 мол%), <i>t</i>-BuOOH (70% водн., 6 экв.), 70 °C, 15–30 мин.; 61–99%</p>	[127]
 <p>$R^1 = \text{Ar, } n\text{-Алкил,}$ Cy, CH₂CH₂Ph,</p>	 <p>$R^4 = \text{Me, OMe, OEt,}$ OBn, Ph</p> 	<p>2:1; Cu(OAc)₂ (5 мол%), <i>t</i>-BuOOH (70% водн., 4 экв.), ДМСО, 80 °C, 20 ч.; 35–88%</p>	[124]
 <p>$R^1_2 = \text{ди-Мe, ди-Et,}$ $\text{ди-}i\text{-Pr, } -(\text{CH}_2)_5-$, - $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$</p>	 <p>$R^5 = \text{H, Me, } t\text{-Bu, OMe,}$ NEt₂, Cl, Br и др.</p>	<p>Форма́мид в избытке как растворитель; CuCl (1–2 мол%), <i>t</i>-BuOOH (70% водн., 6 экв.), 80 °C, 15–90 мин.; 26–99%</p>	[128]

 <p>$R^1_2 = \text{ди-Мe, ди-Et}$</p>	 <p>$R^2 = \text{Me, Ph, } n\text{-Pr и др.}$ $R^3 = \text{Me, OMe, OEt, Bn,}$ Аллил и др.</p>	Формамид в избытке как растворитель; CuO/ α - Fe ₂ O ₃ /углеродные нанотрубки, <i>t</i> -BuOOH (70% водн., 1.5 экв.), 80 °C, 4 ч.; 40–80%	[129]
		1:1; CuO/ α - Fe ₂ O ₃ /углеродные нанотрубки, <i>t</i> -BuOOH (70% водн., 1.5 экв.), ДМСО, 80 °C, 10 ч.; 20–82%	[129]

В случае сочетания с альдегидами компоненты для сочетания находятся в соотношении, близком к стехиометрическому, при сочетании с участием формамидов последние использовались в качестве растворителей. В работах^[126,127] в качестве OH-реакта, помимо 1,3-кетозэфиров, был использован один дикетон, 1,3-циклогександион, однако с ним реакция протекала с низким выходом 19–26%. В работе^[128] осуществлено сочетание ряда замещенных салициловых альдегидов с формамидами с сохранением склонной к окислению альдегидной группы.

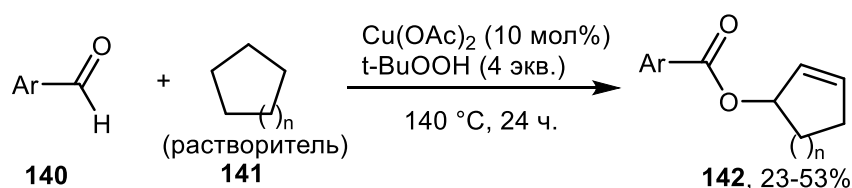
Для сочетания альдегидов и формамидов с 2-замещенными фенолами применялись гетерогенные катализаторы, такие как CuO на модифицированных α -Fe₂O₃ углеродных нанотрубках (магнитно-отделяемый катализатор)^[129] и металлоорганическая каркасная структура (metal organic framework) Cu₂(4,4'-бифенилдикарбоксилат)₂(4,4'-бипиридин).^[130]

Альдегиды окисляются до сложных эфиров под действием разнообразных систем на основе соединений переходных металлов и пероксидов. В качестве OH-реакта сочетания с альдегидом выступает спирт, в котором проводят окисление, иногда дополнительно используются кислоты Бренстеда или Льюиса. Для окисления альдегидов в сложные эфиры в среде спиртов использовались системы

$V_2O_5/H_2O_{2aq}/HClO_4$,^[131] V_2O_5 /перкарбонат или перборат натрия/ $HClO_4$,^[132] $VO(acac)_2/H_2O_{2aq}$,^[133] $Cu(ClO_4)_2/t-BuOOH$ в декане/ $InBr_3$,^[134] $Fe(ClO_4)_3/H_2O_{2aq}$,^[135] гетерополикислоты, нанесенные на $\gamma-Fe_2O_3-SiO_2$ в комбинации с H_2O_{2aq} ,^[136] иммобилизованный на силикагеле фталоцианин марганца/ H_2O_{2aq} ,^[137] комплекс $Ni(II)/H_2O_{2aq}$,^[138] $ZnBr_2/H_2O_2$ ^[139].

Необычное окислительное C-O сочетания ароматических альдегидов **140** с циклоалканами **141** с образованием продуктов **142** осуществлено под действием системы $Cu(OAc)_2/t-BuOOH$: реакция включает разрыв четырех C-H связей, в том числе неактивированных C-H связей циклоалкана, образование двух C-O связей и одной двойной связи C=C (схема 30).^[140] Выходы продуктов не превышали 53%, однако превращение является редким примером окислительного сочетания с участием инертных C-H-реагентов, циклоалканов, с образованием продукта, который может подвергаться более глубокому окислению в условиях окислительного сочетания.

Схема 30.



Ar = Ph, тиофен-2-ил, 4-Et-C₆H₄, 4-MeO-C₆H₄, 4-Br-C₆H₄, 4-O₂N-C₆H₄ и др.
n = 1-3

Предполагается, что реакция протекает по радикальному механизму, в котором отрыв атомов водорода от альдегида и циклоалкана протекает под действием генерируемых трет-бутилпероксильных радикалов.

Другие окислительные системы

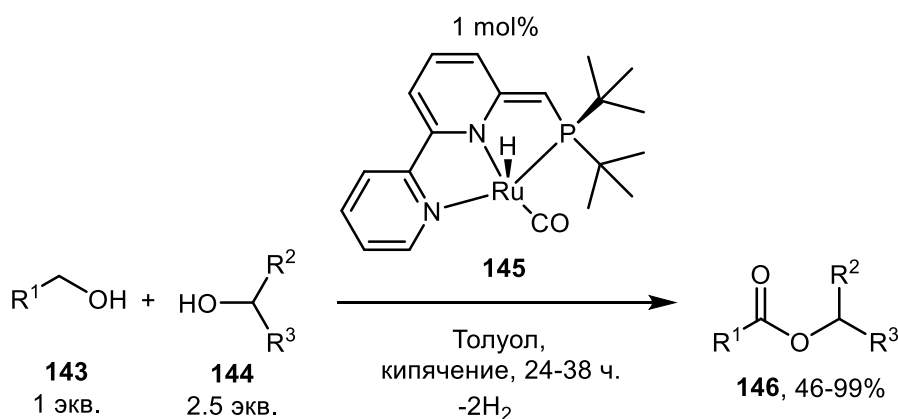
Для получения сложных эфиров из альдегидов и метанола (6 экв. по отношению к альдегиду) использовали дихромат пиридиния в ДМФ.^[141] Метилловые эфиры синтезировали из ароматических или α,β -ненасыщенных альдегидов, а также из аллиловых спиртов под действием системы DDQ (2,3-дихлоро-5,6-дицианобензохинон)/амберлист-15 в смеси метанол-толуол при микроволновом облучении.^[142] Сложные эфиры получали из бензальдегида при облучении его растворов в спиртах ртутной лампой в атмосфере кислорода, выход сложных эфиров повышался при добавлении каталитических количеств HCl.^[143] Образование сложных эфиров наблюдали при озонлизе смеси альдегида и спирта в основной среде.^[144] Для окислительной этерификации альдегидов применялись пероксиды в присутствии

кислот Льюиса и самостоятельно, например, оксон с добавлением или без добавления $\text{In}(\text{OTf})_3$,^[145,146] оксон,^[147] кислота Каро,^[148] CaCl_2 или $\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$. (30%),^[149] $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$ (50%)^[150].

Окислительное сочетание разнообразных по строению альдегидов с гексафторизопропанолом осуществлено под действием соли оксоаммония (4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксоаммоний тетрафторборат) и пиридина.^[151] Недостаток метода заключается в использовании достаточно сложного и дорогостоящего окислителя.

Необычное С-О кросс-сочетание первичных спиртов **143** со вторичными спиртами **144** без применения окислителя осуществлено с использованием в качестве катализатора рутениевого комплекса **145**, ходе реакции образуется молекулярный водород и несимметричный сложный эфир **146** (схема).^[152]

Схема 31.



Продукты кросс-сочетания получены с высокими выходами; ожидаемого гомосочетания первичных спиртов с образованием симметричных сложных эфиров и дегидрирования вторичных спиртов с образованием кетонов удалось избежать.

2.2.3 Кетоны и 1,3-дикарбонильные соединения как С-реагенты в реакциях окислительного С-О сочетания

Большинство реакций окислительного С-О сочетания с участием α -положения карбонильных соединений (ацетоксилирование, алкоксилирование, сульфонилоксилирование) основаны на использовании иод-содержащих окислителей, реже применялись соли переходных металлов, таких как медь и марганец.

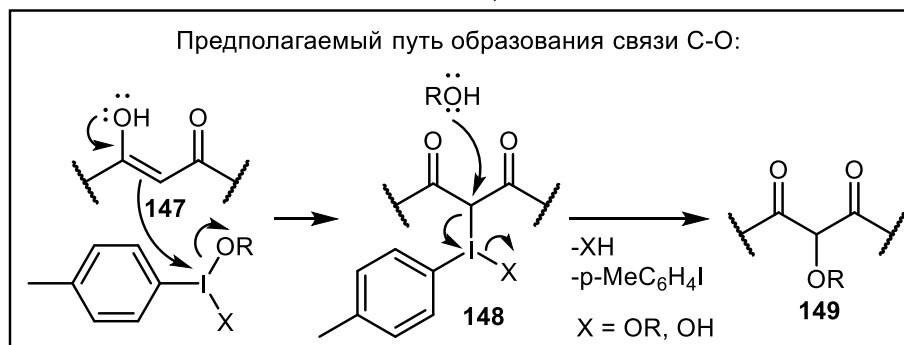
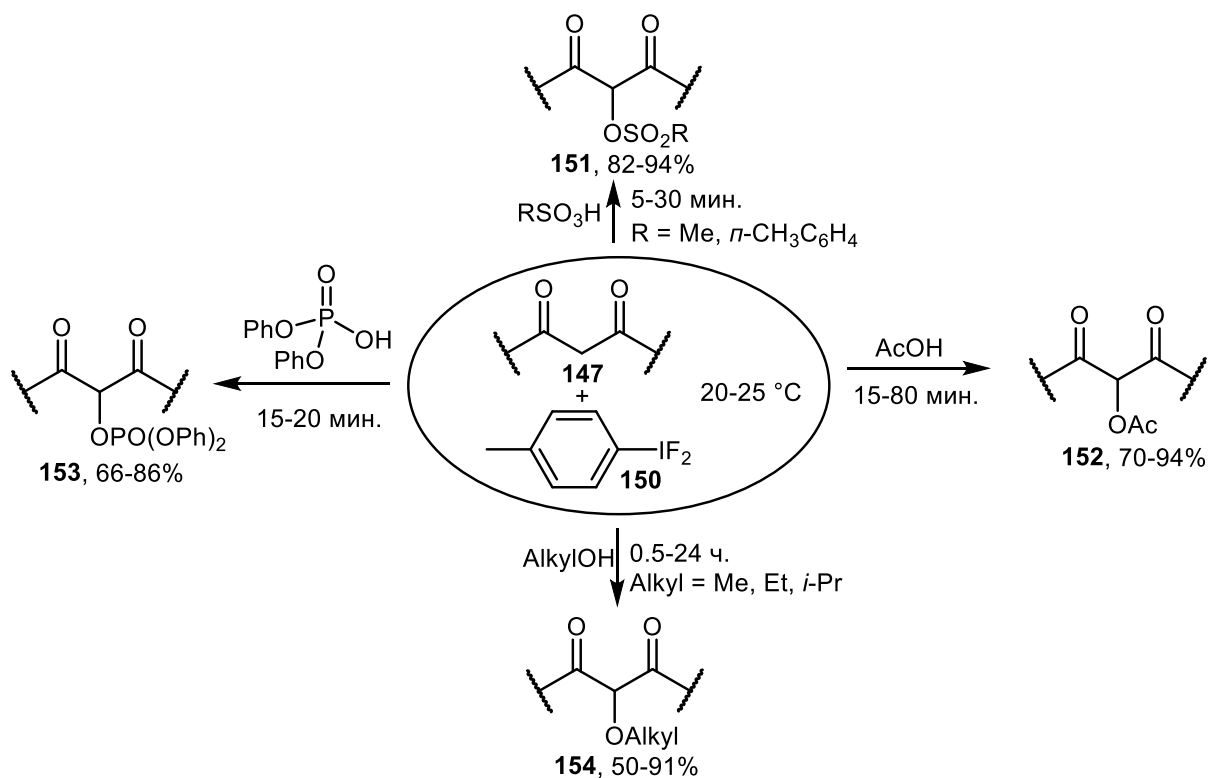
Окислительные системы на основе соединений иода

Чаще всего для окислительного сочетания ОН-реагентов с карбонильными соединениями использовались органические соединения иода (III), в том числе

генерируемые *in situ* из арилиодидов и надкислот, таких как м-хлорпербензойная кислота (МСПВА). Известны методы сульфонилоксилирования кетонов, в которых иодарен генерируется *in situ* иодированием арена молекулярным иодом^[153] или NH_4I ^[154] в присутствии м-хлорпербензойной кислоты.

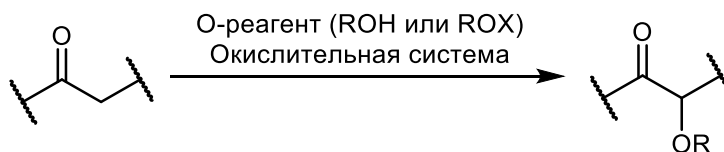
Под действием *n*-(дифториодо)толуола **150** протекает окислительное сочетание β -дикарбонильных соединений **147** с различными ОН-реагентами (схема 32): сульфоновыми кислотами (продукты сочетания структуры **151**), карбоновыми кислотами (продукты **152**), дифенилфосфорной кислотой (продукты **153**) и спиртами (продукты **154**).^[155] Медленнее всего реакция идет со спиртами. Считается, что окислительное С-О сочетание с участием α -положения карбонильных (или β -дикарбонильных) соединений и различных ОН-реагентов под действием соединений иода (III) протекают по ионному механизму — электрофильный атом иода атакует енол карбонильного соединения **147**, затем О-нуклеофил замещает иод-содержащий фрагмент в интермедиате **148** с образованием продукта С-О сочетания **149** (схема 32).

Схема 32.

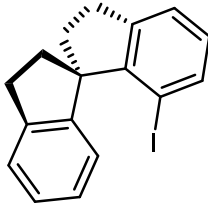


В таблице 6 приведены другие примеры С-О сочетания с участием α -положения карбонильных соединений под действием соединений иода (III) или иодаренов в присутствии пероксидов. С использованием в качестве катализаторов хиральных иодаренов, таких как **155**, осуществляли асимметрическое С-О сочетание сульфокислот с кетонами. Энантиомерный избыток продукта не превышал 58%; одна из причин — неустойчивость конфигурации продуктов, α -сульфонилкетонов, в условиях синтеза, приводящая к частичной рацемизации.^[156]

Таблица 6.

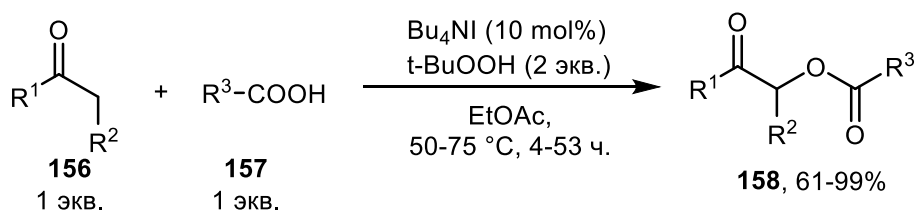


С-реагент	О-реагент	Окислительная система	Условия; выходы	Ссылка
β -дикетоны, β -кетозфиры	MeSO ₃ H (1 экв.)	PhIO	CHCl ₃ , кип. 2 ч.; 37–83%	[157]
β -дикетоны, β -кетозфиры	MeOH, EtOH (как растворитель)	PhIO, BF ₃ •Et ₂ O	комн. темп. 5 ч.; 59–67%	[157]
	ROH, R= <i>i</i> -Bu, CMe ₂ Et, (CH ₂) ₂ CF ₃ , (CH ₂) ₃ OBn и др.	PhIO, BF ₃ •Et ₂ O	CHCl ₃ , комн. темп. 5 ч.; выходы не указаны	[158]
	Ацетоксилирование под действием PhI(OAc) ₂ (1.2 экв.)	PhI(OAc) ₂ , Bu ₄ NBr, KOH	Диоксан, комн. темп., 1 ч.; 74–87%	[159]
	RSO ₃ H (1.1–5 экв.)	PhI или поли(4-иодстирол) (кат.), MCPBA; для окисления спиртов добавляли KBr _{кат.} или TEMPO _{кат.}	MeCN или CHCl ₃ , 50 °C, 5 ч.; 25–81%	[160]
	p-TsOH (1.1–5 экв.)	Иммобилизованный на полимере иодбензол, MCPBA (1.1–2.5 экв.), p-TsOH	50 °C, 9–16 ч.; 51–88%	[161]

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1-\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}^2 \end{array}$ $\text{R}^1 = \text{Ar}, \text{Et}, t\text{-Bu}$ и др. $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Алкил}$ и др.	Ацетоксилирование под действием Ac_2O	PhI, 30% вод. H_2O_2 , Ac_2O , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	30 °С, 7 ч.; 32–86%	[162]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1-\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}^2 \end{array}$ $\text{R}^1 = \text{Ar}, \text{Алкил}$, $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Алкил}$	p-TsOH (3-5 экв.)	p-MeC ₆ H ₄ I (1 экв.), Оксон (1.5 экв.),	MeCN, 60 °С; 32–100%	[163]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1-\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}^2 \end{array}$ $\text{R}^1 = \text{Ar}, \text{Алкил}$, $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Алкил}$	RSO ₃ H (1.5 экв.), R = Ar, Алкил и др.	 155 (0.1 экв.) MCPBA (1.5 экв.)	EtOAc, комн. темп.; 8–41%	[156]

Хорошие результаты достигнуты в окислительном C-O сочетании кетонов и альдегидов **156** с карбоновыми кислотами **157** под действием системы $\text{Cu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$ (схема 33).^[164] Трет-бутилгидропероксид является удобным и безопасным окислителем, реакция сочетания протекала с высокими выходами с широким кругом субстратов, причем C-компонент и O-компонент для сочетания использовались в соотношении 1:1, выходы продуктов сочетания **158** достигали 99%. Альдегиды вступали в реакцию аналогично кетонам, при этом альдегидный фрагмент сохранялся в неизменном виде. Авторы предполагают, что реакция протекает по радикальному механизму.^[164]

Схема 33.



R¹ = H, арил, гетероарил, Me, OMe

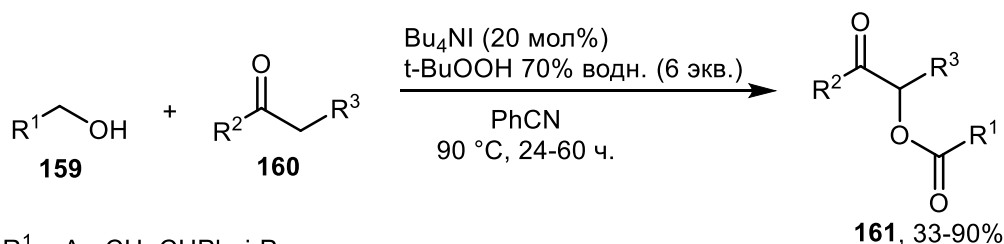
R² = Алкил, фенил, бензил, COMe, COOАлкил и др.

R³ = Me, арил, алкенил

Система Bu₄Ni/t-BuOOH использовалась также для окислительного сочетания карбоновых кислот с β-кетоэфирами.^[165]

Для окислительного С-О сочетания с кетонами **160** под действием системы Bu₄Ni/t-BuOOH применялись спирты **159**, в результате получали α-ацилоксикетоны **161**, в том числе **161a-f** (схема 34).^[166] Главным образом, продукты сочетания **161** получали из бензиловых спиртов и пропиофенона.

Схема 34.

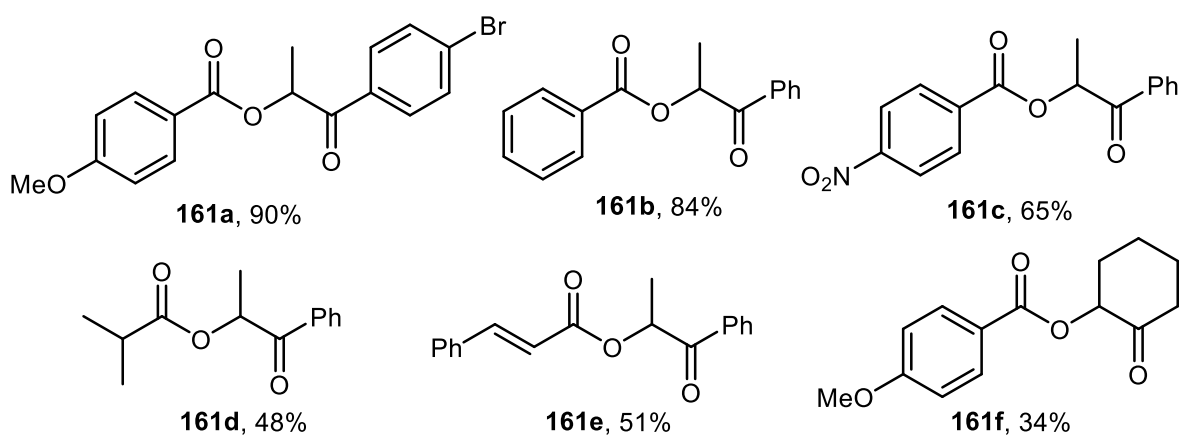


R¹ = Ar, CH=CHPh, i-Pr

R² = Ph, 4-BrC₆H₄, 4-Пиридил, 2-тиофенил, CH=CHPh и др.

R³ = Me, Et, n-Pr и др.

Примеры синтезированных соединений, выходы



Авторами предложены два радикальных пути протекания процесса, включающие образование из кетонов С-радикалов. В одном из них предполагается образование из

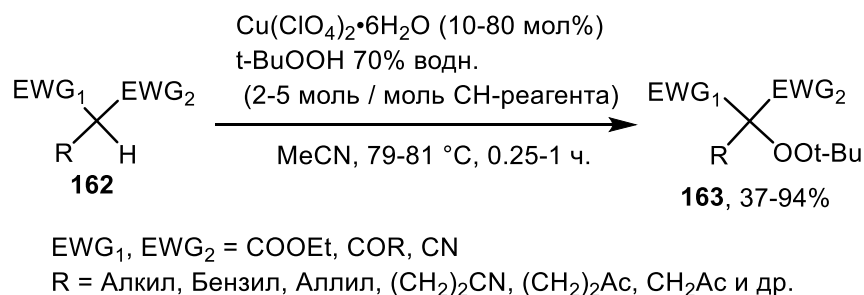
спиртов *трет*-бутилперэфиров, этот маршрут подтверждается тем, что *трет*-бутилпер(1-нафтилат) в присутствии Vu_4NI дает продукт структуры **161** в реакции с пропиофеноном.

Окислительные системы на основе соединений переходных металлов

Кроме соединений иода для окислительной функционализации α -положения карбонильных соединений использовались соли переходных металлов, таких как медь и марганец.

Осуществлено окислительное сочетание 1,3-дикарбонильных соединений^[167] и их гетероаналогов^[168] **162** с *трет*-бутилгидропероксидом (схема 35), катализируемое солями переходных металлов (Cu, Fe, Co, Mn). *Трет*-бутилгидропероксид выступает в роли окислителя и O-компонента для сочетания, лучшие результаты получены с использованием в качестве катализатора $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Предполагается, что медь служит для образования реакционноспособного комплекса с 1,3-дикарбонильными соединениями или их гетероаналогами, а также для генерирования *трет*-бутилпероксидных радикалов, которые реагируют с этим комплексом с образованием продуктов сочетания **163**.

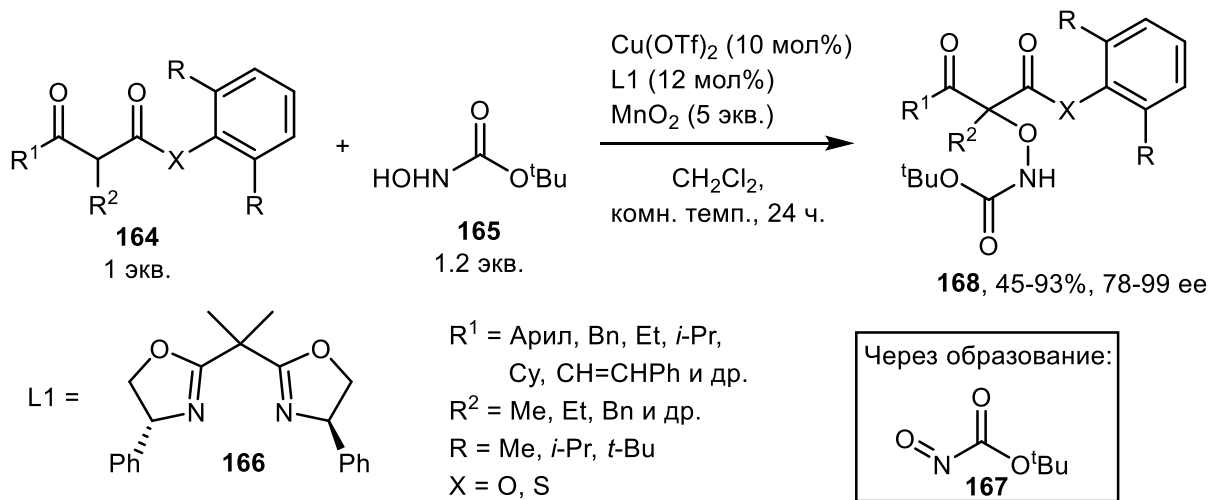
Схема 35.



Подобная реакция пероксидирования гидропероксидами (*t*-BuOOH, PhMe₂COOH) под действием солей переходных металлов (кобальта, марганца или меди; обычно использовался CuCl) осуществлена с участием циклогексанона и 2-метилциклогексанона, а также циклогексена, 1-октена, кумола, ксилола, диметиланилина и диоксана.^[169]

Осуществлено энантиоселективное окислительное сочетание 2,6-диалкилфенил β-кетозэфиров и тиозэфиров **164** с *трет*-бутил гидроксикарбаматом **165** под действием системы Cu(OTf)₂/хиральный лиганд **166**/MnO₂ (схема 36).^[170] Вероятно, продукт **168** образуется по ионному механизму, включающему генерирование электрофильного нитрозокарбонильного интермедиата **167**.^[170]

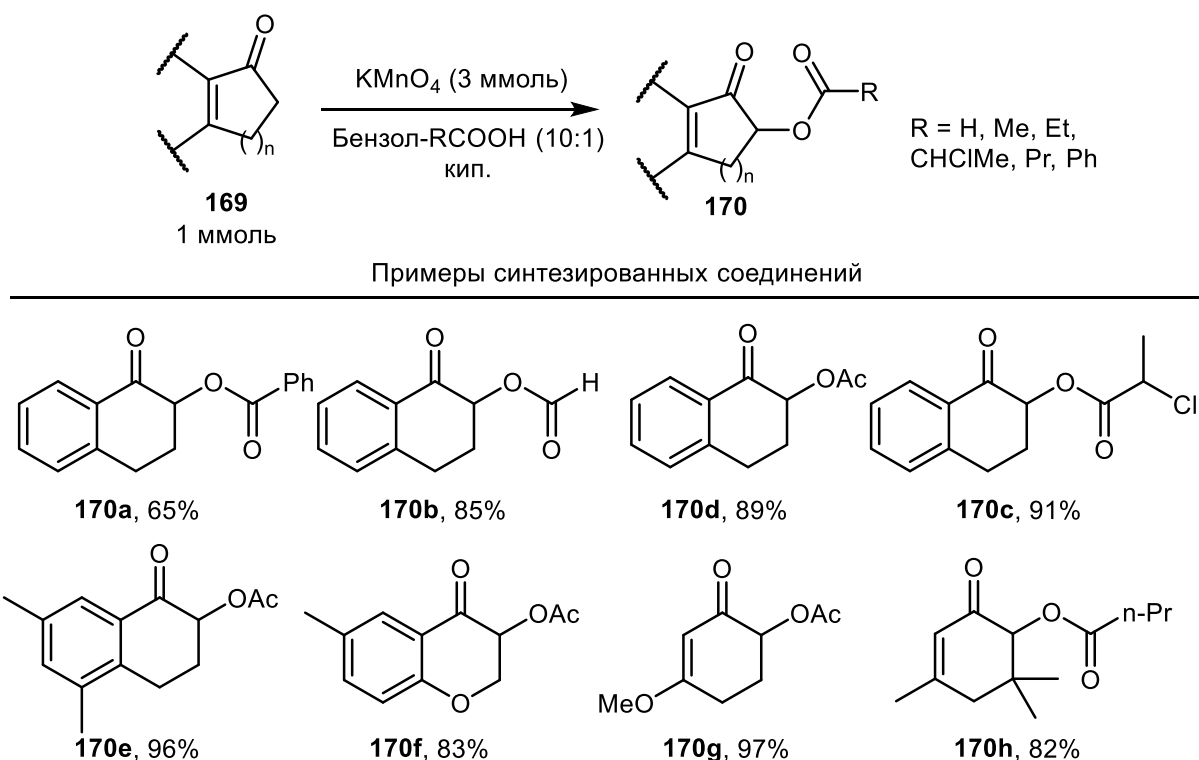
Схема 36.



Большое число работ посвящено ацетоксилированию α'-положения α,β-ненасыщенных кетонов под действием Mn(OAc)₃. Предполагается, что ацетат марганца (III) генерирует из кетонов C-радикалы, и ацетоксилирует эти радикалы. Источником ацетокси-фрагмента может являться Mn(OAc)₃^[171-175] или уксусная кислота, используемая как соразтворитель;^[176,177] как правило, синтезы проводят в бензоле. В ряде случаев наблюдается α'-фенилирование-α'-ацетоксилирование, вероятно, в результате присоединения C-радикала, генерируемого из кетона, к бензолу.^[171] В работе^[176] показано, что α'-ацетоксилирование енонов идет с хорошей селективностью также в других растворителях, циклогексане и ацетонитриле.

Ацилоксилирование енонов и арилкетонов **169** карбоновыми кислотами протекает в бензоле под действием KMnO₄ с образованием продуктов сочетания **170** (схема 37).^[178] Кислоты использовались в большом избытке по отношению к кетонам.

Схема 37.



Синтез удалось провести, в том числе, с легко окисляемой муравьиной кислотой, соответствующие формиаты (например, **170b**) получены с выходами 61–85%.^[178]

2.2.4 Соединения с аллильным, пропаргильным или бензильным фрагментом как C-реагенты в реакциях окислительного C-O сочетания

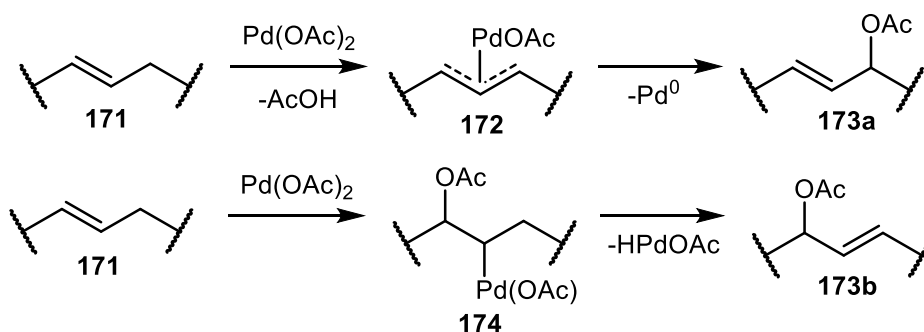
Окислительные системы на основе палладия или меди

Начиная с 1960-х годов большой ряд работ посвящен реакции ацилоксилирования аллильного положения алкенов под действием комплексов палладия (II).^[179] Более подробно этот тип реакций рассмотрен в обзоре, посвященном катализируемой комплексами палладия функционализации соединений с аллильным фрагментом.^[16]

Предполагается, что реакция протекает через разрыв аллильной C-H связи в **171** с образованием π-аллильного комплекса палладия **172**, затем происходит нуклеофильная атака ацетата с образованием продукта C-O сочетания **173a** (схема 38).^[180–182] В возможном альтернативном механизме происходит ацетоксипалладирование двойной связи **171** с образованием интермедиата **174**, а затем элиминирование HPdOAc с образованием продукта **173b**.^[179] Протекание ацетоксилирования по первому механизму подтверждено данными по ацетоксилированию 1,2-дидейтероциклогексена,^[181] а также на основании обнаружения π-аллильного

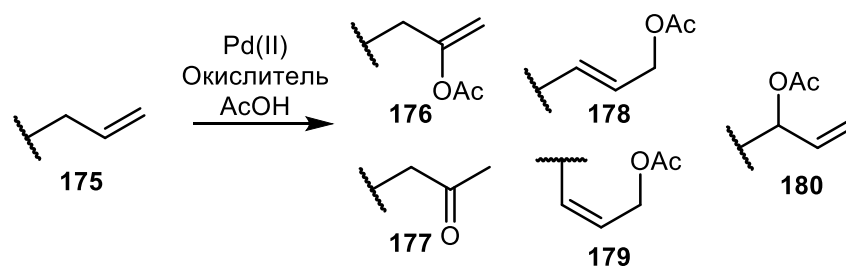
палладиевого интермедиата,^[182] однако это не исключает возможности протекания ацетоксилирования по второму механизму в определенных условиях.^[179]

Схема 38.



При ацетоксилировании терминальных алкенов **175**, катализируемом комплексами палладия, возможно образование большого числа продуктов: винилацетата **176** и метилкетона **177** (реакция Вакера), *E* и *Z* “линейных” аллиловых эфиров **178** и **179**, а также “разветвленного” аллилового эфира **180** (схема 39).

Схема 39.

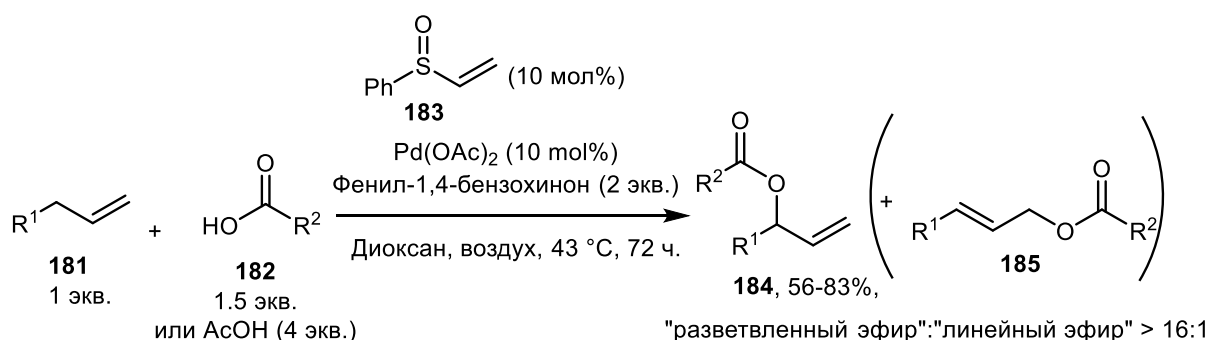


Обнаружено, что селективностью реакции можно управлять за счет полярности растворителя. Под действием системы Pd(OAc)₂/бензохинон в системе растворителей ДМСО-АсОН селективно получены “линейные” *E*-аллилацетаты из терминальных алкенов с выходами 50–65%.^[183] При проведении реакции в уксусной кислоте наблюдается образование метилкетона и винилацетата; в системе CH₂Cl₂/АсОН с применением лиганда 1,2-бис(бензилсульфинил)этана преимущественно образуется “разветвленный” аллиловый эфир.^[183]

С использованием окислителя фенил-1,4-бензохинона, лиганда винилфенилсульфооксида **183** и Pd(OAc)₂ осуществлено ацилоксилирование терминальных алкенов **181** карбоновыми кислотами **182** с селективным образованием “разветвленных” сложных аллиловых эфиров **184** (схема 40).^[182] Побочные продукты — “линейные” сложные эфиры **185**. Вероятно, лиганд **183** служит для образования π-

аллильного палладиевого интермедиата, а бензохинон содействует последующему восстановительному элиминированию с образованием продукта **184**.^[182]

Схема 40.



$\text{R}^1 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}, (\text{CH}_2)_2\text{OBn}, (\text{CH}_2)_3\text{CONEt}_2, (\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ и др.

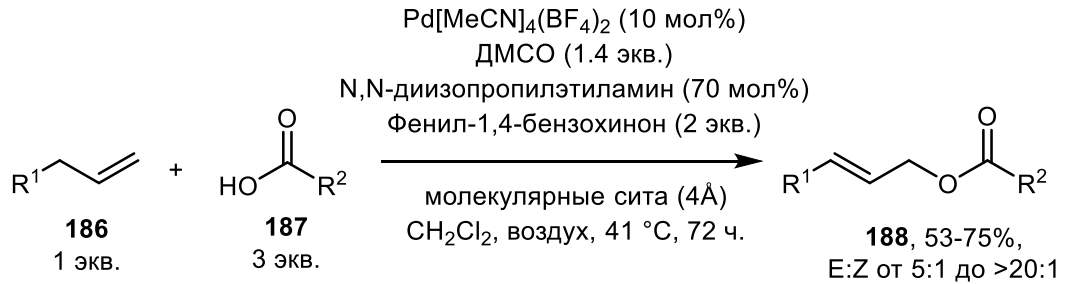
$\text{R}^2 = \text{Me}, p\text{-BrC}_6\text{H}_4, p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4, i\text{-Pr}$

С использованием хиральной кислоты Льюиса проводилось катализируемое $\text{Pd}(\text{OAc})_2 \cdot [1,2\text{-бис(фенилсульфинил)этан}]$ энантиоселективное ацетоксилирование терминальных алкенов, $ee = 45\text{--}63\%$; реакцию проводили с небольшим избытком AcOH (1.1 экв.) в этилацетате, окислитель — бензохинон.^[184]

Использование в качестве лиганда 4,5-диазафлуоренона позволило проводить окисление кислородом (1 атм.) вместо бензохинона при ацетоксилировании терминальных алкенов, в результате реакции получены линейные аллиловые сложные эфиры. Авторы сообщают, что этот лиганд облегчает протекание стадии восстановительного элиминирования π -аллильного палладиевого интермедиата.^[185] Линейные *E*-аллилацетаты также получали ацетоксилированием терминальных алкенов под действием системы $\text{PdCl}_2/\text{NaOAc}/\text{AcOH}/\text{O}_2$ (5 атм.) в *N,N*-диметилацетамиде.^[186] При замене ацетата натрия и уксусной кислоты на воду при прочих аналогичных условиях протекала реакция Вакера с образованием метилкетонов.^[186]

Осуществлено сочетание терминальных алкенов **186** со сложными по структуре карбоновыми кислотами **187** с селективным синтезом “линейных” *E*-аллиловых эфиров **188** (схема 41).^[187] Побочными продуктами являются *Z*-изомер линейного сложного эфира и разветвленный сложный аллиловый эфир.

Схема 41.



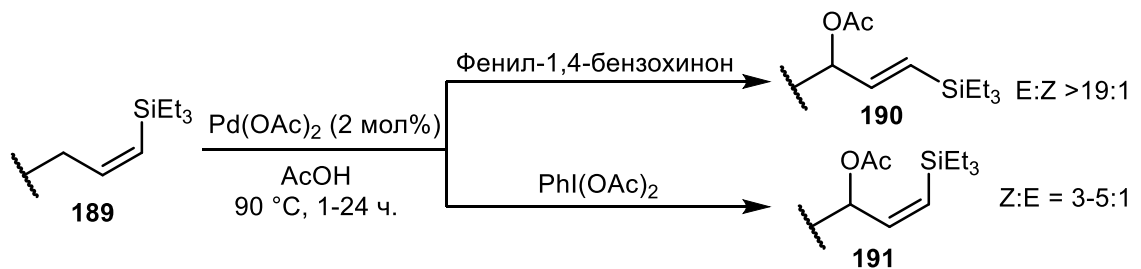
$\text{R}^1 = \text{Ar}, (\text{CH}_2)_2\text{OTBS}, (\text{CH}_2)_2\text{COOt-Bu}$ и др.

$\text{R}^2 = \text{Me}, n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}, \text{CH=CHAr}, (\text{CH}_2)_2\text{NHvoc}, \text{CHBrCH}_2\text{Ar}$ и др.

Похожие результаты сочетания с терминальными алкенами получены с применением гидроксида лития в качестве основания в карбоновой кислоте, выступающей в роли OH-реагента, или в смеси карбоновая кислота/ацетонитрил; сочетание проводили с уксусной, пропионовой, изомасяной и пивалеовой кислотами.^[188]

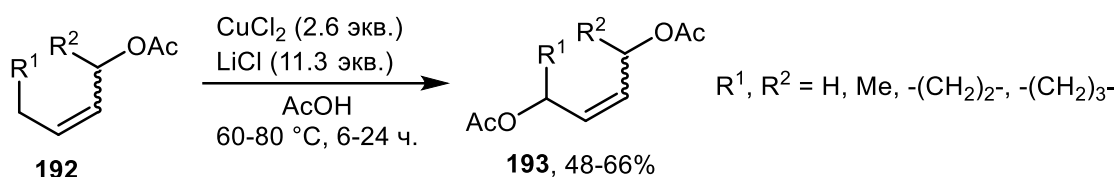
Показано, что стереоселективностью ацетоксилирования *Z*-винил(триэтилсиланов) **189**, катализируемого $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ можно управлять, используя в качестве окислителя бензохинон или (диацетоксиид)бензол (схема 42).^[189] В случае применения бензохинона образуется *E*-изомер продукта C-O сочетания **190**, а в случае (диацетоксиид)бензола — преимущественно *Z*-изомер **191**.

Схема 42.



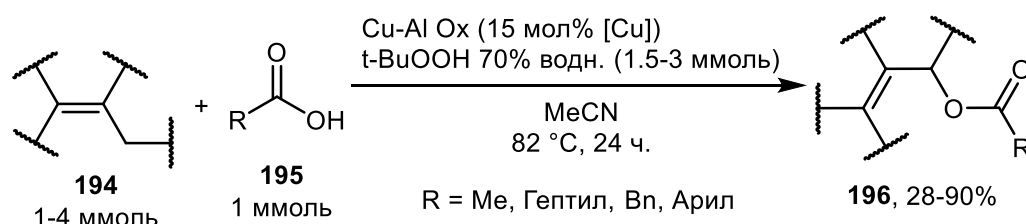
Сообщается об α' -ацетоксилировании α -ацетоксисалкенов **192** под действием хлорида меди (II) в уксусной кислоте (схема 43).^[190] Алкены без α -ацетоксигруппы под действием CuCl_2 претерпевают *транс*-хлорирование двойной связи. С использованием дополнительно комбинаций реагентов $\text{PdCl}_2/\text{NaOAc}/\text{DDQ}$ или $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{бензохинон}/\text{MnO}_2$ осуществлен синтез α,α' -диацетоксисалкенов **193** из алкенов.

Схема 43.

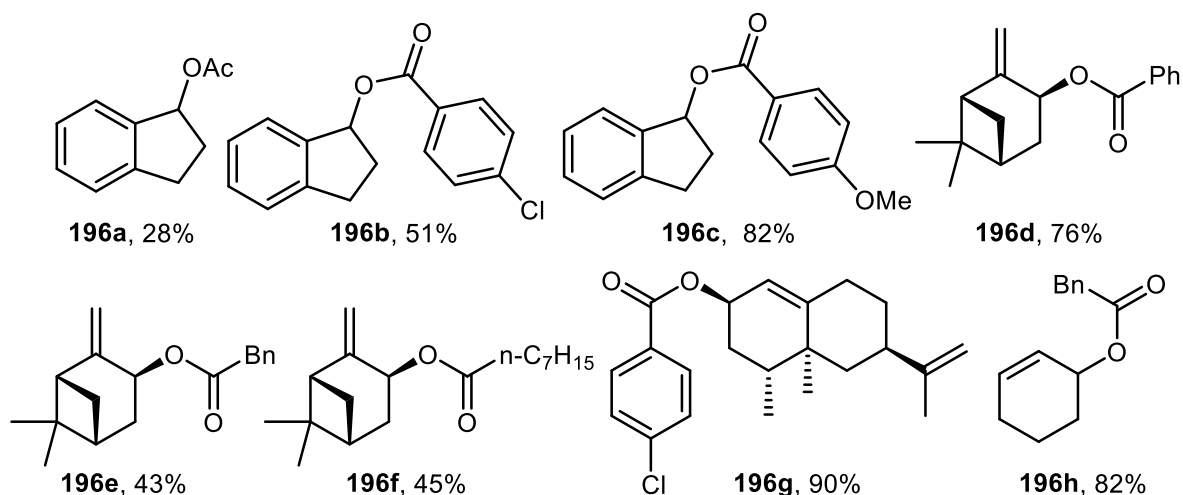


Окислительное ацилоксилирование аллильного положения алкенов и бензильного положения некоторых алкиларенов **194** карбоновыми кислотами **195** осуществлено с использованием *трет*-бутилгидропероксида и гетерогенного катализатора, смешанного оксида меди-алюминия (схема 44).^[191] Катализатор получали из CuCl_2 и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом соосаждения из водного раствора под действием NaOH и Na_2CO_3 . Получены разнообразные по строению аллиловые сложные эфиры **196**. Реакцию проводили при соотношении алкен : карбоновая кислота 1:1 или с избытком алкена.

Схема 44.



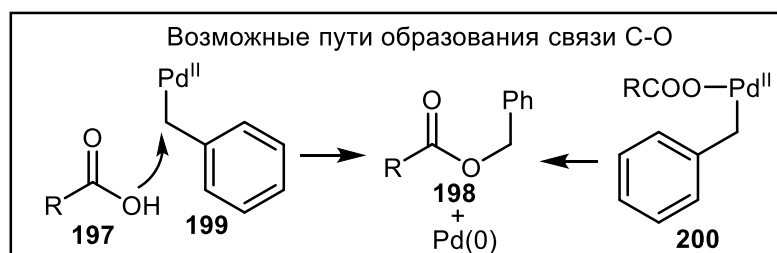
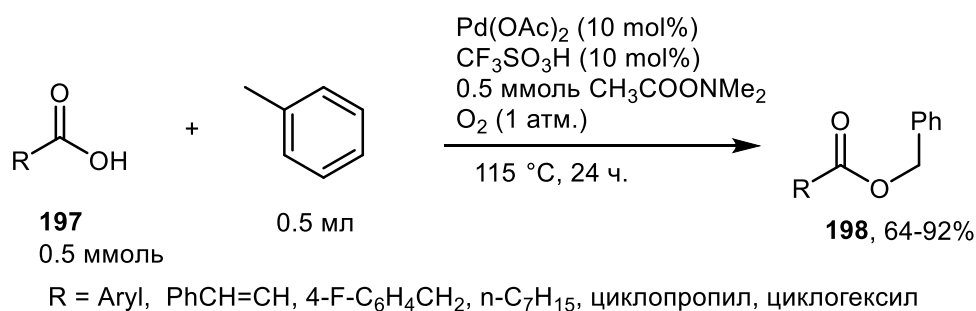
Примеры синтезированных продуктов сочетания, выходы



Под действием системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{диметилацетамид}/\text{O}_2$ протекает бензилирование арил-, алкил- и циклоалкилкарбоновых кислот **197** в толуоле (схема 45).^[192] Вероятно, процесс протекает по ионному механизму, в котором связь С-Н толуола расщепляется под действием $\text{Pd}(\text{II})$. Продукт образуется либо в результате

нуклеофильной атаки карбоновой кислоты по комплексу Pd(II) **199**, либо в результате восстановительного элиминирования продукта **198** из комплекса **200**. Предполагается, что роль диметилацетамида заключается в промотировании реокисления Pd(0) до Pd(II) кислородом и подавлении агрегации Pd(0), а трифторметансульфовая кислота способствует стадии расщепления связи C-H толуола за счет образования катионных соединений Pd(II).^[192]

Схема 45.

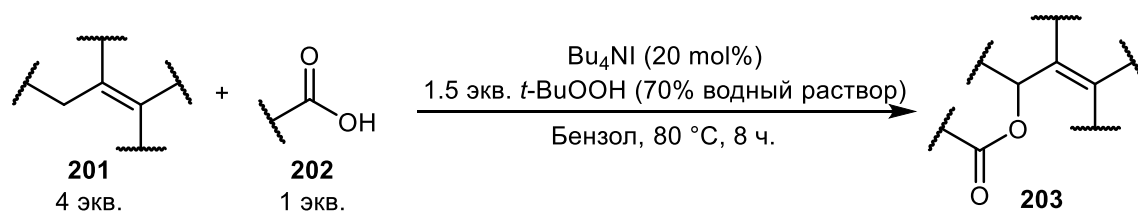


Сообщается также о газофазном аэробном ацетоксилировании толуола уксусной кислотой, катализируемом частицами Pd-Sb на подложках TiO₂, γ-Al₂O₃, SiO₂ и ZrO₂.^[193-196]

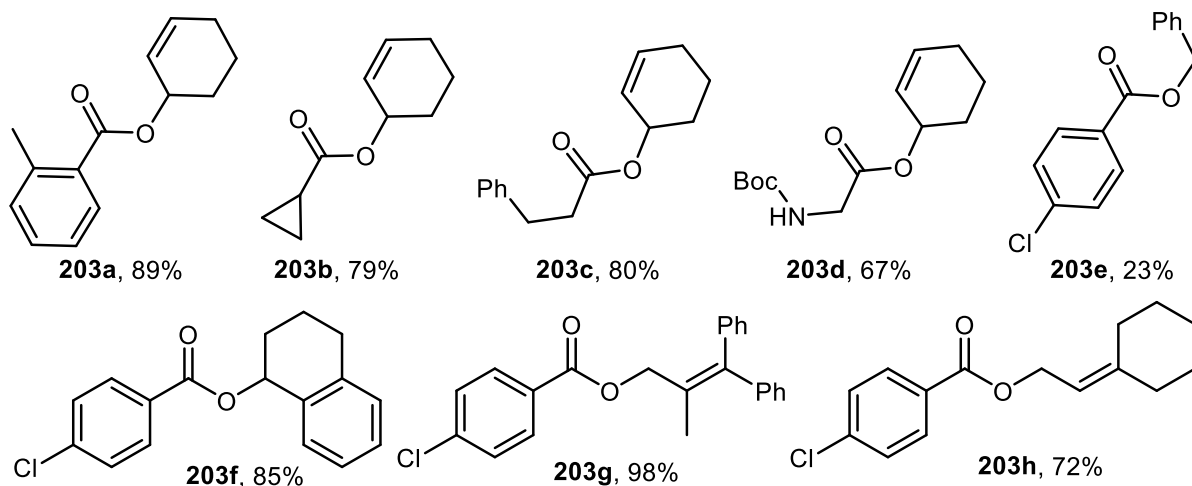
Реакции, катализируемые иодидом тетрабутиламмония

Окислительное ацилоксилирование аллильного положения алкенов **201** карбоновыми кислотами **202** с получением эфиров **203** осуществлено с использованием системы Bu₄NI/*t*-BuOOH (схема 46).^[197] Вероятно, реакция протекает по радикальному механизму, включающему отрыв атома водорода из аллильного положения алкена **201** трет-бутилпероксильным или трет-бутоксильным радикалом; авторы предполагают, что новая C-O связь образуется в результате перекрестной рекомбинации аллильного и карбоксильного радикалов.^[197] Реакцию проводили с избытком алкена.

Схема 46.

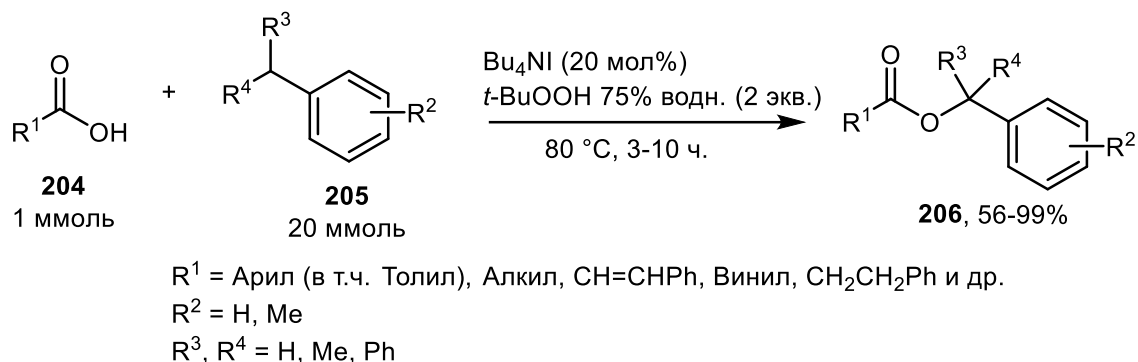


Примеры полученных соединений, выходы



Аналогично сочетанию с алкенами протекает сочетание карбоновых кислот **204** с алкиларенами **205** (схема 47).^[197,114] Предполагается, что активными окислительными агентами, генерируемыми в системе $\text{Bu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$ выступают $[\text{Bu}_4\text{N}]^+\text{IO}^-$ или $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{IO}_2]^-$; протекание реакции через отрыв атома водорода из бензильного положения с образованием бензильного радикала подтверждается рядом экспериментов, в том числе с перехватом бензильного радикала радикалом ТЕМРО.^[114] Авторы предполагают, что бензильный радикал окисляется до бензильного катиона, который подвергается нуклеофильной атаке аниона карбоновой кислоты с образованием продукта окислительного С-О сочетания **206**. Показано, что 1-иод-1-фенилэтан в условиях реакции не вступает в реакцию с карбоновой кислотой.^[114]

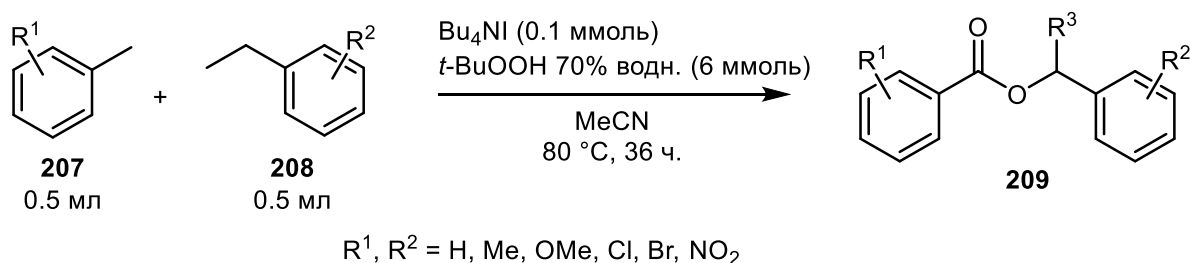
Схема 47.



Окислительное С-О сочетание алкиларенов с ароматическими бензиловыми спиртами^[113] и альдегидами^[115] под действием системы $\text{Bu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$ рассмотрено в разделе 2.2.2 (схемы 21, 22).

Сообщается о синтезе симметричных сложных эфиров из метиларенов и несимметричных сложных эфиров **209** из метиларенов **207** и этиларенов **208** под действием системы $\text{Bu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$ (схема 48), реакцию проводят при малых конверсиях алкиларенов.^[198] Предполагается, что метиларен окисляется до карбоновой кислоты и реагирует с бензильным карбокатионом, генерируемым из второй молекулы метиларена или из этиларена через отрыв атома водорода с последующим окислением. Достижением данной работы является то, что удалось осуществить селективное окислительное С-О кросс-сочетание метиларенов **207** с этиларенами **208** и избежать побочных процессов образования симметричных сложных эфиров из метиларенов **207** (в действительности наблюдалось образование лишь небольших количеств симметричных сложных эфиров, 2–5%), а также окисления этиларена **208** до арилметилкетона.

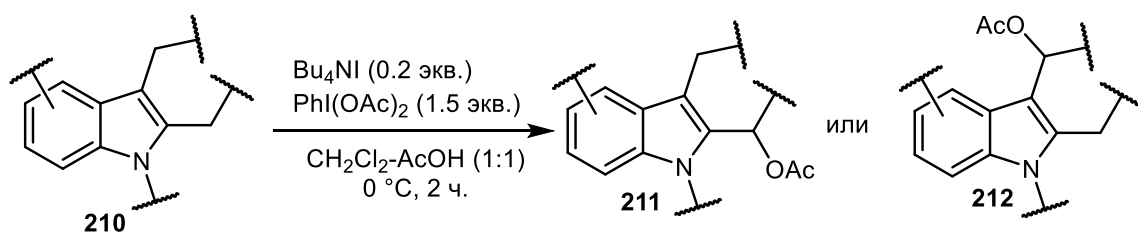
Схема 48.



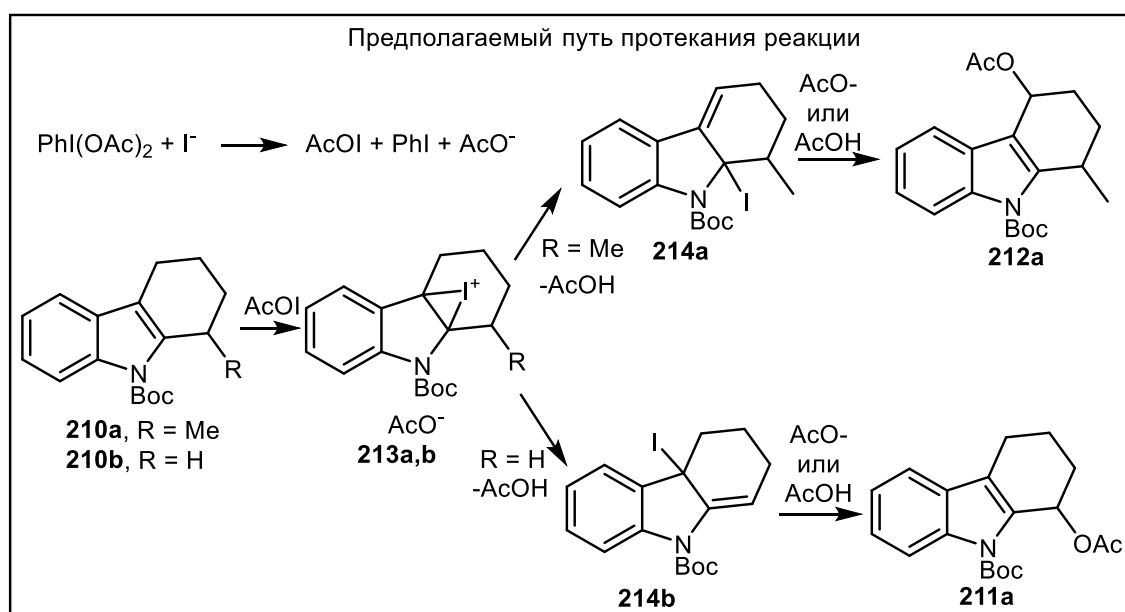
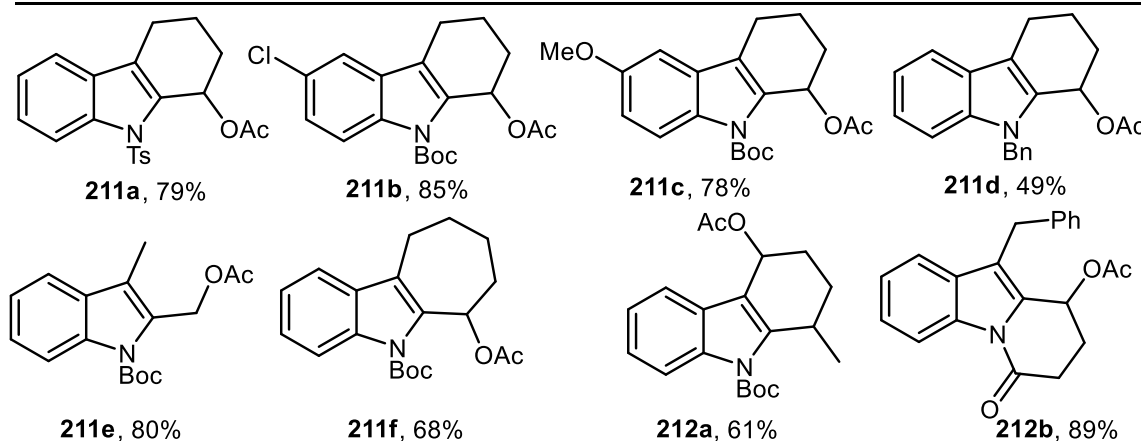
Под действием системы $\text{Bu}_4\text{NI}/\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в системе растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-AcOH}$ протекает ацетоксилирование 2,3-дизамещенных индолов **210**, в большинстве случаев

реакция протекает региоселективно с введением ацетокси группы в одно из двух возможных положений с образованием продукта **211** или **212** (схема 49).^[199]

Схема 49.



Примеры синтезированных соединений



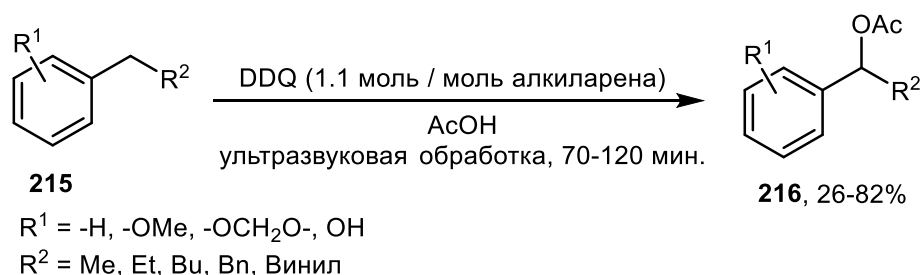
Авторы предполагают, что под действием генерируемого из $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ и иодид-аниона AcOI происходит иодирование индолов (на примере индолов **210a,b**) с образованием через интермедиаты **213a,b** одного из двух аллилиодидов (**214a** или **214b**); нуклеофильная атака уксусной кислоты или ацетат-аниона (S_{N}' нуклеофильное замещение) приводит к продуктам **212a** или **211a**.

Реакции с использованием 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона (DDQ)

Общей особенностью реакций окислительного С-О кросс-сочетания, протекающих под действием DDQ, является то, что С-реагенты, как правило, должны быть сильно активированы для окисления за счет своей структуры и не должны содержать сильных электроноакцепторных групп.

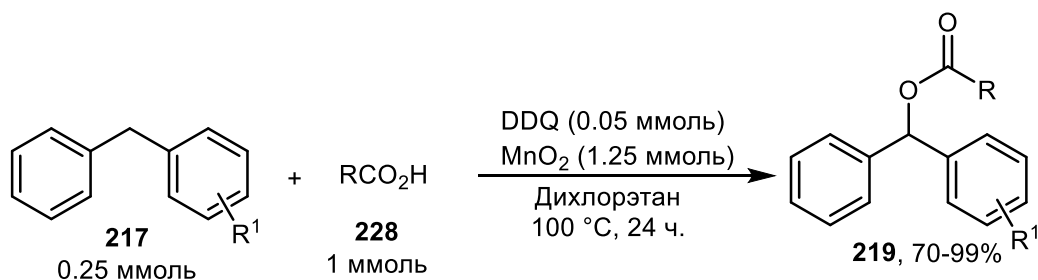
Например, было осуществлено ацетоксилирование алкиларенов **215** под действием DDQ в уксусной кислоте при ультразвуковом воздействии с получением ацетатов **216** (схема 50).^[200] Ультразвуковое воздействие способствует значительному повышению селективности процесса. В предложенном механизме при взаимодействии DDQ и уксусной кислоты генерируются ацетоксильные радикалы и радикалы DDQ-H, последние отрывают атом водорода из бензильного положения алкиларена. Целевой продукт образуется в результате рекомбинации бензильных и ацетоксильных радикалов. В реакцию не вводились метиларены; алкиларены, в которых присутствовали акцепторные заместители (Br, NO₂) не вступали в окислительное сочетание.

Схема 50.

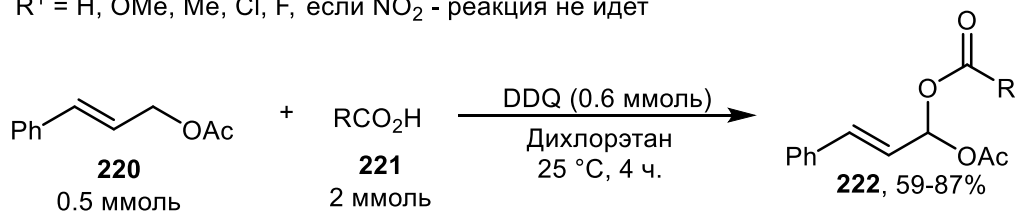


Окислительное сочетание диарилметанов **217** с карбоновыми кислотами **218** протекает под действием системы DDQ_{cat}/MnO₂ (схема 51).^[201] Предполагается, что DDQ окисляет диарилметаны до диарилметильных катионов, которые реагируют с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров **219**. Диоксид марганца служит для окисления восстановленной формы катализатора DDQH₂ до DDQ. Недостаток метода заключается в необходимости наличия двух арильных фрагментов у реакционного центра С-компонента сочетания и использовании карбоновых кислот (О-компонентов) в 4-х кратном избытке. В этой же работе сообщается, что под действием DDQ протекает сочетание карбоновых кислот **221** с 3-фенил-2-пропен-1-ил ацетатом **220** с образованием аллиловых эфиров **222**. DDQ использовали также для ацилоксилирования бензильного положения диметоксиарена **223** карбоновыми кислотами **224** с получением эфиров **225**.^[202]

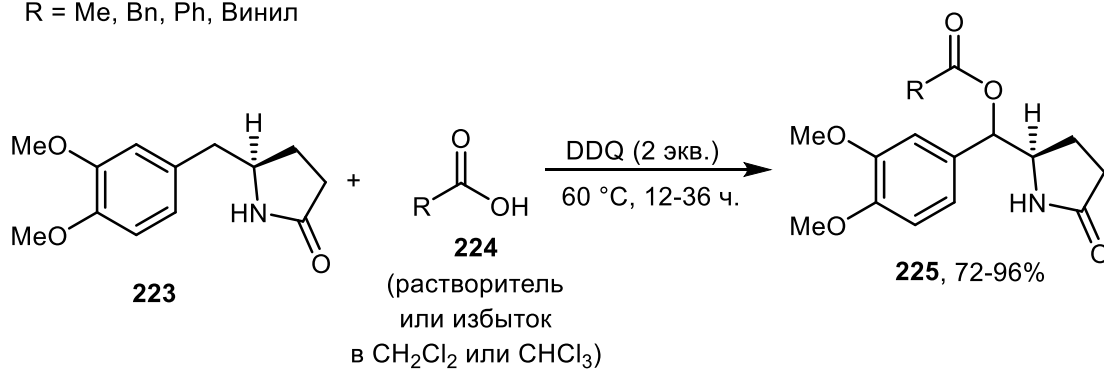
Схема 51.



R = Алкил, Арил, Винил, Вн, 1-бромпропил
 R¹ = H, OMe, Me, Cl, F, если NO₂ - реакция не идет



R = Me, Вн, Ph, Винил

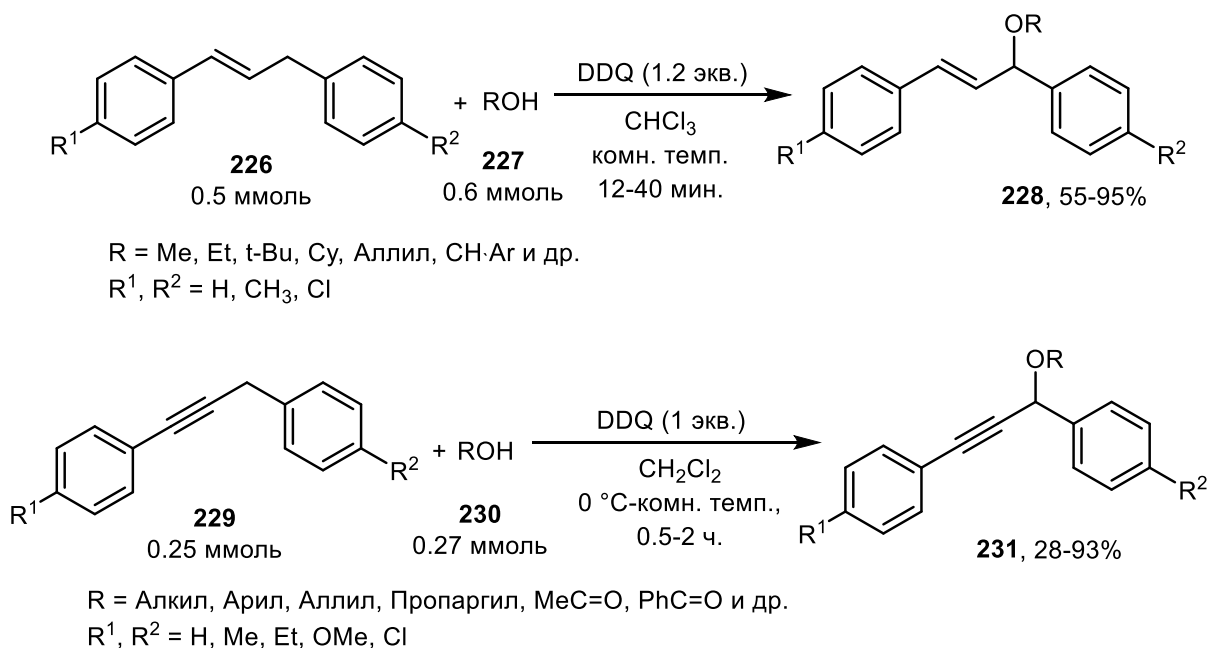


R = Me, Винил, Аллил, CH=CHPh, C(O)C(O)Ph и др.

С использованием DDQ в уксусной кислоте при 80 °С проводили ацетоксилирование бензильного положения β-фенилэтилбензамидов; реакция легко протекает при наличии активирующих метокси-групп в фенильном кольце, в случае незамещенного β-фенилэтилбензида наблюдается неполная конверсия.^[203] Под действием DDQ в уксусной кислоте проводили стереоселективное ацетоксилирование сложных эфиров (п-изопропоксифенил)уксусной кислоты, несмотря на наличие электроноакцепторной группы сложного эфира около реакционного центра.^[204]

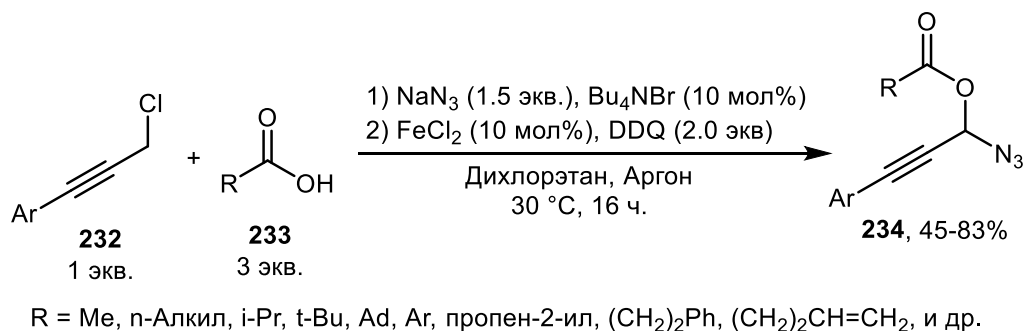
Под действием DDQ осуществлено окислительное C-O сочетание 1,3-диарилпропиленов **226** со спиртами **227** (схема 52),^[205] реакция протекает при комнатной температуре менее чем за час; в случае различных заместителей R¹ и R² образуется смесь двух изомерных продуктов сочетания **228**. В похожих условиях осуществлено окислительное сочетание 1,3-диарилпропинов **229** со спиртами, фенолами и карбоновыми кислотами **230** с получением продуктов сочетания **231**.^[206]

Схема 52.



Предложен метод синтеза 3-ацилокси-3-азидо-1-арил-1-пропинов **234** в одну стадию из 3-хлор-1-арилпропинов **232**, включающий ацилоксилирование пропаргильного положения карбоновыми кислотами **233** под действием системы FeCl₂/DDQ (схема 53).^[207] Без добавления соли железа реакция протекает менее эффективно.

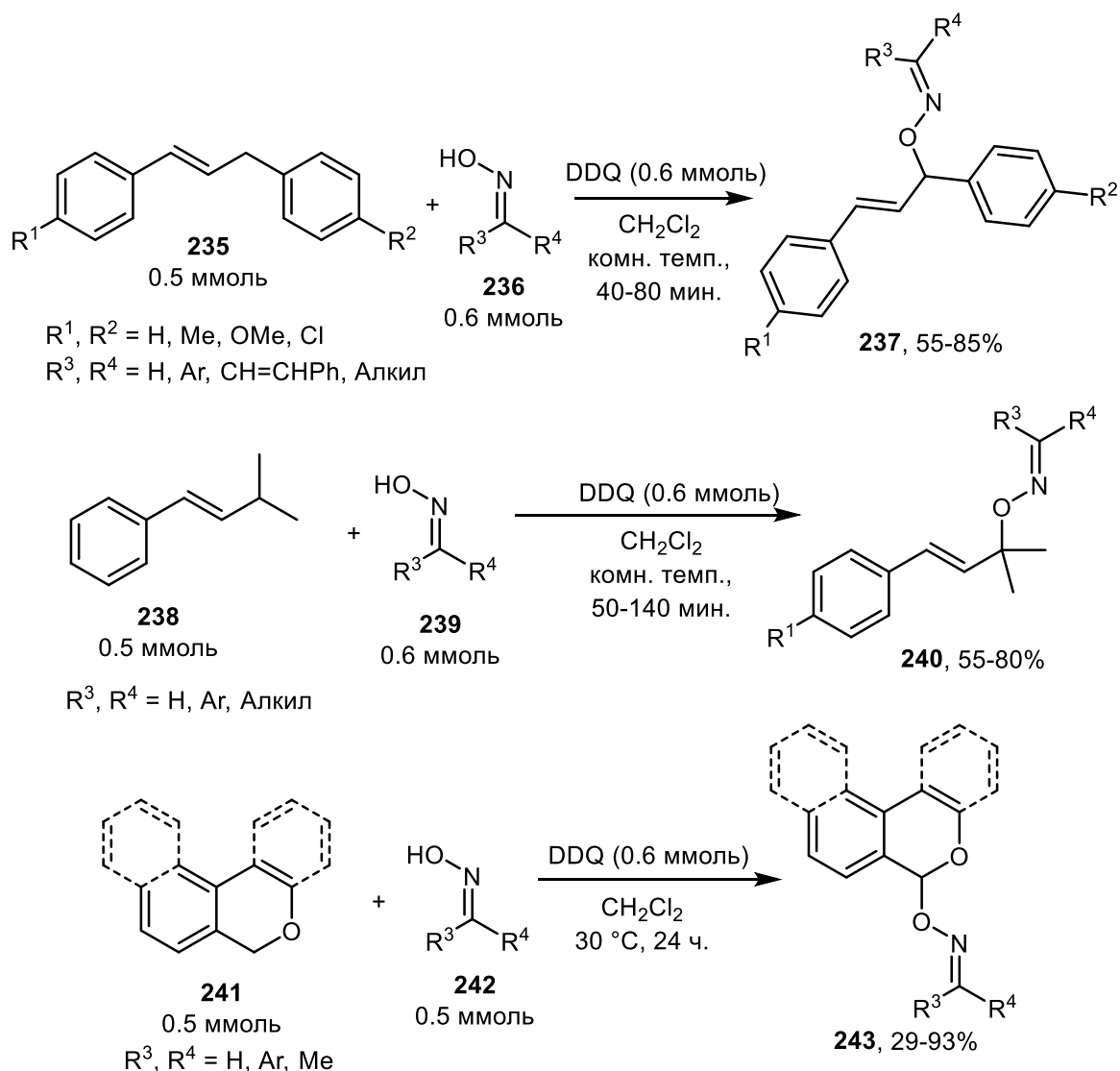
Схема 53.



Описаны реакции окислительного C-O сочетания с использованием оксимов как O-реагентов, протекающие под действием DDQ. 1,3-Диарилпропилены **235**, а также *E*-1,2-фенилизопропилэтилен **238** вступают в реакцию окислительного сочетания с оксимами **236** и **239** под действием DDQ (схема 54).^[208] В сходных условиях оксимы **242** вступают в окислительное C-O сочетание с изохроманами **241**.^[209] Предполагается, что под действием DDQ из C-реагентов генерируются карбокатионы, которые подвергаются нуклеофильной атаке анионов оксимов с образованием продуктов

сочетания **237**, **240**, **243**.^[208,209] В качестве O-реакта также использовался N-гидроксифталиимид, выход продукта сочетания с изохроманом составил 62%.

Схема 54.



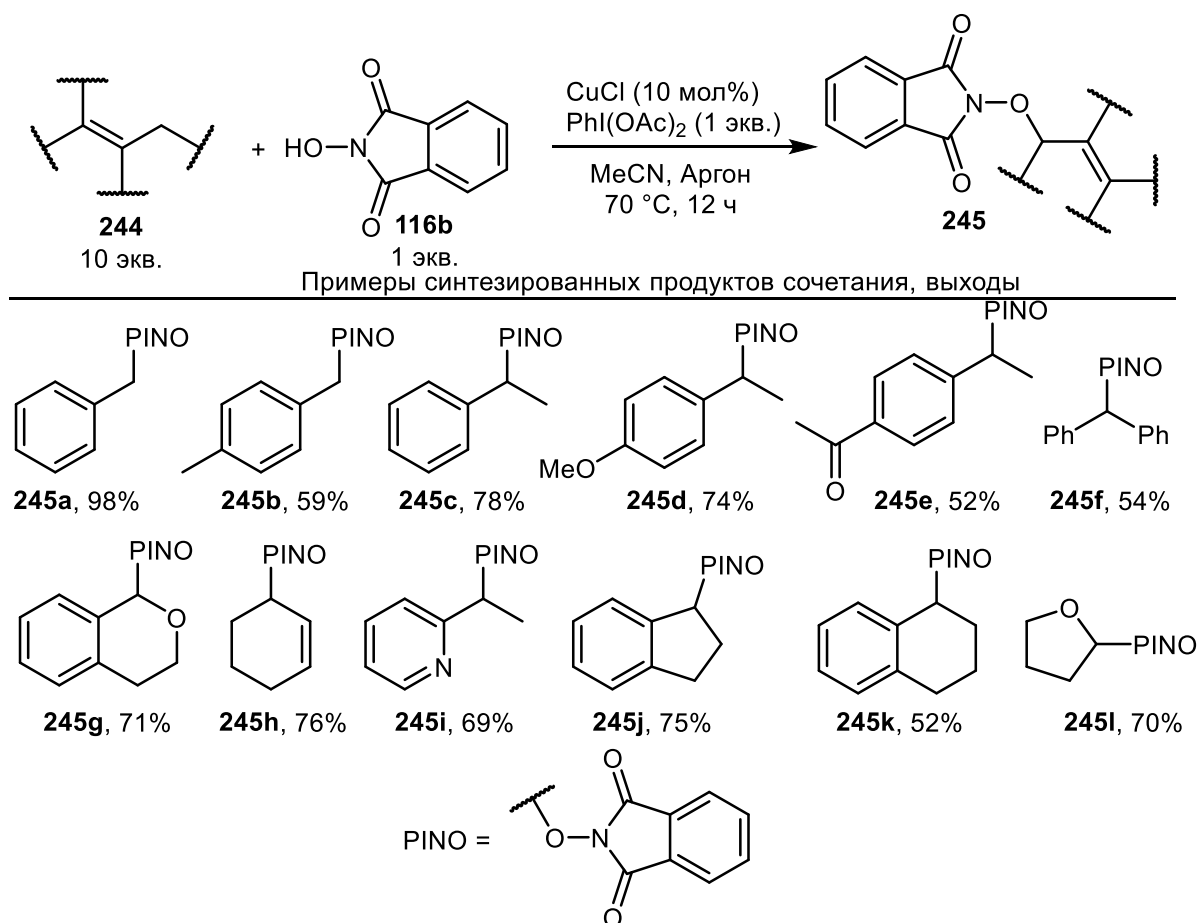
DDQ также использовался для ацетоксилирования бензильного положения *n*-алкоксиалкиларенов и *n*-алкилфенолов в уксусной кислоте.^[210]

Реакции с участием N-гидроксифталиимида

Окислительное C-O сочетание алкиларенов, соединений с аллильным фрагментом и родственных структур **244** с N-гидроксифталиимидом (NHPI) **116b** осуществлено с применением системы CuCl/PhI(OAc)_2 (схема 55).^[211] Предполагается, что система CuCl/PhI(OAc)_2 служит для генерирования фталиимид-N-оксильных радикалов из NHPI, которые отрывают атом водорода из бензильного положения C-реакта с образованием бензильного радикала; продукты **245** образуются в результате

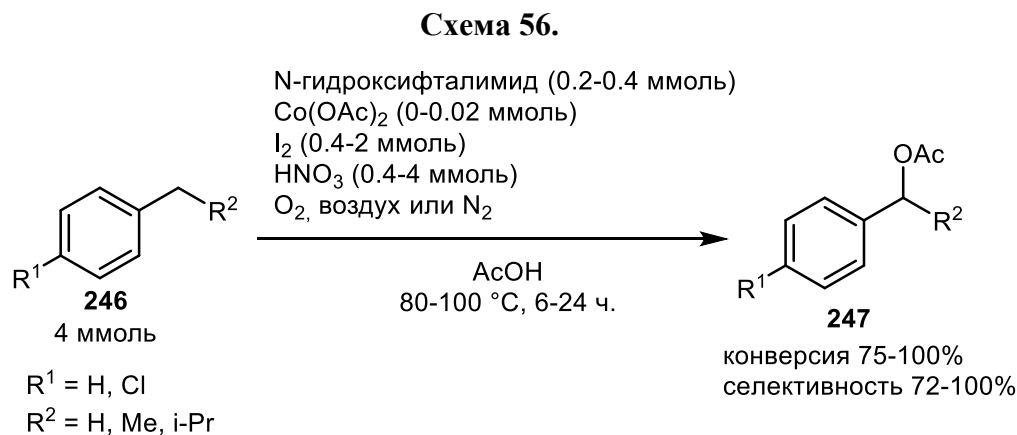
рекомбинации бензильных и фталимид-N-оксильных радикалов. Аналогично протекает реакция с участием алкенов и тетрагидрофурана в роли C-реактента.

Схема 55.



Сообщается, что подобное окислительное сочетание с участием NHPI и алкиларенов может протекать в результате генерирования фталимид-N-оксильных радикалов из NHPI под действием Pb(OAc)_4 , однако выходы продуктов не указаны.^[212] Также сообщается о реакции окислительного сочетания NHPI с циклогексеном и циклооктеном под действием NaIO_4 в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ в присутствии силикагеля,^[213] продукты сочетания лишь частично охарактеризованы — приведены ЯМР спектры неочищенных соединений. Этот же автор сообщает об окислительном сочетании NHPI с циклическими и ациклическими алкенами под действием $(\text{NH}_4)_2\text{Ce(NO}_3)_6$, Pb(OAc)_4 или антрахинона; в случае металлсодержащих окислителей помимо радикального механизма реакции предполагается конкурирующий ионный механизм, продукты реакции и методики их синтеза не были полностью охарактеризованы.^[214]

Осуществлено ацетоксилирование бензильного положения алкиларенов **246** в уксусной кислоте с использованием комбинации N-гидроксифталимид/иод/азотная кислота, в ряде экспериментов дополнительно использовался сокатализатор $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (схема 56).^[215] В качестве окислителей выступает кислород или азотная кислота.

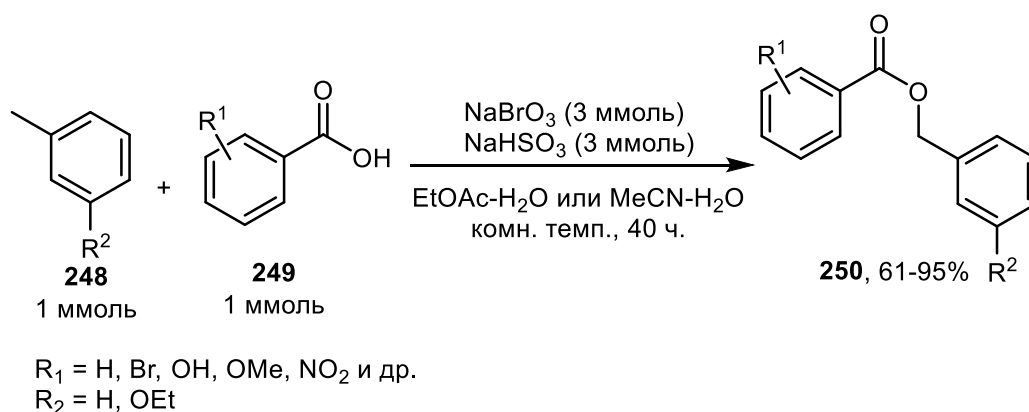


Под действием окислителей из NHPI генерируются фталимид-N-окисильные радикалы, которые отрывают атом водорода из бензильного положения алкиларена **246**; образующийся бензильный радикал перехватывается иодом с образованием иодида, затем иод замещается уксусной кислотой с образованием продукта **247**. Предполагаемый механизм подтверждается тем, что в случае алкиларенов с акцепторными заместителями в бензольном кольце вместо ацетатов были выделены соответствующие бензилиодиды.

Другие реакции

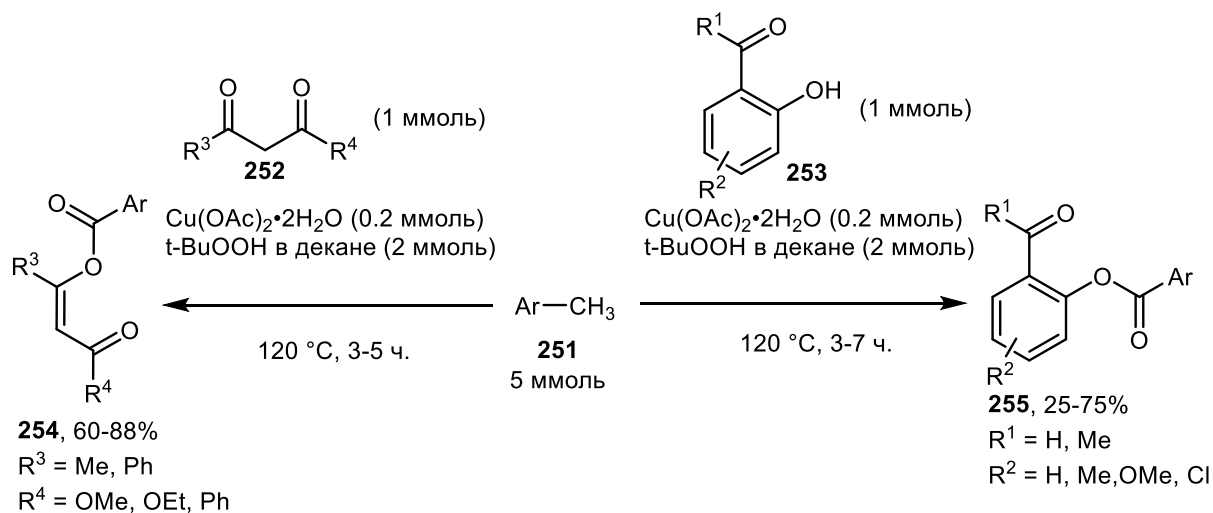
Описано C-O сочетание метиларенов **248** с ароматическими карбоновыми кислотами **249** под действием системы $\text{NaBrO}_3/\text{NaHSO}_3$ (схема 57).^[216] Синтез проходит при комнатной температуре с участием ароматических карбоновых кислот как с донорными, так и акцепторными группами, метиларен **228** (толуол или 3-этокситолуол) и карбоновая кислота **249** используются в соотношении 1:1. Авторы предполагают образование *in situ* бензил бромидов, из которых образуются продукты **250** в результате нуклеофильной атаки карбоновой кислоты.

Схема 57.



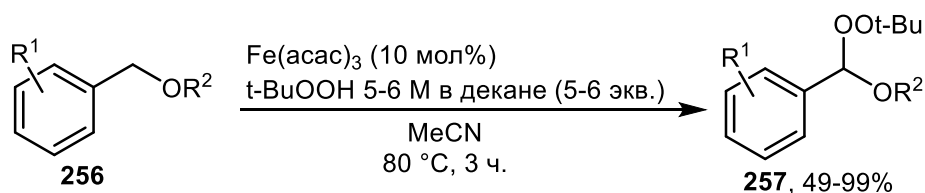
Метиларены **251** подобно арилальдегидами и бензильным спиртам (см. раздел 2.2.2, таблица 5) были введены в реакцию окислительного C-O сочетания с 1,3-дикарбонильными соединениями **252** и фенолами **253** (схема 58).^[217] В результате сочетания были получены структуры **254–255**, метод применим к фенолам, содержащим альдегидную группу, которая не окислялась в ходе реакции.

Схема 58.



Под действием системы $\text{Fe}(\text{acac})_3/t\text{-BuOOH}$ осуществлено введение *трет*-бутилпероксидной группы в бензильные, аллильные и пропаргильные простые эфиры **256** (схема 59).^[218] Предполагается, что атом водорода отрывается от CН-реактанта *трет*-бутилпероксильными и *трет*-бутоксильными радикалами, генерируемыми из *трет*-бутилгидропероксида при участии $\text{Fe}(\text{acac})_3$; образующийся C-радикал окисляется под действием $\text{Fe}(\text{III})$ до карбокатиона, который подвергается нуклеофильной атаке *трет*-бутилгидропероксида с образованием продукта **257**.

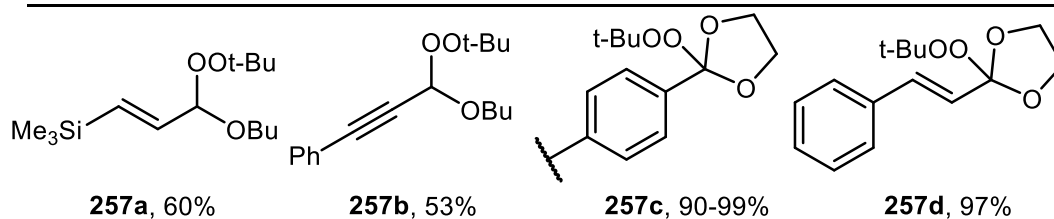
Схема 59.



$\text{R}^1 = \text{H, Me, OMe, Cl, NO}_2 \text{ и др.}$

$\text{R}^2 = \text{Bu, t-Bu, Cy и др.}$

Другие продукты сочетания, полученные в аналогичных условиях



С невысокими выходами протекает трет-бутилпероксидирование аллильного и бензильного положений циклогексена и этилбензола трет-бутилгидропероксидом, катализируемое наноразмерным CeO_2 .^[219]

Селективное метоксилирование 4-метильной группы 2,4,6-триметилфенола в метаноле осуществлено под действием комплекса меди (II) и пероксида водорода,^[220] похожий процесс алкоксилирования осуществлен со стехиометрическим количеством хлорида меди (II).^[221]

Ацетоксилирование алкиларенов в уксусной кислоте проводили под действием NaBrO_3 при катализе наночастицами CeO_2 ,^[222] системы LiBr/NaIO_4 ,^[223] NaNO_3 при катализе гетерополикислотой $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$.^[224] Ацетоксилирование метильной группы 1,2,3-триметокси-5-метилбензола в уксусной кислоте протекает под действием 65% азотной кислоты.^[225] Ацетоксилирование бензильного положения N-бензилфталимидов осуществлено под действием системы N-бромсукцинимид/ NaOAc/HOAc при кипячении в хлорбензоле в течение 12 часов.^[226]

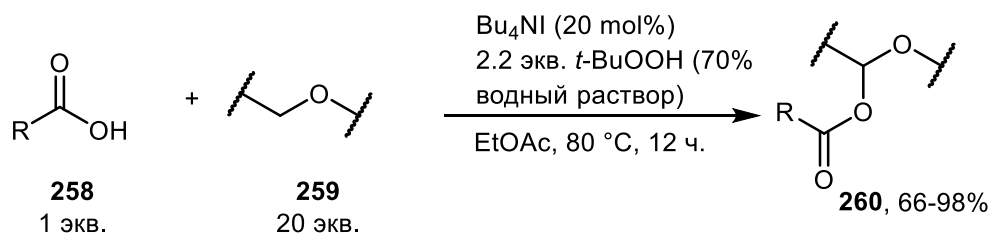
Ряд реакций алкоксилирования^[227,228] или ацилоксилирования^[227,229] аллильного положения алкенов протекает под действием окислителей на основе соединений селена, таких как $\text{ArSeSeAr}_{\text{cat.}}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ^[227,228] или SeO_2 ^[229], предполагается, что реакции протекают через электрофильную атаку селена по двойной связи $\text{C}=\text{C}$.^[228,229]

2.2.5 Простые эфиры, амины и амиды как C-реагенты в реакциях окислительного C-O сочетания

Реакции, катализируемые иодидом тетрабутиламмония

Система $\text{Bu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$ эффективна в окислительном C-O сочетании простых эфиров **259** с карбоновыми кислотами **258** (схема 60).^[230] Сочетание проводили с простыми эфирами в 20-кратном избытке по отношению к карбоновым кислотам. Предполагается, что генерируемый в системе $\text{Bu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$ *трет*-бутоксильный радикал отрывает атом водорода из α -положения простого эфира; образующийся C-радикал окисляется до карбокатиона, который реагирует с анионом карбоновой кислоты, образуя продукт сочетания **260**.

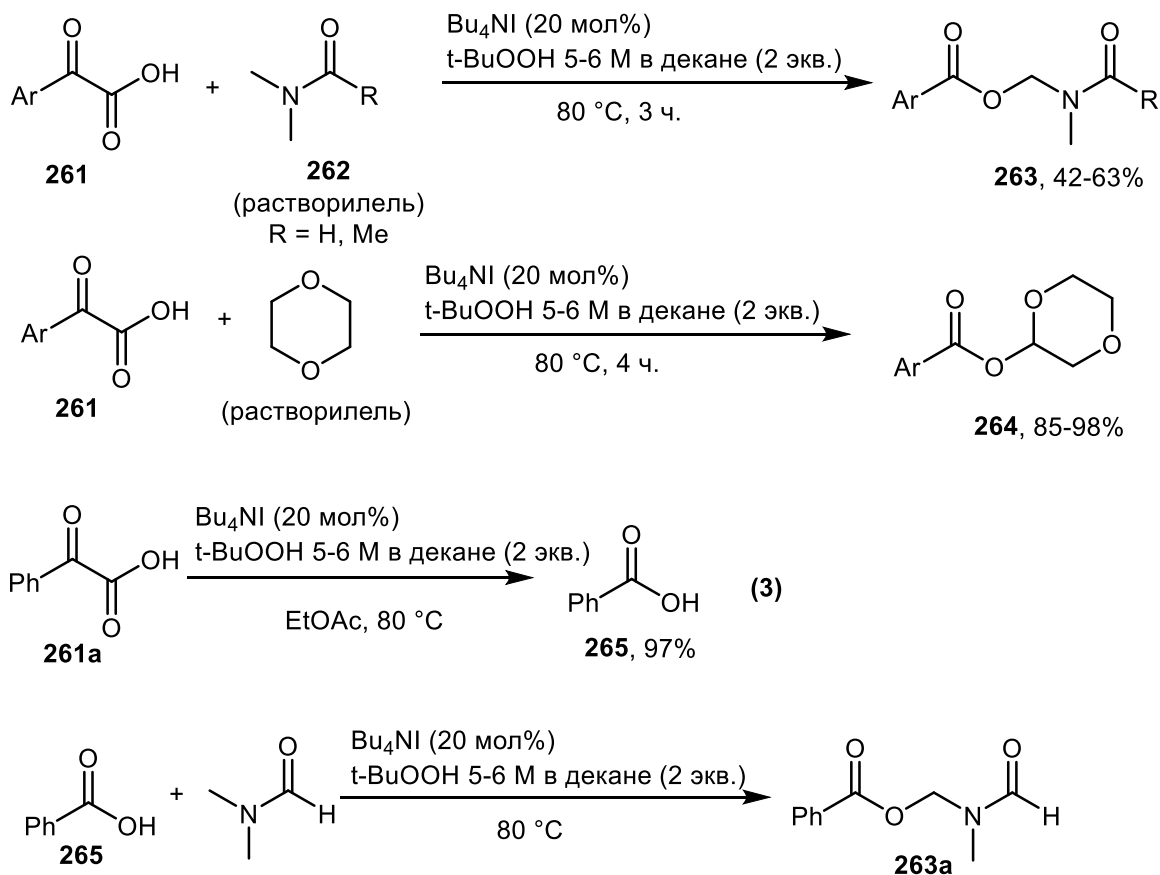
Схема 60.



R = Арил, гетероарил, PhCH=CH , PhCH_2CH_2 , $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$

Под действием системы $\text{Bu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$ осуществлено окислительное ацилоксилирование диметиламидов **262** (схема 61) и диоксана 2-арил-2-оксоуксусными кислотами **261**, сопровождающееся декарбоксилированием.^[231] Показано, что под действием системы $\text{Bu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$ протекает превращение 2-оксо-2-фенилуксусной кислоты **261a** в бензойную кислоту **265**, которая вступает в сочетание с диметилформамидом, образуя продукт **263a**, поэтому арилкарбоновые кислоты являются вероятными интермедиатами в синтезе структур **263** и **264**.

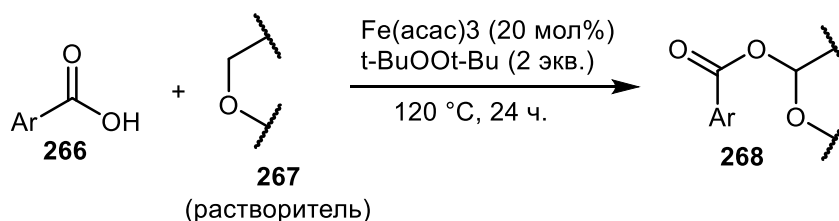
Схема 61.



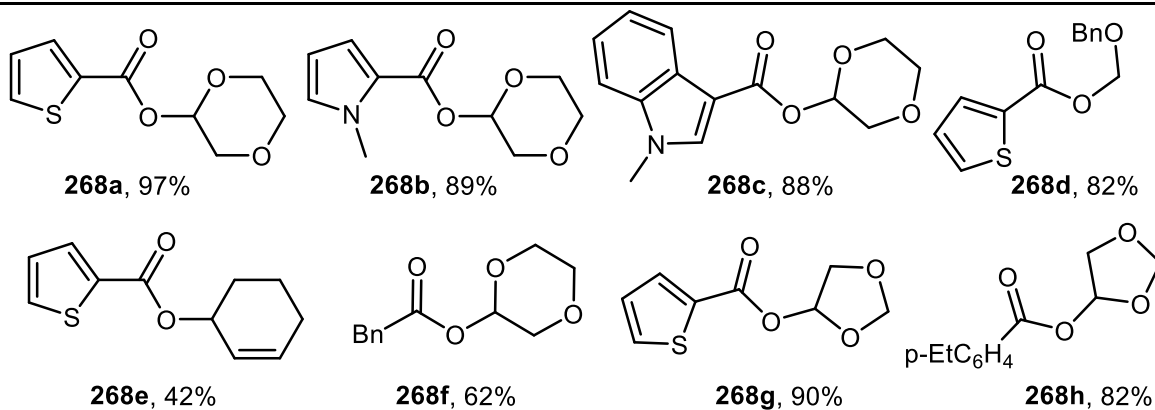
Реакции, катализируемые солями переходных металлов

Под действием системы $\text{Fe}(\text{асас})_3$ /ди-*трет*-бутилпероксид проведено окислительное сочетание ароматических карбоновых кислот **266** с простыми эфирами **267**, которые использовались как растворители (схема 62); в реакции образовывались продукты сочетания **268**.^[232] Кроме ароматических карбоновых кислот для сочетания использовали фенилуксусную кислоту; помимо простых эфиров в реакцию вступал циклогексен. Почти во всех реакциях использовался один из двух C-реагентов — 1,4-диоксан или 1,3-диоксолан. Интересная особенность реакции состоит в том, что в окислительном сочетании карбоновых кислот с 1,3-диоксоланом в реакцию вступает четвертое положение диоксолана (с одним соседним атомом кислорода), а не второе (с двумя соседними атомами кислорода), которое считается более активированным для отрыва атома водорода.

Схема 62.

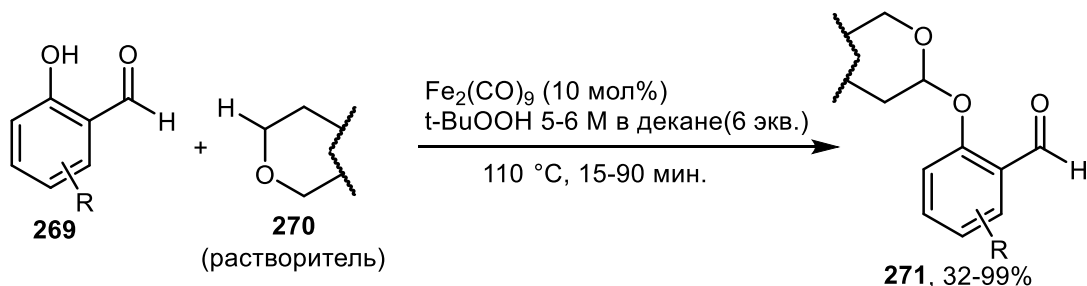


Примеры синтезированных продуктов сочетания, выходы



С использованием системы карбонил железа/*t*-BuOOH осуществлено окислительное сочетание 2-гидроксibenзальдегидов **269** с циклическими простыми эфирами **270** (1,4-диоксан, тетрагидрофуран), последние выступают в роли растворителей для проведения синтеза (схема 63).^[233] В реакции образуются продукты **271** с незатронутой альдегидной группой.

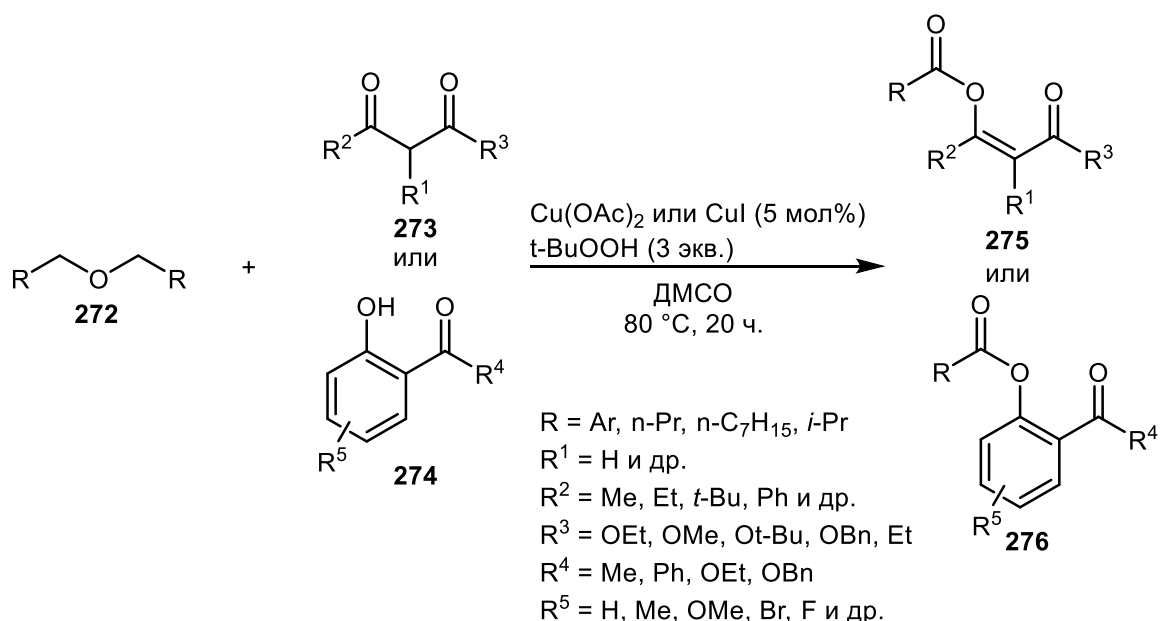
Схема 63.



R = Me, *t*-Bu, OMe, OCF₃, Br и др.

Простые эфиры **272** вводили в окислительное сочетание с 1,3-дикарбонильными соединениями **273** и *o*-ацилфенолами **274** подобно альдегидам, формамидам и спиртам (см. раздел 2.2.2, таблица 5) под действием системы соль меди/*t*-BuOOH; в результате реакции образуются продукты сочетания **275–276** (схема 64).^[234]

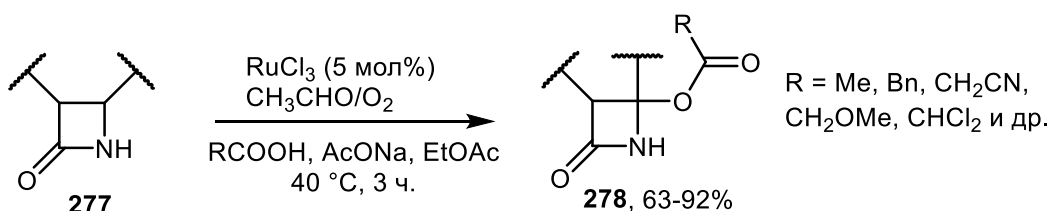
Схема 64.



Диоксан вступал в окислительное С-О сочетание с 2-гидроксибензальдегидом под действием трет-бутилгидропероксида в присутствии гетерогенного катализатора, металлоорганической каркасной структуры (MOF) $\text{Cu}_2(\text{BPDC})_2(\text{BPY})$ (BPY = 4,4'-бипиридин, BPDC = 4,4'-бифенилдикарбоксилат).^[235] Реакцию проводили при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, реакционная способность родственных СН- и ОН-реагентов в предложенных условиях сочетания не обсуждалась.

Катализируемое хлоридом рутения ацилоксилирование β -лактамов 277 с использованием избытков кислот как О-реагентов осуществлено под действием кислорода в присутствии ацетальдегида (схема 65). Предполагается, что реакция идет через генерирование оксо-интермедиата Ru(V), который окисляет β -лактама до карбокатиона, который подвергается нуклеофильной атаке карбоновой кислотой с образованием продуктов 278.^[236]

Схема 65.



Под действием катализаторов на основе рутения в комбинации с трет-бутилгидропероксидом или надуксусной кислотой проведено, соответственно, трет-

бутилпероксидирование или ацетоксилирование метиленовых групп амидов, находящихся рядом с атомом азота.^[237]

С выходами 20–46% протекало α,β -диацетоксилирование третичных аминов под действием $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, вероятно реакция идет через окисление амина до енамина.^[238]

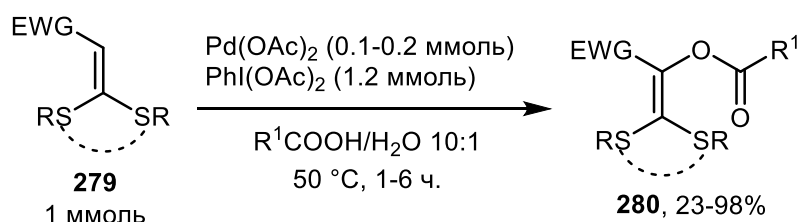
Описаны примеры алкоксилирования третичных аминов их электроокислением в спирте.^[239]

Под действием системы $\text{CuCl}/\text{PhI}(\text{OAc})_2$ протекает сочетание N-гидроксифталимида с тетрагидрофураном (выход 70%) и изохроманом (выход 71%), СН-реагенты применяются в 10-кратном избытке (см. также раздел 2.2.4, схема 55).^[211]

2.2.6 Другие реакции окислительного C-O сочетания

Под действием системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PhI}(\text{OAc})_2$ и избытка карбоновых кислот, используемых как соразтворители, осуществлено ацилоксилирование дитиоацеталей кетенов **279** с образованием продуктов **280** (схема 66).^[240] Круг использованных карбоновых кислот сильно ограничен по структуре.

Схема 66.



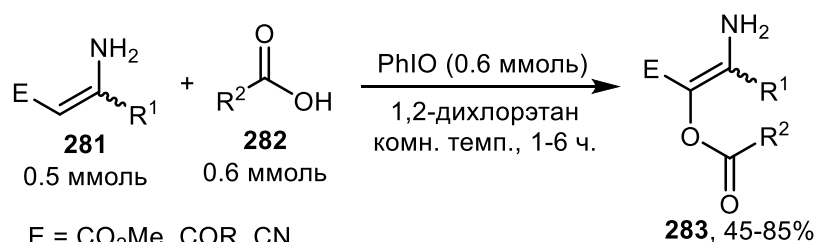
$\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-, \text{Et}$

$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{CHCl}_2$

$\text{EWG} = \text{COMe}, \text{COt-Bu}, \text{COPh}, \text{COOMe}, \text{COCH=CHPh}$ и др.

Эффективно протекало окислительное сочетание енаминов с электроноакцепторным заместителем **281** и карбоновых кислот **282** под действием иодозобензола (схема 67), продукты окислительного сочетания **283** были использованы в синтезе оксазолов.^[241]

Схема 67.



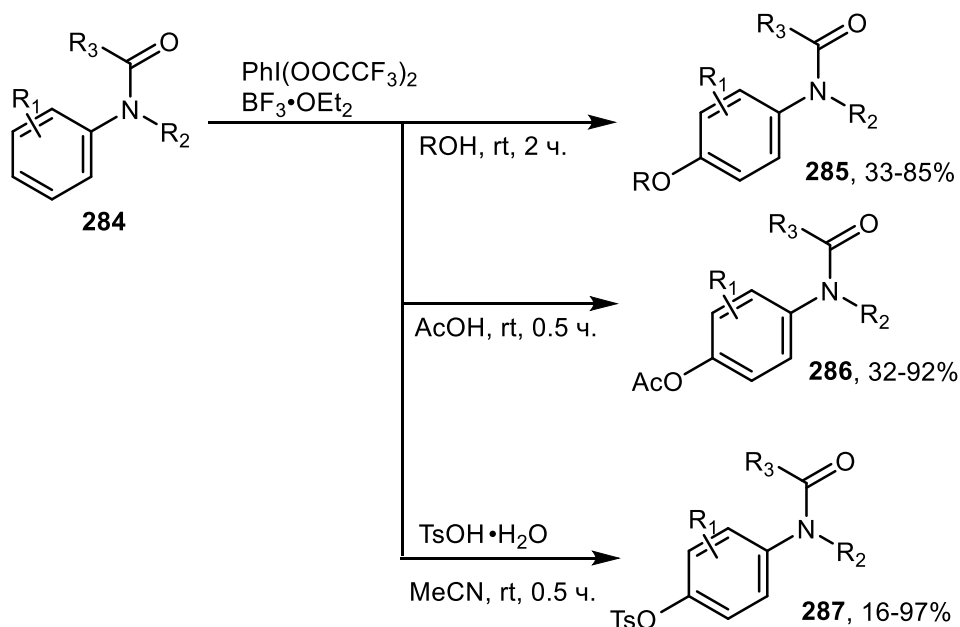
$\text{E} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{COR}, \text{CN}$

$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}$

$\text{R}^2 = \text{Алкил}, \text{Арил}, \text{Алкенил}$ и др.

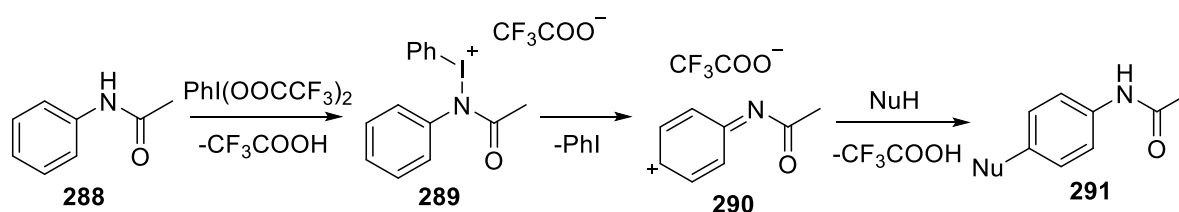
Под действием $\text{PhI}(\text{OOCF}_3)_2$ в присутствии трифторида бора протекало окислительное алкоксилирование,^[242] ацетоксилирование^[242] и тозилирование^[243] анилидов **284** в *para*-положение с образованием продуктов **285–287** соответственно (схема 68), OH-реагенты использовались в избытке.

Схема 68.



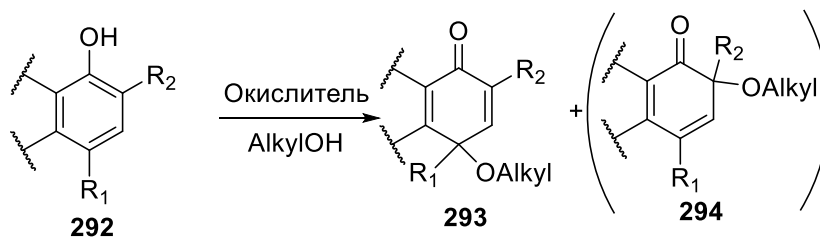
Предложен механизм, согласно которому аниlid **288** подвергается электрофильной атаке (ди(трифторацетокси)иод)бензола с образованием интермедиата **289**, отщепление фенилиодида от **289** приводит к катиону **290**, который атакуется нуклеофилом (ROH , AcOH или TsOH) с образованием продукта сочетания **291** (схема 69)

Схема 69.



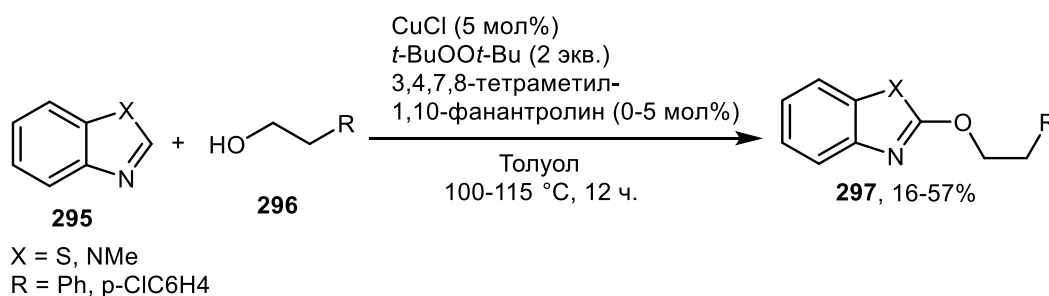
Под действием различных окислителей, таких как (диацетоксиид)бензол,^[244–246] $\text{PbCl}_2/\text{HClO}_4$, $\text{NaIO}_3/\text{HClO}_4$, Br_2/N -иодсукцинимид или $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 30% водн.^[247] протекает окислительное сочетание фенолов **292** со спиртами, которые используются в качестве растворителей (схема 70); в результате реакции образуются продукты **293** или **294**.

Схема 70.



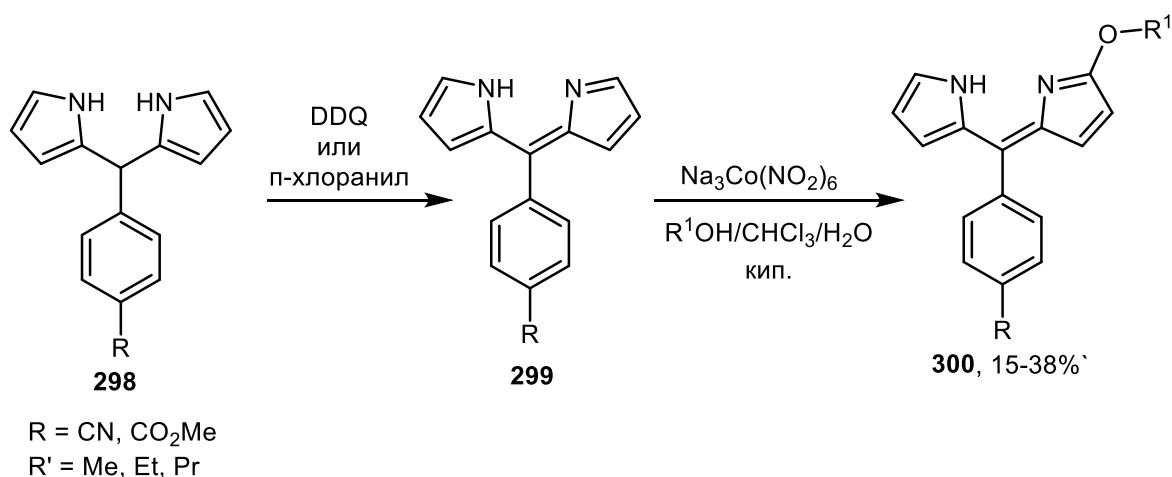
Описан пример окислительного сочетания первичных спиртов **296** с азолами **295** под действием системы CuCl/(*t*BuO)₂ (схема 71), выходы 16–57%.^[248] Предполагается, что связь С-О образуется в результате восстановительного элиминирования продукта сочетания **297** от комплекса меди (III).

Схема 71.



С невысокими выходами продуктов **300** проведено алкоксилирование дипирринов **299**, генерируемых из дипирролов **298**, в избытке спирта под действием Na₃Co(NO₂)₆ (схема 72).^[249]

Схема 72.



1,2- и 1,4-нафтохиноны подвергаются алкоксилированию в среде спирта в присутствии солей переходных металлов,^[250] I₂/CeCl₃,^[251] HgO^[252].

Из-за низкой реакционной способности С-Н связей, алканы редко используются в реакциях окислительного С-О сочетания. Примером такой реакции может служить трифторацетоксилирование циклогексана, циклогептана, циклооктана и адамантана в трифторуксусной кислоте под действием надуксусной кислоты^[253] или пероксида водорода^[254–256] с добавлением солей переходных металлов (Rh, Ru, Pd, Pt, Fe)^[253,254] или без добавления соединений металлов;^[255–256] как правило, реакцию проводили при комнатной температуре в течение нескольких часов.

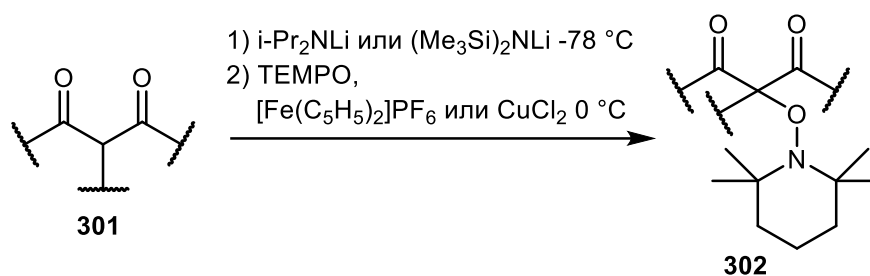
Описано большое число примеров электрохимического окислительного С-О сочетания, в которых О-реагент является растворителем. Примером может служить метоксилирование метиларенов, амидов, фенолов и других соединений в метаноле с использованием иммобилизованных на твердой подложке оснований.^[257]

2.2.7 Реакции окислительного сочетания СН-реагентов со стабильными О-радикалами

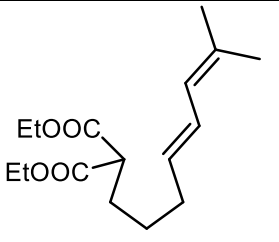
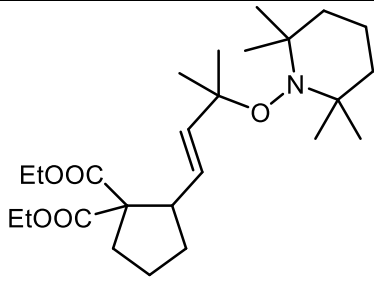
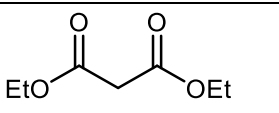
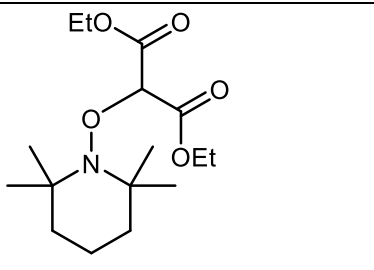
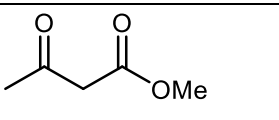
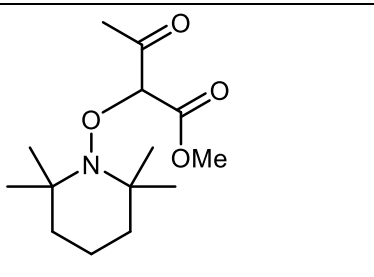
Реакции с участием нитроксильных радикалов (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксильного радикала ТЕМРО и его аналогов)

Еноляты β-дикарбонильных соединений, получаемые действием (*i*-Pr)₂NLi или (Me₃Si)₂NLi на β-дикарбонильные соединения **301** подвергаются одноэлектронному окислению под действием гексафторфосфата ферроцена^[258–260] или CuCl₂^[259,261–265] и сочетаются с ТЕМРО с образованием продуктов **302** (таблица 7). Аналогично ТЕМРО применялись другие стабильные нитроксильные радикалы. Недостатком этой группы реакций окислительного сочетания является необходимость проводить реакцию при пониженной температуре с применением сильных оснований, чувствительных к влаге; часто ТЕМРО и/или окислитель берутся в избытке.

Таблица 7. Примеры реакций окислительного сочетания β-дикарбонильных соединений с TEMPO



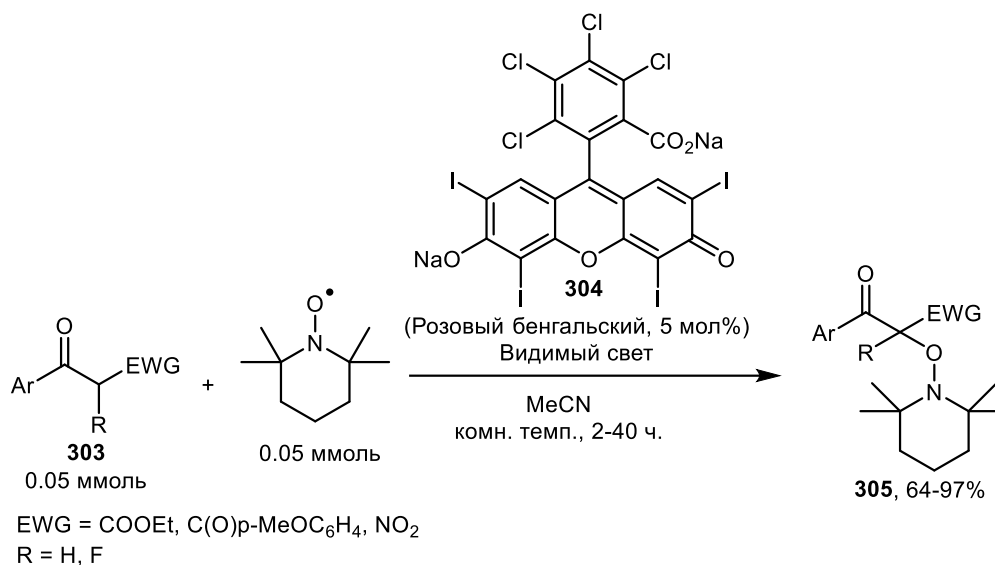
β-дикарбонильное соединение	Продукт, выход	Условия	Ссылка
<p>301a</p>	<p>302a, 98%</p>	1) LDA (1.5 экв.), ДМЭ, $-78 \dots -60\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 , 30 мин. 2) TEMPO (1.1 экв.), $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч.	[259]
<p>301b</p>	<p>302b, 86–88%</p>	1) LDA (1.3 экв.), ДМЭ, $-78 \dots -60\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 , 30 мин. 2) TEMPO (1.4 экв.), $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$, или CuCl_2 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч.	[259]
<p>301c</p>	<p>302c, 87%</p>	1) LDA или LiHDMS (1.3-1.75 экв.), ДМЭ, $-78 \dots -60\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 , 30 мин. 2) TEMPO (1.4 экв.), $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$, или CuCl_2 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч.	[259]

 <p>301d</p>	 <p>302d, 62%</p>	<p>1) LDA (1.3 экв.), ДМЭ, -78 ... -60 °С, N₂, 30 мин. 2) TEMPO (1.4 экв.), [Fe(C₅H₅)₂]PF₆, 0 °С, 1.5 ч.</p>	[260]
 <p>301e</p>	 <p>302e, 85–87%</p>	<p>1) LDA (1.3 экв.), ДМЭ, -78 ... -60 °С, N₂, 30 мин. 2) TEMPO (1.4 экв.), CuCl₂, 0 °С, 2 ч.</p>	[262]
 <p>301f</p>	 <p>302f, 48%</p>	<p>1) LDA (1.1 экв.), ДМЭ, -60 °С, N₂, 30 мин. 2) TEMPO (1.1 экв.), CuCl₂ (1.1 экв.), комн. темп., 2 ч.</p>	[263]

При использовании β-дикарбонильных соединений, содержащих двойные С=С связи, окислительное сочетание с TEMPO может сопровождаться циклизацией с образованием новых С-С связей (например, см. структуры **302c–d**).^[258–260] Связь С-О в продуктах С-О сочетания с TEMPO и его аналогами склонна к гомолитическому разрыву при нагревании, генерируемые этим способом радикалы используются для присоединения к двойной С=С связи.^[259,261,263–265]

Предложен фотокаталитический метод сочетания TEMPO с β-дикарбонильными соединениями **303** под действием видимого света, в качестве фотокатализатора выступает краситель розовый бенгальский **304** (схема 73).^[266] Согласно предложенному радикальному механизму реакции, из β-дикарбонильного соединения образуется радикал, который рекомбинирует с TEMPO с образованием продукта **305**. Авторы показали, что реакция не требует наличия кислорода воздуха и протекает в атмосфере аргона, однако не выдвинули предположений о том, в какое соединение переходит водород из α-положения β-дикарбонильного соединения.

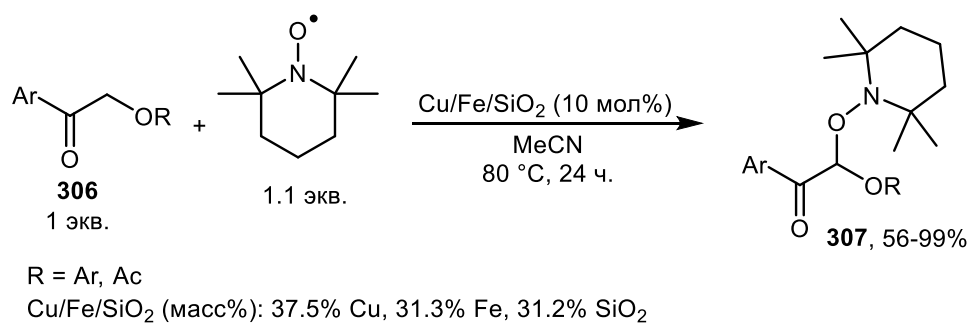
Схема 73.



Образование продуктов окислительного сочетания TEMPO с 1,3-дикарбонильными соединениями наблюдали в ходе синтеза 1,2,3-трикарбонильных соединений из 1,3-дикарбонильных соединений под действием системы TEMPO/DDQ.^[267]

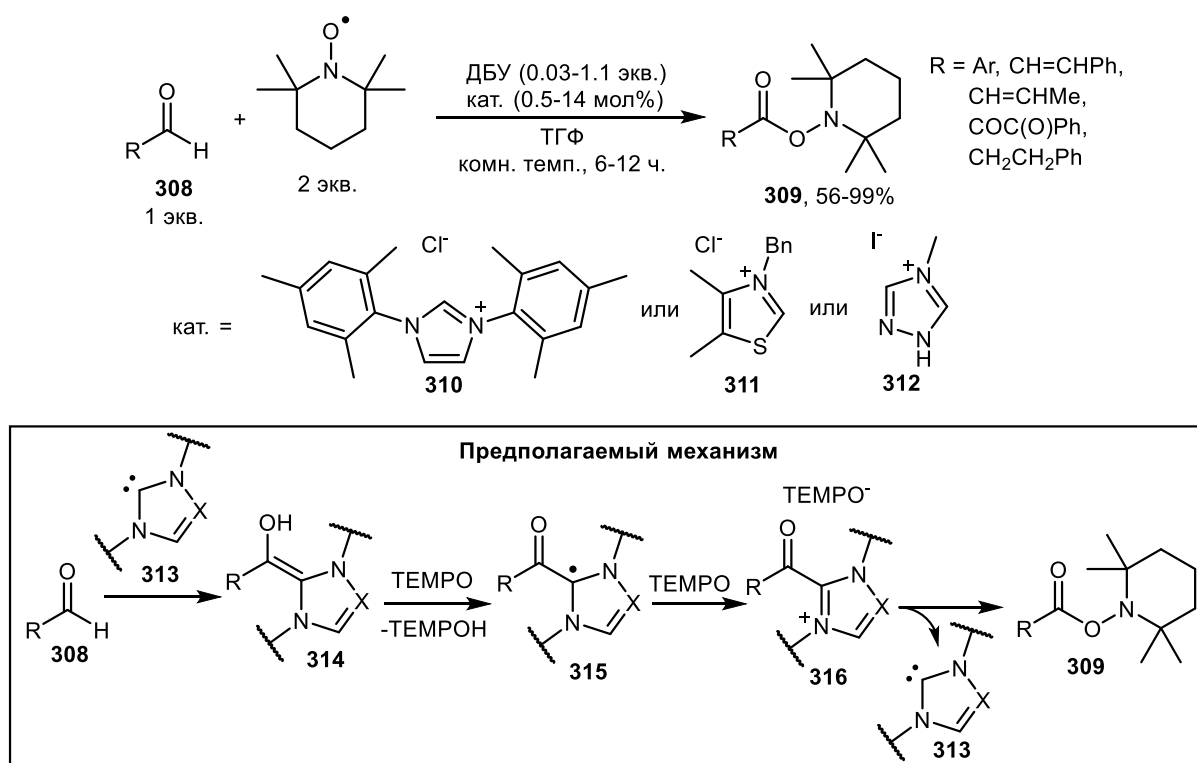
α -Алкоксикетоны **306** были введены в сочетание с TEMPO, катализируемое медно-железным гетерогенным катализатором (схема 74), соединение, в которое переходит водород из исходного α -алкоксикетона не уточняется.^[268] Продукты сочетания **307** могут быть использованы для превращения в α -оксо сложные эфиры под действием МСРВА при комнатной температуре.^[268]

Схема 74.



Описано сочетание ТЕМПО с альдегидами **308**, катализируемое солями азолия **310–312** (схема 75).^[269] Предполагается, что реакция протекает через аддукт **314** N-гетероциклического карбена **313** с альдегидом **308**, который подвергается последовательно двум стадиям одноэлектронного окисления под действием двух эквивалентов ТЕМПО (последовательное образование интермедиатов **315**, **316**), после чего следует нуклеофильная атака аниона ТЕМПО на карбонильный атом углерода интермедиата с образованием продукта сочетания **309**.^[269]

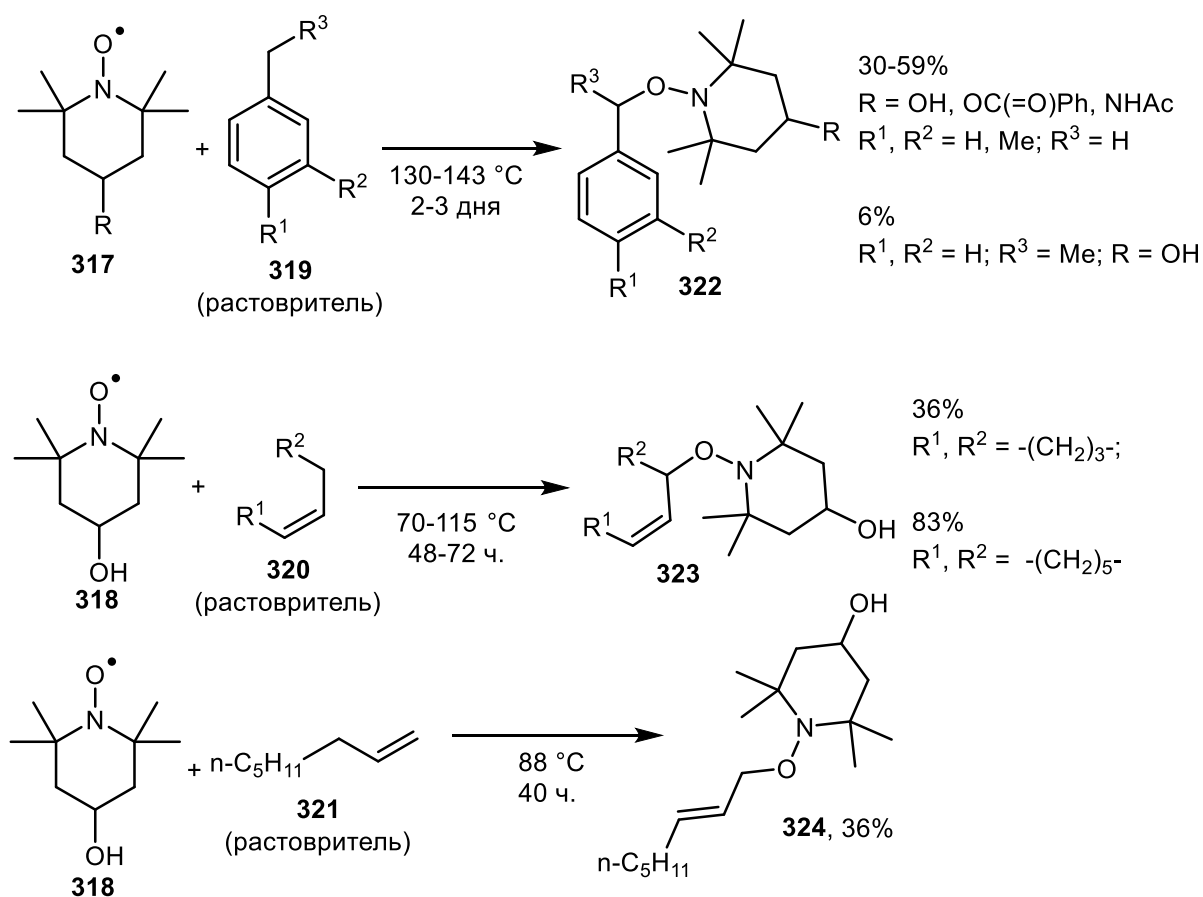
Схема 75.



Продукт сочетания 2-нафталяльдегида **113** и ТЕМПО получен с выходом 99% с использованием окислительной системы $Vu_4NI/t-BuOOH$, предполагается, что в данном случае образование связи С-О происходит через рекомбинацию ацильного радикала и ТЕМПО (см. раздел 2.2.2, схема 23).^[116]

Стабильные стерически затрудненные нитроксильные радикалы **317**, **318** при нагревании вступают в реакцию сочетания с СН-реагентами **319–321**, содержащими бензильный или аллильный фрагмент, с образованием продуктов **322–324** (схема 76);^[270] они же выступают в роли окислителя – часть нитроксильных радикалов превращается в соответствующий гидроксиламин.

Схема 76.

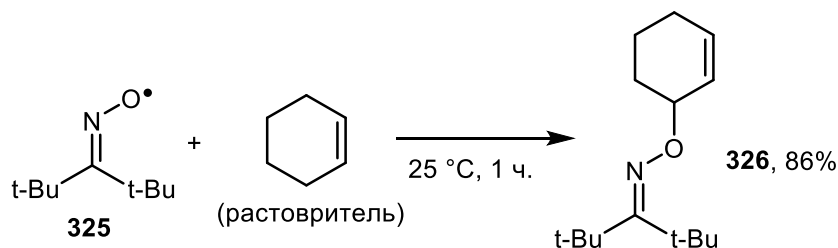


Расчетные и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что сочетание с алкенами и алкиларенами протекает по разным механизмам. В случае алкиларенов нитроксильный радикал отрывает атом водорода из бензильного положения, а второй нитроксильный радикал рекомбинирует с образующимся С-радикалом. В случае алкенов нитроксильный радикал сначала присоединяется по двойной связи, а затем другой нитроксильный радикал отрывает атом водорода от образовавшегося С-радикала с образованием двойной С=C связи.^[270]

Реакции с участием иминоксильных радикалов

Иминоксильные радикалы изучены в гораздо меньшей степени по сравнению с аминоксильными. Их химия изучалась на примере стабильного ди-трет-бутилиминоксильного радикала **325**. Этот радикал при комнатной температуре вступает в сочетание с циклогексеном с образованием продукта **326** (схема 77).^[271]

Схема 77.

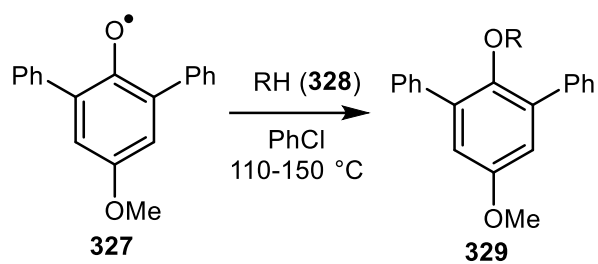


Известно также, что ди-трет-бутилиминоксильный радикал вступает в реакцию сочетания с некоторыми фенолами, присоединение происходит в *para*-положение фенола.^[272]

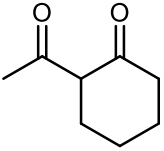
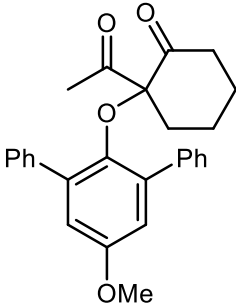
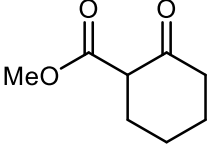
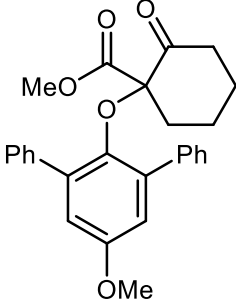
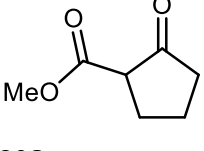
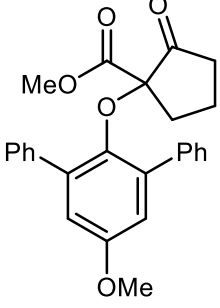
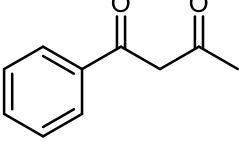
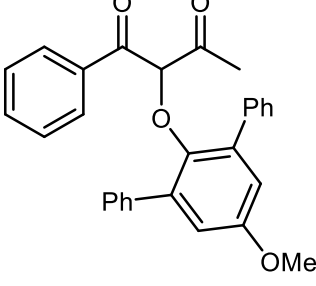
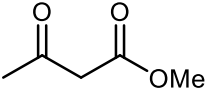
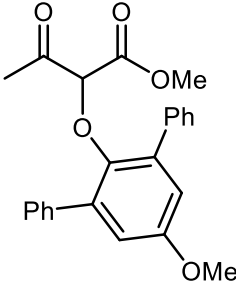
Реакции с участием феноксильных радикалов

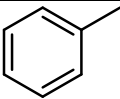
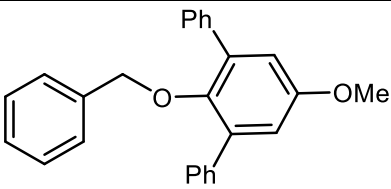
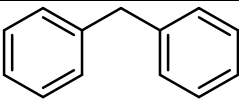
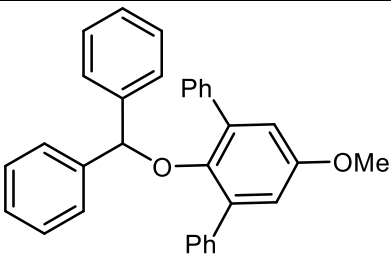
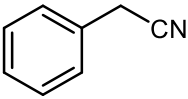
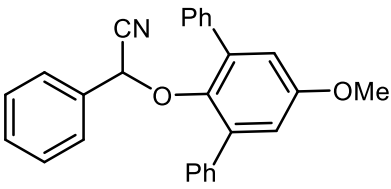
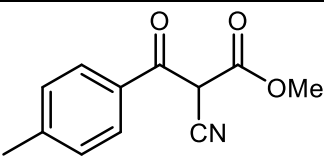
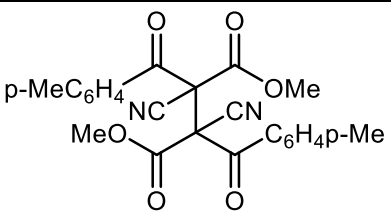
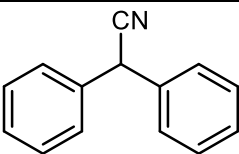
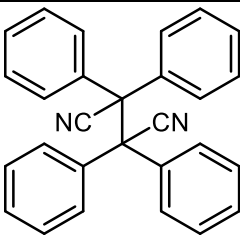
Описано сочетание стабильных 2,6-дифенил-4-метоксифеноксильные радикалов **327** с β -дикарбонильными соединениями, алкиларенами и родственными соединениями **328** при нагревании, примеры полученных продуктов **329** приведены в таблице 8.^[273] Как показано на примере сочетания с ацетилацетоном **328a**, снижение температуры и времени реакции приводит к снижению региоселективности, образуется смесь продуктов С-С (**329a'** и **329a''**) и С-О (**329a**) сочетания. Реакция между нитрилами **328k-l** с метиновым реакционным центром и 2,6-дифенил-4-метоксифеноксильными радикалами **327** приводит к образованию симметричных динитрилов **330-331**.

Таблица 8.



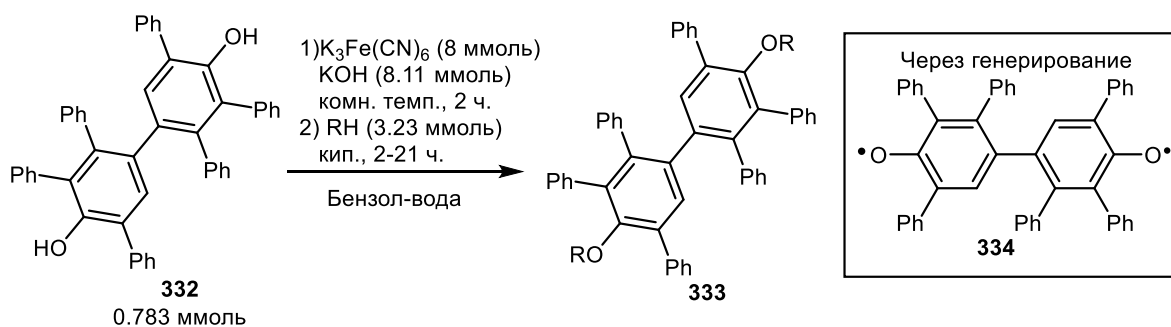
RH	Время, ч; темпл., °C	Продукт сочетания; выход
<p>328a</p>	0.5; 150	<p>329a, 73%</p>
<p>328a</p>	0.33; 110	<p>329a', 36%; 329a'' 31%; 329a 30%</p>
<p>328b</p>	0.5; 110	<p>329b, 95%</p>

 <p>328c</p>	0.5; 110	 <p>329c, 92%</p>
 <p>328d</p>	0.5; 110	 <p>329d, 93%</p>
 <p>328e</p>	0.5; 110	 <p>329e, 84%</p>
 <p>328f</p>	0.75; 110	 <p>329f, 72%</p>
 <p>328g</p>	0.75; 110	 <p>329g, 84%</p>

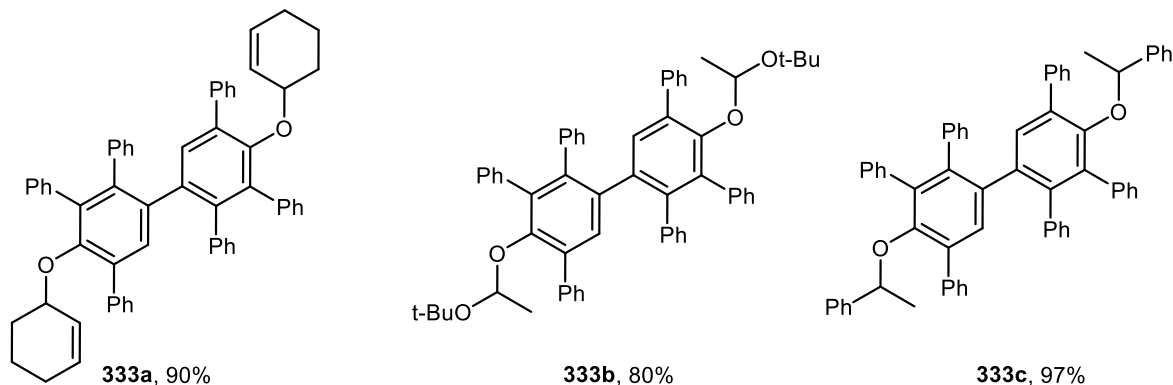
 328h	0.75; 110	 329h , 58%
 328i	0.75; 110	 329i , 65%
 328j	0.75; 110	 329j , 78%
 328k	0.75; 110	 330 , 86%
 328l	0.75; 110	 331 , 65%

Сообщается, что бисфенолы **332** в реакции с алкенами, простыми эфирами и соединениями с бензильным фрагментом под действием $K_3Fe(CN)_6$ в присутствии KOH с высокими выходами образуют продукты окислительного сочетания **333** (схема 78).^[274]

Схема 78.



Примеры синтезированных соединений, выходы



Авторы сообщают, что при окислении бисфенола $K_3Fe(CN)_6$ образуется стабильный феноксильный бирадикал **334**; предполагается, что бирадикальное строение обеспечивается за счет фенильных заместителей, которые препятствуют образованию плоской молекулы дифенохинона.^[274]

2.3 Заключение к литературному обзору

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что окислительное С-О сочетание является одной из активно развивающихся областей органической химии. За последние годы накоплен существенный экспериментальный материал, однако этот тип процессов остается сравнительно мало изученным, несмотря на то, что фрагмент С-О-*R* широко встречается в органических соединениях различных классов и известно большое число разнообразных О-реагентов для сочетания. Имеющиеся в литературе данные носят весьма разрозненный характер и зачастую трудносопоставимы.

Недостатком большинства существующих методов окислительного С-О сочетания, ограничивающим его применение для сочетания двух сложных ценных соединений, является использование избытка одного из исходных компонентов, С- или О-реагента.

Помимо этого, в большинстве работ синтез проводят при повышенных температурах и в течение продолжительного времени.

Основными задачами в развитии окислительного С-О сочетания являются: 1) поиск новых реакций с участием различных окислительных систем, С- и О-реагентов; 2) осуществление сочетания без использования избытка С- или О-реагента; 3) разработка методов, основанных на доступных, удобных и безопасных окислителях; 4) снижение температуры и уменьшение времени реакции; 5) изучение механизмов окислительного сочетания с целью предсказания условий, необходимых для эффективного синтеза.

Настоящая диссертационная работа посвящена реакциям окислительного С-О сочетания с участием производных гидросиламина: N-гидроксиимидов, N-гидроксиамидов и оксимов. До настоящего времени были описаны единичные примеры использования этих классов соединений в реакциях окислительного С-О сочетания:

- 1) Окислительное сочетание N-гидроксифталимида с соединениями, в которых присутствует аллильный или бензильный фрагмент.^[211]
- 2) Энантиоселективное окислительное сочетание 2,6-диалкилфенил β-кетоэфиров и тиоэфиров с трет-бутил гидроксикарбаматом.^[170]
- 3) Окислительное сочетание оксимов с изохроманами, 1,3-диарилпропиленами, и *E*-1,2-фенилизопропилэтиленом под действием DDQ.^[208,209]

Таким образом, исследование реакций окислительного С-О сочетания с участием производных гидросиламина и разработка на их основе синтетических методов представляется актуальной задачей.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Окислительное сочетание оксимов с β -дикарбонильными соединениями

Из обзора литературы следует, что к моменту проведения настоящей диссертационной работы был известен только один тип реакции окислительного С-О кросс-сочетания с участием оксимов, а именно, их сочетание с 1,3-диарилпропиленами,^[208] *E*-1,2-фенилизопропилэтиленом^[208] и изохроманами^[209] под действием 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона DDQ (см. литературный обзор, раздел 2.2.4). Предполагается, что в этих реакциях новая связь С-О образуется в результате нуклеофильной атаки оксима по карбокатиону, генерируемому из СН-реагента.^[208–209]

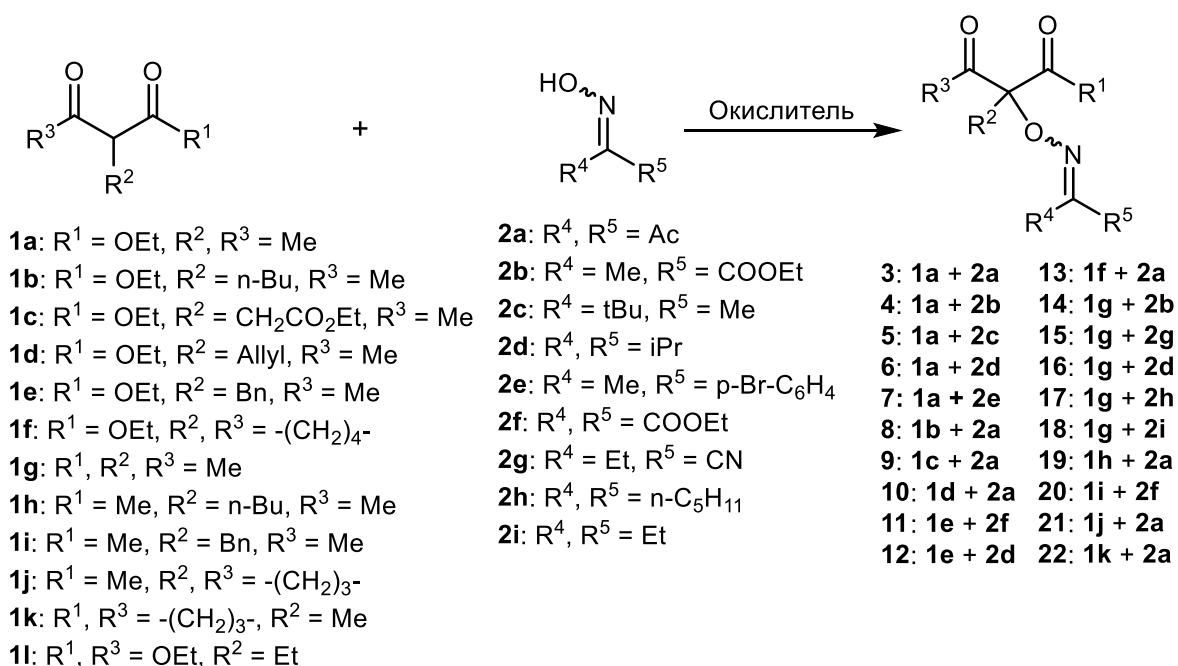
Вероятно, обнаруженная в диссертационной работе реакция окислительного С-О сочетания оксимов с β -дикарбонильными соединениями протекает по принципиально иному пути, а именно через образование из оксимов О-радикалов. Известно, что под действием окислителей из оксимов могут быть сгенерированы иминоксильные радикалы,^[275–279] однако описано лишь несколько реакций с участием радикалов этого типа. Долгое время синтетическое применение этих радикалов ограничивалась реакциями стабильного ди-*трет*-бутилиминоксильного радикала:^[276] окисление аминов в имины,^[280] окислительное присоединение к фенолам^[272] и замещение аллильного водорода в циклогексене^[271]. Лишь недавно были осуществлены первые селективные процессы с предположительным участием неустойчивых иминоксильных радикалов, генерированных *in situ*: внутримолекулярный отрыв атома водорода с последующей циклизацией^[281] и внутримолекулярное присоединение к двойной С=С связи.^[282]

Образующиеся при окислении оксимов иминоксильные О-радикалы разлагаются с образованием сложной смеси продуктов, в том числе димеризуются с образованием N-N, N-O или O-C связи,^[278] часто при окислении оксимов образуются соответствующие кетоны.^[283–293] В известных реакциях внутримолекулярной циклизации иминоксильных радикалов последние выступают и как О-радикалы,^[282] и как N-радикалы^[282,279] с образованием С-О или С-N связи соответственно. Перечисленные особенности реакционной способности иминоксильных радикалов и

оксимов создают проблематику осуществления селективного окислительного С-О сочетания с применением оксимов в качестве О-реагентов и ограничивают применение оксимов в окислительных превращениях в целом.

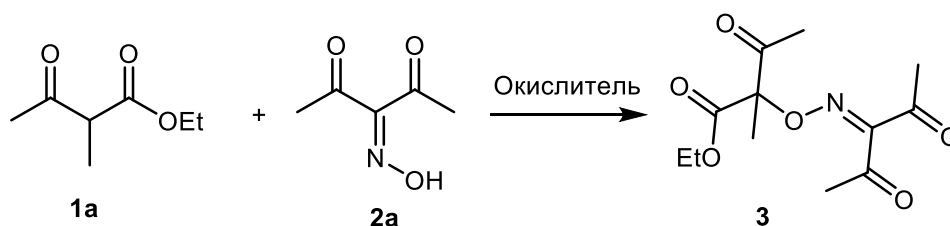
В настоящей работе впервые осуществлено окислительное С-О кросс-сочетание β -дикарбонильных соединений с оксимами. В качестве стартовых реагентов в настоящей работе были использованы 1,3-кетозефире **1a-f**, 1,3-дикетоны **1g-k** и диэтил 2-этилмалонат **1l** в сочетании с оксимами **2a-i** (схема 79).

Схема 79. Окислительное С-О сочетание β -дикарбонильных соединений **1a-l** с оксимами **2a-i**



На первом этапе с целью подбора оптимальных условий окислительное сочетание изучали на примере реакции этил 2-метил-3-оксобутаноата **1a** с 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-дионом **2a** (таблица 9). Реакции проводили в CH₃COOH, MeOH, MeCN, EtOAc, CHCl₃, при температуре от 24 до 80 °С с использованием различных окислителей.

Таблица 9. Влияние природы окислителя, растворителя, температуры и времени реакции на выход продукта окислительного сочетания **3**^[a]



Опыт	Окислитель (моль / моль 1a)	Растворитель	Температура, °С	Время реакции, мин.	Выход 3 , %
1	KMnO ₄ №1 ^[b] (0.4)	AcOH	60	20	90
2	KMnO ₄ №1 (0.4)	AcOH	40	10	91
3	KMnO ₄ №1 (0.4)	AcOH	40	5	90
4	KMnO ₄ №1 (0.4)	AcOH	24	40	84
5	KMnO ₄ №1 (0.4)	AcOH/H ₂ O 20/1	40	10	74
6	KMnO ₄ №2 ^[b] (0.4)	AcOH	40	10	90
7	KMnO ₄ №3 ^[b] (0.4)	AcOH	40	10	64
8	KMnO ₄ №3 (0.4) ^[c]	AcOH	40	10	90
9	KMnO ₄ №3 (0.4), Mn(OAc) ₂ •2H ₂ O (1.6)	AcOH	40	10	92
10	KMnO ₄ №3 (0.4) ^[d]	AcOH	40	10	90
11	MnO ₂ (1)	AcOH	60	20	79
12	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	AcOH	60	20	92
13	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	AcOH	80	10	92
14	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	AcOH	40	20	91
15	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	AcOH	24	20	80
16	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	CHCl ₃	60	20	77
17	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	MeCN	80	20	74
18	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	MeOH	60	20	85
19	Mn(acac) ₃ (2)	AcOH	60	20	74
20	Fe(ClO ₄) ₃ •nH ₂ O (2)	MeCN	80	20	84
21	Fe(ClO ₄) ₃ •nH ₂ O (2)	MeCN	24	5	84
22	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (2)	MeCN	80	20	25
23	Fe(ClO ₄) ₃ •nH ₂ O (2)	AcOH	24	5	0

Опыт	Окислитель (моль / моль 1a)	Растворитель	Температура, °C	Время реакции, мин.	Выход 3 , %
24	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2)	MeOH	24	5	0
25	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2)	EtOAc	24	5	14
26	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2)	CHCl_3	60	20	55
27	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.5)	MeCN	80	20	45
28	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (2.5)	MeCN	80	20	49
29	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.5)	MeCN	80	20	0
30	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (2)	AcOH	60	20	55
31	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (2)	MeOH	60	20	17
32	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (2)	MeCN	60	20	12
33	$\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (1)	AcOH	60	20	0
34	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.33)	AcOH	60	20	8
35	$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.05); $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1)	AcOH	80	20	6
36	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.1); tBuOOH 70% вод. (1)	MeCN	80	20	15
37	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05); tBuOOH 70% вод. (1)	MeCN	80	20	40
38	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05); tBuOOH 70% вод. (1)	AcOH	60	20	6
39	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05); H_2O_2 34% вод. (1)	MeCN	80	20	10
40	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05); O_2	MeCN	80	20	35
41	$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.05); O_2	AcOH	60	20	0
42	$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.05); H_2O_2 34% вод. (1)	AcOH	60	20	0
43	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05); tBuOOH 70% вод. (1)	MeCN	80	20	0
44	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05); O_2	MeCN	80	20	0

Опыт	Окислитель (моль / моль 1a)	Растворитель	Температура, °С	Время реакции, мин.	Выход 3 , %
45	PhI(OAc) ₂ (1)	AcOH	80	60	0
46	BzOOBz 75% (1)	AcOH	80	60	0
47	DDQ (1)	AcOH	80	60	0
48	DIAD (1)	AcOH	80	60	0

^[a] **Общие условия реакции:** к перемешиваемой при указанной температуре смеси этил 2-метил-3-оксобутаноата **1a** (200 мг, 1.39 ммоль), 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-диона **2a** (179 мг, 1.39 ммоль) и растворителя (5 мл) в течение 5–10 секунд прибавляли окислитель (в опытах 9, 35–44 соли Mn(OAc)₂•4H₂O, Fe(ClO₄)₃, Cu(ClO₄)₂•6H₂O, Co(OAc)₂•4H₂O, Co(NO₃)₂•6H₂O добавляли за 1 минуту до прибавления окислителя), после чего смесь перемешивали указанное время при той же температуре.

^[b] В работе были использованы три образца KMnO₄ (№1–3), отличающиеся по среднему размеру частиц, который уменьшается в порядке: №1 > №2 > №3. См. текст и рисунок 1.

^[c] KMnO₄ прибавляли в течение 8 минут, затем перемешивали смесь еще 2 минуты.

^[d] Количество оксима **2a** увеличено вдвое (358 мг, 2.78 ммоль)

В качестве окислителей были опробованы соединения Mn (III, IV и VII), Fe (III), Cu (II), Ce (IV), Pb (IV) и Cr (VI), комбинации солей Mn (II), Fe (III), Cu (II), Co(II) с пероксидами или кислородом, а также не содержащие металлов окислители: (диацетоксиод)бензол (PhI(OAc)₂), дибензоилпероксид (BzOOBz), 2,3-дихлор-5,6-дициано-п-бензохинон (DDQ), диизопропил азодикарбоксилат (DIAD).

Сочетание протекает под действием разнообразных окислителей на основе марганца (Mn(OAc)₃, Mn(acac)₃, KMnO₄, MnO₂; опыты 1–19) при широком варьировании условий проведения синтеза: при температуре 24–80 °С в различных растворителях (AcOH, MeCN, MeOH, CHCl₃, опыты 12, 16–18, окислитель Mn(OAc)₃) и времени реакции 5–20 мин. Наиболее эффективными показали себя KMnO₄ и Mn(OAc)₃; выход **3** составлял до 90-92% (опыты 1–3, 6, 8, 9, 10, 12–14). Эти результаты необычны тем, что ранее Mn-содержащие окислители, в том числе Mn(OAc)₃•2H₂O и перманганаты, применялись для более глубокого окисления оксимов с селективным образованием карбонильных соединений.^[284–293]

В опытах 2, 6, 7 с использованием окислителя KMnO_4 обнаружено, что выход **3** зависит от размера частиц KMnO_4 . Микрофотографии трех использованных образцов перманганата калия приведены на рисунке 1. Образцы KMnO_4 №2 and №3 были получены путем механического измельчения коммерчески доступного образца №1.

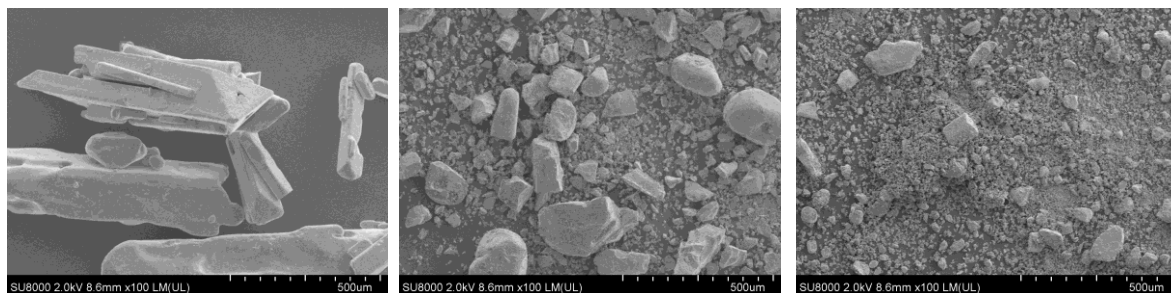
Образец KMnO_4 №1Образец KMnO_4 №2Образец KMnO_4 №3

Рисунок 1. И использованные в работе образцы KMnO_4 , различающиеся по среднему размеру частиц

Образцы KMnO_4 1 и 2, несмотря на большую разницу в размере частиц, дают одинаковый выход продукта **3** (опыты 2 и 6). При переходе от образца 2 к образцу 3 (опыты 6, 7) наблюдается резкое снижение выхода продукта сочетания **3** с 90% до 64%. В полученной после стандартной обработки реакционной массы смеси продуктов опыта 7 обнаружен непрореагировавший кетоэфир **1a** в количестве около 29% (определено по ^1H ЯМР, см. экспериментальную часть). При увеличении времени прибавления KMnO_4 №3 с 5–10 секунд до 8 минут (опыт 8) выход **3** увеличивается с 64% до 90%. По-видимому, эффект медленного прибавления мелкоизмельченного образца KMnO_4 №3 аналогичен эффекту медленного растворения более крупных частиц KMnO_4 №1 и №2 в опытах 6 и 2.

Как было показано с помощью спектроскопии ЭПР, KMnO_4 окисляет оксим **2a** с образованием иминоксильных O-центрированных радикалов (см. далее). Для марганца известны устойчивые соединения со всеми степенями окисления от +2 до +7, поэтому в процессе окисления **2a** перманганатом калия в реакционной смеси может образовываться набор соединений марганца в различных степенях окисления, состав которого безусловно должен зависеть от скорости поступления KMnO_4 в зону реакции: медленное растворение крупных частиц или медленное прибавление мелких (опыты 2, 6 и 8) соответствует избытку восстановителя (**2a** и **1a**) в зоне реакции по отношению к окислителю (KMnO_4) и способствует образованию соединений марганца в более низких степенях окисления, чем в случае быстрого прибавления мелких частиц (опыт 7). Согласно предложенному механизму реакции, окислитель служит не только для

генерирования иминоксильных радикалов из оксима, но и для одноэлектронного окисления β -дикарбонильного соединения. Среди соединений марганца функцию одноэлектронного окисления β -дикарбонильных соединений могут выполнять соединения Mn(III), такие как триацетат марганца.^[294–299] Образованию соединений Mn(III) способствуют условия опытов 5 (использование крупных частиц KMnO_4), 8 (медленное прибавление мелкоизмельченного KMnO_4 №3), 9 (добавление к смеси дополнительного восстановителя $\text{Mn}(\text{OAc})_2$, "генерирование $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ *in situ*", условия эксперимента близки к условиям синтеза $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ из $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и KMnO_4 ^[300]) и 10 (увеличено вдвое количество оксима **2a**, который восстанавливает KMnO_4). В этих опытах наблюдается высокий выход продукта сочетания **3** и полная конверсия кетоэфира **1a**. Условия опыта 7, напротив, способствуют большей концентрации KMnO_4 в зоне реакции и, соответственно, образованию продуктов восстановления марганца с более высокими степенями окисления, что приводит к снижению эффективности процесса. Предположение об участии соединений Mn(III) в реакции окислительного сочетания **1a** и **2a** под действием KMnO_4 подтверждается также результатом эксперимента 5: добавление небольших количеств воды к реакционной смеси приводит к снижению выхода **3** на 16% по сравнению с опытом 2, а также к неполной конверсии кетоэфира **1a** (около 16% **1a** обнаружено в смеси продуктов по ^1H ЯМР). Известно, что Mn(III) склонен к диспропорционированию на Mn(II) и Mn(IV) под действием воды.^[301] Таким образом, результаты опытов 2 и 5–10 могут быть объяснены тем, что в сочетании **1a** и **2a** под действием KMnO_4 важную роль играет образующийся в ходе реакции Mn(III).

Т.к. небольшая разница в размере частиц при использовании порошкообразного KMnO_4 может приводить к сильно различающимся результатам, в дальнейшей работе для окислительного сочетания β -дикарбонильных соединений с оксимами использовали коммерчески доступный кристаллический KMnO_4 (образец №1).

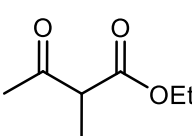
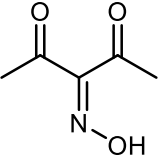
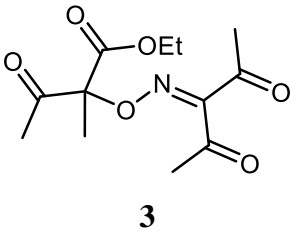
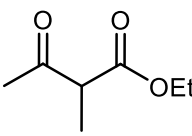
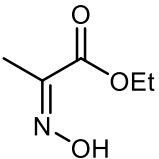
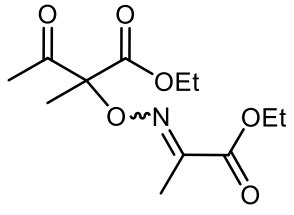
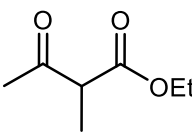
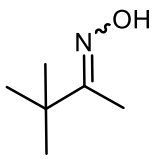
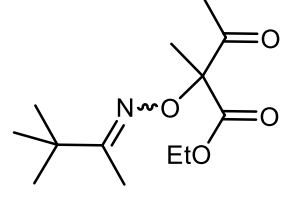
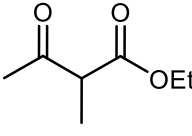
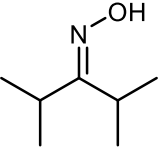
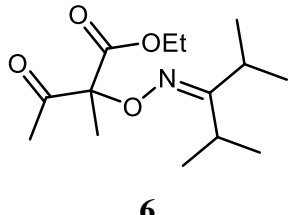
Среди солей железа наилучшие результаты показал $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ в ацетонитриле (опыты 20–21, выход 84%). При замене перхлората железа на нитрат (опыт 22) или ацетонитрила на этилацетат, уксусную кислоту, метанол или хлороформ (опыты 23–26) наблюдается значительное снижение выхода целевого продукта. Недостатками $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ по сравнению с окислителями на основе марганца являются сравнительно высокая стоимость, гигроскопичность и высокая молярная масса.

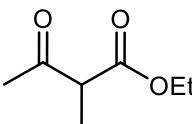
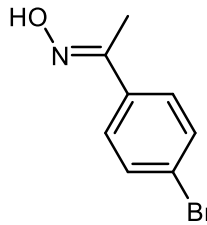
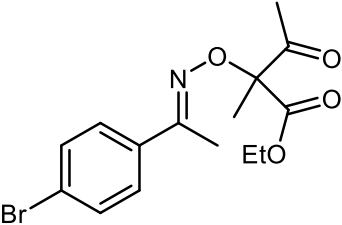
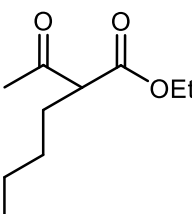
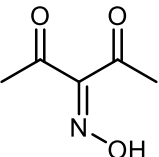
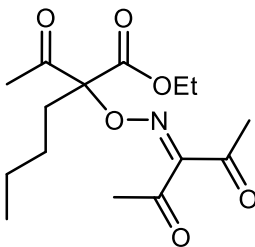
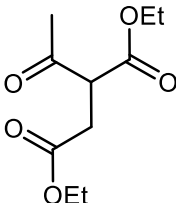
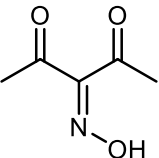
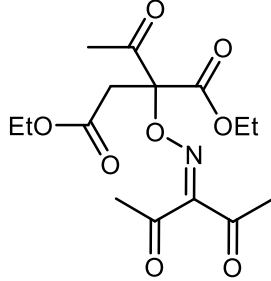
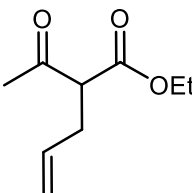
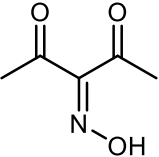
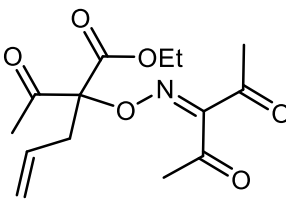
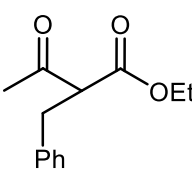
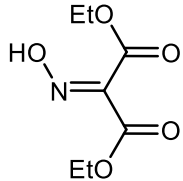
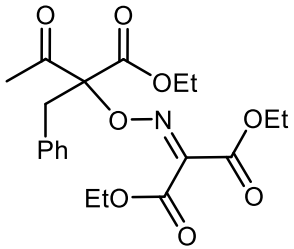
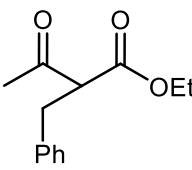
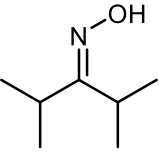
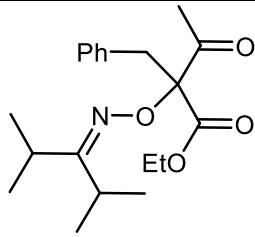
При использовании в качестве окислителей солей меди (II) и церий (IV) аммоний нитрата выход **3** не превышал 55% (опыты 27–32); тетраацетат свинца и дихромат аммония неэффективны в окислительном сочетании (опыты 33, 34). При использовании

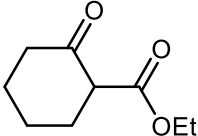
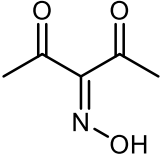
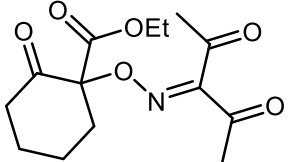
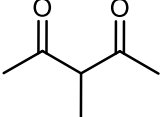
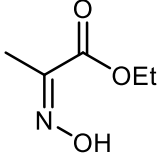
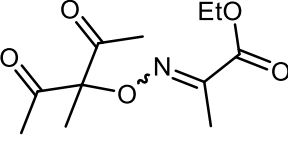
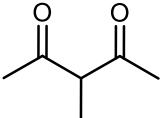
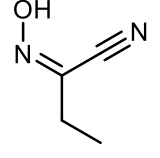
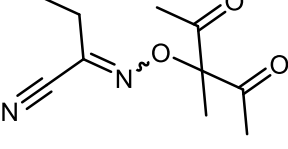
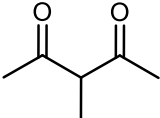
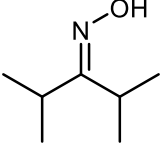
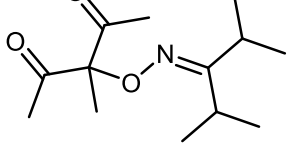
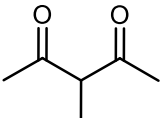
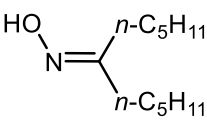
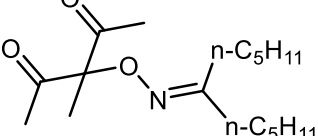
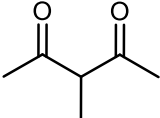
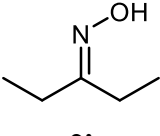
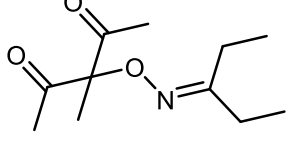
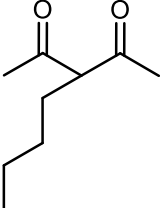
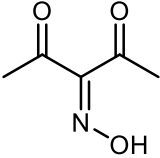
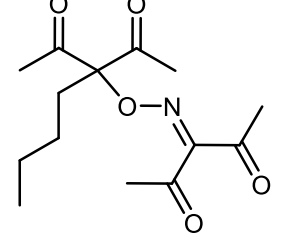
окислительных систем металл/пероксид или металл/кислород (опыты 35–44) сочетание протекало с выходом, не превышающим 40%. Под действием опробованных окислителей, не содержащих металлов, окислительное сочетание не протекает (опыты 45–48).

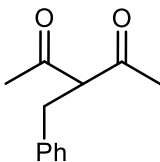
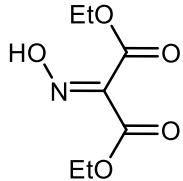
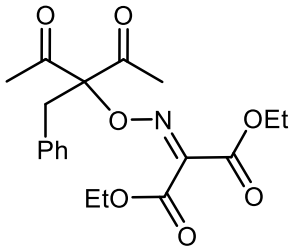
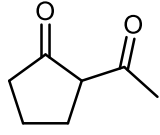
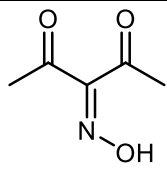
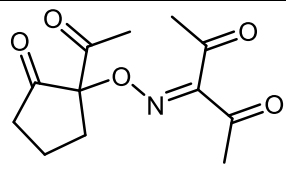
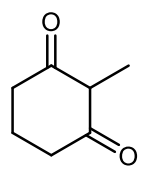
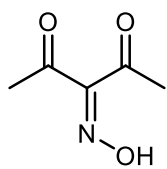
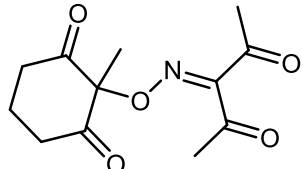
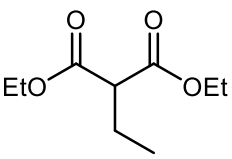
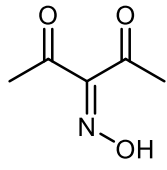
Для сочетания β -дикарбонильных соединений **1a–l** с оксимами **2a–i** были использованы условия, аналогичные условиям опытов 2 (окислитель KMnO_4 , метод А), 12 (окислитель $\text{Mn}(\text{OAc})_3$, метод В) и 9 (окислитель система $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$, метод С) таблицы 9. Результаты приведены в таблице 10.

Таблица 10. Окислительное сочетание 1,3-дикарбонильных соединений **1a–l** с оксимами **2a–i**

Опыт	β -Дикарбонильное соединение 1a–l	Оксим 2a–i	Продукт сочетания 3–22	Выход, %
1	 1a	 2a	 3	91 ^[a] 92 ^[b] 92 ^[c] 92 ^[d]
2	 1a	 2b	 4 (E/Z = 10/1)	39 ^[a] 70 ^[b] 71 ^[c]
3	 1a	 2c	 5 (E/Z = 12/1)	41 ^[a] 86 ^[b] 81 ^[c]
4	 1a	 2d	 6	52 ^[a] 76 ^[b] 72 ^[c]

5	 <p>1a</p>	 <p>2e</p>	 <p>7</p>	27 ^[b]
6	 <p>1b</p>	 <p>2a</p>	 <p>8</p>	90 ^[a] 91 ^[b] 92 ^[c]
7	 <p>1c</p>	 <p>2a</p>	 <p>9</p>	82 ^[a]
8	 <p>1d</p>	 <p>2a</p>	 <p>10</p>	76 ^[b]
9	 <p>1e</p>	 <p>2f</p>	 <p>11</p>	52 ^[a] 72 ^[b] 71 ^[c]
10	 <p>1e</p>	 <p>2d</p>	 <p>12</p>	87 ^[b]

11	 1f	 2a	 13	78 ^[a]
12	 1g	 2b	 14 (E/Z = 15/1)	40 ^[a] 67 ^[b]
13	 1g	 2g	 15 (E/Z = 4/1)	36 ^[a] 56 ^[b]
14	 1g	 2d	 16	57 ^[a] 81 ^[b]
15	 1g	 2h	 17	43 ^[a] 74 ^[b]
16	 1g	 2i	 18	7 ^[a] 60 ^[b]
17	 1h	 2a	 19	84 ^[a] 85 ^[b] 84 ^[c]

18	 1i	 2f	 20	65 ^[b]
19	 1j	 2a	 21	63 ^[a]
20	 1k	 2a	 22	80 ^[a]
21	 1l	 2a		0 ^{[a],[b],[c]}

^[a] **Метод А (окислитель KMnO_4):** К перемешиваемой при 40 °С смеси 1,3-дикарбонильного соединения (2 ммоль), оксима (2 ммоль) и уксусной кислоты (7 мл) прибавляли в течение 5–10 сек. KMnO_4 (образец №1, 0.8 ммоль), смесь перемешивали при 40 °С 10 минут.

^[b] **Метод В (окислитель $\text{Mn}(\text{OAc})_3$):** К перемешиваемой при 60 °С смеси 1,3-дикарбонильного соединения (2 ммоль), оксима (2 ммоль) и уксусной кислоты (7 мл) прибавляли в течение 5–10 сек. $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4 ммоль), смесь перемешивали при 60 °С 5 минут.

^[c] **Метод С (окислитель $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$):** К перемешиваемой при 40 °С смеси 1,3-дикарбонильного соединения (2 ммоль), оксима (2 ммоль), $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.2 ммоль) и уксусной кислоты (7 мл) прибавляли в течение 5–10 сек. KMnO_4 (образец №3, 0.8 ммоль), смесь перемешивали при 40 °С 5 минут.

^[d] Синтез проводили с увеличением количеств реагентов, загрузка **1a** увеличена до 1 г, объем AcOH 10 мл.

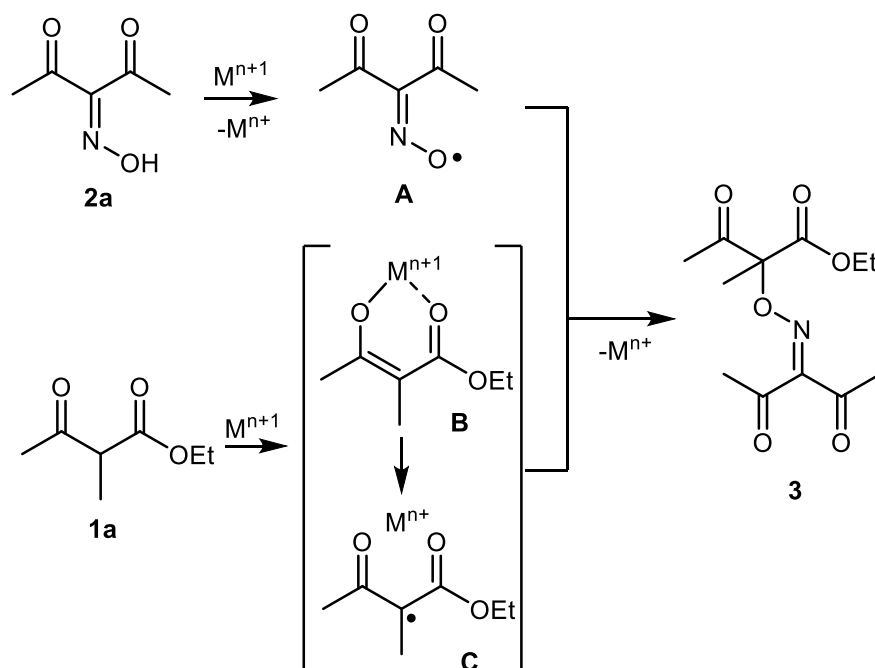
^[e] Температура реакции 80 °С

Варьирование структуры оксима **2** показало, что наиболее эффективно протекает сочетание β -дикарбонильных соединений с 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-дионом **2a**. Сочетание оксима **2b**, содержащего только одну акцепторную карбонильную группу, с кетозфиром **1a** протекает с меньшим выходом, по сравнению с сочетанием оксима **2a**, содержащего две акцепторные группы (опыты 2 и 1, соответственно). В реакцию сочетания вступают также оксимы **2c–e** и **2h–i** без электроноакцепторных групп, выход продукта сочетания растет с увеличением объема заместителей при фрагменте C=NOH (опыты 14–18). За исключением реакций сочетания с участием оксима **2a**, эффективность окислителей $Mn(OAc)_3$ и $Mn(OAc)_2/KMnO_4$ выше, по сравнению с $KMnO_4$ (опыты 2, 3, 4, 9, 15, 16, 17, 18). Преимуществом $KMnO_4$ по сравнению с $Mn(OAc)_3$ и системой $Mn(OAc)_2/KMnO_4$ является низкая стоимость и расход: на образование 1 моль продукта сочетания расходуется 0.4 моль $KMnO_4$ или 2 моль $Mn(OAc)_3$ (все реагенты используются в стехиометрических количествах).

Вероятно, реакция протекает через стадию образования из оксимов иминоксильных O-радикалов, стабильность которых в условиях синтеза оказывает определяющее влияние на выход продукта сочетания. Известно, что 2-оксиимино-1,3-дикарбонильные радикалы, в особенности диацетилиминоксильный радикал, образующийся при окислении 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-диола **2a**, являются относительно стабильными по сравнению с иминоксильными радикалами из оксимов с алкильными и арильными заместителями.^[302,277]

Предполагаемый путь процесса окислительного сочетания 1,3-дикарбонильных соединений с оксимами на примере сочетания **1a** и **2a** представлен на схеме 80.

Схема 80. Вероятный путь процесса окислительного C-O сочетания β-дикарбонильных соединений с оксимами на примере сочетания **1a** и **2a**



Под действием окислителя из оксима **2a** генерируются иминоксильные радикалы **A**. В результате реакции радикала **A** с комплексом **B** или радикалом **C** образуется продукт сочетания **3**. Ион металла необходим для одноэлектронного окисления дикарбонильного соединения **1a**. Вероятность протекания одноэлектронного окисления β-дикарбонильных соединений под действием $\text{Mn}(\text{OAc})_3$,^[294–299] $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$,^[295,303,304] CAN ^[295,305,306] и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ^[307] подтверждается литературными данными.

Образование иминоксильных радикалов **A** в условиях, приближенных к реакционным, доказано методом ЭПР. Выбор модельного оксима для экспериментов с применением спектроскопии ЭПР был обусловлен тем, что подавляющее большинство иминоксильных радикалов с алкильными и арильными заместителями при атоме углерода, за исключением ди-*трет*-бутилиминоксильного радикала,^[271,272,276,280] нестабильны при комнатной температуре даже в растворе.^[275,271,278] Их наблюдение методом спектроскопии ЭПР требует применения специальных проточных установок^[275] или генерирования радикалов облучением образца в резонаторе спектрометра ЭПР^[278]. На порядки большей стабильностью в растворе отличаются иминоксильные радикалы типа $\text{R}_1\text{COC}(=\text{NO}\cdot)\text{COR}_2$, в особенности диацетилиминоксильный радикал **A**.^[302,277] Поэтому в ЭПР экспериментах генерировали именно этот радикал из модельного оксима **2a**. 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-дион **2a** окисляли KMnO_4 , $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, системой $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{KMnO}_4$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ в AcOH или MeCN

при комнатной температуре. Во всех случаях был зарегистрирован ЭПР спектр, соответствующий диацетилиминоксильному радикалу **A**.^[302,277] Степень превращения оксима в радикал оценивали по интенсивности сигнала ЭПР с использованием растворов ТЕМРО в качестве стандартов концентрации (таблица 11). Спектр ЭПР радикала **A** приведен на рис. 2. Значения $g = 2.0047$ и $a_N = 28.5$ Гс соответствуют литературным данным.^[302,277]

Таблица 11. Генерирование иминоксильных радикалов **A** из оксима **2a** в условиях, близких к условиям окислительного сочетания **2a** с кетоэфиром **1a**.



Опыт	Окислитель (мольное соотношение окислитель/оксим)	Растворитель	Выход A по ЭПР, % ^[a]		
			2-3 мин. ^[b]	10 мин. ^[b]	20 мин. ^[b]
1	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (1)	AcOH	34	40	39
2	Mn(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.8) / KMnO ₄ (0.2)	AcOH	49	52	52
3	KMnO ₄ (0.2)	AcOH	55	77	70
4	KMnO ₄ (0.4)	AcOH	96	86	-
5	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	AcOH	3	2	-
6	Fe(ClO ₄) ₃ •nH ₂ O(1)	MeCN	81	81	-
7	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O (1)	MeCN	19	19	-
8	Pb(OAc) ₄ (0.5)	AcOH	20	22	-
9	PhI(OAc) ₂ (0.5)	AcOH	2	5	8

^[a] Вычислялся следующим образом: [концентрация **A** по спектру ЭПР]/[начальная концентрация **2a**]×100%

^[b] Время после смешения **2a** с окислителем

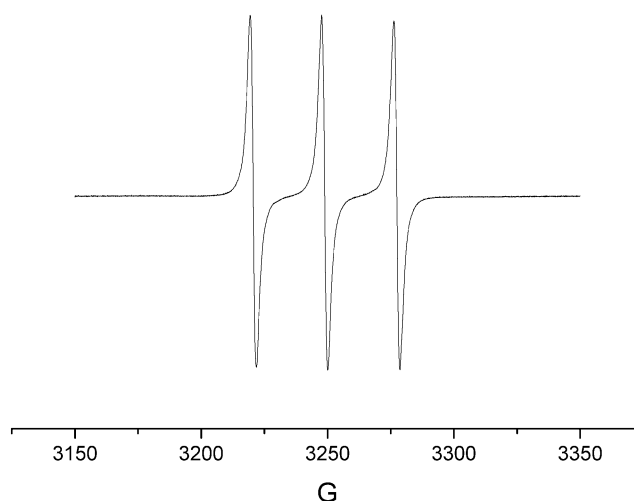


Рисунок 2. Спектр ЭПР диацетилиминоксильного радикала **A**, сгенерированного окислением 3-(гидроксиимино)-2,4-пентандиона **2a** перманганатом калия в АсОН (таблица 3, опыт 3, 2–3 минуты после смешения).

Как видно из опытов 1–7, окислители, под действием которых протекало окислительное сочетание оксима **2a** с кетоэфиром **1a**, генерируют значительные количества иминоксильного радикала **A** из оксима **2a** даже при комнатной температуре. Исключение составляет церий (IV) аммоний нитрат (опыт 5), под действием этого окислителя радикалы **A** генерируются, но быстро разлагаются. Тетраацетат свинца (опыт 8) и (диацетоксиод)бензол (опыт 9) также генерируют радикалы **A** из оксима **2a**, однако под действием этих окислителей сочетание **2a** и **1a** не протекает (таблица 9, опыты 33, 45). Эти данные подтверждают, что роль окислителя не ограничивается генерированием иминоксильных радикалов **A**, а заключается также в одноэлектронном окислении дикарбонильных соединений (см. схему 80).

Продукты **3–22** являются новыми соединениями, они были охарактеризованы методами ^1H и ^{13}C спектроскопии ЯМР, элементного анализа, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии (ионизация электронным ударом) и масс-спектрометрии высокого разрешения (ионизация электрораспылением). Конфигурацию двойной связи в продуктах сочетания **4**, **5**, **7**, **14** и **15** определяли методом двумерной ЯМР спектроскопии NOESY в DMSO-d_6 .

Продукты окислительного сочетания оксимов с β -дикарбонильными соединениями, близки по структуре к соединениям, обладающим нейропротекторной,^[308] противовоспалительной,^[309] и противовирусной активностью.^[310] Фрагмент $\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}$

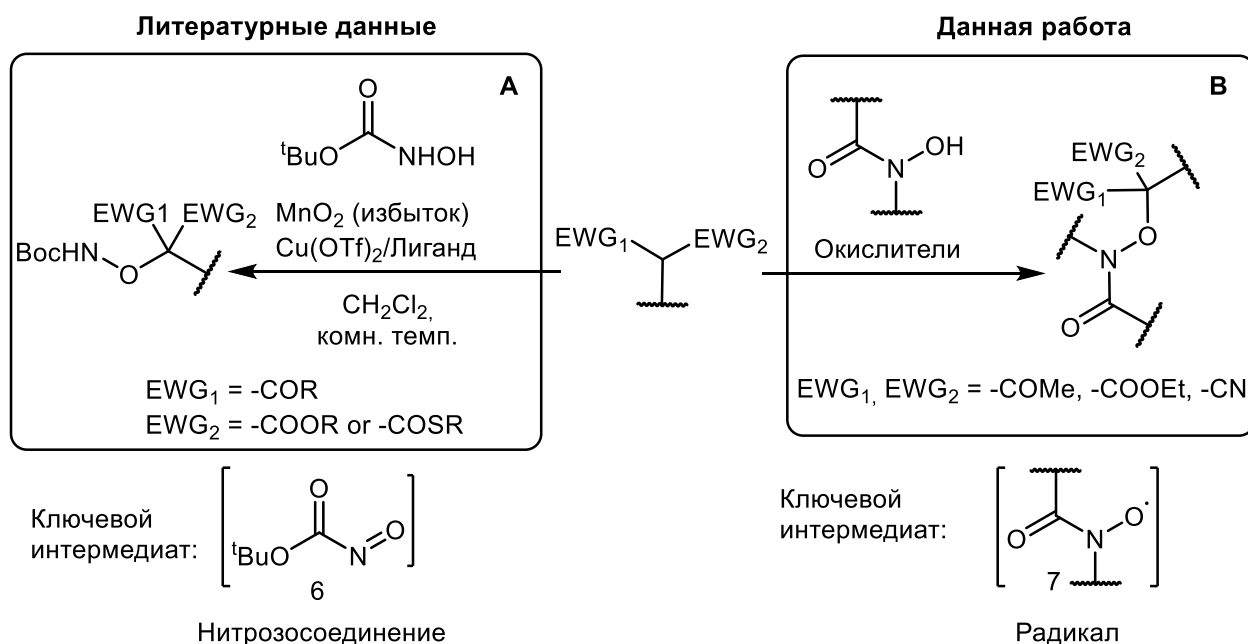
также входит в состав антимикробных препаратов ceftazidime, goxithromycin, регулятора роста насекомых flucycloxiuron и других биологически активных веществ.

3.2 Окислительное сочетание N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами

N-гидроксиимиды широко применяются в органической химии в качестве медиаторов окислительных процессов.^[311–321] Под действием окислителей они образуют высокореакционноспособные имид-N-оксильные радикалы, способные отщеплять атомы водорода от органических молекул, таких как соединения с бензильным, аллильным или пропаргильным фрагментом, спирты, простые эфиры, альдегиды и, в меньшей степени, алканы. N-Гидроксиамиды образуют менее активные амид-N-оксильные радикалы и поэтому нашли менее широкое применение по сравнению с N-гидроксиимидами.^[311,312] Амид-N-оксильные радикалы применялись, в основном, в реакциях присоединения к двойной C=C связи.^[322–325] Описаны единичные примеры использования N-гидроксиимидов в реакциях окислительного C-O сочетания.^[211] Настоящая работа существенно расширяет область применения N-гидроксиимидов и N-замещенных N-гидроксиамидов в окислительном C-O сочетании — впервые осуществлено окислительное сочетание этих производных гидросиламина с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами.

Недавно были получены продукты окислительного C-O сочетания β -кетоефиров и β -кетотиоефиров с аналогом N-гидроксиамида VocNHOH (схема 81, направление А).^[170] Эта реакция основана на том, что под действием окислителей из соединений с N-гидроксиамидным фрагментом C(O)NHOH образуются электрофильные нитрозо-интермедиаты, для которых также характерны еновая реакция^[170,326–328] и циклизация Дильса-Альдера^[170,329] с диенами. В настоящей работе для сочетания с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами были использованы N-гидроксиимиды и N-замещенные N-гидроксиамиды (схема 81, направление В), которые проявляют принципиально иную реакционную способность — под действием окислителей из них образуются нитроксильные радикалы.

Схема 81. Окислительное C-O сочетание β-дикарбонильных соединений и их гетероаналогов с производными гидросиламина

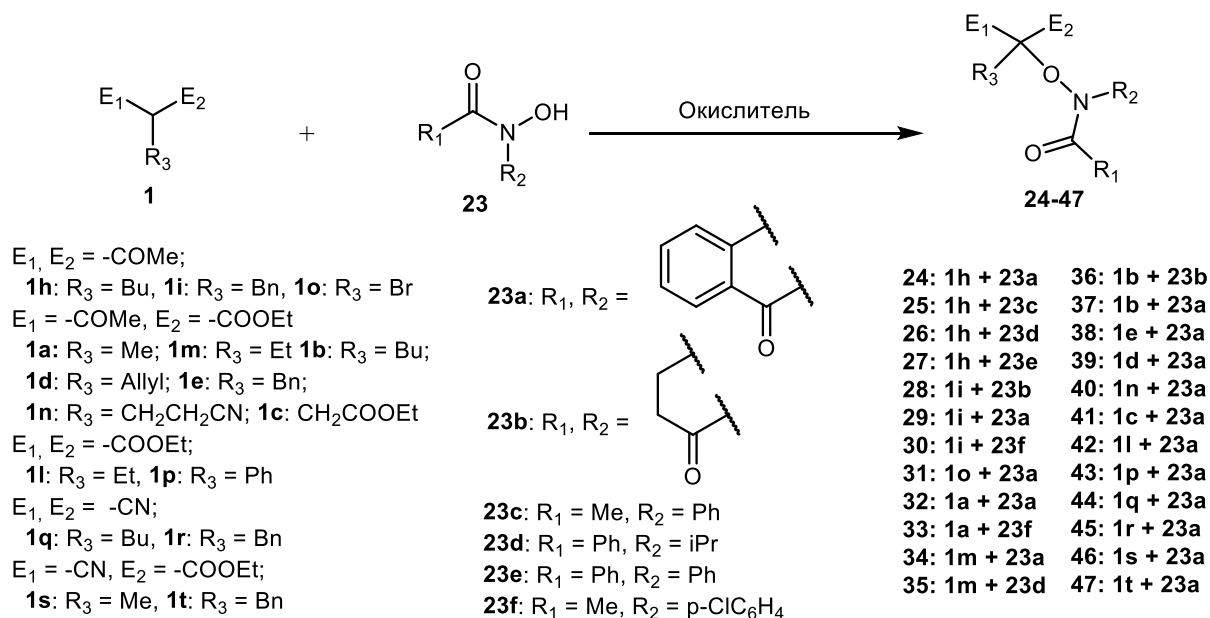


Описано лишь несколько примеров процессов с участием дикарбонильных соединений, подобных обнаруженному в данной работе: окислительное сочетание со стабильными 4-метокси-2,5-дифенилфеноксильными радикалами,^[273] с Bu^tOON в присутствии солей переходных металлов,^[167] с TEMPO в присутствии сильного основания и окислителей CuCl₂^[259,261-265] или Fe(cp)₂PF₆^[258-260] или в условиях фотокатализа^[266]. Имеются сведения лишь о единичных примерах окислительного C-O^[168] и C-C^[330] сочетания с участием производных малонитрила и циануксусного эфира.

Интерес к продуктам сочетания β-дикарбонильных соединений с N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами обусловлен широким спектром биологической активности родственных по структуре соединений.^[331-337] Особое место занимают продукты сочетания с N-гидроксифталимидом (NHPI). Соединения, содержащие фталимид-N-оксильный фрагмент, служат удобными предшественниками O-замещенных гидросиламинов благодаря легкости удаления остатка фталевой кислоты. Они находят применение в получении веществ со специфической антагонистической,^[338] ингибирующей,^[339,340] антипротозойной^[341,342] и фунгицидной^[343-345] активностью. В свою очередь, 1,3-дикарбонильные соединения, производные малонитрила и циануксусного эфира являются ключевыми полупродуктами в синтезе гетероциклических соединений.

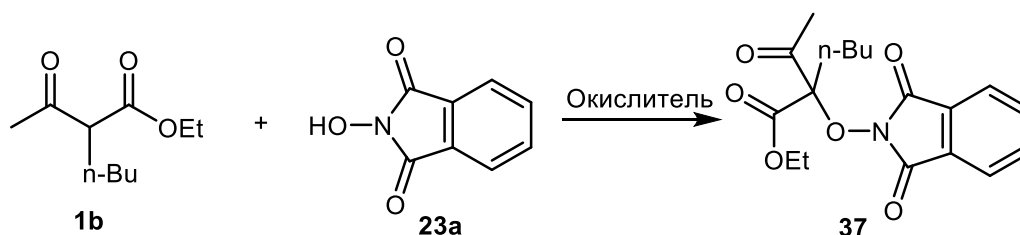
В качестве стартовых реагентов в работе были использованы N-гидроксиимиды **23a-b** и N-гидроксиамиды **23c-f** в сочетании с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами **1** (схема 82).

Схема 82. Окислительное C-O сочетание β -дикарбонильных соединений и их гетероаналогов **1** с N-гидроксиимидами **23a-b** и N-гидроксиамидами **23c-f**



С целью поиска оптимальных условий окислительное сочетание изучали на примере реакции этил 2-ацетилгексаноата **1b** с NHPI **23a** (таблица 12). Реакции проводили в CH_3COOH , MeCN , EtOAc , CHCl_3 , при температуре от 25 до 80 °C с использованием различных окислителей.

Таблица 12. Влияние природы окислителя, растворителя, температуры и времени проведения реакции на выход продукта окислительного сочетания **37**^[a]



Опыт	Окислитель, (моль окислителя / моль 1b)	Темп., °C	Растворитель	Конв. 1b , %	Выход 37 , %
1	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	60	CH ₃ COOH	100	87
2 ^[b]	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	60	CH ₃ COOH	100	87
3 ^[b]	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	80	CH ₃ COOH	100	87
4	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	40	CH ₃ COOH	100	71
5	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	25	CH ₃ COOH	100	55
6	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	60	MeCN	92	48
7	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	60	EtOAc	45	16
8	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	60	CHCl ₃	52	33
9	MnO ₂ (1)	60	CH ₃ COOH	100	46
10	KMnO ₄ (0.4)	60	CH ₃ COOH	100	39
11 ^[c]	KMnO ₄ (0.4)	60	CH ₃ COOH	100	63
12	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (0.05); KMnO ₄ (0.4)	60	CH ₃ COOH	100	80
13	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05); KMnO ₄ (0.4)	60	CH ₃ COOH	100	80
14 ^[b]	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05); KMnO ₄ (0.4)	60	CH ₃ COOH	100	81
15 ^[d]	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05); KMnO ₄ (0.4)	60	CH ₃ COOH	100	82
16	Mn(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05); KMnO ₄ (0.4)	60	CH ₃ COOH	100	45
17	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O (0.05); KMnO ₄ (0.4)	60	CH ₃ COOH	100	44
18	Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O (0.05); KMnO ₄ (0.4)	60	CH ₃ COOH	100	45

Опыт	Окислитель, (моль окислителя / моль 1b)	Темп., °C	Растворитель	Конв. 1b , %	Выход 37 , %
19	CAN (2)	60	CH ₃ COOH	100	74
20	Pb(OAc) ₄ (1)	60	CH ₃ COOH	41	12
21	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05); Pb(OAc) ₄ (1)	60	CH ₃ COOH	86	61
22	Cu(OAc) ₂ •H ₂ O (2)	60	CH ₃ COOH	9	0
23 ^[b]	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O (2)	80	MeCN	49	20
24 ^[b]	Fe(ClO ₄) ₃ •nH ₂ O (2)	80	MeCN	100	73
25	FeCl ₃ (2)	60	CH ₃ COOH	13	0
26	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05); K ₂ Cr ₂ O ₇ (0.33)	60	CH ₃ COOH	100	50
27 ^[e]	Mn(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05), O ₂	60	CH ₃ COOH	28	0
28 ^[e,f]	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05), O ₂	60	CH ₃ COOH	100	41 ^[d]
29	Mn(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05); (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (1)	60	CH ₃ COOH	55	0
30 ^[f]	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05); (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (1)	60	CH ₃ COOH	100	37 ^[d]
31 ^[f]	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05); H ₂ O ₂ 35% aq. (1.0)	60	CH ₃ COOH	100	35 ^[d]
32	MCPBA (1)	60	CH ₃ COOH	30	0
33	BzOOBz (1)	60	CH ₃ COOH	9	0
34	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (1)	60	CH ₃ COOH	5	0

^[a] **Общие условия реакции:** к нагретой до указанной температуры перемешиваемой смеси этил 2-ацетилгексаноата **1b** (200 мг, 1.07 ммоль), NHPI **23a** (175 мг, 1.07 ммоль) и растворителя (5 мл) в течение 30 секунд прибавляли окислитель, после чего смесь перемешивали 45 минут при той же температуре. В опытах 12–18, 21, 26, 29–31 соли Co(OAc)₂•4H₂O, Co(NO₃)₂•6H₂O, Mn(OAc)₂•4H₂O, Cu(OAc)₂•H₂O или Fe(NO₃)₃•9H₂O добавляли за 1 минуту до прибавления окислителя. Приведены выходы выделенного продукта. Конверсию **1b** оценивали исходя из количества выделенного непрореагировавшего **1b**.

^[b] Время реакции 10 минут. ^[c] KMnO₄ прибавляли порциями в течение 5 минут.

^[d] Опыт проводили в атмосфере аргона. ^[e] Через реакционную смесь пропускали ток кислорода (0.3 мл/сек.). ^[f] Выделен побочный продукт, этил 2-ацетил-2-гидроксигексаноат **48**, с выходом 35–40%.

В качестве окислителей были исследованы соли марганца, кобальта, церия, меди, свинца, железа и хрома (опыты 1–26), системы металл-кислород и металл-пероксид (опыты 27–31), а также пероксиды (опыты 32–34).

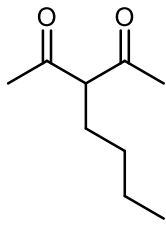
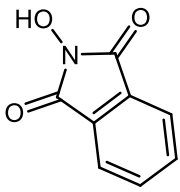
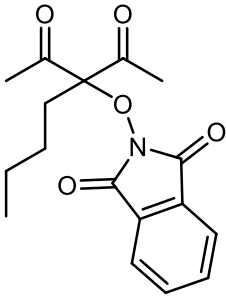
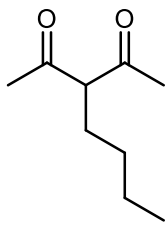
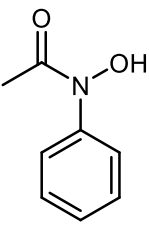
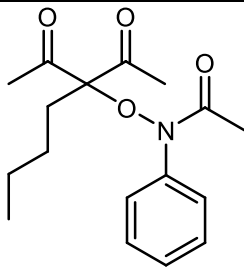
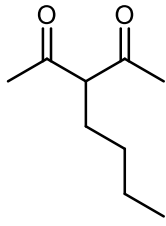
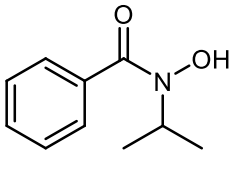
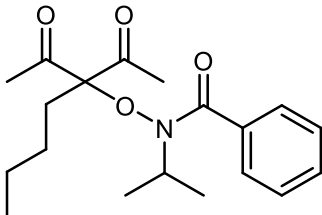
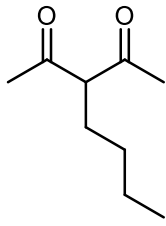
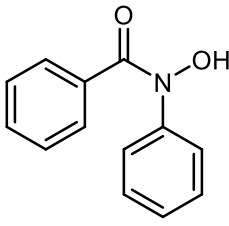
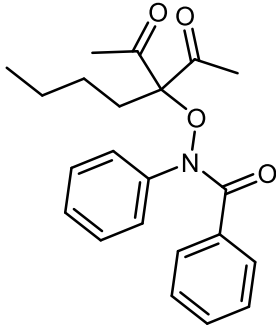
Лучшие результаты были получены с одноэлектронными окислителями $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ (опыты 1–3), CAN (опыт 19), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (опыт 24) и системы $\text{Co}^{2+}_{\text{cat.}}/\text{KMnO}_4$ (опыты 12–15). Предполагается, что Co^{2+} под действием KMnO_4 переходит в Co^{3+} , который и выполняет роль одноэлектронного окислителя.

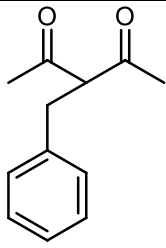
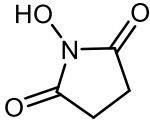
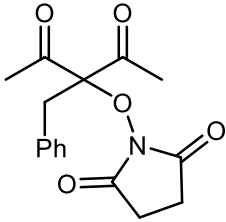
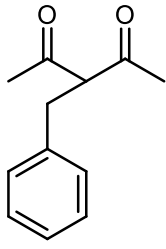
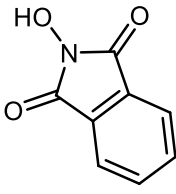
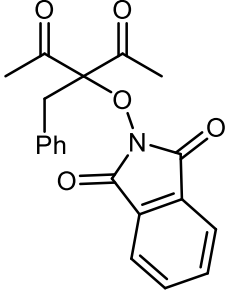
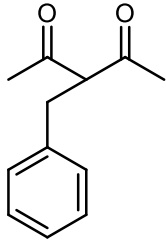
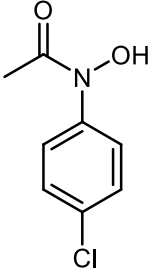
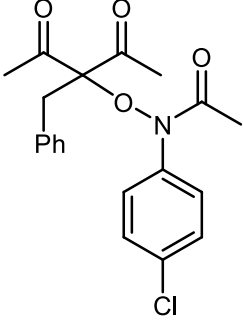
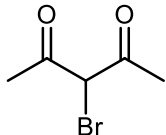
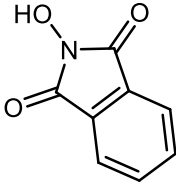
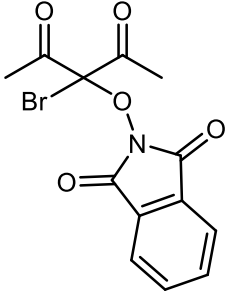
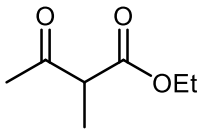
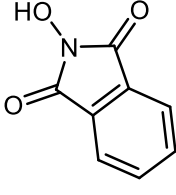
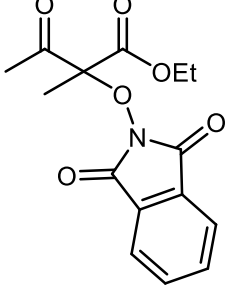
Ацетат кобальта катализирует окислительное сочетание в комбинации с кислородом (опыт 28) или пероксидами (опыты 30–31), но одновременно протекает побочный процесс гидроксирования кетоэфира **1b** с образованием этил 2-ацетил-2-гидроксигексаноата **48**. При использовании пероксидов без добавления солей металлов отмечена низкая конверсия **1b**, целевой продукт не был обнаружен (опыты 32–34).

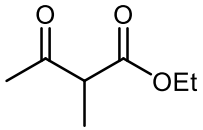
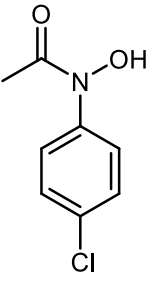
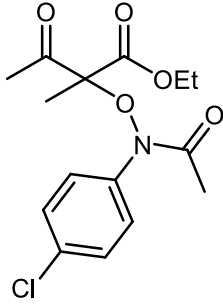
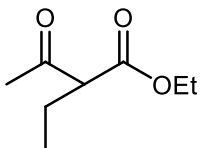
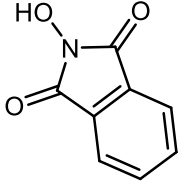
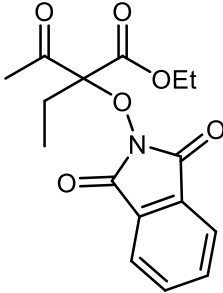
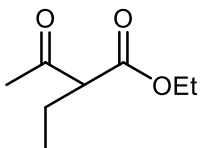
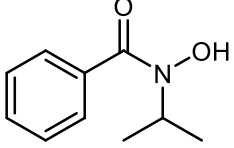
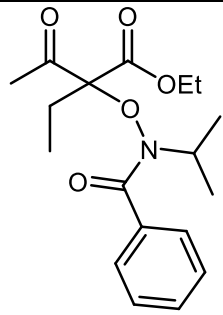
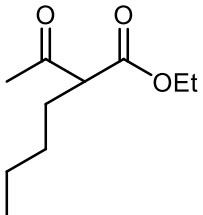
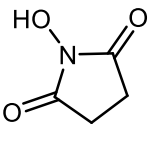
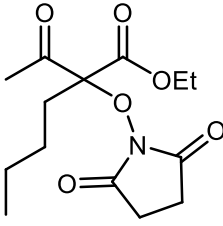
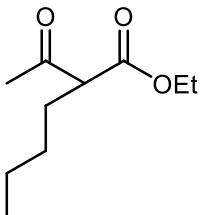
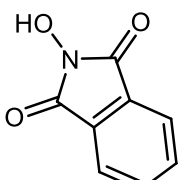
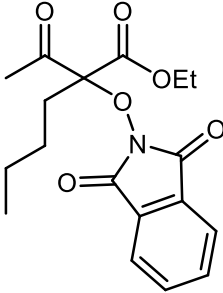
Температура 60 °С является оптимальной для проведения реакции, при её снижении выход **37** заметно падает при сохранении полной конверсии кетоэфира **1b** (опыты 4 и 5 по сравнению с опытом 1), а при увеличении до 80 °С (опыт 3) выход не меняется. В опытах 2 и 14 с $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$ при 60 °С полная конверсия **1b** была достигнута за 10 минут. В опытах 6–8 с $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при замене CH_3COOH на MeCN , EtOAc или CHCl_3 выход **37** и конверсия **1b** значительно снижаются.

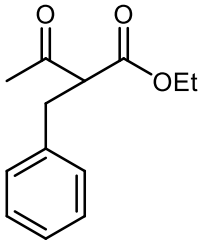
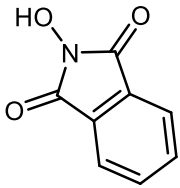
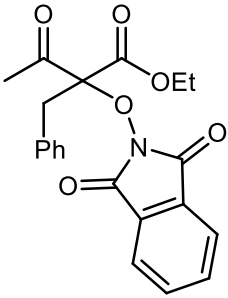
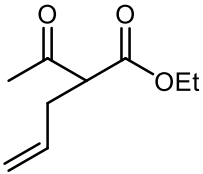
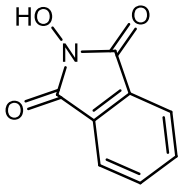
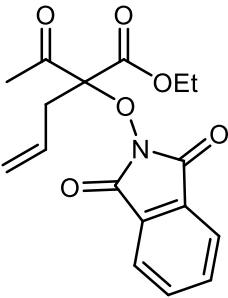
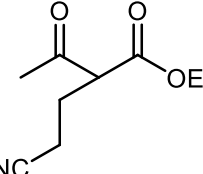
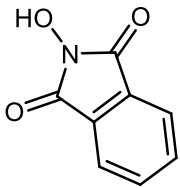
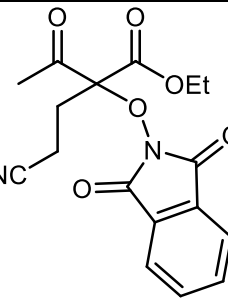
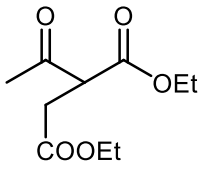
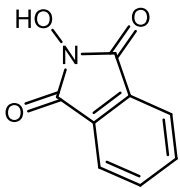
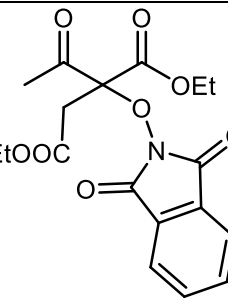
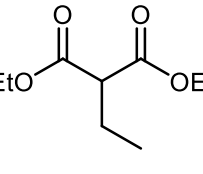
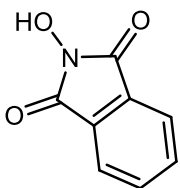
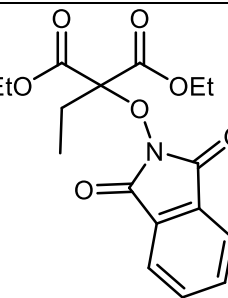
В оптимизированных условиях синтеза **37** (таблица 12, опыты 2 и 14) было проведено окислительное сочетание N-гидроксиимидов **23a,b** и N-замещенных N-гидроксиамидов **23c–f** с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами **1** (таблица 13). Один из недостатков окислителей $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ и CAN — их относительно высокая цена и большой расход: на образование одного моля продукта требуется минимум два моля окислителя. С этой точки зрения преимущество имеет система $\text{Co}(\text{OAc})_{2\text{cat.}}/\text{KMnO}_4$, в которой используется более дешевый перманганат калия, причем на один моль продукта расходуется только 0.4 моль окислителя. Дальнейшие эксперименты проводились по двум методикам: с использованием $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ (метод А) и системы $\text{Co}(\text{OAc})_{2\text{cat.}}/\text{KMnO}_4$ (метод В).

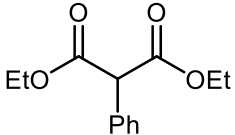
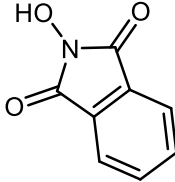
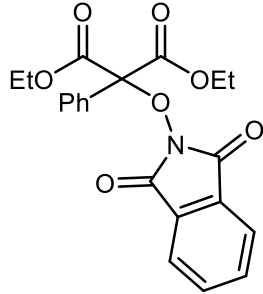
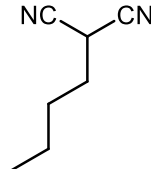
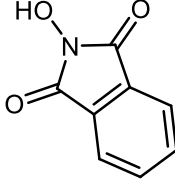
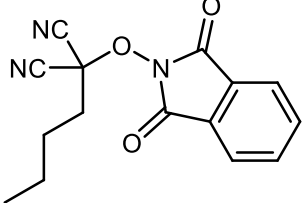
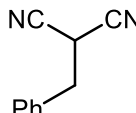
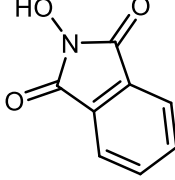
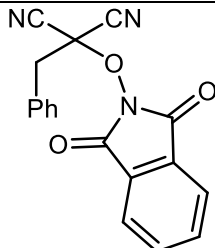
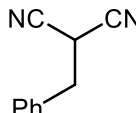
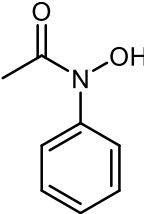
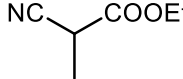
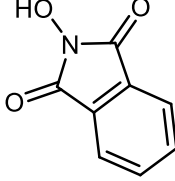
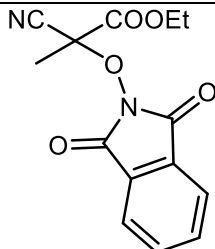
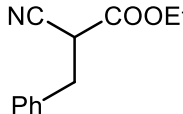
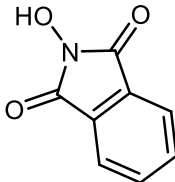
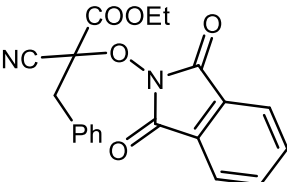
Таблица 13. Окислительное сочетание N-гидроксиимидов **23a,b** и N-гидроксиамидов **23c–f** с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами **1** ^[a,b]

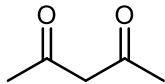
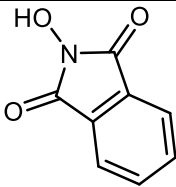
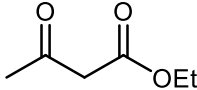
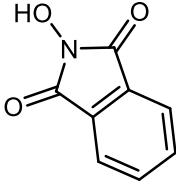
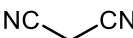
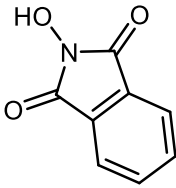
Опыт	C–H реагент 1	NO–H реагент 23a–f	Продукт 24–47	Выход 24–47 , % (конв. 1 ,%)
1	 1h	 23a	 24	77 (100) ^[b]
2	 1h	 23c	 25	72 (100) ^[a] 63(100) ^[b]
3	 1h	 23d	 26	80 (100) ^[a]
4	 1h	 23e	 27	85 (100) ^[a]

5	 1i	 23b	 28	47 (100) ^[a]
6	 1i	 23a	 29	75 (100) ^[b]
7	 1i	 23f	 30	79 (100) ^[a]
8	 1o	 23a	 31	90 (100) ^[a]
9	 1a	 23a	 32	90 (100) ^[b]

10	 <p>1a</p>	 <p>23f</p>	 <p>33</p>	78 (100) ^[a] 57 (78) ^[c]
11	 <p>1m</p>	 <p>23a</p>	 <p>34</p>	94 (100) ^[b]
12	 <p>1m</p>	 <p>23d</p>	 <p>35</p>	44 (100) ^[a]
13	 <p>1b</p>	 <p>23b</p>	 <p>36</p>	85 (100) ^[b]
14	 <p>1b</p>	 <p>23a</p>	 <p>37</p>	87 (100) ^[a] 81 (100) ^[b] 82 (100) ^[d]

15	 <p>1e</p>	 <p>23a</p>	 <p>38</p>	83 (100) ^[b]
16	 <p>1d</p>	 <p>23a</p>	 <p>39</p>	81 (100) ^[a] 77 (100) ^[b]
17	 <p>1n</p>	 <p>23a</p>	 <p>40</p>	90 (100) ^[b]
18	 <p>1c</p>	 <p>23a</p>	 <p>41</p>	93 (100) ^[a] 88 (100) ^[b]
19	 <p>1l</p>	 <p>23a</p>	 <p>42</p>	0 (5) ^[a или b] 30 (40) ^[e] 30 (59) ^[f] 30 (55) ^[g]

20	 <p>1p</p>	 <p>23a</p>	 <p>43</p>	50 (60) ^[a] 67 (81) ^[e]
21	 <p>1q</p>	 <p>23a</p>	 <p>44</p>	60 (82) ^[a]
22	 <p>1r</p>	 <p>23a</p>	 <p>45</p>	80 (96) ^[a] 55 (63) ^[b]
23	 <p>1r</p>	 <p>23c</p>	-	0 (4) ^[a]
24	 <p>1s</p>	 <p>23a</p>	 <p>46</p>	51 (62) ^[a]
25	 <p>1t</p>	 <p>23a</p>	 <p>47</p>	61 (70) ^[a]

26		 23a	-	0 ^[a]
27		 23a	-	0 ^[a]
28		 23a	-	0 ^[a]

^[a] **Метод А.** К нагретой до 60 °С перемешиваемой смеси С–Н реагента **1**, ацетилаcetона, ацетоуксусного эфира или малононитрила (200 мг, 0.846–3.03 ммоль), О–Н реагента **23a-f** (121–493 мг, 0.846–3.03 ммоль, 1 моль / моль С–Н реагента) и CH₃COOH (4.2–15 мл, 5 мл/ммоль С–Н реагента) в течение 30 секунд прибавляли Mn(OAc)₃•2H₂O (0.453–1.62 г, 1.69–6.06 ммоль, 2 моль / моль С–Н реагента), после чего смесь перемешивали 10 минут при 60 °С

^[b] **Метод В.** К нагретой до 60 °С перемешиваемой смеси С–Н реагента **1** (200 мг, 0.908–1.39 ммоль), О–Н реагента **23a,b** или **с** (124–226 мг, 0.908–1.39 ммоль, 1 моль / моль С–Н реагента) и CH₃COOH (4.5–7 мл, 5 мл / ммоль С–Н реагента) прибавляли Co(OAc)₂•4H₂O (11.3–17.3 мг, 45.4–69.3 μмоль, 0.05 моль / моль С–Н реагента), затем через 1 минуту в течение 30 секунд KMnO₄ (57.4–87.7 мг, 0.363–0.555 ммоль, 0.4 моль / моль С–Н реагента), после чего смесь перемешивали 10 минут при 60 °С.

^[c] Реакцию проводили по методу А, но количество N-(4-хлорфенил)ацетгидроксамовой кислоты **23f** увеличено вдвое

^[d] Синтез проводили по методу В с увеличением количеств реагентов в 10 раз

^[e] Реакцию проводили по методу А, но при температуре 80 °С

^[f] Реакцию проводили по методу А, но при температуре 80 °С, время реакции 45 минут

^[g] Реакцию проводили по методике А, но при кипячении (111–113 °С), время реакции 4 минуты

^[h] Приведены выходы выделенных продуктов. Конверсию определяли на основе выделенного непрореагировавшего **1**.

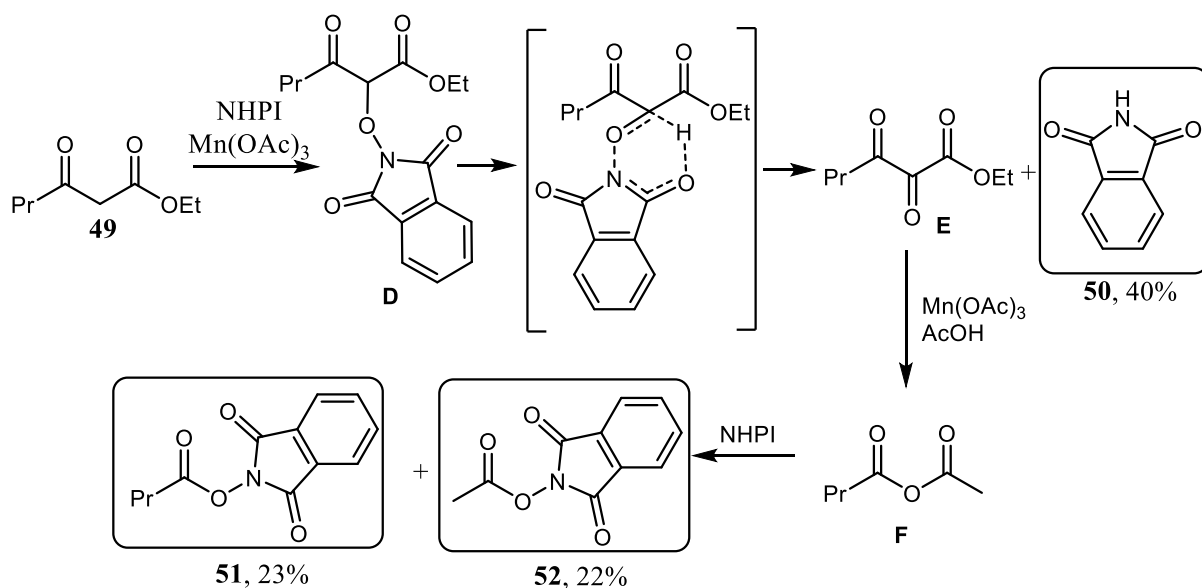
Приведенные в таблице 13 результаты позволяют заключить, что реакция сочетания эффективно протекает с использованием разнообразных по структуре N-гидроксиимидов, N-гидроксиамидов, 1,3-кетозэфиров и 1,3-дикетонов. Продукты окислительного сочетания **24–41** получены с высокими выходами (до 93 %), несмотря на наличие в исходных соединениях объемных заместителей около реакционных центров и легко окисляемых бензильного и аллильного фрагментов (опыты 6, 16), которые могут вступать в реакцию с PINO.

Реакцию окислительного сочетания удалось провести также с 2-замещенными малоновыми эфирами, малононитрилами и циануксусными эфирами (опыты 19–25). Эти реагенты показали меньшую реакционную способность по сравнению с 1,3-дикетонами и кетозэфирами: наблюдалась неполная конверсия соединений **11,p-t**, сочетание проходило только с NHPI. Так, из бензилмалононитрила **1r** и NHPI был получен продукт сочетания **45** с выходом 80%, при попытке провести сочетание этого же динитрила с N-гидрокси-N-фенилацетамидом **23c** был выделен почти весь исходный динитрил **1r**. Этот результат можно объяснить более низкой реакционной способностью нитроксильных радикалов, генерируемых из N-гидроксиамидов, по сравнению с радикалом PINO, генерируемым из NHPI. Продукт сочетания **42** диэтил этилмалоната **11** с NHPI удалось получить при температуре 80 °C, при 60 °C реакция не идет (опыт 19). Дальнейшее увеличение температуры и времени реакции не приводит к возрастанию выхода **42** (опыт 19, примечания e–g).

На примере реакции этил 2-метил-3-оксобутаноата **1a** с N-гидрокси-N-(4-хлорфенил)-ацетамидом **23f** показано (опыт 10), что при увеличении количества **23f** вдвое выход продукта сочетания **33** и конверсия кетозэфира **1a** снижаются (опыт 10, примечание c). Вероятно, при наличии избытка N-гидроксиамида $Mn(OAc)_3$ расходуется на его окисление до нитроксильного радикала. Этот результат подтверждает факт участия окислителя не только в генерировании нитроксильных радикалов, но и в окислении дикарбонильных соединений.

Как видно из таблицы 13, все β -дикарбонильные соединения и их гетероаналоги, с которыми сочетание прошло успешно, содержат заместитель в α -положении; в отсутствие заместителя (опыты 26–28) продукты сочетания не образуются. Так, реакция этил бутирилацетата **49** с NHPI при участии $Mn(OAc)_3$ приводит к фталимиду **50**, N-бутирилоксифталимиду **51** и N-ацетоксифталимиду **52**. Вероятный путь образования продуктов **50–52** приведен на схеме 83.

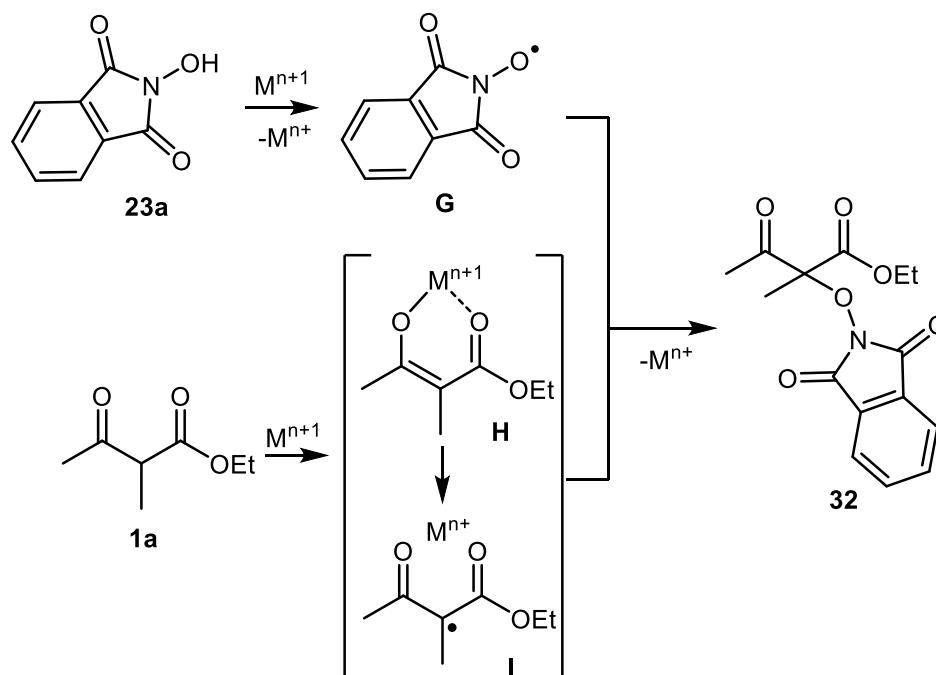
Схема 83. Возможный маршрут реакции этил бутирилата **49** с NHPI и $Mn(OAc)_3$ и выделенные продукты **50–52**



Предположительно, целевой продукт окислительного сочетания **D** в условиях реакции фрагментирует, давая фталимид **40** и трикарбонильное соединение **E**, которое в условиях реакции превращается в ангидрид **F**, из которого при взаимодействии с NHPI образуются **41** и **42**. Известно, что похожая фрагментация протекает с N-алкоксифталимидами при высокой температуре^[346] или при комнатной температуре под действием видимого света в присутствии рутений-содержащего катализатора^[347]. В литературе описано образование 1,2,3-трикарбонильных соединений из β -дикарбонильных соединений под действием TEMPO и DDQ; предполагается, что реакция протекает через продукт окислительного C-O сочетания β -дикарбонильного соединения с TEMPO.^[267]

Вероятно, окислительное C-O сочетание N-гидроксиимидов и N-замещенных N-гидроксиамидов с β -дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами протекает по механизму, аналогичному механизму окислительного C-O сочетания оксимов с β -дикарбонильными соединениями. Предполагаемый путь протекания процесса на примере сочетания N-гидроксифталимида **23a** и этил 2-метил-3-оксобутаноата **1a** приведен на схеме 84.

Схема 84. Вероятный путь протекания процесса окислительного сочетания β -дикарбонильных соединений с N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами на примере сочетания **1a** и **23a**



Под действием окислителя из NHPI **23a** генерируются фталимид-N-оксильные радикалы **G**. В результате реакции радикала **G** с комплексом **H** или радикалом **I** образуются продукт сочетания **32**. Металл в комплексе **H** необходим для одноэлектронного окисления дикарбонильного соединения. Сочетание с участием производных малонитрила **1q–r** и циануксусного эфира **1s–t**, вероятно, протекает по аналогичному механизму. Образование нитроксильных радикалов **G** в реакционной смеси подтверждено методом ЭПР на примере сочетания NHPI с этил 2-ацетилгексаноатом (см. экспериментальную часть).

Продукты **24–47** являются новыми соединениями, они были охарактеризованы методами ^1H и ^{13}C спектроскопии ЯМР, элементного анализа, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии (ионизация электронным ударом) и масс-спектрометрии высокого разрешения (ионизация электрораспылением). Структура продукта **29** была дополнительно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC-930840; DOI: 10.5517/cc107m3z).

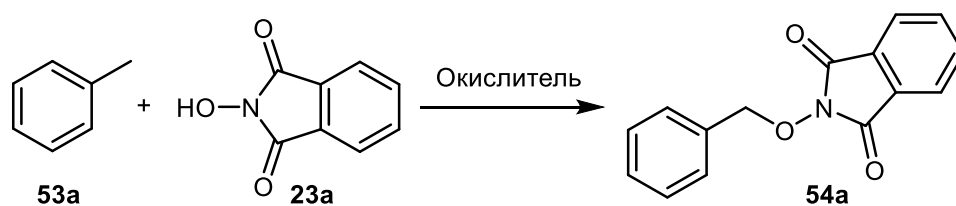
3.3 Окислительное сочетание N-гидроксифталимида с алкиларенами и родственными соединениями

Как показано выше (раздел 3.2), среди использованных N-гидроксиимидов и N-гидроксиамидов N-гидроксифталимид (NHPI) показал себя наиболее реакционноспособным и эффективным O-реагентом в реакции окислительного сочетания с 1,3-дикарбонильными соединениями и их гетероаналогами. Вероятно, это объясняется сочетанием относительной стабильности и высокой активности фталимид-N-оксильного радикала, образующегося из NHPI и являющегося ключевым интермедиатом в реакциях окислительного сочетания. Высокая реакционная способность фталимид-N-оксильных радикалов в реакции расщепления связи C-H с отрывом атома водорода обеспечила широкое применение NHPI как медиатора в реакциях окисления алкиларенов и других субстратов до карбонильных соединений.^[311–321]

Благодаря этим особенностям реакционной способности NHPI в диссертационной работе удалось осуществить его окислительное C-O сочетание с алкиларенами и родственными соединениями. В литературе представлен только один пример препаративного окислительного C-O сочетания NHPI с алкиларенами.^[211] В работе^[211] использовали окислительную систему CuCl/PhI(OAc)₂, реакцию проводили при 70 °C в течение 12 часов. В этой части диссертационной работы была поставлена задача изучения процесса сочетания NHPI с алкиларенами под действием ряда окислителей на основе солей переходных металлов.

На первом этапе работы было исследовано влияние окислителя на выход продукта сочетания NHPI с толуолом (таблица 14). Реакцию проводили с использованием растворителей AcOH, MeCN, CHCl₃, C₂H₄Cl₂ и EtOAc при температуре 20–80 °C.

Таблица 14. Окислительное сочетание толуола **53а** и NHPI **23а** под действием различных окислителей^[a]



Опыт	Окислитель	Растворитель	Температура, °С	Выход 54а , %
1	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ (2)	AcOH (5) H ₂ O (3) ^[b]	20–25	75
2	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ (2)	AcOH	60	40
3	PhI(OAc) ₂ (1)	MeCN	20–25	45
4	PhI(OAc) ₂ (1)	AcOH	60	62
5	Pb(OAc) ₄ (1)	AcOH	20–25	36
6	Pb(OAc) ₄ (1)	CHCl ₃	20–25	40
7	Pb(OAc) ₄ (1)	CHCl ₃	60	39
8	Pb(OAc) ₄ (1)	CHCl ₃ (5+5) ^[b]	20–25	37
9	Pb(OAc) ₄ (1)	EtOAc (10) CHCl ₃ (5) ^[b]	20–25	29
10	Mn(OAc) ₃ •2H ₂ O (2)	AcOH	60	45
11	KMnO ₄ (0.4)	AcOH	60	54
12	Fe(ClO ₄) ₃ •nH ₂ O (2)	MeCN	20–25	7
13	Fe(ClO ₄) ₃ •nH ₂ O (2)	MeCN	60	14
14	Fe(ClO ₄) ₃ •nH ₂ O (2)	MeCN (3+3) ^[b]	60	19
15	Cu(ClO ₄) ₂ •6H ₂ O (2)	MeCN	60	<5
16	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ (0.1) / (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (1)	C ₂ H ₄ Cl ₂ (5) H ₂ O (5) ^[b]	80	<5
17	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05)/H ₂ O ₂ 34% водн. (1)	AcOH	60	<5

Опыт	Окислитель	Растворитель	Температура, °С	Выход 54a , %
18	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05) / <i>t</i> -BuOOH 70% водн. (1)	AcOH	60	<5
19	Co(acac) ₂ / <i>t</i> -BuOOH 70% водн. (1)	MeCN	60	<5
20	Co(OAc) ₂ •4H ₂ O (0.05) / O ₂ ^[c]	AcOH	60	11

^[a] **Общие условия проведения синтеза:** К перемешиваемой смеси N-гидроксифталимида **23a** (200 мг, 1.23 ммоль), толуола (565 мг, 6.13 ммоль, 5 моль / моль **23a**) и растворителя (5 мл) прибавляли при указанной температуре окислитель (77.5–1344 мг, 0.49–2.45 ммоль, 0.4–2 моль / моль **23a**) в течение 5–10 сек.; перемешивали смесь при указанной температуре 20 мин. В опытах 16–20 за минуту до прибавления окислителя к смеси прибавляли (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (67.2 мг, 123 μмоль, 0.1 моль / моль **23a**), Co(OAc)₂•4H₂O (15.3 мг, 61.3 μмоль, 0.05 моль / моль **23a**) или Co(acac)₂ (15.8 мг, 61.3 μмоль, 0.05 моль / моль **23a**).

^[b] К смеси **23a** и толуола в растворителе, указанном в ячейке таблицы первым, прибавляли раствор окислителя во втором растворителе в течение 10 минут по каплям, перемешивали смесь при указанной температуре 10 мин. Если указан только один растворитель, то окислитель прибавляли растворенным в том же растворителе. В скобках указан объем в мл.

^[c] Через реакционную смесь пропускали ток кислорода (0.3 мл/сек.).

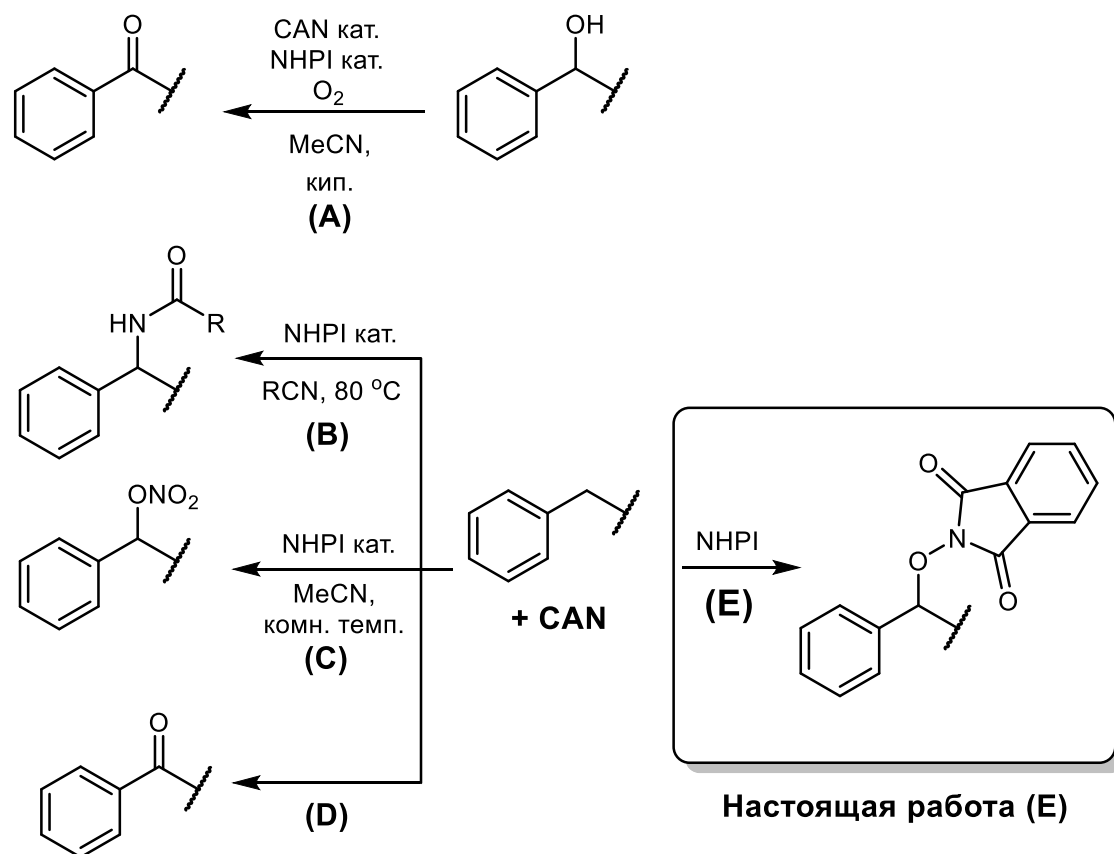
Окислительное сочетание протекает под действием различных окислителей, наилучшие результаты получены с использованием (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (CAN) и PhI(OAc)₂ (опыты 1 и 4). С использованием Pb(OAc)₄, Mn(OAc)₃ и KMnO₄ сочетание протекало менее эффективно, выход **54a** 29–54% (опыты 5–11). Перхлораты меди и железа, а также окислительные системы на основе CAN или соли кобальта в комбинации с пероксидами или кислородом оказались неэффективны, выход **54a** не превышал 16% (опыты 12–20).

Для более детального изучения окислительного C-O сочетания NHPI с алкиларенами был выбран церий (IV) аммоний нитрат, показавший наибольший выход продукта сочетания **54a**. CAN является сильным одноэлектронным окислителем, нашедшим широкое применение в органическом синтезе.^[305] Он удобен в работе, малотоксичен и

устойчив к гидролизу. Известно, что CAN генерирует фталимид-N-окисильные радикалы из NHPI.^[214,348,349]

Система NHPI/CAN ранее использовалась для окисления спиртов, содержащих в α -положении арильный заместитель, до кетонов (схема 85, **A**),^[350] для амидирования алканов и алкиларенов (схема 85, **B**)^[348] и для введения нитратной группы в бензильное положение (схема 85, **C**)^[349]. Известно, что CAN окисляет алкиларены до соответствующих кетонов и альдегидов с препаративными выходами (схема 85, **D**).^[351] В связи с этим представляется неожиданным полученный в настоящей работе результат взаимодействия системы NHPI/CAN с алкиларенами — селективное окислительное C-O сочетание (схема 85, **E**).

Схема 85. Церий (IV) аммоний нитрат (CAN) и N-гидроксифталимид (NHPI) в реакциях окисления соединений с бензильным фрагментом



Литературные данные (A-D)

В настоящей работе для окислительного C-O сочетания с NHPI под действием CAN были использованы алкиларены и родственные соединения с бензильным фрагментом (схема 86). Реакции проводили при комнатной температуре; CAN применяли в виде водного раствора.

С целью оптимизации условий на примере сочетания NHPI с толуолом **53a** определяли влияние природы растворителя, соотношения реагентов, температуры и процедуры проведения синтеза на выход целевого продукта **54a** (таблица 15).

Схема 86. Окислительное C-O сочетание алкиларенов и их аналогов **53a–m** с N-гидроксифталимидом под действием CAN

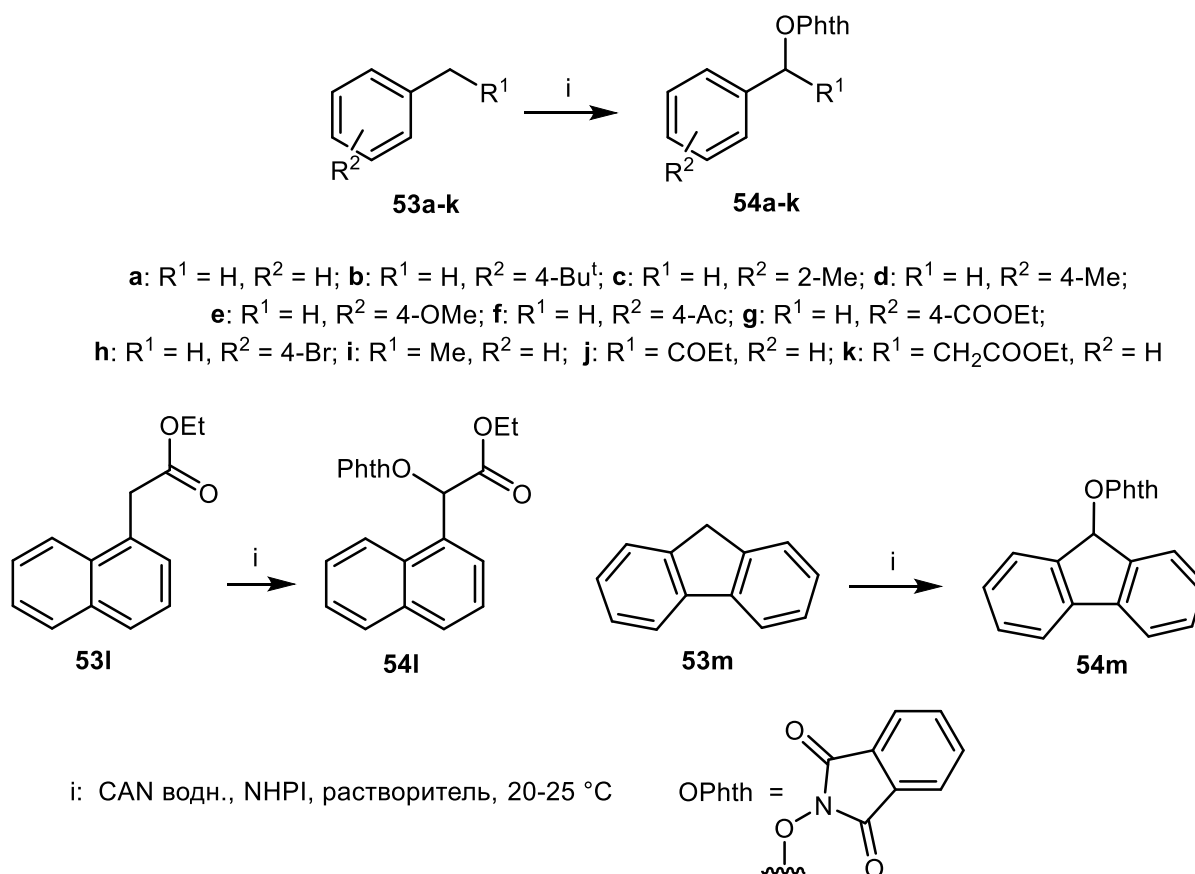


Таблица 15. Влияние природы растворителя, соотношения реагентов (толуола **53a** : NHPI: CAN) и условий эксперимента на выход N-бензилоксифталимиды **54a**^[a]

Опыт	Растворитель	Мольное соотношение 53a :NHPI:CAN	Выход 2a , %
1	CH ₂ Cl ₂	1:1:2	63
2	CH ₂ Cl ₂	1:1:2	62 ^[b]
3	CH ₂ Cl ₂	1:1:2	59 ^[c]
4	CH ₂ Cl ₂	5:1:2	65
5	CH ₂ Cl ₂	10:1:2	69
6	CHCl ₃	1:1:2	59
7	Бензол	1:1:2	56
8	Бензол	1:1:2	50 ^[d]
9	CCl ₄	1:1:2	34

Опыт	Растворитель	Мольное соотношение 53a :NHPI:CAN	Выход 2a , %
10	Гексан	1:1:2	6
11	EtOAc	1:1:2	56
12	Ацетон	1:1:2	64
13	Ацетон	1:1:2	55 ^[b,e]
14	Ацетон	1:1:2	63 ^[c]
15	Ацетон	1:1:3	34
16	Ацетон	5:1:2	80
17	Ацетон	5:1:2	77 ^[d]
18	Ацетон	5:2:2	78
19	Ацетон	5:2:2	77 ^[f]
20	Ацетон	5:2:2	77 ^[g]
21	Ацетон	5:1:2	62 ^[e,f]
22	DMCO	1:1:2	35
23	MeCN	1:1:2	35
24	CH ₃ COOH	1:1:2	70
25	CH ₃ COOH	5:1:2	80
26	CF ₃ COOH	1:1:2	9
27	CH ₃ OH	1:1:2	13

^[a] **Общие условия реакции:** смесь толуола **53a** (0.15–1.50 г., 1.63–16.3 ммоль), N-гидроксифталимида (266–532 мг, 1.63–3.26 ммоль) и растворителя (5 мл) продували аргоном, затем, при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона за 10 минут прибавляли раствор CAN (1.79–2.68 г., 3.26–4.89 ммоль) в H₂O (3 мл). Реакционную массу перемешивали 30 минут при 20–25 °С.

^[b] Раствор CAN прибавляли в течение 15 секунд.

^[c] Опыт проводили в атмосфере воздуха.

^[d] Температура реакции 50 °С.

^[e] Образуется около 5% побочного продукта, бензилнитрата.

^[f] Суспензию NHPI (532 мг или 266 мг; 1 или 0.5 моль / моль CAN) в ацетоне (4 мл) продували аргоном, затем, при интенсивном перемешивании в течение 30 секунд прибавляли раствор CAN (1.79 г, 3.26 ммоль) в воде (3 мл), через 1.5 минуты в течение 30 секунд добавляли раствор толуола (751 мг, 8.16 ммоль, 2.5 моль / моль CAN) в ацетоне (3 мл).

^[g] Опыт проводили как в примечании [f], но раствор толуола прибавляли через 7 минут после добавления CAN.

Использованные в работе растворители можно разделить на две группы: малополярные — CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , бензол и гексан, образующие с водой двухфазную систему, и полярные смешивающиеся с водой — ацетон, ДМСО, MeCN, CH_3COOH , CF_3COOH и MeOH; EtOAc занимает промежуточное положение. Растворители первой группы плохо растворяют CAN и NHPI; однако, несмотря на низкую растворимость NHPI в опытах 1–8 целевой продукт **54a** удалось получить с выходом от 50 до 69%. Значительно меньший выход **54a** наблюдался при использовании CCl_4 (опыт 9, 34%) и гексана (опыт 10, 6%). Особенность растворителей первой группы проявляется в том, что CAN находится в водной фазе, а толуол, продукт **54a** и, вероятно, промежуточно образующийся бензильный радикал — в органической фазе.

Результат синтеза в EtOAc (опыт 11), который умеренно смешивается с водной фазой, аналогичен опытам 1–8.

В ацетоне, ДМСО, MeCN, CH_3COOH , CF_3COOH и MeOH (опыт 12–27), которые неограниченно смешиваются с водой, реакционная смесь однофазная или состоит из двух более близких по составу жидких фаз, чем в случае малополярных растворителей. В опытах 12–25 продукт **54a** получен с выходом от 35% до 80%. Сильная кислота, CF_3COOH , (опыт 26) и легко окисляемый MeOH, (опыт 27) как растворители неэффективны.

В опытах 4, 5, 15, 16, 18 и 25 определяли влияние изменения соотношения реагентов **53a**:NHPI:CAN по сравнению со стехиометрическим 1:1:2 на выход **54a**. 5–10 Кратный избыток **53a** позволяет увеличить выход **54a** на 10–15%. Увеличение количества NHPI до двукратного избытка (опыт 18 в сравнении с опытом 16) практически не влияет на результат. Увеличение количества CAN в опыте 15 в сравнении с опытом 12 понижает выход **54a**, вероятно, вследствие протекания побочных окислительных процессов.

В опытах 2 и 13 по сравнению с 1 и 12 время прибавления раствора CAN к реакционной смеси было сокращено с 10 минут до 15 секунд. При проведении синтеза в CH_2Cl_2 (опыт 2 в сравнении с опытом 1) результат заметно не изменился, а в случае ацетона (опыт 13 в сравнении с опытом 12) наблюдалось снижение выхода целевого продукта **54a** и образование бензилнитрата (выход 5%). Вероятно, бензилнитрат образуется в результате взаимодействия бензильного радикала с CAN, который не успевает расходоваться на окисление NHPI.^[349]

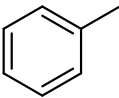
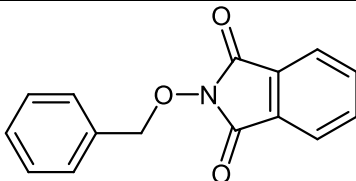
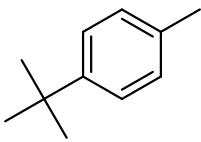
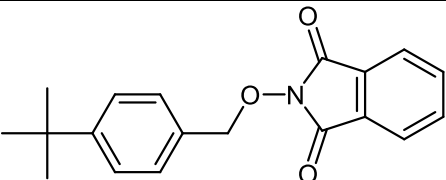
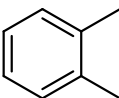
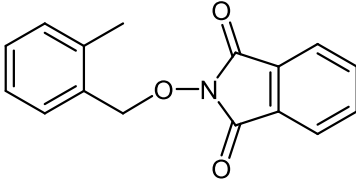
В опытах 19 и 20 сначала из NHPI под действием CAN генерировали PINO, а затем через 1.5 (опыт 19) или 7 (опыт 20) минут в реакцию добавляли толуол. Результат в

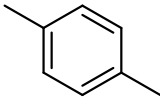
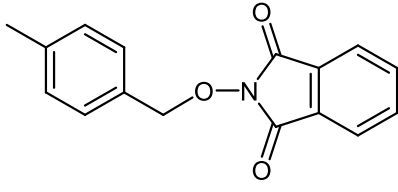
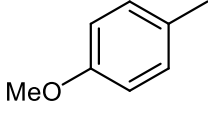
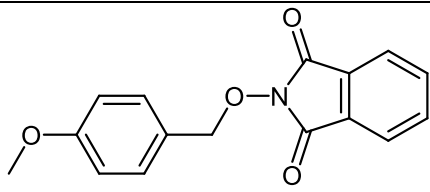
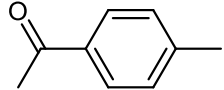
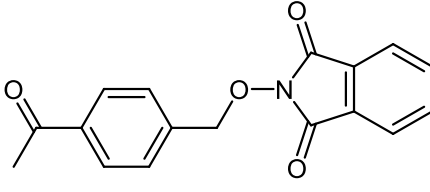
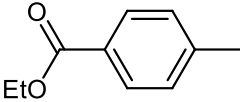
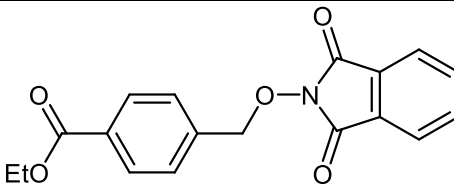
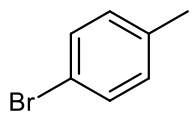
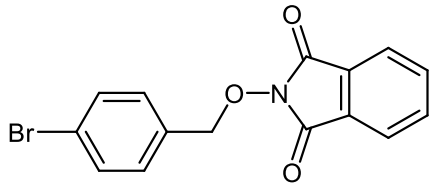
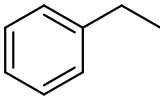
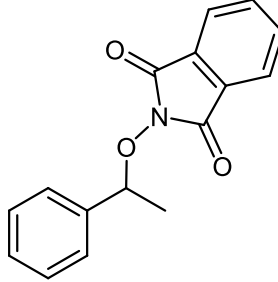
обоих случаях не отличается от полученного по стандартной процедуре проведения синтеза (опыт 18), что говорит о высокой устойчивости PINO в реакционной системе.

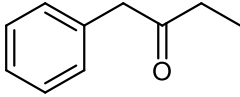
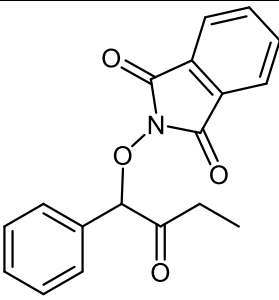
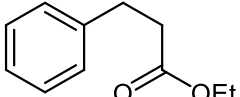
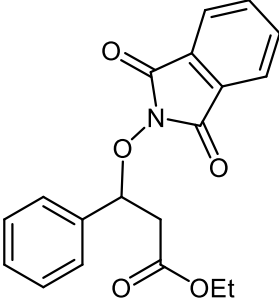
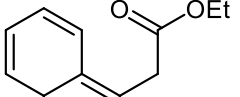
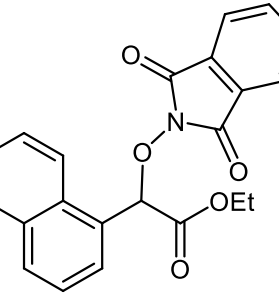
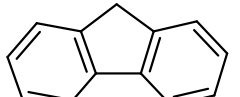
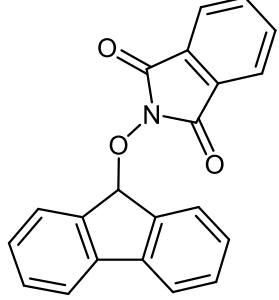
Выходы целевого продукта в опытах 3 и 14, проведенных в атмосфере воздуха, почти не отличается от полученных в атмосфере аргона (опыты 1 и 13, соответственно); тем не менее, синтезы проводили в атмосфере аргона, чтобы исключить протекание побочных процессов окисления кислородом воздуха.

С учетом оптимизированных условий опытов 4, 5 и 16 был проведен синтез ряда О-замещенных производных NHPI **54a-m**; в большинстве опытов использовали растворитель ацетон (таблица 16). Согласно результатам оптимизации условий синтеза, избыток арена **53a** способствует увеличению выхода **54a** (таблица 15). В синтезе **54a-m** (таблица 16) использован 3–10 кратный избыток **53a-m**, величина которого ограничена неудобством отделения целевых продуктов **54a-m** из реакционной массы от непрореагировавших **53a-m**.

Таблица 16. Синтез О-замещенных производных N-гидроксифталимида **54a-m**^[a]

Опыт	Замещенный арен 53a-m	Продукт сочетания 54a-m	Мольное соотн. 53a-m /NHPI	Выход 54a-m , %
1	 53a	 54a	5	80 78 ^[b]
2	 53b	 54b	3	52
3	 53c	 54c	10	70

4	 53d	 54d	10	63
5	 53e	 54e	5 5	39 56 ^[c]
6	 53f	 54f	3	75
7	 53g	 54g	3	76
8	 53h	 54h	3	53
9	 53i	 54i	3	35

10	 <p>53j</p>	 <p>54j</p>	3	65
11	 <p>53k</p>	 <p>54k</p>	3	37
12	 <p>53l</p>	 <p>54l</p>	3	50
13	 <p>53m</p>	 <p>54m</p>	3	51

^[a] **Общие условия реакции:** смесь NHPI (266 мг, 1.63 ммоль), арена **53a-m** (0.52–1.73 г, 3–10 моль / моль NHPI) и ацетона (5 мл) продували аргоном в течение 5 минут, затем, при интенсивном перемешивании прибавляли раствор CAN (1.79 г, 3.26 ммоль) в H₂O (3 мл) в течение 10 минут. Реакционную массу перемешивали 30 минут при 20–25°C.

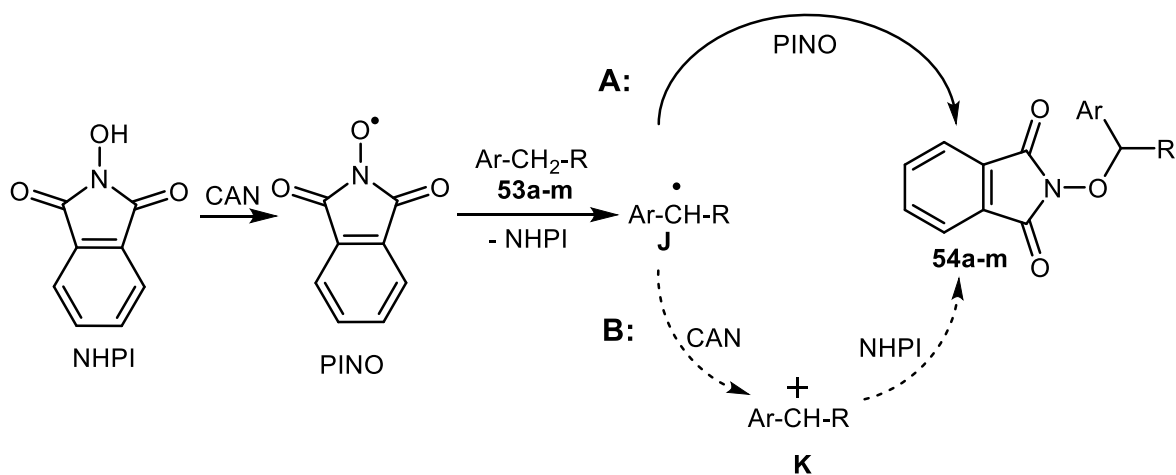
^[b] Синтез масштабировали с увеличением количеств реагентов в 10 раз.

^[c] Растворитель CH₂Cl₂.

На основании представленных в таблице 16 результатов можно заключить, что предложенный метод синтеза продуктов сочетания **54a-m** позволяет использовать в качестве стартовых реагентов заметно отличающиеся по природе алкиларены и их производные **53a-m**. Соединения **54a-m** из алкиларенов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями получены с выходами от 35–37% (опыты 9 и 11) до 70–80% (опыты 1, 3, 6, 7); метиларены ArCH_3 , как правило, дают более высокие выходы, чем стерически более затруднённые структуры ArCH_2R (опыты 9–13).

С учетом литературных данных^[214,315,348,349] можно предложить два пути образования продуктов окислительного сочетания **54** (**A** и **B**, схема 87).

Схема 87. Предполагаемый механизм окислительного сочетания **53a-m** с NHPI под действием CAN



Сначала $\text{Ar-CH}_2\text{-R}$ **53a-m** в реакции с PINO, генерированным из NHPI под действием CAN, превращается в C-центрированный радикал **J**, который либо рекомбинирует с радикалом PINO (маршрут **A**), либо окисляется CAN до катиона **K**, который реагирует с NHPI (маршрут **B**). Предполагается, что маршрут **A** является основным. В пользу этого свидетельствуют следующие факты. Во-первых, в условиях опытов 19 и 20 (таблица 15), которые обеспечивают генерирование PINO и полное расходование CAN до прибавления толуола (в данном случае условия эксперимента не способствуют образованию катиона **K**), с хорошим выходом получается целевой продукт сочетания **54a**.

Во-вторых, при проведении реакции в уксусной кислоте (таблица 15, опыты 24, 25) не образуется бензилацетат, который является ожидаемым продуктом в случае генерирования Ph-CH_2^+ в реакционной смеси; был выделен только продукт **54a**.

Дополнительным доводом в пользу маршрута **A** являются результаты дополнительного эксперимента, моделирующего образование катионов **K** (см. маршрут **B**), в котором смешивали бензиловый спирт — источник катионов Ph-CH_2^+ , NHPI , уксусную кислоту, воду и соляную кислоту (условия близкие к опытам 24 и 25 таблицы 15). Полученную суспензию перемешивали 7 часов при комнатной температуре. В результате были выделены исходный бензиловый спирт (45%) и бензилацетат (24%) — продукт взаимодействия Ph-CH_2^+ с AcOH ; продукт **54a** не был обнаружен.

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 и DMSO-D_6 . Масс-спектры регистрировались на приборе Kratos MS-30 (ЭУ, 70 эВ). Масс-спектры высокого разрешения регистрировались на приборе Bruker maXis методом электрораспылительной ионизации (ESI). ИК спектры регистрировались на спектрометре Bruker ALPHA FT-IR. Сканирующая электронная микроскопия образцов KMnO_4 выполнялась на микроскопе Hitachi SU8000.

Общие условия регистрации спектров ЭПР.

Пробы отбирались в стеклянные микропипетки (объем 100 μL , внутренний диаметр 1.2 мм), которые закрывались пробкой снизу и служили в качестве ампул для регистрации спектров ЭПР. Спектры ЭПР регистрировали на приборе Varian-E104A со следующими настройками: частота микроволнового излучения — 9.15 ГГц, центральное поле — 3250–3261 Гс, амплитуда высокочастотной (100 кГц) модуляции поля — 1 Гс, мощность микроволнового излучения — 5 мВт, развертка поля — 40–1000 Гс, время развертки — 15 сек. Все эксперименты проводились при комнатной температуре 20–25 °С.

4.1 Стартовые соединения

Колоночная хроматография выполнялась с использованием силикагеля фирмы Acros (0.060–0.200 мм). Ацетонитрил очищали перегонкой над P_2O_5 .

В работе использовались коммерчески доступные реагенты: KMnO_4 99%, MnO_2 , $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 95%, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ гидрат (10.0–12.5% Fe), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 99%, FeCl_3 98%,

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98%, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 98%, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99%, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 99%, $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 95%, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 99%, $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99%, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 98%, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 98%, *t*-BuOOH (70% водный раствор) H_2O_2 (34% водный раствор), $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ 98%, дибензоил пероксид (BzOOBz, 75% водн.), 3-хлорпербензойная кислота (MCPBA, 70–75%), 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (DDQ) 98%, диизопропил азодикарбоксилат (DIAD) 94%, этил 2-метил-3-оксобутаноат **1a** 95%, диэтиловый эфир ацетилбутандиовой кислоты **1c** 99%, этил 2-оксоциклогексан-1-карбоксилат **1f** 95%, 2-ацетилциклопентанон **1j** 99%, 2-метил-1,3-циклогександион **1k** 98%, и диэтил этилмалонат **1l** 99%, диэтил фенилмалонат **1p** 98%, ацетилацетон 99%, ацетоуксусный эфир 99%, малонитрил 99%, N-гидроксифталимид **23a** 98%, N-гидроксисукцинимид **23b** 98%, N-фенилбензгидроксамовая кислота **23e** 98%, толуол **53a** 99%, 4-трет-бутилтолуол **53b** 96%, о-ксилол **53c** 99%, п-ксилол **53d** 99%, п-метиланизол **53e** 99%, 4'-метилацетофенон **53f** 95%, этил 4-метилбензоат **53g** 99%, 4-бромтолуол **53h** 99%, этилбензол **53i** 99%, 1-фенил-2-бутанон **53j** 98%, флуорен **53m** 98%.

Состав гидрата $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) производителя “Aldrich” принимали за $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (молярная масса = 498.4 г/моль) для расчета массы этого реагента, что соответствует указанному в спецификации содержанию Fe(III) (10.0–12.5%, титрование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

$\text{Mn}(\text{acac})_3$,^[352] α -замещенные β -дикарбонильные соединения **1b**,^[353] **1d**,^[354] **1e**,^[355] **1g**,^[356] **1h**,^[357] **1i**,^[358] **1o**,^[359] **1m**,^[360] **1n**,^[361] 2-замещенные малонитрилы **1q**^[362] и **1r**,^[362] 2-замещенные циануксусные эфиры **1s**^[363] и **1t**,^[364] оксимы **2a**^[365] и **2f**,^[366] N-гидроксиамиды **23c**,^[367] **23d**^[368] и **23f**^[367] были синтезированы в соответствии с литературными методиками. Оксимы **2c–e**, **2h–i** были получены из соответствующих кетонов по реакции с $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ и NaHCO_3 в смеси $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, **2b** получен из этил пирувата и $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$; оксим **2g** синтезирован из пропаналя в 3 стадии (получение оксима, хлорирование и замещение хлора цианидом; см. ниже). Этиловые эфиры 3-фенилпропионовой кислоты **53k** и 1-нафтилуксусной кислоты **53l** получены этерификацией соответствующих кислот с этанолом.

Этил 2-(гидроксиимино)пропаноат (Смесь E и Z изомеров, E:Z \approx 15:1) **2b**^[369]

К раствору этил пирувата (1.00 г, 8.61 ммоль) в этаноле (7 мл) прибавляли гидрохлорид гидроксиламина (658 мг, 9.47 ммоль); смесь перемешивали 24 часа при 20–25 °С. Смесь концентрировали на ротонном испарителе, добавляли 10 мл воды, экстрагировали 3×10 мл EtOAc. Объединенные органические экстракты промывали 10 мл H_2O , сушили над MgSO_4 , растворитель упаривали на ротонном испарителе.

Получали этил 2-(гидроксиимино)пропаноат (Смесь E и Z изомеров, E:Z \approx 15:1; 0.96 г, 7.32 ммоль, 85%). Т.пл. = 94–95 °С (Лит.^[369] т.пл. = 94.5–96.0 °С). ¹H NMR (300.13 МГц, DMSO-d₆): δ = 12.17 (bs, 0.94H, NOH, E-изомер), 12.02 (bs, 0.06H, NOH, Z-изомер), 4.19 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 1.92 (s, 2.82H, CH₃C=O, E-изомер), 1.89 (s, 0.18H, CH₃C=O, Z-изомер), 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃)

Оксим 3,3-диметилбутан-2-она 2c^[370]

Гидрохлорид гидроксиламина (3.81 г, 0.0549 моль) растворяли в воде (4 мл), при перемешивании добавляли MeOH (20 мл), 3,3-диметилбутан-2-он (5,00 г, 0.0499 моль) и порциями NaHCO₃ (4.61 г, 0.0549 моль). Смесь перемешивали 24 ч при 20–25 °С, затем разбавляли 100 мл H₂O и экстрагировали 2×20 мл CH₂Cl₂. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO₄, упарили на роторном испарителе, получали оксим 3,3-диметилбутан-2-она (5.40 г, 0.0469 моль, 94%) в виде бесцветных кристаллов. Т.пл. = 75–76 °С (Лит.^[370] т.пл. = 73–75 °С). ¹H NMR (300.13 МГц, DMSO-d₆): δ = 10.24 (s, 1H, NOH), 1.71 (s, 3H, CH₃), 1.06 (s, 12H, tBu).

Оксим 2,4-диметилпентан-3-она 2d^[371]

Гидрохлорид гидроксиламина (7.30 г, 0.105 моль) растворяли в воде (10 мл), при перемешивании добавляли MeOH (30 мл), 2,4-диметилпентан-3-он (10,00 г, 0.0876 моль) и порциями NaHCO₃ (8.83 г, 0.105 моль). Смесь перемешивали 1 ч при 20–25 °С, оставили на ночь. Смесь представляла собой два бесцветных жидких слоя с белым осадком. Смесь кипятили с обратным холодильником 1 ч (67 °С), охладили до комнатной температуры, добавили 150 мл H₂O, экстрагировали 2×35 мл CH₂Cl₂. Объединенные органические экстракты промывали 2×50 мл H₂O, сушили над MgSO₄, упаривали на роторном испарителе. Получали маслянистые белые кристаллы оксима 2,4-диметилпентан-3-она (10.29 г, 0.0796 моль, 91%). Полученное вещество перемещали на фильтр Шотта и промывали при тщательном перемешивании 3×15 мл H₂O, остаток сушили на роторном испарителе, получили оксим 2,4-диметилпентан-3-она (5.17 г, 0.04 моль, 46%) в виде белых кристаллов. Т.пл. = 34.2–34.8 °С (Лит.^[371] т.пл. = 34 °С). ¹H NMR (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 8.5 (bs, 1H, NOH), 3.19 (гептет, J = 7.1 Hz, 1H, CH), 2.55 (гептет, J = 6.9 Hz, 1H, CH), 1.16 (d, J = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 1.12 (d, J = 6.9 Hz, 6H, CH₃)

Оксим 1-(4-бромфенил)этан-1-она 2e^[372]

Гидрохлорид гидроксиламина (1.57 г, 0.0226 моль) растворяли в воде (2 мл), при перемешивании добавляли MeOH (10 мл), 1-(4-бромфенил)этан-1-он (3,00 г, 0.0151 моль) и порциями NaHCO₃ (1.90 г, 0.0226 моль). Смесь перемешивали 24 ч при 20–25 °С, затем разбавляли 100 мл H₂O, перемешивали 30 минут, белый осадок

отфильтровывали, промывали 30 мл H₂O, сушили на воздухе; получали оксим 1-(4-бромфенил)этан-1-она **2e** (3.15 г, 0.0147 моль, 98%) в виде белого порошка. Т.пл. = 127–129 °С (Лит.^[372] т.пл. = 128–130 °С). ¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 8.79 (s, 1H, NOH), 7.51 (m, 4H, ArH), 2.28 (s, 3H, CH₃)

2-(Гидроксимино)бутиронитрил (смесь E и Z изомеров, E:Z ≈ 1:1) 2g^[373]

1-(Гидроксиимино)пропан: гидрохлорид гидроксиламина (25.12 г, 0.361 моль) растворили в H₂O (70 мл) и при перемешивании добавили пропаналь (20 г, 0.344 моль) и затем порциями NaHCO₃ (30.36 г, 0.344 моль). Смесь интенсивно перемешивали 10 ч при 20–25 °С. Экстрагировали 2×50 мл CH₂Cl₂, сушили объединенные экстракты над MgSO₄, упаривали на роторном испарителе, получили 1-(гидроксиимино)пропан (смесь E и Z изомеров) в виде желтоватого масла (17,97 г, 0.246 моль, 71%). ¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): 10.06–9.16 (уширенный, 2.3 H, NOH), 7.41 (t, *J* = 5.8 Hz, 1.3 H, CHO), 6.68 (t, *J* = 5.3 Hz, 1H, CHO), 2.37 (dq, *J*₁ = 5.8 Hz, *J*₂ = 7.7 Hz, 2H, CH₂), 2.20 (m, 2.6 H, CH₂), 1.05 (t, *J* = 7.5 Hz, 3.9 H, CH₃) 1.05 (t, *J* = 7.7 Hz, 3H, CH₃).

К раствору 1-(гидроксиимино)пропана (500 мг, 6.84 ммоль) в MeCN (4 мл) при перемешивании добавляли N-хлорсукцинимид (913 мг, 6.84 ммоль); смесь перемешивали 1 час при температуре 23–25 °С. Колбу с реакционной смесью охлаждали на ледяной бане до 5 °С и при интенсивном перемешивании по каплям добавляли к смеси раствор KCN (490 мг, 7.53 ммоль) и AcONa•3H₂O (931 мг, 6.84 ммоль) в воде (4 мл) в течение 1 минуты, температура смеси поднималась до 23 °С; перемешивание продолжали 40 минут. Добавляли к смеси CHCl₃ (10 мл) и H₂O (20 мл), органический слой отделяли, водный экстрагировали CHCl₃ (10 мл). Объединенные органические экстракты промывали H₂O (20 мл), осушали MgSO₄, упаривали на роторном испарителе, получили 470 мг оранжевого масла. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием элюента CH₂Cl₂/EtOAc с увеличением доли последнего от 0 до 7%. Получили 2-(гидроксиимино)бутиронитрил (смесь E и Z изомеров, E:Z ≈ 1:1, 391 мг, 3.99 ммоль 58%) в виде желтоватого масла. ¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 9.34 (bs, 1H, NOH), 9.14 (bs, 1H, NOH), 2.64–2.44 (m, 4H, CH₂), 1.31–1.16 (m, 6H, CH₃). ¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 141.9, 135.3 (C=NOH), 114.3, 110.0 (CN), 25.7, 20.8, 10.8, 9.7 (CH₂, CH₃).

Оксим 6-ундеканона 2h^[374]

Гидрохлорид гидроксиламина (2.69 г, 0.0388 моль) растворяли в воде (3 мл), при перемешивании добавляли MeOH (15 мл), 6-ундеканон (6,00 г, 0.0352 моль) и порциями NaHCO₃ (3.26 г, 0.0388 моль). Смесь перемешивали 24 ч при 20–25 °С, затем разбавляли 100 мл H₂O и экстрагировали 2×20 мл CH₂Cl₂. Объединенные органические

экстракты сушили над MgSO_4 , упарили на роторном испарителе, получили оксим 6-ундеканона (6.44 г, 0.0348 моль, 99%) в виде бесцветного масла. $^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.92$ (bs, 1H, NOH), 2.39–2.27 (m, 2H, CH_2), 2.23–2.11 (m, 2H, CH_2), 1.60–1.43 (m, 4H, CH_2), 1.41–1.22 (m, 8H, CH_2), 0.97–0.82 (m, 6H, CH_3).

Оксим 3-пентанона **2i** ^[375]

Гидрохлорид гидросиламина (5.33 г, 0.0767 моль) растворяли в воде (6 мл), при перемешивании добавляли MeOH (15 мл), 3-пентанон (6,00 г, 0.0697 моль) и порциями NaHCO_3 (6.44 г, 0.0767 моль). Смесь перемешивали 24 ч при 20–25 °С, затем разбавляли 100 мл H_2O и экстрагировали 2×20 мл CH_2Cl_2 . Объединенные органические экстракты сушили над MgSO_4 , упарили на роторном испарителе, получили оксим 3-пентанона (6.70 г, 0.0663 моль, 95%) в виде бесцветного масла. $^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.92$ (bs, 1H, NOH), 2.38 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2), 2.24 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2), 1.10 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, CH_3)

4.2 Эксперименты к таблице 9

К перемешиваемой при указанной температуре смеси этил 2-метил-3-оксобутаноата **1a** (200 мг, 1.39 ммоль), 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-диона **2a** (179 мг, 1.39 ммоль) и 5 мл растворителя в течение 5–10 секунд прибавляли окислитель (87.7–1520 мг, 0.555–3.47 ммоль, 0.4–2.5 моль / моль **1a**), затем смесь перемешивали указанное время при той же температуре. В опытах 9 и 35–44 соли $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17.0–544 мг, 0.0693–2.22 ммоль, 0.05–1.6 моль / моль **1a**) добавляли за 1 минуту до прибавления окислителя. В опытах 40, 41 и 44 через смесь пропускали ток кислорода 0.3 мл/сек в течение 20 минут.

Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли CHCl_3 (10 мл) и раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (200 мг) в H_2O (30 мл), смесь взбалтывали, органический слой отделяли, водный слой экстрагировали CHCl_3 (2×10 мл). Все органические экстракты объединяли и промывали H_2O (3×20 мл), осушали MgSO_4 , упаривали растворитель на роторном испарителе, получали смесь продуктов в виде масла. Продукт **3** выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием элюента $\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ с увеличением доли EtOAc от 0 до 20% (по объему).

В опытах 1–15 часть полученной смеси продуктов анализировали методом ^1H спектроскопии ЯМР с добавлением 1,4-динитробензола в качестве стандарта для определения количества непрореагировавшего этил 2-метил-3-оксобутаноата **1a** по сигналу СН-фрагмента (3.49 м.д., q, $J = 7.1$ Hz). **1a** был обнаружен только в опытах 5 (16%) и 7 (29%).

4.3 Эксперименты к таблице 10

Метод А (окислитель KMnO_4). К перемешиваемой при 40 °С смеси β -дикарбонильного соединения (228–441 мг, 2 ммоль), оксима (196–378 мг, 2 ммоль) и уксусной кислоты (7 мл) прибавляли в течение 5–10 сек. KMnO_4 (кристаллический, рисунок 1, образец №1, 126 мг, 0.8 ммоль); смесь перемешивали 10 минут при 40°С.

Метод В (окислитель $\text{Mn}(\text{OAc})_3$). К перемешиваемой при 60 °С смеси β -дикарбонильного соединения (228–441 мг, 2 ммоль), оксима (196–428 мг, 2 ммоль) и уксусной кислоты (7 мл) прибавляли в течение 5–10 сек. $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 95% (1.13 г, 4 ммоль); смесь перемешивали 10 минут при 40°С.

Метод С (окислитель $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$). К перемешиваемой при 40 °С смеси β -дикарбонильного соединения (288–441 мг, 2 ммоль), оксима (230–378 мг, 2 ммоль), $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (784 мг, 3.2 ммоль) и уксусной кислоты (7 мл) прибавляли в течение 5–10 сек. KMnO_4 (мелкоизмельченный, рисунок 1, образец №3, 126 мг, 0.8 ммоль); смесь перемешивали 5 минут при 40°С.

Выделение продуктов в методах А–С. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли CHCl_3 (10 мл) и раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (200 мг) в H_2O (30 мл), смесь взбалтывали, органический слой отделяли, водный слой экстрагировали CHCl_3 (2×10 мл). Все органические экстракты объединяли и промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 (15 мл), затем H_2O (20 мл), осушали MgSO_4 , упаривали растворитель на роторном испарителе. Продукты **3–22** выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием элюента $\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ с увеличением доли EtOAc от 0 до 20% (по объему).

Этил 2-(2,4-диоксопент-3-илиденаминоокси)-2-метил-3-оксобутаноат **3**

(Эксперимент с увеличением загрузки **1a** до 1 г, таблица 10, опыт 1, примечание d)

К нагретой до 40 °С перемешиваемой смеси этил 2-метил-3-оксобутаноата **1a** (1.00 г, 6.93 ммоль), 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-диона **2a** (895 мг, 6.93 ммоль) и CH_3COOH (10 мл) прибавили в течение 10 секунд KMnO_4 (438 мг, 2.77 ммоль, 0.4 моль / моль **1a**), после чего смесь перемешивали 10 минут при 40 °С.

Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли CHCl_3 (15 мл) и раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (200 мг) в 30 мл H_2O , смесь взбалтывали, органический слой отделяли, водный слой экстрагировали CHCl_3 (2×10 мл), все органические экстракты объединяли и промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 (15 мл), затем H_2O (20 мл), осушали MgSO_4 , упаривали растворитель на роторном испарителе. Получали

1.74 г (92%) этил 2-((2,4-диоксопент-3-илиденаминоокси)-2-метил-3-оксобутаноата **3** в виде слегка оранжевого масла. Продукт имел спектр ^1H ЯМР, почти идентичный спектру **3**, очищенного колоночной хроматографией; элементный анализ, рассчитано (%) для $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_6$: С 53.13, Н 6.32, N 5.16; найдено: С 53.09, Н 6.17, N 5.40

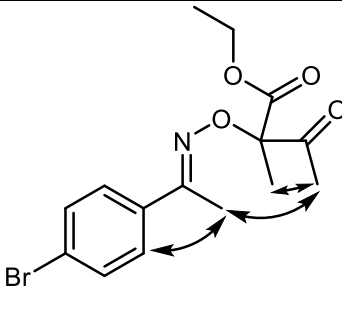
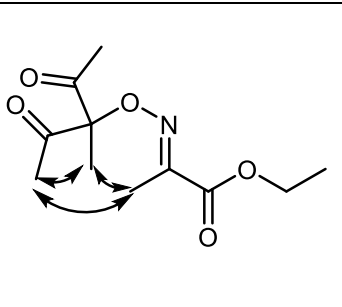
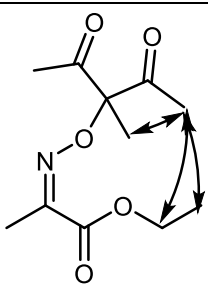
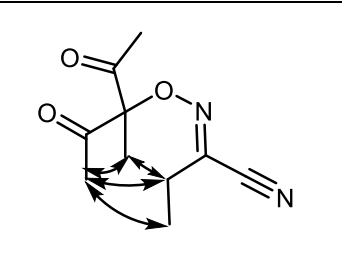
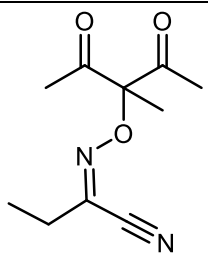
NOESY, HMBC и HSQC ЯМР спектроскопия продуктов **4**, **5**, **7**, **14**, **15**: определение конфигурации C=N связи

Соединения **4**, **5**, **14** и **15** представляли собой смеси E и Z изомеров, соотношение изомеров было оценено на основании соотношения интегралов сигналов в ^1H спектрах ЯМР. Соединение **7** имело E-конфигурацию C=N связи, Z-изомер не был обнаружен. В случае соединения **14** E-изомер был частично отделен от Z-изомера колоночной хроматографией на силикагеле (элюент EtOAc/ CH_2Cl_2 , от 0 до 8% EtOAc), а также была получена смесь E и Z изомеров, обогащенная минорным Z-изомером.

Соотнесение сигналов со структурами E и Z изомеров проведено с использованием методов HMBC, HSQC и NOESY 2D ЯМР. Конфигурация C=N связи определена по NOESY ЯМР спектрам (таблица 17).

Таблица 17. Основные корреляции в спектрах NOESY ЯМР, использованные для установления конфигурации C=N связи в продуктах C-O сочетания **4**, **5**, **7**, **14** и **15**

Соединение	Основной изомер (E)	Минорный изомер (Z)
Этил 2-(((1-этокси-1-оксопроп-2-илиден)амино)окси)-2-метил-3-оксобутаноат (смесь E и Z изомеров 10:1) 4		
Этил 2-(((3,3-диметилбут-2-илиден)амино)окси)-2-метил-3-оксобутаноат (смесь E и Z изомеров 12:1) 5		

Этил (Е)-2-(((1-(4-бромфенил)этилиден)амино)окси)-2-метил-3-оксобутаноат 7		-
Этил 2-(((3-метил-2,4-диоксопент-3-ил)окси)имино)пропаноат (смесь Е и Z изомеров 15:1) 14		
N-((3-метил-2,4-диоксопент-3-ил)окси)пропионимидаил цианид (Смесь Е и Z изомеров 4:1) 15		

Этил 2-(2,4-диоксопент-3-илиденаминоокси)-2-метил-3-оксобутаноат (3)

Бесцветное масло; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 4.29\text{--}4.13$ (m, 2H, OCH_2), 2.36 (s, 3H, CH_3), 2.30 (s, 3H, CH_3), 2.20 (s, 3H, CH_3), 1.68 (s, 3H, CH_3), 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 201.1, 197.2, 193.6$ ($\text{C}=\text{O}$), 167.4 (COO), 157.3 ($\text{C}=\text{N}$), 91.5 (CON), 62.4 (CH_2O), 30.4, 25.8, 25.6, 19.3, 14.1 (CH_3); ИК (Тонкий слой): $\nu_{\text{max}} = 2988, 2943$ (CH_2, CH_3), 1753, 1728, 1695 ($\text{C}=\text{O}$), 1362, 1297, 1270, 1130, 1109, 978, 959 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 271 [M^+] (47), 159 (100), 117 (95), 112 (60), 89 (53), 55 (95); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 294.0949$; рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_6 + \text{Na}^+$: 294.0948; вычислено (%) для $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_6$: С 53.13, Н 6.32, N 5.16; найдено: С 53.05, Н 6.08, N 5.18.

Этил 2-(((1-этокси-1-оксопроп-2-илиден)амино)окси)-2-метил-3-оксобутаноат (смесь Е и Z изомеров 10:1) (4)

Бесцветное масло; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 4.38\text{--}4.12$ (m, 4H, OCH_2), 2.25 (s, 2.73H, CH_3), 2.22 (s, 0.27H, CH_3), 2.15 (s, 2.73H, CH_3), 2.05 (s, 0.27H, CH_3), 1.68 (s, 2.73H, CH_3), 1.61 (s, 0.27H, CH_3), 1.40–1.18 (m, 6H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 202.8$ ($\text{C}=\text{O}$), 168.2, 163.5 (COO), 151.4 ($\text{C}=\text{N}$), 90.8 (CON), 62.1, 61.9 (OCH_2), 25.9, 19.7, 14.2, 14.1, 11.9 (CH_2, CH_3); ИК (CHCl_3): $\nu_{\text{max}} = 1728$ ($\text{C}=\text{O}$), 1135 cm^{-1} ; Масс-спектр (70

eV) m/z (%) = 228 (72), 159 (86), 117 (100), 87 (94), 84 (95); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 296.1108, рассчитано для $C_{12}H_{19}NO_6+Na^+$: 296.1105; вычислено (%) для $C_{12}H_{19}NO_6$: С 52.74, Н 7.01, N 5.13; найдено: С 52.65, Н 7.13, N 5.21.

Этил 2-(((3,3-диметилбут-2-илиден)амино)окси)-2-метил-3-оксобутаноат (смесь Е и Z изомеров 12:1) (5)

Бесцветное масло; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 4.28–4.12 (m, 2H, OCH_2), 2.22 (s, 3H, CH_3), 1.90 (s, 3H, CH_3), 1.59 (s, 3H, CH_3), 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3), 1.07 (s, 9H, tBu); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): δ = 204.7 (C=O), 169.2, 165.9 (COO, C=N), 89.3 (CON), 61.6 (OCH_2), 37.7 (CH_3), 27.7 (3 CH_3), 25.8, 19.7, 14.2, 10.8 (CH_3); ИК (Тонкий слой): ν_{max} = 2971, 2940, 2909, 2873 (CH_3 , CH_2), 1754, 1733 (C=O), 1368, 1264, 1170, 1133, 1108, 907 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 117 (34), 98 (56), 84 (100), 59 (51), 55 (56), 45 (69), 43 (47); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 280.1524, рассчитано для $C_{13}H_{23}NO_4+Na^+$: 280.1519.

Этил 2-(((2,4-диметилпент-3-илиден)амино)окси)-2-метил-3-оксобутаноат (6)

Слегка оранжевое масло; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 4.27–4.11 (m, 2H, OCH_2), 3.10 (гептет, J = 7.0 Hz, 1H, $CHMe_2$), 2.58–2.42 (m, 1H, $CHMe_2$), 2.22 (s, 3H, CH_3), 1.58 (s, 3H, CH_3), 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3), 1.17 (d, J = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 1.10–0.96 (m, 6H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): δ = 204.8 (C=O), 170.4, 169.2 (COO, C=N), 89.3 (CON), 61.6 (OCH_2), 31.4, 28.6, 25.9, 21.30, 21.28, 19.5, 19.0, 18.9, 14.2 (CH_3 , CH); ИК (Тонкий слой): ν_{max} = 2969, 2938, 2875 (CH, CH_2 , CH_3), 1754, 1733 (C=O), 1366, 1265, 1132, 1105, 910 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 271 (2) [M^+], 155 (25), 112 (35), 89 (33), 85 (30), 71 (38), 70 (100); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 294.1672, рассчитано для $C_{14}H_{25}NO_4+Na^+$: 294.1676; вычислено (%) для $C_{14}H_{25}NO_4$: С 61.97, Н 9.29, N 5.16; найдено: С 61.71, Н 9.10, N 5.16.

Этил (Е)-2-(((1-(4-бромфенил)этилиден)амино)окси)-2-метил-3-оксобутаноат (7)

Слегка оранжевое масло; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 7.48 (m, 4H, ArH), 4.32–4.18 (m, 2H, OCH_2), 2.33 (s, 3H, CH_3), 2.28 (s, 3H, CH_3), 1.70 (s, 3H, CH_3), 1.26 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): δ = 203.8 (C=O), 168.8, 156.0 (COO, C=N), 134.7, 131.8, 127.8, 124.2 (C_{Ar}), 90.1 (CON), 61.9 (OCH_2), 25.8, 19.8, 14.2, 12.8 (CH_3); ИК (Тонкий слой): ν_{max} = 2984, 2939 (CH_2 , CH_3), 1751, 1731 (C=O), 1368, 1266, 1132, 1105, 1009, 999, 916, 827 cm^{-1} ; Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z рассчитано для $C_{15}H_{18}BrNO_4+Na^+$: 378.0311. найдено: 378.0306.

Этил 2-ацетил-2-(((2,4-диоксопент-3-илиден)амино)окси)гексаноат (8)

Бесцветное масло; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 4.25 (q, J = 7.0 Hz, 2H, OCH_2), 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.33 (s, 3H, CH_3), 2.27–2.13 (m, 2H, CH_2), 2.22 (s, 3H, CH_3), 1.42–1.11

(m, 7H, CH₂, CH₃), 0.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): $\delta = 201.3, 197.4, 193.8$ (C=O), 167.1 (COO), 157.4 (C=N), 94.4 (CON), 62.4 (OCH₂), 32.8, 30.5, 26.6, 25.9, 25.2, 22.7, 14.2, 13.8 (CH₂, CH₃); ИК (Тонкий слой): $\nu_{\max} = 2963, 2936, 2854$ (CH₂, CH₃), 1754, 1729, 1695 (C=O), 1363 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 313 (12) [M⁺], 201 (62), 159 (71), 85 (100), 42 (66); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 336.1409$, рассчитано для C₁₅H₂₃NO₆+Na⁺: 336.1418; вычислено (%) для C₁₅H₂₃NO₆: C 57.50, H 7.40, N 4.47; найдено: C 57.48, H 7.51, N 4.37.

Диэтил 2-ацетил-2-(((2,4-диоксопент-3-илиден)амино)окси)бутандиоат (9)

Бесцветное масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): $\delta = 4.25$ (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 4.10 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, OCH₂), 3.47 (d, $J = 17.2$ Hz, 1H, CH₂), 3.32 (d, $J = 17.2$ Hz, 1H, CH₂), 2.39 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 2.32 (s, 3H, CH₃), 1.34–1.18 (m, 6H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): $\delta = 200.8, 196.8, 193.4$ (C=O), 168.7, 165.7 (COO), 157.8 (C=N), 91.7 (CON), 62.9, 61.4 (OCH₂), 38.6, 30.4, 26.4, 25.9, 14.14, 14.09 (CH₃, CH₂); ИК (Тонкий слой): $\nu_{\max} = 2986, 2942, 2911, 2876$ (CH₂, CH₃), 1731, 1696 (C=O), 1366, 1358, 1297, 1276, 1232, 1214, 1194, 1055, 1022, 965, 943 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 189 (100), 143 (84), 115 (92), 86 (70), 69 (62); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 366.1147$, рассчитано для C₁₅H₂₁NO₈+Na⁺: 366.1159; вычислено (%) для C₁₅H₂₁NO₈: C 52.47, H 6.17, N 4.08; найдено: C 52.51, H 6.15, N 4.20.

Этил 2-ацетил-2-(((2,4-диоксопент-3-илиден)амино)окси)пент-4-еноат (10)

Слегка оранжевое масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): $\delta = 5.73$ –5.51 (m, 1H, C=CH), 5.21–5.04 (m, 2H, C=CH₂), 4.24 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H OCH₂), 2.96 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH₂), 2.39 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 2.20 (s, 3H, CH₃), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): $\delta = 200.7, 197.2, 193.6$ (C=O), 166.5 (COO), 157.5 (C=N), 130.1, 120.5 (C=C), 93.6 (CON), 62.5 (OCH₂), 37.6, 30.4, 26.7, 25.9, 14.2 (CH₂, CH₃); ИК (CHCl₃): $\nu_{\max} = 1752, 1728, 1695$ (C=O) см⁻¹; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 255 (100), 143 (95), 115 (74); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 320.1099$, рассчитано для C₁₄H₁₉NO₆+Na⁺: 320.1105; вычислено (%) для C₁₄H₁₉NO₆: C 56.56, H 6.44, N 4.71; найдено: C 56.85, H 6.67, N 5.04.

Диэтил 2-(((2-бензил-1-этокси-1,3-диоксобут-2-ил)окси)имино)малонат (11)

Слегка оранжевое масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): $\delta = 7.33$ –7.16 (m, 3H, ArH), 7.16–7.03 (m, 2H, ArH), 4.47–4.08 (m, 6H, OCH₂), 3.55 (s, 2H, PhCH₂), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.36 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₃), 1.28 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH₃), 1.22 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): $\delta = 202.1$ (C=O), 166.2, 160.0, 159.2 (COO), 146.3 (C=N), 133.9, 130.6, 128.4, 127.2 (C_{Ar}), 94.8 (CON), 62.9, 62.6, 62.4 (OCH₂), 38.9, 27.2, 14.13, 14.05 (CH₂, CH₃); ИК (Тонкий слой): $\nu_{\max} = 2985, 1752, 1725, 1258, 1095$ см⁻¹; Масс-

спектр (70 eV) m/z (%) = 407 (3) [M], 217 (57), 193 (59), 192 (59), 131 (76), 119 (100), 91 (86), 56 (72); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 430.1469, рассчитано для $C_{20}H_{25}NO_8+Na^+$: 430.1472; вычислено (%) для $C_{20}H_{25}NO_8$: С 58.96, Н 6.19, N 3.44; найдено: С 58.99, Н 6.27, N 3.38.

Этил 2-бензил-2-(((2,4-диметилпент-3-илиден)амино)окси)-3-оксобутаноат (12)

Бесцветное масло; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 7.25–7.15 (m, 3H, ArH), 7.15–7.03 (m, 2H, ArH), 4.28–4.05 (m, 2H, OCH_2), 3.57 (d, J = 14.1 Hz, 1H, $PhCH_2$), 3.43 (d, J = 14.1 Hz, 1H, $PhCH_2$), 3.15–2.96 (m, 1H, $CHMe_2$), 2.68–2.50 (m, 1H, $CHMe_2$), 1.99 (s, 3H, $CH_3C=O$), 1.21 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3), 1.17–1.09 (m, 12H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): δ = 204.8 (C=O), 170.6, 168.1 (COO, C=N), 135.7, 130.6, 128.1, 126.7 (C_{Ar}), 92.5 (CON), 61.6 (OCH_2), 38.5, 31.6, 28.8, 27.2, 21.4, 18.8, 18.7, 14.2 (CH, CH_2 , CH_3); ИК (Тонкий слой): ν_{max} = 2968, 2935, 2874 (CH_3 , CH_2 , CH), 1754, 1722 (C=O), 1467, 1455, 1366, 1353, 1260, 1231, 1198, 1085, 1067, 1018, 912, 702 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 219 (26), 112 (28), 91 (93), 70 (100); вычислено (%) для $C_{20}H_{29}NO_4$: С 69.14, Н 8.41, N 4.03; найдено: С 69.28, Н 8.44, N 4.21.

Этил 1-(((2,4-диоксопент-3-илиден)амино)окси)-2-оксоциклогексан-1-карбоксилат (13)

Бесцветное масло; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 4.35–4.18 (m, 2H, OCH_2), 2.69–2.51 (m, 2H, CH_2), 2.51–2.12 (m, 2H, CH_2), 2.37 (s, 3H, CH_3), 2.29 (s, 3H, CH_3), 2.00–1.60 (m, 4H, CH_2), 1.28 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): δ = 202.6, 197.7, 193.9 (C=O), 168.2 (COO), 156.9 (C=N), 91.2 (CON), 62.1 (OCH_2), 40.0, 34.9, 30.4, 27.2, 25.8, 20.8, 14.2 (CH_3 , CH_2); ИК (Тонкий слой): ν_{max} = 2945, 2871 (CH_2 , CH_3), 1749, 1728, 1693 (C=O), 1365, 1298, 1282, 1249, 1096, 1052, 998, 962, 943 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 185 (84), 111 (100), 83 (72), 55 (95); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 320.1105, рассчитано для $C_{14}H_{19}NO_6+Na^+$: 320.1105; вычислено (%) для $C_{14}H_{19}NO_6$: С 56.56, Н 6.44, N 4.71; найдено: С 56.59, Н 6.55, N 4.86.

Этил 2-(((3-метил-2,4-диоксопент-3-ил)окси)имино)пропаноат (смесь E и Z изомеров 15:1) (14)

Бесцветное масло; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): E-изомер: δ = 4.24 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2), 2.19 (s, 6H, $O=CCH_3$), 2.17 (s, 3H, $N=CCH_3$), 1.61 (s, 3H, CH_3), 1.28 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3). Z-изомер (minor): δ = 4.33 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2), 2.23 (s, 3H, CH_3), 1.34 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): δ = 203.3 (C=O), 163.3 (COO), 151.8 (C=N), 95.8 (CON), 62.0 (OCH_2), 26.2, 19.4, 14.1, 12.0 (CH_3); ИК (Тонкий слой): ν_{max} = 2988, 2940 (CH_2 , CH_3), 1739, 1720 (C=O), 1367, 1359, 1322, 1178, 1155, 1132, 1120, 1000 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 243 (1) [M+], 199 (36), 159 (32), 130 (47), 88 (69), 87

(59), 84 (100); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 266.1008$, рассчитано для $C_{11}H_{17}NO_5+Na^+$: 266.0999; вычислено (%) для $C_{11}H_{17}NO_5$: С, 54.31; Н, 7.04; N, 5.76. найдено: С, 54.51; Н, 7.16; N, 5.84.

E-изомер (основной) и фракция, обогащенная минорным *Z*-изомером в смеси *E*-изомером были получены путем дополнительной колоночной хроматографии. 1H ЯМР (300.13 МГц, DMSO- d_6): *E*-изомер $\delta = 4.22$ (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 2.18 (s, 6H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃), 1.50 (s, 3H, CH₃), 1.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₃); *Z*-изомер $\delta = 4.32$ (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH₂), 2.13 (s, 6H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 1.42 (s, 3H, CH₃), 1.30 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₃). Структура и конфигурация C=N связи в **14-E** и **14-Z** были определены методами HMBC и NOESY 2D ЯМР.

N-((3-Метил-2,4-диоксипент-3-ил)окси)пропионимидоил цианид (Смесь E и Z изомеров 4:1) (15)

Бесцветное масло; 1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): $\delta = E$ -изомер: 2.64 (q, $J = 7.7$ Hz, 2H, CH₂), 2.18 (s, 6H, CH₃), 1.64 (s, 3H, CH₃), 1.28 (t, $J = 7.7$ Hz, 3H, CH₃); *Z*-изомер: 2.52 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH₂), 2.23 (s, 6H, CH₃), 1.60 (s, 3H, CH₃), 1.22 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH₃); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): $\delta = E$ -изомер: 201.9 (C=O), 143.3 (C=N), 113.4 (CN), 96.6 (CON), 26.02, 21.9, 19.2, 9.7 (CH₃, CH₂); *Z*-изомер: 202.3 (C=O), 137.1 (C=N), 109.8 (CN), 96.2 (CON), 26.2, 25.95, 19.0, 10.7 (CH₃, CH₂); ИК (Тонкий слой): $\nu_{max} = 2985, 2943, 2886$ (CH₂, CH₃), 1740, 1718, 1358, 1120, 993 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 169 (48), 87 (100), 71 (66); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 233.0889$, рассчитано для $C_{10}H_{14}N_2O_3+Na^+$: 233.0897; вычислено (%) для $C_{10}H_{14}N_2O_3$: С 57.13, Н 6.71, N 13.33; найдено: С 57.17, Н 6.55, N 13.39.

3-(((2,4-Диметилпент-3-илиден)амино)окси)-3-метилпентан-2,4-дион (16)

Бесцветное масло; 1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): $\delta = 3.11$ (гептет, $J = 7.1$ Hz, 1H, CH), 2.52 (гептет, $J = 6.8$ Hz, 1H, CH), 2.17 (s, 6H, O=CCH₃), 1.49 (s, 3H, CH₃), 1.19 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH₃), 1.04 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH₃); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): $\delta = 205.1$ (C=O), 170.9 (C=N), 94.1 (CON), 31.5, 28.7 (CH), 26.3, 21.3, 19.1, 19.0 (CH₃); ИК (Тонкий слой): $\nu_{max} = 2969, 2936, 2875$ (CH, CH₃), 1740, 1715 (C=O), 1355, 1117, 1101, 900 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 88 (16), 72 (18), 71 (100); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 264.1559$, рассчитано для $C_{13}H_{23}NO_3+Na^+$: 264.1570; вычислено (%) для $C_{13}H_{23}NO_3$: С 64.70; Н 9.61, N 5.80; найдено: С 64.41, Н 9.51, N 5.71.

3-Метил-3-((ундекан-6-илиденамино)окси)пентан-2,4-дион (17)

Бесцветное масло; 1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): $\delta = 2.45-2.30$ (m, 2H, N=CCH₂), 2.24-2.08 (m, 2H, N=CCH₂), 2.18 (s, 6H, CH₃), 1.64-1.40 (m, 4H, CH₂), 1.50 (s, 3H, CH₃), 1.40-1.17 (m, 8H, CH₂), 1.00-0.80 (m, 6H, CH₃); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): $\delta = 205.1$

(C=O), 164.1 (C=N), 93.9 (CON), 34.1, 32.2, 31.5, 28.6, 26.2, 25.9, 25.6, 22.48, 22.45, 19.2, 14.07, 14.06 (CH₂, CH₃); ИК (Тонкий слой): ν_{\max} = 2958, 2932, 2872, 2862 (CH₂, CH₃), 1740, 1716 (C=O), 1460, 1441, 1420, 1354, 1141, 1113, 1100, 893 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 297 (4) [M⁺], 169 (52), 99 (100), 71 (57); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 320.2196, рассчитано для C₁₇H₃₁NO₃+Na⁺: 320.2198; вычислено (%) для C₁₇H₃₁NO₃: C 68.65, H 10.51, N 4.71; найдено: C 68.60, H 10.65, N 4.74.

3-Метил-3-((пент-3-илиденамино)окси)пентан-2,4-дион (18)

Слегка оранжевое масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 2.41 (q, J = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 2.29–2.14 (m, 2H, CH₂), 2.18 (s, 6H, CH₃), 1.51 (s, 3H, CH₃), 1.13 (t, J = 7.6 Hz, 3H, CH₃), 1.03 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 205.1 (C=O), 165.8 (C=N), 93.9 (CON), 27.3, 26.2, 22.0, 19.1, 10.8, 10.4 (CH₂, CH₃); ИК (Тонкий слой): ν_{\max} = 2976, 2940, 2881 (CH₂, CH₃), 1739, 1715 (C=O), 1355, 1141, 1119, 1100, 922, 890 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 213 (30) [M⁺], 102 (58), 99 (88), 87 (89), 84 (100); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 236.1258, рассчитано для C₁₁H₁₉NO₃+Na⁺: 236.1257.

3-Бутил-3-(((2,4-диоксопент-3-илиден)амино)окси)пентан-2,4-дион (19)

Бесцветное масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.31 (s, 3H, CH₃), 2.25–2.11 (m, 2H, CH₂), 2.17 (s, 6H, CH₃), 1.38–1.22 (m, 2H, CH₂), 1.22–1.07 (m, 2H, CH₂), 0.86 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 201.8, 197.5, 193.7 (C=O), 157.7 (C=N), 100.0 (CON), 32.9, 30.3, 27.0, 25.8, 25.2, 22.8, 13.8 (CH₂, CH₃); ИК (CHCl₃): ν_{\max} = 2963, 2934, 2875, 2866 (CH₂, CH₃), 1725, 1717, 1695 (C=O), 1358, 977 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 173 (68), 172 (72), 130 (100), 129 (71), 85 (77); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 306.1319, рассчитано для C₁₄H₂₁NO₅+Na⁺: 306.1312; вычислено (%) для C₁₄H₂₁NO₅: C 59.35, H 7.47, N 4.94; найдено: C 59.54, H 7.61, N 4.77.

Диэтил 2-(((3-бензил-2,4-диоксопент-3-ил)окси)имино)малонат (20)

Слегка оранжевое масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 7.32–7.18 (m, 3H, ArH), 7.12–7.00 (m, 2H, ArH), 4.46–4.30 (m, 4H, OCH₂), 3.50 (s, 2H, PhCH₂), 1.96 (s, 6H, CH₃), 1.38 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.30 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 201.3 (C=O), 160.0, 159.1 (COO), 146.9 (C=N), 134.0, 130.5, 128.5, 127.3 (C_{Ar}), 100.0 (CON), 63.1, 62.8 (OCH₂), 38.9, 27.4, 14.2, 14.1 (CH₂, CH₃); ИК (CHCl₃): ν_{\max} = 1745, 1719 (C=O), 1260, 1094 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 377 (13) [M⁺], 293 (79), 217 (100), 187 (46), 174 (66); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 400.1362, рассчитано для C₁₉H₂₃NO₇+Na⁺: 400.1367; вычислено (%) для C₁₉H₂₃NO₇: C 60.47, H 6.14, N 3.71; найдено: C 60.91, H 6.48, N 4.06.

3-(((1-Ацетил-2-оксоциклопентил)окси)имино)пентан-2,4-дион (21)

Бесцветное масло; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.73\text{--}2.59$ (m, 1H, CH_2), 2.54–2.31 (m, 2H, CH_2), 2.37 (s, 3H, CH_3), 2.33 (s, 3H, CH_3), 2.31–2.16 (m, 1H, CH_2), 2.24 (s, 3H, CH_3), 2.14–1.99 (m, 2H, CH_2); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 209.1, 203.2, 197.2, 193.5$ (C=O), 157.9 (C=N), 95.9 (CON), 37.0, 31.9, 30.5, 26.6, 25.9, 18.1 (CH_2, CH_3); ИК (Тонкий слой): $\nu_{\text{max}} = 2974, 2925$ (CH_2, CH_3), 1758, 1724, 1694 (C=O), 1421, 1359, 1296, 1167, 1029, 989, 964, 940 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 141 (100), 113 (19), 100 (16); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 276.0836$, рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_5 + \text{Na}^+$: 276.0842; вычислено (%) для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_5$: C 56.91, H 5.97, N 5.53; найдено: C 56.81, H 5.99, N 5.46.

2-(((2,4-Диоксопент-3-илиден)амино)окси)-2-метилциклогексан-1,3-дион (22)

Белые кристаллы; т.пл. = 115–116 °C; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.87\text{--}2.62$ (m, 4H, CH_2), 2.37 (s, 3H, CH_3), 2.25 (s, 3H, CH_3), 2.02–1.84 (m, 2H, CH_2), 1.57 (s, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 203.1, 197.3, 193.8$ (C=O), 157.0 (C=N), 94.5 (CON), 38.3, 30.4, 25.8, 18.9, 17.9 (CH_2, CH_3); ИК (KBr): $\nu_{\text{max}} = 2972, 2916, 2871$ (CH_2, CH_3), 1742, 1715, 1691 (C=O), 1130, 1016, 969, 571 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV) m/z (%) = 114 (62), 99 (68), 72 (65), 56 (100); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 276.0833$, рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_5 + \text{Na}^+$: 276.0842; вычислено (%) для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_5$: C 56.91, H 5.97, N 5.53; найдено: C 57.00, H 5.99, N 5.51.

4.4 Эксперименты к таблице 11

Вследствие низкой растворимости $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в AcOH приготовление растворов этих окислителей с подходящими для эксперимента концентрациями оказалось невозможно. С этим связано различие в методиках опытов 1–5 (гетерогенная реакционная смесь) и 6–9 (гомогенная реакционная смесь). Во всех опытах полному превращению **2a** в иминоксильный радикал **A** соответствует концентрация **A** 0.005 моль/л. Концентрацию радикала **A** определяли двойным интегрированием спектра ЭПР. В качестве стандартов концентрации использовали растворы стабильного нитроксильного радикала TEMPO в MeCN (для оценки концентрации **A** в опытах 6–7 с MeCN) и в EtOAc (для оценки концентрации **A** в опытах 1–5 и 8–9 с AcOH). Использование в качестве стандарта концентрации раствора TEMPO в AcOH не приемлемо из-за способности этого нитроксильного радикала диспропорционировать в кислой среде.^[376,377] Диэлектрическая проницаемость растворителя влияет на интенсивность сигнала ЭПР растворенного радикала,^[378]

поэтому вместо AcOH был использован этилацетат, так как эти растворители имеют близкие значения диэлектрической проницаемости: 6.02 (EtOAc) и 6.15 (AcOH).^[379]

В опытах 1–5 раствор 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-диона **2a** (32.3 мг, 0.25 ммоль) в 50 мл AcOH приливали к окислителю (количества указаны ниже), после чего смесь непрерывно взбалтывали, периодически отбирая пробы для регистрации спектров ЭПР. В опыте 2 раствор **2a** в уксусной кислоте содержал $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (49.0 мг, 0.2 ммоль). Количество окислителя: $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ 95% (70.6 мг, 0.25 ммоль, опыт 1), $KMnO_4$ (7.9 мг, 0.05 ммоль, опыты 2–3), $KMnO_4$ (15.8 мг, 0.1 ммоль, опыт 4), $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (137 мг, 0.25 ммоль, опыт 5). В опытах 2–4 использовали мелкоизмельченный $KMnO_4$ (см. рисунок 1, образец №3).

В опытах 6–7 смешивали при комнатной температуре раствор $Fe(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$ или $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в MeCN (0.01 моль/л, 1.0 мл) с раствором оксима **2a** в MeCN (0.01 моль/л, 1.0 мл). После этого периодически регистрировали спектр ЭПР полученного раствора.

В опытах 8–9 смешивали при комнатной температуре раствор $Pb(OAc)_4$ или $PhI(OAc)_2$ в AcOH (0.005 моль/л, 1.0 мл) с раствором оксима **2a** в AcOH (0.01 моль/л, 1.0 мл). После этого периодически регистрировали спектр ЭПР полученного раствора.

4.5 Эксперименты к таблице 12

К нагретой до указанной температуры перемешиваемой смеси этил 2-ацетилгексаноата **1b** (200 мг, 1.07 ммоль), $NHPI$ **23a** (175 мг, 1.07 ммоль) и растворителя (5 мл) в течение 30 секунд прибавляли окислитель (в опыте 11 $KMnO_4$ прибавляли в течение 5 минут; в опытах 12–18, 21, 26, 29–31 сначала добавляли соли $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ или $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, через минуту прибавляли в течение 30 секунд окислитель, в опытах 27 и 28 через реакционную смесь пропускали ток кислорода 0.3 мл/сек до конца проведения синтеза). Смесь перемешивали 45 минут (10 минут в опытах 2, 3, 14, 23 и 24) при той же температуре. Опыт 15 проводился в атмосфере аргона, остальные опыты, кроме 27 и 28 (в которых в качестве окислителя использовали кислород) проводились в атмосфере воздуха.

Обработка реакционной смеси в опытах 1–22 и 25–34: реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли $CHCl_3$ (10 мл) и раствор $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (200 мг) в H_2O (20 мл), смесь взбалтывали (при использовании в качестве окислителей $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$, MnO_2 или $KMnO_4$ реакционная смесь имела

темно-коричневую окраску после окончания проведения синтеза, взбалтывание продолжали до полного или почти полного обесцвечивания органического слоя) органический слой отделяли, водный слой экстрагировали CHCl_3 (2×10 мл), все органические экстракты объединяли и промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 (15 мл), затем H_2O (20 мл), осушали MgSO_4 , упаривали растворитель на роторном испарителе.

Обработка реакционной смеси в опыте 23: реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли CHCl_3 (10 мл) и H_2O (20 мл), органический слой отделяли, водный слой экстрагировали CHCl_3 (2×10 мл). Все органические экстракты объединяли и промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 (15 мл), затем H_2O (20 мл), осушали MgSO_4 , упаривали на роторном испарителе.

Обработка реакционной смеси в опыте 24: реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли CHCl_3 (10 мл) и H_2O (20 мл), органический слой отделяли, водный слой экстрагировали CHCl_3 (2×10 мл). Все органические экстракты объединяли и промывали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (200 мг) в H_2O (20 мл); затем насыщенным водным раствором NaHCO_3 (15 мл), затем H_2O (20 мл), осушали MgSO_4 , упаривали на роторном испарителе.

Продукт **37** выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием элюента $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ с увеличением доли EtOAc от 0 до 20% (по объему).

4.6 Эксперименты к таблице 13

Метод А. К нагретой до $60\text{ }^\circ\text{C}$ ($80\text{ }^\circ\text{C}$ в опытах с примечанием [e] или [f], до кипения ($111\text{--}113\text{ }^\circ\text{C}$) в опыте с примечанием [g]) перемешиваемой смеси С–Н реагента **1**, ацетилацетона, ацетоуксусного эфира или малонитрила (200 мг, $0.846\text{--}3.03$ ммоль), О–Н реагента **23a-f** (121–493 мг, $0.846\text{--}3.03$ ммоль, 1 моль / моль С–Н реагента) и CH_3COOH (4.2–15 мл, 5 мл/ммоль С–Н реагента) в течение 30 секунд прибавляли $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.453–1.62 г, $1.69\text{--}6.06$ ммоль, 2 моль / моль С–Н реагента), после чего смесь перемешивали 10 минут (45 минут в опыте с примечанием [f], 4 минуты в опыте с примечанием [g]) при той же температуре. Выделение продуктов проводили так же, как описано в эксперименте к таблице 12.

В опыте 10 с примечанием [c] количество N-(4-хлорфенил)ацетгидроксамовой кислоты **23f** было увеличено вдвое по сравнению с общей методикой (515 мг, 2.77 ммоль, 2 моль / моль **1a**)

Метод В. К нагретой до 60 °С перемешиваемой смеси С–Н реагента **1** (200 мг, 0.908–1.39 ммоль), О–Н реагента **23a,b** или **c** (124–226 мг, 0.908–1.39 ммоль, 1 моль / моль С–Н реагента) и CH_3COOH (4.5–7 мл, 5 мл / ммоль С–Н реагента) прибавляли $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11.3–17.3 мг, 45.4–69.3 $\mu\text{моль}$, 0.05 моль / моль С–Н реагента), затем через 1 минуту в течение 30 секунд KMnO_4 (57.4–87.7 мг, 0.363–0.555 ммоль, 0.4 моль / моль С–Н реагента), после чего смесь перемешивали 10 минут при 60 °С. Выделение продуктов проводили как описано в эксперименте к таблице 1.

Этил 2-ацетил-2-(N-фталимидилокси)гексаноат 37 (Эксперимент с увеличением количеств реагентов в 10 раз, таблица 13, опыт 14, примечание [d])

К нагретой до 60 °С перемешиваемой смеси этил 2-ацетилгексаноата **1b** (2.00 г, 10.7 ммоль), N-гидроксифталимида **23a** (1.75 г, 10.7 ммоль, 1 моль / моль **1b**) и CH_3COOH (10 мл) прибавляли $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (134 мг, 0.537 ммоль, 0.05 моль / моль **1b**), затем, через 1 минуту, KMnO_4 (679 мг, 4.30 ммоль, 0.4 моль / моль **1b**) в течение 30 секунд, после чего смесь перемешивали 10 минут при той же температуре.

Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли CHCl_3 (15 мл) и раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (200 мг) в H_2O (20 мл), смесь взбалтывали, органический слой отделяли, водный слой экстрагировали CHCl_3 (2×10 мл), все органические экстракты объединяли и промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 (15 мл), затем H_2O (20 мл), осушали MgSO_4 , упаривали растворитель на роторном испарителе. Получали 3.66 г этил 2-ацетил-2-(N-фталимидилокси)гексаноат **37** в виде вязкого слегка оранжевого масла. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием элюента $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ с увеличением доли EtOAc от 0 до 20% (по объему), получали этил 2-ацетил-2-(N-фталимидилокси)гексаноат **37** (3.06 г, 8.81 ммоль, 82%).

N-[(1,1-Диацетилпентил)окси]фталимид (24)

Бесцветные кристаллы; т.пл. = 86–87 °С; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): δ = 7.90–7.71 (m, 4H, ArH), 2.45 (s, 6H, 2 CH_3), 1.99–1.83 (m, 2H, CH_2), 1.32–1.11 (m, 4H, 2 CH_2), 0.80 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): δ = 202.8 (C=O), 164.3 (NC=O), 135.0 (CH_{Ar}), 128.9 (C_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 98.1 (CON), 29.5 (CH_2), 27.3 (2 CH_3), 25.4, 23.1 (CH_2), 13.7 (CH_3); ИК (KBr): ν_{max} = 2965, 2938, 2903, 2882, 2858 (CH_2 , CH_3), 1792, 1738, 1726 (C=O), 1372, 1357, 1186, 1131, 980, 876, 704 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 174 (24), 147 (100), 130 (26), 105 (46), 85 (83), 57 (48), 55 (46); Масс-спектр высокого

разрешения (ESI): $m/z = 340.1144$, рассчитано для $C_{17}H_{19}NO_5+Na^+$: 340.1155; вычислено (%) для $C_{17}H_{19}NO_5$: C 64.34, H 6.03, N 4.41; найдено: C 64.31, H 5.96, N 4.36.

N-[(1,1-Диацетилпентил)окси]-N-фенилацетамид (25)

Слегка оранжевое масло; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 7.49-7.36$ (m, 3H, ArH), 7.36–7.28 (m, 2H, ArH), 2.13 (s, 6H, 2CH₃), 2.04–1.92 (m, 2H, CH₂), 1.90 (s, 3H, CH₃C(O)N) 1.19–1.04 (m, 2H, CH₂), 1.04–0.88 (m, 2H, CH₂), 0.73 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH₃); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 204.2$ (2C=O), 171.5 (NC=O), 142.0 (C_{Ar}), 129.7 (2CH_{Ar}), 129.5 (CH_{Ar}), 127.7 (2CH_{Ar}), 97.2 (CON), 30.2, 27.3, 25.6, 23.1, 22.5, 13.8 (CH₂, CH₃); ИК ($CHCl_3$): $\nu_{max} = 2963, 2931, 2874$ (CH₂, CH₃), 1727, 1712 (C=O), 1358, 788, 698 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 305 (13) [M^+], 263 (23), 262 (42), 155 (26), 136 (33), 135 (100), 134 (61), 113 (73), 109 (48), 107 (29), 94 (60), 93 (58), 92 (52), 91 (35), 77 (42), 71 (28), 65 (85); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 328.1522$, рассчитано для $C_{17}H_{23}NO_4+Na^+$: 328.1519; вычислено (%) для $C_{17}H_{23}NO_4$: C 66.86, H 7.59, N 4.59; найдено: C 66.71, H 7.63, N 4.71.

N-[(1,1-Диацетилпентил)окси]-N-изопропилбензамид (26)

Бесцветное масло; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 7.56-7.45$ (m, 3H, ArH), 7.45–7.33 (m, 2H, ArH), 4.08 (септет, $J = 6.6$ Hz, 1H, CHMe₂), 2.36 (s, 6H, 2CH₃C=O), 2.09–1.93 (m, 2H, CH₂), 1.40–1.10 (m, 4H, 2CH₂), 1.26 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H, 2CH₃), 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₃); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 204.1$ (C=O), 175.3 (NC=O), 134.8 (CAr), 131.7 (CHAr), 128.9 (2CHAr), 127.9 (2CHAr), 96.6 (CON), 55.9 (CHN), 30.6, 27.4, 26.0, 23.3, 19.9, 13.9 (CH₂, CH₃); ИК ($CHCl_3$): $\nu_{max} = 2965, 2934, 2875$ (CH₂, CH₃) 1729, 1712, 1673 (C=O), 1369, 1355, 1299, 1286, 1130, 704, 668 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 333 (1) [M^+], 290 (23), 164 (43), 163 (46), 162 (41), 149 (23), 148 (56), 148 (52), 146 (55), 113 (37), 106 (57), 105 (100), 104 (75), 84 (39), 77 (89), 76 (33), 71 (50), 55 (26); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 356.1831$, рассчитано для $C_{19}H_{27}NO_4+Na^+$: 356.1832; вычислено (%) для $C_{19}H_{27}NO_4$: C 68.44, H 8.16, N 4.20; найдено: C 68.41, H 8.18, N 4.26.

N-[(1,1-Диацетилпентил)окси]-N-фенилбензамид (27)

Слегка оранжевые кристаллы; т.пл. = 47–49 °C; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 7.46-7.36$ (m, 2H, ArH), 7.36–7.11 (m, 8H, ArH), 2.24–2.07 (m, 2H, CH₂), 2.19 (s, 6H, 2CH₃), 1.25–0.96 (m, 4H, 2CH₂), 0.75 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₃); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 204.4$ (2C=O), 172.2 (NC=O), 142.3 (C_{Ar}), 133.8 (C_{Ar}), 131.1 (CH_{Ar}), 129.4 (2CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 128.7 (2CH_{Ar}), 128.4 (2CH_{Ar}), 128.2 (2CH_{Ar}), 97.6 (CON), 30.3, 27.3, 25.6, 23.1, 13.7 (CH₂, CH₃); ИК (KBr): $\nu_{max} = 3060$ (CH_{Ar}), 2966, 2931, 2875 (CH₂, CH₃) 1730, 1705, 1688 (C=O), 1490, 1356, 1297, 1281, 1193, 701, 690 cm^{-1} ; Масс-спектр

(70 eV): m/z (%) = 368 (28), 367 (10) [M^+], 366 (17), 198 (17), 196 (85), 168 (21), 107 (32), 106 (87), 105 (94), 104 (17), 93 (32), 78 (19), 77 (100), 65 (56); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 390.1671, рассчитано для $C_{22}H_{25}NO_4+Na^+$: 390.1676; вычислено (%) для $C_{22}H_{25}NO_4$: С 71.91, Н 6.86, N 3.81; найдено: С 71.96, Н 6.83, N 3.79.

N-(1-Ацетил-1-бензил-2-оксопропокси)сукцинимид (28)

Бесцветные кристаллы; т.пл. = 119–120 °С; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 7.31–7.10 (m, 5H, ArH), 3.42 (s, 2H, $PhCH_2$), 2.60 (s, 4H, CH_2CH_2), 2.36 (s, 6H, 2 CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): δ = 202.5 (2C=O), 171.4 (NC=O), 133.7 (C_{Ar}), 130.4 (2 CH_{Ar}), 128.5 (2 CH_{Ar}), 127.3 (CH_{Ar}), 98.3 (CON), 37.4, 27.7, 25.4 (CH_2 , CH_3); ИК (KBr): ν_{max} = 1736, 1705 (C=O), 1362, 1193, 1084 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 261 (31), 189 (52), 119, (55), 100 (100), 92 (46), 91 (89); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 326.1000, рассчитано для $C_{16}H_{17}NO_5+Na^+$: 326.0999; вычислено (%) для $C_{16}H_{17}NO_5$: С 63.36, Н 5.65, N 4.62; найдено: С 63.63, Н 5.49, N 4.49.

N-(1-Ацетил-1-бензил-2-оксопропокси)фталимид (29)

Бесцветные кристаллы; т.пл. = 142–143 °С; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 7.88–7.73 (m, 4H, ArH), 7.18 (m, 5H, ArH), 3.51 (s, 2H, $PhCH_2$), 2.39 (s, 6H, 2 CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): δ = 202.6 (2C=O), 164.2 (NC=O), 135.1 (CH_{Ar}), 133.7 (C_{Ar}), 130.7 (CH_{Ar}), 128.9 (CH_{Ar}/C_{Ar}), 128.4 (CH_{Ar}), 127.2 (C_{Ar}/CH_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 98.4 (CON), 37.1 (CH_2), 27.8 (2 CH_3); ИК (KBr): ν_{max} = 3085, 3067, 3030 (CH_{Ar}), 2968, 2938, 2924 (CH_2 , CH_3) 1792, 1738, 1717 (C=O), 1359, 1350, 1185, 1079, 981, 876, 705 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 148 (26), 91 (100); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 374.0993, рассчитано для $C_{20}H_{17}NO_5+Na^+$: 374.0999; вычислено (%) для $C_{20}H_{17}NO_5$: С 68.37, Н 4.88, N 3.99; найдено: С 68.35, Н 5.01, N 4.03.

N-(1-Ацетил-1-бензил-2-оксопропокси)-N-(4-хлорфенил)ацетамид (30)

Слегка оранжевые кристаллы; т.пл. = 89–90 °С; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): δ = 7.44 (d, J = 7.7 Hz, 2H, ArH), 7.29 (d, J = 7.7 Hz, 2H, ArH), 7.24–7.12 (m, 3H, ArH), 7.04–6.91 (m, 2H, ArH), 3.38 (s, 2H, $PhCH_2$), 2.09 (s, 6H, 2 CH_3), 1.89 (s, 3H, $NC(O)CH_3$); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): δ = 203.7 (2C=O), 172.2 (NC=O), 140.3, 135.8, 134.3 (C_{Ar}), 130.5 (2 CH_{Ar}), 130.0 (2 CH_{Ar}), 129.4 (2 CH_{Ar}), 128.3 (2 CH_{Ar}), 127.0 (CH_{Ar}) 97.3 (CON), 37.2 (CH_2), 27.7 (2 CH_3), 22.5 ($NC(O)CH_3$); ИК (KBr): ν_{max} = 1717 (C=O), 1486, 1357, 1267, 1222, 1186, 1087, 832, 715, 562 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 373 (6) [M^+], 331 (28), 171 (34), 169 (100), 129 (39), 127 (60), 125 (60), 92 (34), 91 (54); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 396.0964, рассчитано для $C_{20}H_{20}ClNO_4+Na^+$: 396.0973; вычислено (%) для $C_{20}H_{20}ClNO_4$: С 64.26, Н 5.39, Cl 9.48, N 3.75; найдено: С 64.13, Н 5.31, Cl 9.58, N 3.71.

N-(1-Ацетил-1-бром-2-оксопропокси)фталимид (31)

Бесцветные кристаллы; т.пл. = 139–139.5 °С; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): δ = 7.94–7.75 (m, 4H, ArH), 2.65 (s, 6H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): δ = 195.0 (C=O), 162.6 (NC=O), 135.4 (CH_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 124.3 (CH_{Ar}), 104.55 (CBr), 25.4 (2 CH_3); ИК (KBr): ν_{max} = 1791, 1743, 1723 (C=O), 1352, 1185, 697 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 174 (49), 161 (71), 148 (100), 105 (59), 104 (46), 90 (39); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 361.9625, рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNO}_5+\text{Na}^+$: 361.9635; вычислено (%) для $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNO}_5$: C 45.91, H 2.96, Br 23.49, N 4.12; найдено: C 46.02, H 2.63, Br 23.57, N 4.06.

Этил 2-(N-фталимидилокси)-2-метил-3-оксобутаноат (32)

Бесцветные кристаллы; т.пл. = 90–91 °С; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): δ = 7.91–7.72 (m, 4H, ArH), 4.31 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH_2), 2.54 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 1.61 (s, 3H, CH_3CON), 1.33 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): δ = 202.5 (C=O), 167.4, 164.0 (NC=O, OC=O), 135.0 (CH_{Ar}), 128.84 (C_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 92.2 (CON), 62.7 (CH_2O), 26.1, 17.2, 14.0 (CH_2 , CH_3); ИК (KBr): ν_{max} = 1736 (C=O), 1356, 1275, 1237, 1138, 1111, 875, 703 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 305 (1) [M^+], 190 (70), 174 (63), 148 (64), 147 (100), 130 (87), 105 (64); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 328.0786, рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_6+\text{Na}^+$: 328.0792; вычислено (%) для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_6$: C 59.01, H 4.95, N 4.59; найдено: C 59.08, H 4.97, N 4.49.

Этил 2-{[ацетил(4-хлорфенил)амино]окси}-2-метил-3-оксобутаноат (33)

Коричневатые кристаллы; т.пл. = 75–76 °С; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): δ = 7.37 (d, J = 8.7 Hz, 2H, ArH), 7.27 (d, J = 8.7 Hz, 2H, ArH), 4.10–3.90 (m, 1H, OCH_2), 3.87–3.70 (m, 1H, OCH_2), 2.30 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 2.11 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}$), 1.60 (s, 3H, CH_3CON) 1.08 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): δ = 202.7 (C=O), 172.0, 167.9 (NC=O, OC=O), 139.7, 134.5 (C_{Ar}), 129.3, 128.1 (CH_{Ar}), 91.1 (CON), 62.1 (CH_2O), 25.8, 22.2, 17.6, 13.7 (CH_3); ИК (KBr): ν_{max} = 3096, 3086, 3050 (CH_{Ar}), 2992, 2941, 2911 (CH_3 , CH_2), 1741, 1726, 1695 (C=O), 1489, 1367, 1311, 1283, 1145, 1101, 1091, 852, 558 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 327 (4) [M^+], 285 (58), 144 (100), 127 (59), 98 (38); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 350.0758, рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ClNO}_5+\text{Na}^+$: 350.0766; вычислено (%) для $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ClNO}_5$: C 54.97, H 5.54, Cl 10.82, N 4.27; найдено: C 54.98, H 5.61, Cl 10.85, N 4.31.

Этил 2-(N-фталимидилокси)-2-этил-3-оксобутаноат (34)

Бесцветное масло; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): δ = 7.89–7.66 (m, 4H, ArH), 4.24 (q, J_1 = 7.1 Hz, 2H, OCH_2), 2.48 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 2.19–1.98 (m, 2H, CH_2), 1.27 (t, J_1 = 7.1 Hz, 3H, CH_3) 1.00 (t, J_2 = 7.4 Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): δ = 202.2 (C=O),

166.9, 164.1 (NC=O, OC=O), 134.9 (CH_{Ar}), 128.9 (C_{Ar}), 123.8 (CH_{Ar}), 95.0 (CON), 62.4 (CH₂O), 27.3, 24.4, 13.9, 7.6 (CH₂, CH₃); ИК (CHCl₃): ν_{\max} = 2984, 2944 (CH₂, CH₃), 1797, 1745 (C=O), 1369, 1358, 1255, 1189, 1110, 977, 877, 705 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 319 (2) [M⁺], 190 (88), 174 (85), 147 (81), 111 (80), 105 (100), 76 (79), 56 (66); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 342.0945, рассчитано для C₃₂H₄₇NO₅+Na⁺: 342.0948; вычислено (%) для C₁₆H₁₇NO₆: С 60.18, Н 5.37, N 4.39; найдено: С 60.06, Н 5.33, N 4.33.

Этил 2-[[бензоил(изопропил)амино]окси]-2-этил-3-оксобутаноат (35)

Бесцветное масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 7.60–7.30 (m, 5H, ArH), 4.30–4.09 (m, 2H, OCH₂), 4.09–3.95 (m, 2H, CHN), 2.45 (s, 3H, CH₃C=O), 2.22–1.97 (m, 2H, CH₂), 1.37–1.14 (m, 9H, 3CH₃), 0.95 (t, J = 7.3 Hz, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 203.5 (C=O), 175.6, 168.3 (NC=O, OC=O), 134.9 (C_{Ar}), 131.7 (CH_{Ar}), 128.7 (2CH_{Ar}), 128.1 (2CH_{Ar}), 93.1 (CON), 61.8 (OCH₂), 56.1 (NCH), 27.0, 24.9, 19.8, 19.6, 14.0, 8.7 (CH₂, CH₃); ИК (CHCl₃): ν_{\max} = 2982, 2941 (CH₂, CH₃), 1741, 1725, 1671 (C=O), 1253, 1130, 703 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 335 (10) [M⁺], 230 (30), 163 (21), 148 (30), 145 (48), 106 (53), 105 (70), 77 (100); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 358.1621, рассчитано для C₁₈H₂₅NO₅+Na⁺: 358.1625; вычислено (%) для C₁₈H₂₅NO₅: С 64.46, Н 7.51, N 4.18; найдено: С 64.61, Н 7.61, N 4.20.

Этил 2-ацетил-2-(N-сукцинимидилокси)гексаноат (36)

Бесцветные кристаллы; т.пл. = 83–84 °С; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 4.27–4.11 (m, 2H, OCH₂), 2.69 (s, 4H, CH₂CH₂), 2.42 (s, 3H, CH₃C=O), 2.03–1.78 (m, 2H, CH₂), 1.54–1.34 (m, 1H, CH₂), 1.34–1.14 (m, 6H, CH₂, CH₃), 0.85 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 202.1 (C=O), 171.3, 168.8 (NC=O, OC=O), 94.1 (CON), 62.5 (OCH₂), 31.2, 27.2, 25.5, 24.9, 22.9, 13.9, 13.8 (CH₂, CH₃); ИК (KBr): ν_{\max} = 2969, 2939, 2877 (CH₂, CH₃), 1786, 1761, 1732 (C=O), 1469, 1365, 1356, 1308, 1273, 1260, 1214, 1191, 1150, 1133, 1073, 1003 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 299 (4) [M⁺], 201 (27), 184 (24), 158 (100), 147 (24), 100 (45), 85 (70), 56 (34); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 322.1251, рассчитано для C₁₄H₂₁NO₆+Na⁺: 322.1261; вычислено (%) для C₁₄H₂₁NO₆: С 56.18, Н 7.07, N 4.68; найдено: С 56.13, Н 7.01, N 4.69.

Этил 2-ацетил-2-(N-фталимидилокси)гексаноат (37)

Бесцветное масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 7.88–7.67 (m, 4H, ArH), 4.25 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 2.48 (s, 3H, CH₃C=O), 2.14–1.90 (m, 2H, CH₂), 1.64–1.43 (m, 1H, CH₂), 1.42–1.19 (m, 6H, CH₂, CH₃), 0.86 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 202.4 (C=O), 167.0, 164.1 (OC=O, NC=O), 134.9 (CH_{Ar}), 129.0 (C_{Ar}), 123.9 (CH_{Ar}), 94.7 (CON), 62.5 (OCH₂), 31.1, 27.4, 25.0, 23.0, 13.9, 13.8 (CH₂, CH₃); ИК (CHCl₃):

$\nu_{\max} = 2964, 2934, 2875$ (CH_2, CH_3), 1743 ($\text{C}=\text{O}$), $1369, 1358, 1262, 1189, 705$ cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 347 (1) [M^+], 232 (38), 190 (75), 174 (62), 147 (90), 130 (73), 105 (49), 86 (41), 85 (100); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 370.1257$, рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_6 + \text{Na}^+$: 370.1261 ; вычислено (%) для $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_6$: С 62.24 , Н 6.09 , N 4.03 ; найдено: С 62.22 , Н 6.11 , N 3.97 .

Этил 2-бензил-2-(N-фталимидилокси)-3-оксобутаноат (38)

Бесцветные кристаллы; т.пл. = $105\text{--}106$ °C; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.93\text{--}7.72$ (m, 4H, ArH), $7.46\text{--}7.33$ (m, 2H, ArH), $7.33\text{--}7.17$ (m, 3H, ArH), $4.21\text{--}4.02$ (m, 2H, OCH_2), 3.80 (d, $J_1 = 14.3$ Hz, 1H, CH_2), 3.52 (d, $J_1 = 14.3$ Hz, 1H, CH_2), 2.36 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 1.12 (t, $J_2 = 7.1$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 203.3$ ($\text{C}=\text{O}$), $166.2, 164.0$ ($\text{OC}=\text{O}, \text{NC}=\text{O}$), 135.0 (2CH_{Ar}), 134.0 (C_{Ar}), 130.9 (2CH_{Ar}), 128.9 (2C_{Ar}), 128.3 (2CH_{Ar}), 127.2 (CH_{Ar}), 123.9 (2CH_{Ar}), 95.6 (CON), 62.6 (OCH_2), 38.9 (PhCH_2), $28.1, 13.7$ (CH_3); ИК (KBr): $\nu_{\max} = 2993$ (CH_3), 1739 ($\text{C}=\text{O}$), $1365, 1351, 1286, 1264, 1185, 1115, 978, 876, 704$ cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 219 (83), 173 (39), 148 (33), 119 (48), 91 (100); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 404.1125$, рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_6 + \text{Na}^+$: 404.1105 ; вычислено (%) для $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_6$: С 66.13 , Н 5.02 , N 3.67 ; найдено: С 66.17 , Н 5.01 , N 3.68 .

Этил 2-ацетил-2-(N-фталимидилокси)пент-4-еноат (39)

Бесцветное масло; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.89\text{--}7.67$ (m, 4H, ArH), $6.13\text{--}5.89$ (m, 1H, $=\text{CH}$), $5.16\text{--}4.98$ (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.26 (q, $J_1 = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2), 2.85 (d, $J_2 = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.47 (s, 3H, CH_3), 1.28 (t, $J_1 = 7.1$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 201.6$ ($\text{C}=\text{O}$), $166.6, 164.1$ ($\text{OC}=\text{O}, \text{NC}=\text{O}$), 135.0 (CH_{Ar}), 130.8 ($=\text{CH}$), 128.9 (C_{Ar}), 123.9 (CH_{Ar}), 119.9 ($=\text{CH}_2$), 94.2 (CON), 62.6 (OCH_2), 36.1 (CH_2), $27.3, 14.0$ (CH_3); ИК (CHCl_3): $\nu_{\max} = 3084$ ($=\text{CH}_2, \text{CH}_{\text{Ar}}$), $2986, 2925$ (CH_2, CH_3), 1744 ($\text{C}=\text{O}$), $1189, 775, 705$ cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 331 (2) [M^+], 190 (73), 174 (72), 160 (49), 148 (57), 147 (98), 130 (64), 123 (73), 105 (62), 104 (55), 99 (83), 90 (79), 81 (51), 77 (43), 70 (100), 68 (90), 50 (45); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 354.0950$, рассчитано для $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_6 + \text{Na}^+$: 354.0948 ; вычислено (%) для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_6$: С 61.63 , Н 5.17 , N 4.23 ; найдено: С 61.59 , Н 5.21 , N 4.25 .

Этил 2-(2-цианоэтил)-2-(N-фталимидилокси)-3-оксобутаноат (40)

Бесцветное масло; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.89\text{--}7.74$ (m, 4H, ArH), 4.24 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2), $2.93\text{--}2.76$ (m, 1H, CH_2), $2.65\text{--}2.33$ (m, 3H, CH_2), 2.51 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 1.27 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 200.9$ ($\text{C}=\text{O}$), $165.6, 164.2$ ($\text{OC}=\text{O}, \text{NC}=\text{O}$), 135.3 (CH_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 124.2 (CH_{Ar}), 118.9 (CN), 92.5 (CON), 63.3 (OCH_2), $27.6, 27.4, 13.8, 11.8$ (CH_2, CH_3); ИК (CHCl_3): $\nu_{\max} = 2987, 2941$

(CH₂, CH₃), 2253 (CN), 1798, 1745, 1728 (C=O), 1369, 1359, 1264, 1189, 1076, 876, 706 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 344 (2) [M⁺], 190 (82), 189 (49), 174 (100), 160 (83), 147 (58), 130 (40), 105 (90), 104 (63), 82 (46), 77 (48); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 367.0899, рассчитано для +Na⁺: 367.0901; вычислено (%) для C₁₇H₁₆N₂O₆: С 59.30, Н 4.68, N 8.14; найдено: С 59.23, Н 4.71, N 8.13.

Диэтил 2-ацетил-2-(N-фталимидилокси)бутандиоат (41)

Слегка оранжевое масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 7.90–7.69 (m, 4H, ArH), 4.31–4.10 (m, 4H, OCH₂), 3.37 (d, J = 18.2 Hz, 1H, CH₂), 3.22 (d, J = 18.2 Hz, 1H, CH₂), 2.65 (s, 3H, CH₃C=O), 1.38–1.19 (m, 6H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 202.5 (C=O), 168.8, 165.8, 164.1 (OC=O, NC=O), 135.1 (CH_{Ar}), 129.0 (C_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 92.0 (CON), 63.1, 61.3 (OCH₂), 37.8, 27.1, 14.1, 13.8 (CH₂, CH₃); ИК (CHCl₃): ν_{\max} = 2987, 2941, 2909 (CH₂, CH₃), 1798, 1746 (C=O), 1372, 1350, 1286, 1243, 1189, 1062, 1034, 705 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 190 (76), 189 (61), 161 (39), 147 (100), 143 (41), 115 (92), 104 (44); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 400.0996, рассчитано для +Na⁺: 400.1003; вычислено (%) для C₁₈H₁₉NO₈: С 57.29, Н 5.08, N 3.71; найдено: С 57.32, Н 5.09, N 3.76.

Диэтил N-фталимидилокси(этил)малонат (42)

Бесцветное масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 7.89–7.70 (m, 4H, ArH), 4.32 (q, J_1 = 7.1 Hz, 4H, 2OCH₂), 2.19 (q, J_2 = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 1.32 (t, J_1 = 7.1 Hz, 6H, 2CH₃), 1.14 (t, J_2 = 7.4 Hz, 3H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 166.3, 164.1 (NC=O, OC=O), 134.8 (2CH_{Ar}), 129.2 (C_{Ar}), 123.8 (2CH_{Ar}), 90.6 (CON), 62.5 (OCH₂), 25.7, 14.1, 7.7 (CH₂, CH₃); ИК (CHCl₃): ν_{\max} = 2984, 2943 (CH₂, CH₃), 1799, 1745 (C=O), 1369, 1307, 1259, 1189, 1122, 11031028, 981, 877, 705, 669 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 349 (10) [M⁺], 187 (100), 163 (55), 148 (54), 141 (62), 130 (51), 104 (86), 87 (70), 77 (47), 69 (83); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): m/z = 372.1050, рассчитано для C₁₇H₁₉NO₇+Na⁺: 372.1054; вычислено (%) для C₁₇H₁₉NO₇: С 58.45, Н 5.48, N 4.01; найдено: С 58.47, Н 5.32, N 3.99.

Диэтил N-фталимидилокси(фенил)малонат (43)

Бесцветные кристаллы; т.пл. = 81.5–83 °С; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 7.84–7.57 (m, 6H, ArH), 7.42–7.25 (m, 3H, ArH), 4.49–4.25 (m, 4H, OCH₂), 1.30 (t, J = 7.1 Hz, 6H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 165.8, 163.3 (OC=O, NC=O), 134.6 (2CH_{Ar}), 132.1, 130.0 (CH_{Ar}/C_{Ar}), 129.4 (2CH_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}/CH_{Ar}), 128.1 (2CH_{Ar}), 123.6 (2CH_{Ar}), 89.9 (CON), 62.9 (OCH₂), 14.0 (CH₃); ИК (KBr): ν_{\max} = 2995, 2982, 2941 (CH₂, CH₃), 1768, 1738 (C=O), 1278, 1227, 1211, 1029, 695 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 397 (2) [M⁺], 324 (39), 235 (91), 207 (88), 179 (48), 163 (49), 162 (58), 161 (100), 133 (72), 106

(39), 105 (51), 104 (81), 90 (66), 77 (77); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 420.1056$, рассчитано для $C_{21}H_{19}NO_7+Na^+$: 420.1054; вычислено (%) для $C_{21}H_{19}NO_7$: C 63.47, H 4.82, N 3.52, найдено: C 63.40, H 4.71, N 3.51.

Бутил(N-фталимидилокси)малононитрил (44)

Бесцветные кристаллы; т.пл. = 96–96.5 °С; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 8.13$ –7.70 (m, 4H, ArH), 2.62–2.29 (m, 2H), 1.94–1.73 (m, 2H), 1.66–1.34 (m, 2H), 1.01 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 163.0$ (CON), 135.7 (CH_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 124.7 (CH_{Ar}), 112.1 (CN), 75.80 (CON), 37.6, 26.0, 22.0, 13.7 (CH_2 , CH_3); ИК (KBr): $\nu_{max} = 2969, 2935, 2925, 2877$ (CH_2 , CH_3), 2251 (CN), 1806, 1754 (C=O), 1336, 1300, 1185, 1014, 995, 874, 721, 710, 689 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 283 (3) [M+], 162 (72), 161 (92), 132 (92), 104 (100), 77 (68); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 306.0843$, рассчитано для $C_{15}H_{13}N_3O_3+Na^+$: 306.0849; вычислено (%) для $C_{15}H_{13}N_3O_3$: C 63.60, H 4.63, N 14.83; найдено: C 63.38, H 4.49, N 14.84.

Бензил(N-фталимидилокси)малононитрил (45)

Бесцветные кристаллы; т.пл. = 158–159 °С; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 8.06$ –7.80 (m, 4H, ArH), 7.62–7.35 (m, 5H, ArH), 3.72 (s, 2H, CH_2); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 162.9$ (NC=O), 135.7 ($2CH_{Ar}$), 130.8 ($2CH_{Ar}$), 129.5 (C_{Ar}/CH_{Ar}), 129.2 ($2CH_{Ar}$), 129.0, 128.8 (C_{Ar}/CH_{Ar}), 124.7 ($2CH_{Ar}$), 111.6 ($2CN$), 76.5 (CON), 43.5 (CH_2); ИК (KBr): $\nu_{max} = 1799, 1749$ (C=O), 1187, 1000, 965, 874, 713 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 163 (100), 132 (31), 104 (69), 91 (31), 76 (48); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 340.0691$, рассчитано для $C_{18}H_{11}N_3O_3+Na^+$: 340.0693; вычислено (%) для $C_{18}H_{11}N_3O_3$: C 68.14, H 3.49, N 13.24; найдено: C 68.12, H 3.50, N 13.27.

Этил 2-циано-2-(N-фталимидилокси)пропаноат (46)

Белые кристаллы; т.пл. = 120–121 °С; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 7.98$ –7.68 (m, 4H, ArH), 4.37 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, OCH_2), 2.03 (s, 3H, $CH_3C=O$), 1.36 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 163.6, 163.2$ (OC=O, NC=O), 135.4 (CH_{Ar}), 128.7 (C_{Ar}), 124.2 (CH_{Ar}), 115.1 (CN), 81.3 (CON), 64.4 (OCH_2), 22.6, 13.9 (CH_3); ИК (KBr): $\nu_{max} = 3107$ (CH_{Ar}), 3005, 2979, 2940 (CH_2 , CH_3), 1801, 1756, 1740 (C=O), 1469, 1351, 1299, 1185, 1161, 1145, 1015, 966, 874, 709 cm^{-1} ; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 288 (12) [M+], 163 (55), 147 (34), 132 (53), 105 (32), 104 (100), 90 (33), 76 (64); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 311.0627$, рассчитано для $C_{14}H_{12}N_2O_5+Na^+$: 311.0638; вычислено (%) для $C_{14}H_{12}N_2O_5$: C 58.33, H 4.20, N 9.72; найдено: C 58.30, H 4.07, N 9.68.

Этил 2-циано-2-(N-фталимидилокси)-3-фенилпропаноат (47)

Бесцветные кристаллы; т.пл. = 126–127 °С; 1H ЯМР (300.13 МГц, $CDCl_3$): $\delta = 7.98$ –7.71 (m, 4H, ArH), 7.53–7.26 (m, 5H, ArH), 4.31 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, OCH_2), 3.66 (s, 2H,

CH₂), 1.27 (t, $J = 7.1$ Hz, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): $\delta = 163.3, 163.1$ (NC=O, OC=O), 135.3 (2CH_{Ar}), 130.74 (C_{Ar}/CH_{Ar}), 130.66 (2CH_{Ar}), 128.9 (2CH_{Ar}), 128.7, 128.6 (C_{Ar}/CH_{Ar}), 124.3 (2CH_{Ar}), 114.0 (2CN), 86.4 (CON), 64.2 (OCH₂), 41.6 (CH₂Ph), 13.9 (CH₃); ИК (KBr): $\nu_{\max} = 3036$ (CH_{Ar}), 2987, 2937 (CH₂, CH₃), 1795, 1742 (C=O), 1466, 1351, 1320, 1223, 1187, 1077, 1051, 991, 876, 707 см⁻¹; Масс-спектр (70 eV): m/z (%) = 203 (46), 175 (44), 164 (54), 156 (43), 131 (41), 105 (58), 91 (100); Масс-спектр высокого разрешения (ESI): $m/z = 387.0944$, рассчитано для C₂₀H₁₆N₂O₅+Na⁺: 387.0951; вычислено (%) для C₂₀H₁₆N₂O₅: C 65.93, H 4.43, N 7.69; найдено: C 65.91, H 4.39, N 7.71.

Этил 2-ацетил-2-гидроксигексаноат (48)^[380]

Бесцветное масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): $\delta = 4.25$ (q, $J_1 = 7.2$ Hz, 2H, OCH₂), 4.13 (s, 1H, OH), 2.27 (s, 3H, CH₃C=O), 2.17–2.00 (m, 1H, CH₂), 1.98–1.82 (m, 1H, CH₂), 1.43–1.14 (m, 7H, 2CH₂, CH₃), 0.89 (t, $J_2 = 7.0$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): $\delta = 205.2$ (C=O), 171.1 (OC=O), 84.4 (COH), 62.7 (OCH₂), 35.1, 25.3, 24.8, 22.8, 14.2, 14.0 (CH₂, CH₃).

4.7 Реакция этил 3-оксогексаноата 49 с NHPI и Mn(OAc)₃

К нагретой до 60 °С перемешиваемой смеси этил 3-оксогексаноата **49** (300 мг, 1.90 ммоль), NHPI **23a** (309 мг, 1.90 ммоль) и CH₃COOH (9 мл) в течение 30 секунд прибавляли Mn(OAc)₃•4H₂O (1.02 г, 3.80 ммоль), после чего смесь перемешивали 45 минут при той же температуре. Выделение продуктов проводили как описано в эксперименте к таблице 12. Получали фталимид **50** (112 мг, 0.759 ммоль, выход 40%), N-бутирилоксифталимид **51** (102 мг, 0.436 ммоль, выход 23%), N-ацетоксифталимид **52** (85.5 мг, 0.417 ммоль, выход 22%).

Фталимид (50)^[381,382]

Бесцветные кристаллы; т.пл. = 234–235 °С, lit. т.пл. = 236 °С^[382]; ¹H ЯМР (300.13 МГц, DMSO-d₆): $\delta = 11.31$ (bs, 1H, NH), 7.82 (m, 4H, ArH); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, DMSO-d₆): $\delta = 169.2$ (NC=O), 134.3 (CHAr), 132.6 (CAr), 122.9 (CHAr); ИК (KBr): $\nu_{\max} = 3199$ (NH), 1775, 1752, 1730 (C=O), 1388, 1377, 1308, 1053, 716, 647, 534 см⁻¹.

N-(Бутирилокси)фталимид (51)

Бесцветное масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): $\delta = 7.94$ –7.83 (m, 2H, ArH), 7.83–7.70 (m, 2H, ArH), 2.64 (t, $J_1 = 7.3$ Hz, 2H, CH₂C=O), 1.91–1.73 (m, 2H, CH₂), 1.07 (t, $J_2 = 7.4$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): $\delta = 169.6, 162.1$ (OC=O, NC=O), 134.8

(CH_{Ar}), 129.1 (C_{Ar}), 124.0 (CH_{Ar}), 32.9, 18.5, 13.5 (CH₂, CH₃); ИК (CHCl₃): ν_{\max} = 2971, 2920, 2879, 2851 (CH₂, CH₃), 1789, 1745 (C=O), 1062, 699, 670 см⁻¹; вычислено (%) для C₁₂H₁₁NO₄: С 61.80, Н 4.75, N 6.01; найдено: С 61.90, Н 4.64, N 6.05.

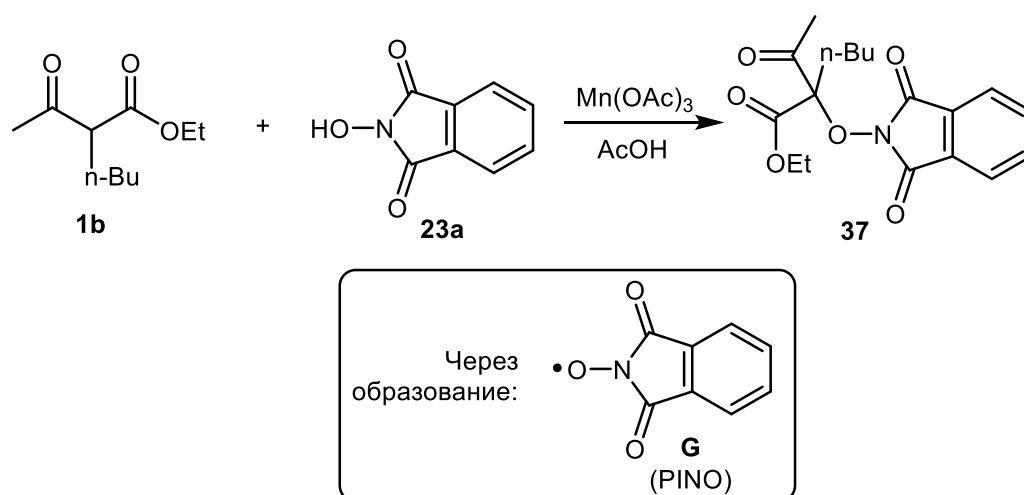
N-(Ацетокси)фталимид (**52**)^[383,384]

Бесцветные кристаллы; Мр = 184–185 °С, lit.^[384] т.пл. = 185 °С; ¹Н ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 7.93–7.83 (m, 2H, ArH), 7.83–7.72 (m, 2H, ArH), 2.40 (s, 3H, CH₃); ¹³С ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 166.7, 162.0 (OC=O, NC=O), 134.9 (CH_{Ar}), 129.1 (C_{Ar}), 124.1 (CH_{Ar}), 17.7 (CH₃); ИК (KBr): ν_{\max} = 1815, 1788, 1741, 1376, 1165, 1142, 969, 880, 697 см⁻¹.

4.8 Исследование реакционной смеси этил 2-ацетилгексаноата **1b**, N-гидроксифталимида **23a** и триацетата марганца в уксусной кислоте методом спектроскопии ЭПР

Для подтверждения образования нитроксильных радикалов в процессе окислительного С-О сочетания (схема 88) был проведен эксперимент с применением спектроскопии ЭПР.

Схема 88.



Из-за плохой растворимости триацетата марганца и N-гидроксифталимида **23a** в уксусной кислоте реакционная смесь в стандартных условиях синтеза **37** гетерогенна, поэтому в ЭПР эксперименте были использованы условия, близкие к использованным в синтезе **37**, но обеспечивающие гомогенность реакционной смеси: при комнатной

температуре смешивали стехиометрические количества **23a**, **1b** и $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ в виде растворов в уксусной кислоте и регистрировали спектр ЭПР.

К 0.0279 М раствору NHPI **23a** в уксусной кислоте (0.5 мл) при комнатной температуре (20–25 °С) добавляли 0.0505 М раствор **1b** в уксусной кислоте (0.276 мл, 1 моль / моль NHPI), затем 0.0452 М раствор $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ в уксусной кислоте (0.616 мл, 2 моль / моль NHPI). С пробы полученного раствора регистрировали спектр ЭПР (рисунок 3, а, б).

0.0452 М раствор $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ в уксусной кислоте приготавливали следующим образом: $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (186.2 мг, 0.7597 ммоль) растворяли при перемешивании в уксусной кислоте (21 мл) при 110 °С. Добавляли к раствору мелкоизмельченный KMnO_4 (30.0 мг, 0.1899 ммоль, 0.25 моль / моль $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) в течение 30 сек. Реакционную смесь перемешивали при 110 °С 3 минуты и охлаждали до комнатной температуры.

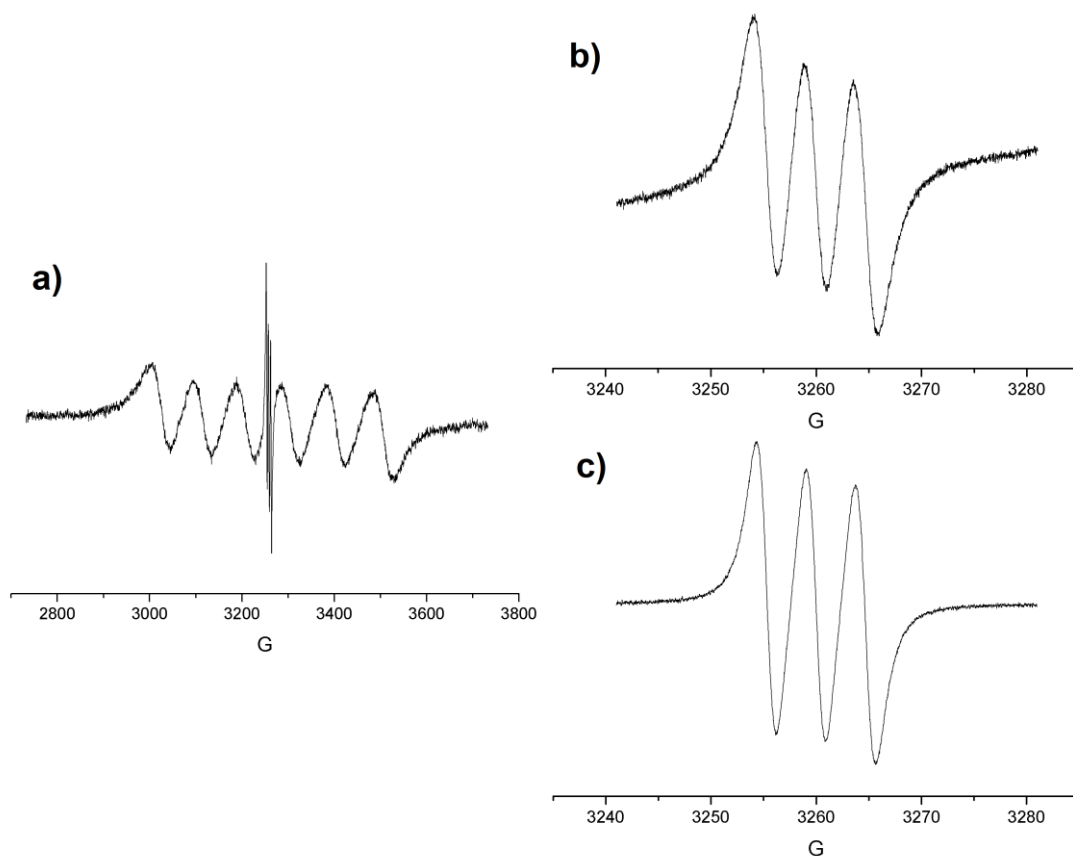


Рисунок 3. а) Спектр ЭПР реакционной смеси 2-ацетилгексаноата **1b**, NHPI **23a** и $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ в AcOH , развертка 1000 Гс б) Спектр ЭПР той же реакционной смеси, развертка 40 Гс в) Спектр ЭПР фталимид-N-оксильного радикала, сгенерированного из NHPI под действием $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ в AcOH , развертка 40 Гс.

В спектре ЭПР (рисунок 3, а) наблюдаются два сигнала: сигнал парамагнитного иона Mn^{2+} с мультиплетностью 6, что соответствует сверхтонкому расщеплению на ядре

^{55}Mn , спиновое квантовое число которого равно $5/2$, и триплетный сигнал фталимид-N-оксильного радикала (PINO), что соответствует сверхтонкому расщеплению на ядре ^{14}N , спиновое квантовое число которого равно 1. Этот триплетный сигнал имел те же характеристики ($g = 2.0061$, $a_{\text{N}} = 4.7 \text{ G}$), что и сигнал PINO, сгенерированного из NHPI под действием $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ в AcOH (рисунок 3, с), что подтверждает отнесение триплетного сигнала в спектре ЭПР реакционной смеси к PINO. Тетраацетат свинца неоднократно использовался для генерирования PINO из NHPI ранее.^[212,214,385]

Генерирования фталимид-N-оксильного радикала из NHPI и $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ и регистрация спектра ЭПР (рисунок 3, с): При комнатной температуре смешивали 0.5 мл 0.0279 М раствора NHPI в уксусной кислоте и 0.618 мл 0.0113 М раствора $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ в уксусной кислоте. Полученный раствор (0.2 мл) разбавляли уксусной кислотой (1.8 мл) в 10 раз, разбавленный раствор отбирали в ампулу и регистрировали спектр ЭПР.

4.9 Эксперименты к таблице 14

К перемешиваемой смеси N-гидроксифталимида **23a** (200 мг, 1.23 ммоль), толуола (565 мг, 6.13 ммоль, 5 моль / моль **23a**) и растворителя (5 мл) прибавляли при указанной температуре окислитель (77.5–1344 мг, 0.49–2.45 ммоль, 0.4–2 моль / моль **23a**) в течение 5–10 сек.; перемешивали смесь при указанной температуре 20 мин. В опытах 16–19 за минуту до прибавления окислителя к смеси прибавляли $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (67.2 мг, 123 $\mu\text{моль}$, 0.1 моль / моль **23a**), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (15.3 мг, 61.3 $\mu\text{моль}$, 0.05 моль / моль **23a**) или $\text{Co}(\text{acac})_2$ (15.8 мг, 61.3 $\mu\text{моль}$, 0.05 моль / моль **23a**).

В опытах с примечанием [b] К смеси **23a** и толуола в растворителе, указанном на первом месте, прибавляли окислитель в виде раствора в растворителе, указанном вторым, в течение 10 минут по каплям, после чего перемешивали смесь при указанной температуре еще 10 мин. Если указан только один растворитель, то окислитель прибавляли в виде раствора в том же растворителе. В скобках указан объем растворителя в мл. В опыте 20 после добавления $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (15.3 мг, 61.3 $\mu\text{моль}$, 0.05 моль / моль **23a**) через реакционную смесь пропускали ток кислорода (0.3 мл/сек.) в течение 20 минут.

К реакционной смеси добавляли CHCl_3 (15 мл) и воду (20 мл). В случае образования осадка его отфильтровывали. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали CHCl_3 (2×10 мл). Все органические экстракты объединяли, промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 (15 мл), водой (20 мл), осушали MgSO_4 , упаривали на роторном испарителе. Продукт **54a** выделяли колоночной

хроматографией на силикагеле с использованием элюента EtOAc/CH₂Cl₂ с увеличением доли EtOAc от 0 до 10% (по объему).

4.10 Эксперименты к таблице 15

Опыты 1–18 и 22–27: При комнатной температуре (20–25 °С) смешивали толуол **1a** (0.15–1.50 г., 1.63–16.3 ммоль), N-гидроксифталимид (266–532 мг, 1.63–3.26 ммоль) и растворитель (5 мл), продували смесь аргоном в течение 5 минут (за исключением опытов 3 и 14, которые проводили в атмосфере воздуха). При интенсивном перемешивании в атмосфере аргона в течение 10 минут (за исключением опытов 2 и 13, в которых раствор CAN прибавляли за 15 секунд) прибавляли раствор CAN (1.79–2.68 г., 3.26–4.89 ммоль) в H₂O (3 мл); смесь окрашивалась в темно-красный цвет. Реакционную массу перемешивали 30 минут при 20–25 °С (в течение 7–15 минут, за исключением опытов 9 и 10, происходило обесцвечивание). К реакционной смеси добавляли H₂O (20 мл), экстрагировали CHCl₃ (2×10 мл), объединенные органические экстракты промывали насыщенным водным раствором NaHCO₃ (10 мл), затем H₂O (20 мл), сушили над MgSO₄, удаляли растворитель на ротаторном испарителе. Выход **54a** определяли с помощью ¹H ЯМР на основании сравнения интенсивности характеристического сигнала **54a** 5.22 м.д. (CH₂) и стандарта — диоксана 3.75 м.д. (CH₂).

Опыты 19–21: Суспензию NHPI (266–532 мг; 0.5 или 1 моль / моль CAN, 1.63–3.26 ммоль) в ацетоне (4 мл) продували аргоном в течение 5 минут при комнатной температуре (20–25 °С). При интенсивном перемешивании в течение 30 секунд прибавляли раствор CAN (1.79 г, 3.26 ммоль) в H₂O (3 мл). В опытах 19 и 21 через 1.5 минуты (в опыте 20 через 7 минут) в течение 30 секунд добавляли раствор толуола (751 мг, 8.16 ммоль, 2.5 моль / моль CAN) в ацетоне (3 мл). Смесь перемешивали 30 минут при 20–25 °С. Выделение и расчет выходов проводили так же, как описано для опытов 1–18 и 22–27.

В опытах 13 и 21 методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием CH₂Cl₂ в качестве элюента был выделен бензилнитрат: 12.0 мг, 0.0078 ммоль (опыт 13) и 13.1 мг, 0.087 ммоль (опыт 21).

Бензилнитрат^[386]

Бесцветное масло; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 5.45 (s, 2H, CH₂), 7.43 (m, 5H, ArH); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 75.0 (CH₂), 129.0, 129.2, 129.6, 132.4 (Ar).

4.11 Эксперименты к таблице 16

Смесь NHPI (266 мг, 1.63 ммоль), арена **53a-m** (0.52–1.73 г; 3–10 моль / моль NHPI) и ацетона (5 мл) или CH₂Cl₂ (опыт 5, примечание [с]) продували 5 минут аргоном при комнатной температуре (20–25 °С). При интенсивном перемешивании прибавляли раствор CAN (1.79 г, 3.26 ммоль) в H₂O (3 мл) в течение 10 минут. Реакционную массу перемешивали 30 минут при 20–25°С. Добавляли к смеси H₂O (20 мл), экстрагировали CHCl₃ (2×10 мл). Объединенные органические экстракты промывали насыщенным водным раствором NaHCO₃ (10 мл), затем H₂O (20 мл), сушили над MgSO₄, удаляли растворитель на роторном испарителе. Продукты **54a-m** выделяли колоночной хроматографией на силикагеле с использованием элюента CH₂Cl₂ / EtOAc, с увеличением доли последнего от 0 до 20%.

N-Бензилоксифталимид (54a) ^[211]

Белые кристаллы; т.пл. = 144-146 °С (Лит. ^[211] т.пл. 143-146 °С); ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 5.22 (s, 2H, CH₂), 7.33-7.44 (m, 3H, ArH), 7.49-7.59 (m, 2H, ArH), 7.68-7.85 (m, 4H, ArH); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 79.9 (CH₂), 123.5, 128.6, 129.0, 129.4, 129.9, 133.8, 134.5 (Ar), 163.5 (C=O).

N-(4-Трет-бутилбензилокси)фталимид (54b) ^[387]

Белые кристаллы; т.пл. = 107-107.5 °С; ИК (KBr) ν_{max} = 1725, 1387, 1185, 1133, 1122, 969, 875, 818, 711, 702, 516 см⁻¹; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 1.32 (s, 9H, 3CH₃), 5.19 (s, 2H, CH₂), 7.42 (m, 2H, ArH), 7.49 (m, 2H, ArH), 7.71-7.87 (m, 4H, ArH); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 31.4 (CH₃), 34.8 (C(CH₃)₃), 79.9 (CH₂), 123.6, 125.6, 129.1, 129.8, 130.8, 134.5, 152.6 (Ar), 163.6 (C=O); вычислено (%) для C₁₉H₁₉NO₃: C 73.77, H 6.19, N 4.53%; найдено: C 73.98, H 6.03, N 4.39.

N-((2-Метилфенил)метокси)фталимид (2c) ^[338]

Белые кристаллы; Мр = 132.5-133.5 °С; ИК (KBr) ν_{max} = 1788, 1726, 1375, 1364, 1185, 1130, 978, 875, 780, 703 см⁻¹; ¹H ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 2.61 (s, 3H, CH₃), 5.25 (s, 2H, CH₂O), 7.13-7.21 (m, 1H, ArH), 7.22-7.32 (m, 2H, ArH), 7.34-7.42 (m, 1H, ArH), 7.68-7.88 (m, 4H, ArH); ¹³C ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 19.1 (CH₃), 78.2 (CH₂O), 123.5, 126.0, 129.1, 129.9, 130.7, 131.4, 131.9, 134.5, 139.2, 163.6 (C=O); вычислено (%) для C₁₆H₁₃NO₃: C 71.90, H 4.90, N, 5.24; найдено: C 71.87, H 4.92, N 5.19.

N-((4-Метилфенил)метокси)фталимид (2d) ^[211]

Белые кристаллы, т.пл. = 141.5 °С (Лит. ^[211] т.пл. 134-136); ¹Н ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 2.34 (s, 3H, CH₃), 5.17 (s, 2H, CH₂ON), 7.18 (d, *J* = 8.07 Hz, 2H, ArH), 7.42 (d, *J*, 2H, ArH), 7.64-7.86 (m, 4H, ArH); ¹³С ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 21.4, 79.8, 123.6, 129.0, 129.3, 130.1, 130.9, 134.5, 139.4, 163.6.

N-(4-Метоксибензилокси)фталимид (54e) ^[339,388]

Белые кристаллы; т.пл. = 135-136 °С (Лит. ^[339] т.пл. 109-122 °С); ¹Н ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 3.79 (s, 3H, CH₃), 5.14 (s, 2H, CH₂) 6.88 (m, 2H, ArH), 7.44 (m, 2H, ArH), 7.68-7.84 (m, 4H, ArH); ¹³С ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 55.3 (OCH₃), 79.6 (CH₂) 114.0, 123.5, 126.0, 129.0, 131.7, 134.5 (Ar), 160.5 (C=O), 163.6 (C=O).

N-(4-Ацетилбензилокси)фталимид (54f)

Белые кристаллы; Мр = 148-149 °С; ИК (KBr) ν_{\max} = 1723, 1688, 1675, 1390, 1357, 1263, 1184, 1126, 966, 875, 822, 701 см⁻¹; ¹Н ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 2.61 (s, 3H, CH₃), 5.27 (s, 2H, CH₂O), 7.61-7.69 (m, 2H, ArH), 7.68-7.88 (m, 4H, ArH), 7.92-8.02 (m, 2H, ArH); ¹³С ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 26.8 (CH₃), 79.1 (CH₂O), 123.7, 128.7, 129.0, 129.8, 134.7, 137.8, 138.9, 163.5, 197.7 (C=O); вычислено (%) для C₁₇H₁₃NO₄: С 69.15, Н 4.44, N 4.74; найдено: С 69.01, Н 4.57, N 4.69.

N-(4-Карбэтоксibenзилокси)фталимид (54g)

Белые кристаллы; т.пл. = 151-152 °С; ИК (KBr) ν_{\max} = 1738, 1726, 1393, 1275, 1186, 1140, 1101, 974, 761, 699 см⁻¹; ¹Н ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 1.39 (t, *J*₁ = 7.33 Hz, 3H, CH₃), 4.38 (q, *J*₁, 2H, CH₂), 5.26 (s, 2H, CH₂ON), 7.61 (d, *J*₂ = 8.07 Hz, 2H, ArH), 7.68-7.87 (m, 4H, ArH), 8.06 (d, *J*₂, 2H, ArH); ¹³С ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 14.4, 61.2, 79.2, 123.7, 128.9, 129.5, 129.9, 131.4, 134.6, 138.6, 163.5, 166.3; вычислено (%) для C₁₈H₁₅NO₅: С 66.46, Н 4.65, N 4.31; найдено: С 66.48, Н 4.89, N 4.29.

N-(4-Бромбензил)фталимид (54h) ^[343]

Белые кристаллы; т.пл. = 133-136 °С (Лит. ^[343] т.пл. = 143-145 °С); ¹Н ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 5.15 (s, 2H, CH₂), 7.36-7.45 (m, 2H, ArH), 7.46-7.54 (m, 2H, ArH), 7.65-7.83 (m, 4H, ArH); ¹³С ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 79.1 (CH₂), 123.6, 123.7, 128.9, 131.5, 131.8, 132.9, 134.6 (Ar), 163.5 (C=O).

N-(1-Фенилэтокси)фталимид (54i) ^[211]

Белые кристаллы; т.пл. = 93-95 °С (Лит. ^[211] т.пл. = 93-95 °С); ¹Н ЯМР (300.13 МГц, CDCl₃): δ = 1.73 (d, *J*₁ = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 5.51 (q, *J*₁, 1H, CHO), 7.34 (m, 3H, ArH), 7.52 (d, *J*₂ = 7.9 Hz, 2H, ArH), 7.62-7.81 (m, 4H, ArH); ¹³С ЯМР (75.47 МГц, CDCl₃): δ = 20.6 (CH₃), 85.3 (CHO), 123.5, 127.8, 128.5, 129.0, 129.1, 134.4, 139.2, 163.9 (Ar).

1-Фенил-1-(фталимид-N-окси)-бутан-2-он (54j)

Белые кристаллы; $M_p = 113-114$ °C; ИК (KBr) $\nu_{\max} = 1794, 1729, 1355, 1187, 1127, 1114, 984, 972, 876, 702$ cm^{-1} ; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.07$ (t, $J = 7.33$ Hz, 3H), 2.55-2.74 (m, 1H, CH_2), 2.75-2.94 (m, 1H, CH_2), 5.79 (s, 1H, CHON), 7.32-7.46 (m, 3H, ArH), 7.46-7.60 (m, 2H, ArH), 7.66-7.86 (m, 4H, ArH); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 7.4$ (CH_3), 32.1 (CH_2), 92.0 (CHON), 123.7, 128.3, 128.8, 128.9, 129.8, 133.1, 134.7 (Ar), 163.3, 205.4 (C=O); вычислено (%) для $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_4$: C 69.89, H 4.89, N 4.53; найдено: C 69.97, H 5.06, N 4.61.

Этил 3-фенил-3-(фталимид-N-окси)-пропаноат (54k)

Белые кристаллы; т.пл. = 66-68 °C; ИК (CHCl_3) $\nu_{\max} = 1792, 1741, 1373, 1225, 1207, 1188, 976, 878, 702$ cm^{-1} ; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (m, 3H, CH_3), 2.96 (dd, $J_1 = 16.1$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz, 1H, CH_2), 3.28 (dd, $J_1, J_3 = 7.3$ Hz, 1H, CH_2), 4.09 (m, 2H, CH_2O), 5.81 (m, 1H, CHON), 7.29-7.40 (m, 3H, ArH), 7.49-7.57 (m, 2H, ArH), 7.65-7.79 (m, 4H, ArH); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.2$ (CH_3), 40.4 (CH_2), 61.0 (CH_2O), 85.2 (CHON), 123.5, 128.2, 128.6, 128.9, 129.5, 134.5, 136.8 (Ar), 163.6, 169.7 (C=O); вычислено (%) для $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_5$: C 67.25, H 5.05, N 4.13; найдено: C 67.14, H 4.99, N 4.03.

Этил 2-(1-нафтил)-2-(фталимид-N-окси)-этаноеат (54l)

Слегка оранжевые кристаллы; т.пл. = 125-126 °C; ИК (KBr) $\nu_{\max} = 1795, 1755, 1735, 1368, 1337, 1187, 1031, 960, 874, 801, 780, 697$ cm^{-1} ; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (m, 3H, CH_3), 4.16-4.32 (m, 2H, CH_2O), 6.67 (s, 1H, CHON), 7.44-7.96 (m, 10H, ArH), 8.50 (d, $J = 8.81$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 14.0$ (CH_3), 62.0 (CH_2O), 83.1 (CHON), 123.7, 123.9, 125.2, 126.2, 127.2, 128.1, 128.8, 128.9, 130.8, 131.7, 133.9, 134.3, 134.6 (Ar), 163.3, 168.4 (C=O); вычислено (%) для $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_5$: C 70.39, H 4.56, N 3.73; найдено: C 70.17, H 4.52, N 3.83.

N-(9H-Флуорен-9-илокси)фталимид (54m) ^[211]

Белые кристаллы; т.пл. = 189-190 °C (Лит. ^[211] т.пл. = 189-191 °C); ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 6.12$ (s, 1H, CHO), 7.32 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, ArH), 7.41 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, ArH), 7.61 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, ArH), 7.73 (m, 2H, ArH), 7.82 (m, 4H, ArH); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 88.5, 120.0, 123.7, 127.1, 127.9, 129.0, 130.2, 134.6, 140.1, 141.3, 164.0$.

4.12 Дополнительный эксперимент по установлению механизма образования продукта С-О сочетания 54a

При комнатной температуре (20–25 °С) смешивали бензиловый спирт (176 мг, 1.63 ммоль), NHPI (266 мг, 1.63 ммоль), уксусную кислоту (5 мл), воду (3 мл) и 34% водный раствор HCl (175 мг, 1.63 ммоль). Полученную суспензию перемешивали 7 часов при комнатной температуре. Выделение продуктов проводили как описано в эксперименте к таблице 16. Получили бензиловый спирт (79 мг, 0.73 ммоль, 45%) и бензилацетат (59 мг, 0.39 ммоль, 24%).

Бензиловый спирт

Бесцветное масло; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.66$ (brs, 1H, OH), 4.63 (s, 2H, CH_2), 7.36 (m, 5H, ArH); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 65.1$ (CH_2), 127.0, 127.6, 128.5, 140.9 (Ar).

Бензил ацетат^[389]

Бесцветное масло; ^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3): $\delta = 2.11$ (s, 3H, CH_3), 5.12 (s, 2H, CH_2), 7.37 (m, 5H, ArH); ^{13}C ЯМР (75.47 МГц, CDCl_3): $\delta = 21.1$ (CH_3), 66.4 (CH_2), 128.4, 128.7, 136.1, 171.0 (C=O).

5 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе развито новое направление применения производных гидросиламина и генерируемых из них O-радикалов — окислительное C-O сочетание. Продемонстрирована возможность использования иминоксильных радикалов, генерируемых из оксимов, в селективных межмолекулярных реакциях сочетания. До настоящего времени эти радикалы почти не находили применения в органическом синтезе. Обнаруженные процессы окислительного C-O сочетания с участием β -дикарбонильных соединений и их гетероаналогов свидетельствуют об общем характере малоизученного ранее типа реакций этих классов веществ — сочетания с нестабильными O-радикалами в присутствии одноэлектронных окислителей, солей переходных металлов.^[167,168]

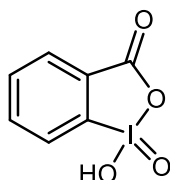
ВЫВОДЫ:

1. Обнаружена реакция окислительного C-O сочетания β -дикарбонильных соединений с производными гидросиламина: оксимами, N-гидроксиимидами и N-гидроксиамидами. В качестве окислителей выступают соли переходных металлов: $Mn(OAc)_3$, $KMnO_4$, $Mn(OAc)_2/KMnO_4$, $Co(OAc)_2/KMnO_4$, $Fe(ClO_4)_3$, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, $Cu(ClO_4)_2$. В окислительное сочетание с N-гидроксифталиимидом вступают также 2-замещенные малонитрилы и циануксусные эфиры.
2. Предложен механизм реакции, согласно которому окислитель выполняет две функции: 1) генерирование N-оксильных радикалов из оксимов, N-гидроксиимидов или N-гидроксиамидов 2) одноэлектронное окисление β -дикарбонильных соединений. Образование N-оксильных радикалов доказано методом спектроскопии ЭПР.
3. На основе обнаруженной реакции разработан препаративный метод окислительного C-O сочетания, основанный на простых и доступных окислителях, $Mn(OAc)_3$, $Mn(OAc)_2/KMnO_4$, $KMnO_4$, $Co(OAc)_2/KMnO_4$. В реакцию вступают разнообразные по структуре 1,3-дикарбонильные соединения, оксимы, N-гидроксиимидазы и N-гидроксиамиды, получено более 40 продуктов сочетания с выходами 27–94%; все они являются новыми веществами.

4. Показано, что под действием окислителей, таких как $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ и KMnO_4 , протекает окислительное C-O сочетание алкиларенов с N-гидроксифталиимидом.
5. Осуществлено препаративное окислительное C-O сочетание алкиларенов и их аналогов с N-гидроксифталиимидом (NHPI) под действием церий (IV) аммоний нитрата. Реакция протекает при комнатной температуре с выходами продуктов 35–80%.
6. Согласно предложенному механизму, церий (IV) аммоний нитрат служит для окисления NHPI до фталиимид-N-оксильных радикалов (PINO), которые отщепляют атом водорода из бензильного положения алкиларена с генерацией бензильных радикалов. Продукт сочетания образуется в результате рекомбинации бензильных радикалов и PINO.

6 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ar	Арил
Bn	Бензил
Bz	Бензоил
CAN	Церий (IV) аммоний нитрат
Cy	Циклогексил
DDQ	2,3-Дихлоро-5,6-дицианобензохинон
DMAP	4-(Диметиламино)пиридин
IBX	2-Иодоксибензойная кислота



LDA	Диизопропиламид лития
LiHDMS	Бис(триметилсилил)амид лития
MCPBA	<i>m</i> -Хлорпербензойная кислота
NHPI	<i>N</i> -гидроксифталиимид
PINO	Фталиимид- <i>N</i> -оксильный радикал
Py	Пиридин
TEMPO	2,2,6,6-Тетраметилпиперидин- <i>N</i> -оксильный радикал
ДБУ	1,8-Диазацикло[5.4.0]ундец-7-ен
ДМСО	Диметилсульфоксид
ДМФ	<i>N,N</i> -диметилформамид
ДМЭ	1,2-Диметоксиэтан
Комн. Темп.	Комнатная температура
Оксон	Пероксомоносульфат калия $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
Соотн.	Соотношение
ЭПР	Электронный парамагнитный резонанс

7 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li, C.-J. Green chemistry: The development of cross-dehydrogenative coupling (CDC) for chemical synthesis / C.-J. Li, Z. Li // *Pure Appl. Chem.* – **2006**. – V.78. – Issue 5. – P. 935-945. DOI: 10.1351/pac200678050935
2. Li, Z. Cu-catalyzed cross-dehydrogenative coupling: A versatile strategy for C–C bond formations via the oxidative activation of sp^3 C–H bonds / Z. Li, D.S. Bohle, C.-J. Li // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – **2006**. – V. 103. – Issue 24. – P. 8928-8933. DOI: 10.1073/pnas.0601687103
3. Beccalli, E. M. C–C, C–O, C–N Bond Formation on sp^2 Carbon by Pd(II)-Catalyzed Reactions Involving Oxidant Agents / E. M. Beccalli, G. Brogгинi, M. Martinelli, S. Sottocornola // *Chem. Rev.* – **2007**. – V. 107. – Issue 11. – P. 5318-5365. DOI: 10.1021/cr068006f
4. Li, C.-J. Cross-Dehydrogenative Coupling (CDC): Exploring C-C Bond Formations beyond Functional Group Transformations / C.-J. Li // *Acc. Chem. Res.* – **2009**. – V. 42. – Issue 2. – P. 335–344. DOI: 10.1021/ar800164n
5. Scheuermann, C. J. Beyond Traditional Cross Couplings: The Scope of the Cross Dehydrogenative Coupling Reaction / C. J. Scheuermann // *Chem. Asian J.* – **2010**. – V. 5. – Issue 3. – P. 436-451. DOI: 10.1002/asia.200900487
6. Yoo, W.-J. Cross-Dehydrogenative Coupling Reactions of sp^3 -Hybridized C–H Bonds / W.-J. Yoo, C.-J. Li // *Top. Curr. Chem.* – **2010**. – V. 292. – P. 281-302 DOI: 10.1007/128_2009_17
7. Yeung, C. S. Catalytic Dehydrogenative Cross-Coupling: Forming Carbon-Carbon Bonds by Oxidizing Two Carbon-Hydrogen Bonds / C. S. Yeung, V. M. Dong // *Chem. Rev.* – **2011**. – V. 111. – Issue 3. – P. 1215-1292. DOI: 10.1021/cr100280d
8. Cho, S. H. Recent advances in the transition metal-catalyzed twofold oxidative C–H bond activation strategy for C–C and C–N bond formation / S. H. Cho, J. Y. Kim, J. Kwak, S. Chang // *Chem. Soc. Rev.* – **2011**. – V. 40. – Issue 10. – P. 5068–5083. DOI: 10.1039/c1cs15082k
9. Zhang, C. Recent advances in copper-catalyzed dehydrogenative functionalization via a single electron transfer (SET) process / C. Zhang, C. Tang, N. Jiao // *Chem. Soc. Rev.* – **2012**. – V. 41. – Issue 9. – P. 3464-3484. DOI: 10.1039/C2CS15323H

10. Song, G. C–C, C–O and C–N bond formation via rhodium(III)-catalyzed oxidative C–H activation / G. Song, F. Wang, X. Li // *Chem. Soc. Rev.* – **2012**. – V. 41. – Issue 9. – P. 3651-3678. DOI: 10.1039/c2cs15281a
11. Girard, S. A. The Cross-Dehydrogenative Coupling of C(sp³)-H Bonds: A Versatile Strategy for C-C Bond Formations / S. A. Girard, T. Knauber, C.-J. Li // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2014**. – V. 53. Issue 1. – P. 74-100. DOI: 10.1002/anie.201304268
12. Samant, R. Metal-Free Oxidative Carbon-Heteroatom Bond Formation Through C–H Bond Functionalization / R. Samant, K. Match, A. P. Antonchick // *Eur. J. Org. Chem.* – **2013**. – Issue 26. – P. 5769-5804. DOI: 10.1002/ejoc.201300286
13. Hoffman, R. V. Synthesis of 2-[[p-nitrophenyl)sulfonyl]oxy] 3-keto esters from 3-keto esters and (p-nitrophenyl)sulfonyl peroxide / R. V. Hoffman, A. L. Wilson, H. O. Kim // *J. Org. Chem.* – **1990**. – V. 55. – Issue 4. – P. 1267-1270. DOI: 10.1021/jo00291a030
14. Lifchits, O. Direct Asymmetric α -Benzoyloxylation of Cyclic Ketones / O. Lifchits, N. Demoulin, B. List // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2011**. – V. 50. – Issue 41. – P. 9680-9683. DOI: 10.1002/anie.201104244
15. Jones, K. M. Metal-Free Dihydroxylation of Alkenes using Cyclobutane Malonoyl Peroxide / K. M. Jones, N. C. O. Tomkinson // *J. Org. Chem.* – **2012**. – V. 77. – Issue 2. – P. 921-928. DOI: 10.1021/jo202084w
16. Liu, G. Palladium-Catalyzed Allylic C–H Bond Functionalization of Olefins / G. Liu, Y. Wu // *Top. Curr. Chem.* – **2010**. – V. 292. – P. 195-209. DOI: 10.1007/128_2009_16
17. Wu, X.-F. A Powerful Combination: Recent Achievements on Using TBAI and TBHP as Oxidation System / X.-F. Wu, J.-L. Gong, X. Qi // *Org. Biomol. Chem.* – **2014**. – Accepted Manuscript DOI: 10.1039/C4OB00276H
18. Ekoue-Kovi, K. One-Pot Oxidative Esterification and Amidation of Aldehydes / K. Ekoue-Kovi, C. Wolf // *Chem. Eur. J.* – **2008**. – V. 14. – Issue 21. – P. 6302–6315. doi: 10.1002/chem.200800353
19. Stowers, K. J. Mechanistic Comparison between Pd-Catalyzed Ligand-Directed C–H Chlorination and C–H Acetoxylation / K. J. Stowers, M. S. Sanford // *Org. Lett.* – **2009**. – V. 11. – Issue 20. – P. 4584–4587. DOI: 10.1021/ol901820w
20. Anand, M. Palladium(II)-Catalyzed Direct Alkoxylation of Arenes: Evidence for Solvent-Assisted Concerted Metalation Deprotonation / M. Anand, R. B. Sunoj // *Org. Lett.* – **2011**. – V. 13. – Issue 18. – P. 4802-4805. DOI: 10.1021/ol201830r
21. Zhu, W. Study of the Transient Reactive Pd(IV) Intermediate in the Pd(OAc)₂-Catalyzed Oxidative Coupling Reaction System by Electrospray Ionization Tandem Mass

- Spectrometry / W. Zhu, H. Wang, H. Peng, G. Liu, Y. Guo // *Chin. J. Chem.* – **2013**. – V. 31 – P. 371-376. – DOI: 10.1002/cjoc.201201167
22. Dick, A. R. A Highly Selective Catalytic Method for the Oxidative Functionalization of C–H Bonds / A. R. Dick, K. L. Hull, M. S. Sanford // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004** – V. 126. – Issue 8. – P. 2300-2301. DOI: 10.1021/ja031543m
23. Kalyani, D. Regioselectivity in Palladium-Catalyzed C–H Activation/Oxygenation Reactions / D. Kalyani, M. S. Sanford // *Org. Lett.* – **2005**. – V. 7. – Issue 19. – P. 4149–4152. DOI: 10.1021/ol051486x
24. Ye, Z. Rhodium-Catalyzed ortho-Benzoylation of sp² C–H Bond / Z. Ye, W. Wang, F. Luo, S. Zhang, J. Cheng // *Org. Lett.* – **2009**. – V. 11. – Issue 17. – P. 3974-3977. DOI: 10.1021/ol901609t
25. Hu, C.-J. ‘Ligand-free’ palladium-catalyzed direct C–H bond oxidative acyloxylation of 2-arylpyridines with aromatic carboxylic acids / C.-J. Hu, X.-H. Zhang, Q.-P. Ding, T. Lv, S.-P. Ge, P. Zhong // *Tetrahedron Lett.* – **2012**. – V. 53. – Issue 19. – P. 2465-2468. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.03.022
26. Li, L. Copper(II)-catalyzed ortho-Benzoylation of 2-Arylpyridines with Sodium Carboxylates / L. Li, P. Yu, J. Cheng, F. Chen, C. Pan // *Chem. Lett.* – **2012**. – V. 41. – Issue 6. – P. 600-602 DOI: 10.1246/cl.2012.600
27. Bian, Y.-J. Copper-Catalyzed Domino Oxidation-Acyloxylation Reaction of 2-Arylpyridines with Aldehydes or Methylarenes / Y.-J. Bian, C.-B. Xiang, Z.-M. Chen, Z.-Z. Huang // *Synlett* – **2011**. – Issue 16 – P. 2407-2409. DOI: 10.1055/s-0030-1261224
28. Rout, S. K. Terminal Aryl Alkenes and Alkynes as Arylcarboxy Surrogates toward o-Benzoylation of 2-Phenylpyridine Catalyzed by Copper / S. K. Rout, S. Guin, A. Gogoi, G. Majji, B. K. Patel, // *Org. Lett.* – **2014**. – V. 16. – Issue 6. – P. 1614–1617. DOI: 10.1021/ol500224e
29. Chen, X. Cu(II)-Catalyzed Functionalizations of Aryl C–H Bonds Using O₂ as an Oxidant / X. Chen, X.-S. Hao, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu // *J. Am. Chem. Soc.* – **2006**. – V. 128. – Issue 21. – P. 6790-6791. DOI: 10.1021/ja061715q
30. Dudkina, Y. B. Electrochemical Ortho Functionalization of 2-Phenylpyridine with Perfluorocarboxylic Acids Catalyzed by Palladium in Higher Oxidation States / Y. B. Dudkina, D. Y. Mikhaylov, T. V. Gryaznova, A. I. Tufatullin, O. N. Kataeva, D. A. Vicic, Y. H. Budnikova // *Organometallics*. – **2013**. – V. 32. – Issue 17. – P. 4785-4792. DOI: 10.1021/om400492g

31. Zheng, X. Palladium-Catalyzed Regioselective C–H Bond ortho-Acetoxylation of Arylpyrimidines / X. Zheng, B. Song, B. Xu // *Eur. J. Org. Chem.* – **2010**. – Issue 23 – P. 4376-4380. DOI: 10.1002/ejoc.201000631
32. Leng, Y. Chlorination and ortho-acetoxylation of 2-arylbenzoxazoles / Y. Leng, F. Yang, W. Zhu, Y. Wu, X. Li // *Org. Biomol. Chem.* – **2011**. – V. 9. – Issue 14. – P. 5288-5296. DOI: 10.1039/C1OB05223C
33. Kamal, A. Palladium-Catalyzed Aryl C-H Activation and Tandem ortho-Hydroxylation/Alkoxylation of 2-Aryl Benzimidazoles: Cytotoxicity and DNA-Binding Studies / A. Kamal, V. Srinivasulu, M. Sathish, Y. Tangella, V.L. Nayak, M.P.N. Rao, N. Shankaraiah, N. Nagesh // *Asian J. Org. Chem.* – **2014** – V. 3. – Issue 1. – P. 68-76. DOI: 10.1002/ajoc.201300214
34. Bhadra, S. Copper-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Arenes with Alcohols / S. Bhadra, C. Matheis, D. Katayev, L.J. Gooßen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2013**. – V. 52. – Issue 35. – P. 9279-9283. DOI: 10.1002/anie.201303702
35. Li, W. Pd(OAc)₂-Catalyzed Alkoxylation of Arylnitriles via sp² C–H Bond Activation Using Cyano as the Directing Group / W. Li, P. Sun // *J. Org. Chem.* – **2012**. – V. 77. – Issue 18. – P. 8362-8366. DOI: 10.1021/jo301384r
36. Wang, G.-W. Palladium-Catalyzed Alkoxylation of N-Methoxybenzamides via Direct sp² C–H Bond Activation / G.-W. Wang, T.-T. Yuan // *J. Org. Chem.* – **2010**. – V. 75. – Issue 2. – P. 476-479. DOI: 10.1021/jo902139b
37. Jiang, T.-S. Palladium-Catalyzed Ortho-Alkoxylation of Anilides via C–H Activation / T.-S. Jiang, G.-W. Wang // *J. Org. Chem.* – **2012**. – V. 77. – Issue 21. – P. 9504-9509. DOI: 10.1021/jo301964m
38. Wang, G.-W. Direct Ortho-Acetoxylation of Anilides via Palladium-Catalyzed sp² C–H Bond Oxidative Activation / G.-W. Wang, T.-T. Yuan, X.-L. Wu // *J. Org. Chem.* – **2008**. – V. 73. – Issue 12. – P. 4717-4720. DOI: 10.1021/jo8003088
39. Yadav, M. R. Sulfoximines: A Reusable Directing Group for Chemo- and Regioselective ortho C-H Oxidation of Arenes / M. R. Yadav, R. K. Rit, A. K. Sahoo // *Chem. Eur. J.* – **2012**. – V. 18. – Issue 18. – P. 5541-5545. DOI: 10.1002/chem.201200092
40. Rit, R. K. Pd(II)-Catalyzed ortho-C–H Oxidation of Arylacetic Acid Derivatives: Synthesis of Benzofuranones / R. K. Rit, M. R. Yadav, A. K. Sahoo // *Org. Lett.* **2014**. V. 16. – Issue 3. – P. 968–971. DOI: 10.1021/ol403699d
41. Desai, L. V. Oxone as an Inexpensive, Safe, and Environmentally Benign Oxidant for C–H Bond Oxygenation / L. V. Desai, H. A. Malik, M. S. Sanford // *Org. Lett.* – **2006**. – V. 8. – Issue 6. – P. 1141-1144. DOI: 10.1021/ol0530272

42. Wang, L. Palladium-catalyzed C–H acetoxylation of 2-methoxyimino-2-aryl-acetates and acetamides / L. Wang, X.-D. Xia, W. Guo, J.-R. Chen, W.-J. Xiao // *Org. Biomol. Chem.* – **2011**. – V. 9. – Issue 20. – P. 6895-6898. DOI: 10.1039/C1OB05887H
43. Neufeldt, S. R. O-Acetyl Oximes as Transformable Directing Groups for Pd-Catalyzed C–H Bond Functionalization / S. R. Neufeldt, M. S. Sanford // *Org. Lett.* – **2010**. – V. 12. – Issue 3. – P. 532-535. DOI: 10.1021/ol902720d
44. Padala, K. Ruthenium-catalyzed oxidative ortho-benzoxylation of acetanilides with aromatic acids / K. Padala, M. Jeganmohan // *Chem. Commun.* – **2013**. – V. 49. – Issue 83. – P. 9651-9653. DOI: 10.1039/C3CC45350B
45. Reddy, B. V. S. Regioselective ortho-acetoxylation/methoxylation of N-(2-benzoylphenyl)benzamides via substrate directed C–H activation / B. V. S. Reddy, G. Revathi, A. Srinivas Reddy, J.S. Yadav // *Tetrahedron Lett.* – **2011**. – V. 52. – Issue 45. – P. 5926-5929. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.08.098
46. Yin, Z. Palladium-Catalyzed Direct ortho Alkoxylation of Aromatic Azo Compounds with Alcohols / Z. Yin, X. Jiang, P. Sun // *J. Org. Chem.* – **2013**. – V. 78. – Issue 19. – P. 10002-10007. DOI: 10.1021/jo401623j
47. Zhang, S.-Y. Efficient Alkyl Ether Synthesis via Palladium-Catalyzed, Picolinamide-Directed Alkoxylation of Unactivated C(sp³)–H and C(sp²)–H Bonds at Remote Positions / S.-Y. Zhang, G. He, Y. Zhao, K. Wright, W.A. Nack, G. Chen // *J. Am. Chem. Soc.* – **2012**. – V. 134. – Issue 17. – P. 7313-7316. DOI: 10.1021/ja3023972
48. Chen, F.-J. Pd(II)-catalyzed alkoxylation of unactivated C(sp³)–H and C(sp²)–H bonds using a removable directing group: efficient synthesis of alkyl ethers / F.-J. Chen, S. Zhao, F. Hu, K. Chen, Q. Zhang, S.-Q. Zhang, B.-F. Shi // *Chem. Sci.* – **2013**. – V. 4. – Issue 11. – P. 4187-4192. DOI: 10.1039/C3SC51993G
49. Gou, F.-R. Palladium-Catalyzed Aryl C–H Bonds Activation/Acetoxylation Utilizing a Bidentate System / F.-R. Gou, X.-C. Wang, P.-F. Huo, H.-P. Bi, Z.-H. Guan, Y.-M. Liang // *Org. Lett.* – **2009**. – V. 11. – Issue 24. – P. 5726-5729. DOI: 10.1021/ol902497k
50. Chan, L. Y. ortho-Acetoxylation of Phosphonic and Phosphoric Monoacids via Pd(II) Catalysis / L. Y. Chan, X. Meng, S. Kim // *J. Org. Chem.* – **2013**. – V. 78. – Issue 17. – P. 8826-8832. DOI: 10.1021/jo4011188
51. Hao, X.-Q. Copper-Mediated Direct Aryloxylation of Benzamides Assisted by an N,O-Bidentate Directing Group / X.-Q. Hao, L.-J. Chen, B. Ren, L.-Y. Li, X.-Y. Yang, J.-F. Gong, J.-L. Niu, M.-P. Song // *Org. Lett.* – **2014**. – V. 16. – Issue 4. – P. 1104-1107. DOI: 10.1021/ol500166d

52. Nakano, Y. Palladium[II] catalysed C(sp³)-H oxidation of dimethyl carbamoyl tetrahydrocarbazoles / Y. Nakano, D. W. Lupton // *Chem. Commun.* – **2014**. – V. 50. – Issue 14. – P. 1757-1760. DOI: 10.1039/C3CC48545E
53. Ju, L. Palladium-Catalyzed Oxidative Acetoxylation of Benzylic C-H Bond Using Bidentate Auxiliary / L. Ju, J. Yao, Z. Wu, Z. Liu, Y. Zhang // *J. Org. Chem.* – **2013**. – V. 78. – Issue 21. – P. 10821-10831. DOI: 10.1021/jo401830k
54. Cheng, T. Palladium Catalyzed Acetoxylation of Benzylic C-H Bonds Using a Bidentate Picolinamide Directing Group / T. Cheng, W. Yin, Y. Zhang, Y. Zhang, Y. Huang // *Org. Biomol. Chem.* – **2014**. – V. 12. – Issue 9. – P. 1405-1411. DOI: 10.1039/C3OB42196A
55. Jiang, H. Palladium-catalyzed acetoxylation of sp³ C-H bonds using molecular oxygen / H. Jiang, H. Chen, A. Wang, X. Liu // *Chem. Commun.* – **2010**. – V. 46. – Issue 38. – P. 7259-7261. DOI: 10.1039/C0CC00841A
56. Zhang, S. Chelation-assisted palladium-catalyzed acyloxylation of benzyl sp³ C-H bonds using PhI(OAc)₂ as oxidant / S. Zhang, F. Luo, W. Wang, X. Jia, M. Hu, J. Cheng // *Tetrahedron Lett.* – **2010**. – V. 51. – Issue 25. – P. 3317-3319. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.04.075
57. Wang, D. Aerobic C-H Acetoxylation of 8-Methylquinoline in PdII-Pyridinecarboxylic Acid Systems: Some Structure-Reactivity Relationships / D. Wang, P. Y. Zavalij, A. N. Vedernikov // *Organometallics*. – **2013**. – V. 32. – Issue 17. – P. 4882-4891. DOI: 10.1021/om400618n
58. Shan, G. An Efficient Palladium-Catalyzed C-H Alkoxylation of Unactivated Methylene and Methyl Groups with Cyclic Hypervalent Iodine (I³⁺) Oxidants / G. Shan, X. Yang, Y. Zong, Y. Rao // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2013**. – V. 52. – Issue 51. – P. 13606-13610. DOI: 10.1002/anie.201307090
59. Zhou, L. Palladium-Catalyzed β-Acyloxylation of Simple Amide via sp³ C-H Activation / L. Zhou, W. Lu // *Org. Lett.* – **2014**. – V. 16. – Issue 2. – P. 508-511. DOI: 10.1021/ol403393w
60. Rit, R. K. Pd(II)-Catalyzed Primary-C(sp³)-H Acyloxylation at Room Temperature / R. K. Rit, M. R. Yadav, A. K. Sahoo // *Org. Lett.* – **2012**. – V. 14. – Issue 14. – P. 3724-3727. DOI: 10.1021/ol301579q
61. Desai, L. V. Palladium-Catalyzed Oxygenation of Unactivated sp³ C-H Bonds / L. V. Desai, K. L. Hull, M. S. Sanford // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004**. – V. 126. – Issue 31. – P. 9542-9543. DOI: 10.1021/ja046831c

62. Giri, R. Pd-Catalyzed Stereoselective Oxidation of Methyl Groups by Inexpensive Oxidants under Mild Conditions: A Dual Role for Carboxylic Anhydrides in Catalytic C-H Bond Oxidation / R. Giri, J. Liang, J.-G. Lei, J.-J. Li, D.-H. Wang, X. Chen, I. C. Naggar, C. Guo, B. M. Foxman, J.-Q. Yu // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2005**. – V. 44. – Issue 45. – P. 7420-7424. DOI: 10.1002/anie.200502767
63. Owston, N. A. / A. J. Parker, J. M. J. Williams, Oxidation of primary alcohols to methyl esters by hydrogen transfer // *Chem. Commun.* – **2008**. – Issue 5. – P. 624-625. DOI: 10.1039/B717073D
64. Owston, N. A. / N. A. Owston, T. D. Nixon, A. J. Parker, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, Conversion of Primary Alcohols and Aldehydes into Methyl Esters by Ruthenium-Catalysed Hydrogen Transfer Reactions // *Synthesis*. – **2009**. – Issue 9. – P. 1578-1581. DOI: 10.1055/s-0028-1088026
65. N. Yamamoto, N. Yamamoto, Y. Obora, Y. Ishii, Iridium-Catalyzed Oxidative Methyl Esterification of Primary Alcohols and Diols with Methanol // *J. Org. Chem.* – **2011**. – V. 76. – Issue 8. – P. 2937-2941. DOI: 10.1021/jo2003264
66. B. A. Tschaen, B. A. Tschaen, J. R. Schmink, G. A. Molander, Pd-Catalyzed Aldehyde to Ester Conversion: A Hydrogen Transfer Approach // *Org. Lett.* – **2013**. – V. 15. – Issue 3. – P. 500-503. DOI: 10.1021/ol303298g
67. G. A. Heropoulos, G. A. Heropoulos, C. Villalonga-Barber, A clean, palladium-catalyzed oxidative esterification of aldehydes using benzyl chloride // *Tetrahedron Lett.* – **2011**. – V. 52. – Issue 41. – P. 5319-5322. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.08.021
68. C. Liu, C. Liu, S. Tang, L. Zheng, D. Liu, H. Zhang, A. Lei, Covalently Bound Benzyl Ligand Promotes Selective Palladium-Catalyzed Oxidative Esterification of Aldehydes with Alcohols // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2012**. – V. 51. – Issue 23. – P. 5662-5666. DOI: 10.1002/anie.201201960
69. C. Liu, C. Liu, J. Wang, L. Meng, Y. Deng, Y. Li, A. Lei, Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidative Direct Esterification of Alcohols // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2011**. – V. 50. – Issue 22. – P. 5144-5148. DOI: 10.1002/anie.201008073
70. S. Gowrisankar, S. Gowrisankar, H. Neumann, M. Beller, General and Selective Palladium-Catalyzed Oxidative Esterification of Alcohols // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2011**. – V. 50. – Issue 22. – P. 5139-5143. DOI: 10.1002/anie.201008035
71. I. S. Nielsen, I. S. Nielsen, E. Taarning, K. Egeblad, R. Madsen, C. H. Christensen, Direct aerobic oxidation of primary alcohols to methyl esters catalyzed by a heterogeneous gold catalyst // *Catal. Lett.* – **2007**. – V. 116. – Issue 1-2. – P. 35-40. DOI: 10.1007/s10562-007-9086-9

72. C. Marsden, C. Marsden, E. Taarning, D. Hansen, L. Johansen, S. K. Klitgaard, K. Egeblad, C. H. Christensen, Aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions using supported gold nanoparticle catalysts // *Green Chem.* – **2008**. – V. 10. – Issue 2. – P. 168-170. DOI: 10.1039/B712171G
73. P. Fristrup, P. Fristrup, L. B. Johansen, C. H. Christensen, Mechanistic investigation of the gold-catalyzed aerobic oxidation of aldehydes: added insight from Hammett studies and isotopic labelling experiments // *Chem. Commun.* – **2008**. – Issue 24. – P. 2750-2752. DOI: 10.1039/B803270J
74. F.-Z. Su, F.-Z. Su, J. Ni, H. Sun, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fa, Gold Supported on Nanocrystalline β -Ga₂O₃ as a Versatile Bifunctional Catalyst for Facile Oxidative Transformation of Alcohols, Aldehydes, and Acetals into Esters // *Chem. Eur. J.* – **2008**. – V. 14. – Issue 24. – P. 7131-7135. DOI: 10.1002/chem.200800982
75. T. Yasukawa, T. Yasukawa, H. Miyamura, S. Kobayashi, Rate-Acceleration in Gold-Nanocluster-Catalyzed Aerobic Oxidative Esterification Using 1,2- and 1,3-Diols and Their Derivatives // *Chem. Asian. J.* – **2011**. – V. 6. – Issue 2. – P. 621-627. DOI: 10.1002/asia.201000624
76. K. Suzuki, K. Suzuki, T. Yamaguchi, K. Matsushita, C. Iitsuka, J. Miura, T. Akaogi, H. Ishida, Aerobic Oxidative Esterification of Aldehydes with Alcohols by Gold–Nickel Oxide Nanoparticle Catalysts with a Core–Shell Structure // *ACS Catal.* – **2013**. – V. 3. – Issue 8. – P. 1845-1849. DOI: 10.1021/cs4004084
77. C. Noonan, C. Noonan, L. Baragwanath, S. J. Connon, Nucleophilic carbene-catalysed oxidative esterification reactions // *Tetrahedron Lett.* – **2008**. – V. 49. – Issue 25. – P. 4003-4006. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.04.097
78. B. E. Maki, B. E. Maki, K. A. Scheidt, N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Oxidation of Unactivated Aldehydes to Esters // *Org. Lett.* – **2008**. – V. 10. – Issue 19. – P. 4331-4334. DOI: 10.1021/ol8018488
79. B. E. Maki, B. E. Maki, A. Chan, E. M. Phillips, K. A. Scheidt, N-Heterocyclic carbene-catalyzed oxidations // *Tetrahedron.* – **2009**. – V. 65. – Issue 16. – P. 3102-3109. DOI: 10.1016/j.tet.2008.10.033
80. R. S. Reddy, R. S. Reddy, J. N. Rosa, L. F. Veiros, S. Caddicck, P. M. P. Gois, NHC/Iron cooperative catalysis: aerobic oxidative esterification of aldehydes with phenols // *Org. Biomol. Chem.* – **2011**. – V. 9. – Issue 9. – P. 3126-3129. DOI: 10.1039/C1OB05151B

81. E. E. Finney, E. E. Finney, K. A. Ogawa, A. J. Boydston, Organocatalyzed Anodic Oxidation of Aldehydes // *J. Am. Chem. Soc.* – **2012**. – V. 134. – Issue 30. – P. 12374-12377. DOI: 10.1021/ja304716r
82. I. N. C. Kiran, I. N. C. Kiran, K. Lalwani, A. Sudalai, N-Heterocyclic carbene catalyzed esterification of aromatic aldehydes with alcohols under aerobic conditions // *RSC Adv.* – **2013**. – V. 3. – Issue 6. – P. 1695-1698. DOI: 10.1039/C2RA22718E
83. J. Zhao, J. Zhao, C. Mück-Lichtenfeld, A. Studer, Cooperative N-Heterocyclic Carbene (NHC) and Ruthenium Redox Catalysis: Oxidative Esterification of Aldehydes with Air as the Terminal Oxidant // *Adv. Synth. Catal.* – **2013**. – V. 355. – Issue 6. – P. 1098-1106. DOI: 10.1002/adsc.201300034
84. I. Chiarottoa, I. Chiarottoa, M. Ferocia, G. Sotgiub, A. Inesic, The dual role of ionic liquid BmimBF₄, precursor of N-heterocyclic carbene and solvent, in the oxidative esterification of aldehydes // *Tetrahedron.* – **2013**. – V. 69. – Issue 37. – P. 8088-8095. DOI: 10.1016/j.tet.2013.06.014
85. M. Ji, M. Ji, X. Wang, Y.N. Lim, Y.-W. Kang, H.-Y. Jang, N-Heterocyclic Carbene Catalysed Oxidative Coupling of Aldehydes with Alcohols/Thiols and One-Pot Oxidation/Esterification of Allylic Alcohols // *Eur. J. Org. Chem.* – **2013**. – Issue 35. – P. 7881-7885. DOI: 10.1002/ejoc.201301337
86. B. E. Maki, B. E. Maki, A. Chan, E. M. Phillips, K. A. Scheidt, Tandem Oxidation of Allylic and Benzylic Alcohols to Esters Catalyzed by N-Heterocyclic Carbenes // *Org. Lett.* – **2007**. – V. 9. – Issue 2. – P. 371-374. DOI: 10.1021/ol062940f
87. E. G. Delany, E. G. Delany, C.-L. Fagan, S. Gundala, K. Zeitler, S. J. Connon, Aerobic oxidation of NHC-catalysed aldehyde esterifications with alcohols: benzoin, not the Breslow intermediate, undergoes oxidation // *Chem. Commun.* – **2013**. – V. 49. – Issue 58. – P. 6513-6515. DOI: 10.1039/C3CC42597E
88. S. De Sarkar, S. De Sarkar, S. Grimme, A. Studer, NHC Catalyzed Oxidations of Aldehydes to Esters: Chemoselective Acylation of Alcohols in Presence of Amines // *J. Am. Chem. Soc.* – **2010**. – V. 132. – Issue 4. – P. 1190-1191. DOI: 10.1021/ja910540j
89. R. C. Samanta, R. C. Samanta, S. De Sarkar, R. Fröhlich, S. Grimme, A. Studer, N-Heterocyclic carbene (NHC) catalyzed chemoselective acylation of alcohols in the presence of amines with various acylating reagents // *Chem. Sci.* – **2013**. – V. 4. – Issue 5. – P. 2177-2184. DOI: 10.1039/C3SC00099K
90. A. Schmidt, A. Schmidt, T. Habeck, B. Snovydovych, W. Eisfeld, Addition Reactions and Redox Esterifications of Carbonyl Compounds by N-Heterocyclic Carbenes of

- Indazole // *Org. Lett.* – **2007**. – V. 9. – Issue 18. – P. 3515-3518. DOI: 10.1021/ol0713739
91. S. Cheng, S. Cheng, J. Chen, W. Gao, H. Jin, J. Ding, H. Wu, Oxidative esterification of aldehydes with alcohols and phenols in air // *J. Chem. Res.* – **2010**. – V. 34. – Issue 3. – P. 130-132. DOI: 10.3184/030823410X12670951969185
92. M. Zhang, M. Zhang, S. Zhang, G. Zhang, F. Chen, J. Cheng, Palladium/NHC-catalyzed oxidative esterification of aldehydes with phenols // *Tetrahedron Lett.* – **2011**. – V. 52. – Issue 19. – P. 2480-2483. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.03.017
93. H. Valizadeh, H. Valizadeh, M. Ahmadi, A facile and efficient [bmim]N₃ catalyzed direct oxidative esterification of arylaldehydes with alcohols // *Comptes Rendus Chimie.* – **2012**. – V. 15. – Issue 11-12. – P. 1077-1080. DOI: 10.1016/j.crci.2012.08.004
94. S. Kuwano, S. Kuwano, S. Harada, R. Orienza, K. Yamada, Chemoselective conversion of α -unbranched aldehydes to amides, esters, and carboxylic acids by NHC-catalysis // *Chem. Commun.* – **2012**. – V. 48. – Issue 1. – P. 145-147. DOI: 10.1039/C1CC15539C
95. E. G. Delany, E. G. Delany, C.-L. Fagan, S. Gundala, A. Mari, T. Broja, K. Zeitler, S.J. Connon, NHC-catalysed aerobic aldehyde-esterifications with alcohols: no additives or cocatalysts required // *Chem. Commun.* – **2013**. – V. 49. – Issue 58. – P. 6510-6512. DOI: 10.1039/C3CC42596G
96. F. Luo, F. Luo, C. Pan, J. Cheng, F. Chen, Palladium/NHC-catalyzed tandem benzylic oxidation/oxidative esterification of benzylic alcohols with phenols // *Tetrahedron.* – **2011**. – V. 67. – Issue 33. – P. 5878-5882. DOI: 10.1016/j.tet.2011.06.060
97. Zhang, D. Ruthenium/NHC-catalyzed tandem benzylic oxidation/oxidative esterification of benzylic alcohols with phenols / D. Zhang, C. Pan // *Catal. Commun.* – **2012**. – V. 20. – Issue 5. – P. 41-45. DOI: 10.1016/j.catcom.2011.12.041
98. Iwahana, S. Oxidative Esterification, Thioesterification, and Amidation of Aldehydes by a Two-Component Organocatalyst System Using a Chiral N-Heterocyclic Carbene and Redox-Active Riboflavin / S. Iwahana, H. Iida, E. Yashima // *Chem. Eur. J.* – **2011**. – V. 17. – Issue 29. – P. 8009-8013. DOI: 10.1002/chem.201100737
99. Sarkar, S. Kinetic Resolution of Secondary Alcohols by NHC-Catalyzed Oxidative Esterification / S. De Sarkar, A. Biswas, C.H. Song, A. Studer // *Synthesis.* – **2011**. – Issue 12. – P. 1974-1983. DOI: 10.1055/s-0030-1260030
100. Mori, N. Facile oxidative conversion of alcohols to esters using molecular iodine / N. Mori, H. Togo // *Tetrahedron.* – **2005**. – V. 61. – Issue 24. – P. 5915-5925. DOI: 10.1016/j.tet.2005.03.097

101. Yamada, S. Mild oxidation of aldehydes to the corresponding carboxylic acids and esters: alkaline iodine oxidation revisited / S. Yamada, D. Morizono, K. Yamamoto // *Tetrahedron Lett.* – **1992.** – V. 33. – Issue 30. – P. 4329-4332. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)74252-3
102. Reddy, K. R. Catalytic Oxidative Esterification of Aldehydes and Alcohols Using KI-TBHP / K. R. Reddy, M. Venkateshwar, C. U. Maheswari, S. Prashanthi // *Synth. Commun.* – **2009.** – V. 40. – Issue 2. – P. 186-195. DOI: 10.1080/00397910902838920
103. Karade, N. N. Oxidative methyl esterification of aldehydes promoted by molecular and hypervalent (III) iodine / N. N. Karade, V. H. Budhewar, A. N. Katkar, G. B. Tiwari // *ARKIVOC.* – **2006.** – Part xi. – P. 162-167.
104. Kiran, Y. B. Single-Step Conversion of Electron-Deficient Aldehydes into the Corresponding Esters in Aqueous Alcohols in the Presence of Iodine and Sodium Nitrite / Y. B. Kiran, R. Ikeda, N. Sakai, T. Konakahara // *Synthesis.* – **2010.** – Issue 2. – P. 276-282. DOI: 10.1055/s-0029-1217121
105. Karade, N. N. An efficient and mild direct oxidative methyl esterification of aromatic aldehydes using NaBr and diacetoxyiodobenzene / N. N. Karade, S. G. Shirodkar, S. G. Shirodkar, B. M. Dhoot, B. M. Dhoot, P. B. Waghmare, P. B. Waghmare // *J. Chem. Res.* – **2005.** – Issue 4. – P. 274-276. DOI: 10.3184/0308234054213357
106. Shaikh, T. M. A. NaIO₄/LiBr-Mediated Direct Conversion of Benzylic Alcohols and Aromatic Aldehydes to Aromatic Esters / T. M. A. Shaikh, L. Emmanuvel, A. Sudalai // *Synth. Commun.* – **2007.** – V. 37. – Issue 16. – P. 2641-2646. DOI: 10.1080/00397910701465032
107. Leduc, A. B. Continuous Flow Oxidation of Alcohols and Aldehydes Utilizing Bleach and Catalytic Tetrabutylammonium Bromide / A. B. Leduc, T. F. Jamison // *Org. Process Res. Dev.* – **2012.** – V. 16. – Issue 5. – P. 1082-1089. DOI: 10.1021/op200118h
108. Stevens, R. V. Further studies on the utility of sodium hypochlorite in organic synthesis. Selective oxidation of diols and direct conversion of aldehydes to esters / K. T. Chapman, C. A. Stubbs, W. W. Tam, K. F. Albizati // *Tetrahedron Lett.* – **1982.** – V. 23. – Issue 45. – P. 4647-4650. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)85677-4
109. Sayama, S. Esterification of Aldehydes and Alcohols with Pyridinium Hydrobromide Perbromide in Water / S. Sayama // *Synlett.* – **2004.** – Issue 15. – P. 2739-2745. DOI: 10.1055/s-2004-835630 – проверить содержание
110. Agrawala, M. K. Oxidative Esterification of Benzaldehyde and Deactivated Aromatic Aldehydes with N-Bromosuccinimide-pyridine / M. K. Agrawala, S. Adimurthya, P. K.

- Ghosh // *Synth. Commun.* – **2012**. – V. 42. – Issue 19. – P. 2931-2936. DOI: 10.1080/00397911.2011.572219
111. McDonald, C. The N-iodosuccinimide-mediated conversion of aldehydes to methyl esters / C. McDonald, H. Holcomb, K. Kennedy, E. Kirkpatrick, T. Leathers, P. Vanemon // *J. Org. Chem.* – **1989**. – V. 54. – Issue 5. – P. 1213-1215. DOI: 10.1021/jo00266a046
112. Ghorbani-Vaghei, R. N,N'-Diiodo-N,N'-1,2-ethanediybis(p-toluenesulfonamide) as a reagent for conversion of aldehydes to methyl esters / R. Ghorbani-Vaghei, E. Shahbazee, H. Veisi // *Mendeleev Commun.* – **2005**. – V. 15. – Issue 5. – P. 207-208. DOI: 10.1070/MC2005v015n05ABEH002091
113. Liu, L. Transition metal free oxidative esterification of alcohols with toluene / L. Liu, L. Yun, Z. Wang, X. Fu, C. Yan // *Tetrahedron Lett.* – **2013**. – V. 54. – Issue 39. – P. 5383-5386. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.07.114
114. 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. DOI: 10.1002/adsc.201100920
115. 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. DOI: 10.1039/C2CC35450K
116. 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. DOI: 10.1039/C1CC14602E
117. 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. DOI: 10.1002/anie.201205921
118. Wang, G. Iodide-catalyzed amide synthesis from alcohols and amines / G. Wang, Q.-Y. Yu, J. Wang, S. Wang, S.-Y. Chen, X.-Q. Yu // *RSC Adv.* – **2013**. – V. 3. – Issue 44. – P. 21306-21310. DOI: 10.1039/C3RA43799J
119. Wang, N. N-Hydroxysuccinimide-promoted Oxidation of Primary Alcohols and Aldehydes to Form Active Esters with Hypervalent (III) Iodine / N. Wang, R. Liu, Q. Xu, X. Liang // *Chem. Lett.* – **2006**. – V. 35. – Issue 6. – P. 566-567. DOI: 10.1246/cl.2006.566

120. Schulze, A. IBX-Mediated Conversion of Primary Alcohols and Aldehydes to N-Hydroxysuccinimide Esters / A. Schulze, A. Giannis // *Adv. Synth. Catal.* – **2004**. – V. 346. – Issue 2-3. – P. 252–256. DOI: 10.1002/adsc.200303195
121. Yao, H. Metal-free oxidative amide formation with N-hydroxysuccinimide and hypervalent iodine reagents / H. Yao, Y. Tang, K. Yamamoto // *Tetrahedron Lett.* – **2012**. – V. 53. – Issue 38. – P. 5094-5098. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.07.024
122. Toledo, H. Organocatalytic oxidation of aldehydes to mixed anhydrides / H. Toledo, E. Pisarevsky, A. Abramovich, A.M. Szpilman // *Chem. Commun.* – **2013**. – V. 49. – Issue 39. – P. 4367-4369. DOI: 10.1039/C2CC35220F
123. Rout, S. K. Copper Catalyzed Oxidative Esterification of Aldehydes with Alkylbenzenes via Cross Dehydrogenative Coupling / S. K. Rout, S. Guin, K. K. Ghara, A. Banerjee, B. K. Patel // *Org. Lett.* – **2012**. – V. 14. – Issue 15. – P. 3982-3985. DOI: 10.1021/ol301756y
124. Sharma, S. Cu(II)-catalyzed oxidative esterification of 2-carbonyl substituted phenols from the alcohol oxidation level / S. Sharma, J. Park, M. Kim, J.H. Kwak, Y.H. Jung, I.S. Kim // *Tetrahedron.* – **2013**. – V. 69. – Issue 45. – P. 9391-9397. DOI: 10.1016/j.tet.2013.08.079
125. Yoo, W.-J. Highly Stereoselective Oxidative Esterification of Aldehydes with β -Dicarbonyl Compounds / W.-J. Yoo, C.-J. Li // *J. Org. Chem.* – **2006**. – V. 71. – Issue 16. – P. 6266-6268. DOI: 10.1021/jo0606103
126. Kumar, G. S. Copper-Catalyzed Oxidative C-O Coupling by Direct C-H Bond Activation of Formamides: Synthesis of Enol Carbamates and 2-Carbonyl-Substituted Phenol Carbamates / G. S. Kumar, C. U. Maheswari, R. A. Kumar, M. L. Kantam, K. R. Reddy, // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2011**. – V. 50. – Issue 49. – P. 11748-11751. DOI: 10.1002/anie.201105020
127. Barve, B. D. Synthesis of Carbamates by Direct C-H Bond Activation of Formamides / B. D. Barve, Y.-C. Wu, M. El-Shazly, D.-W. Chuang, Y.-M. Chung, Y.-H. Tsai, S.-F. Wu, M. Korinek, Y.-C. Du, C.-T. Hsieh, J.-J. Wang, F.-R. Chang, // *Eur. J. Org. Chem.* – **2012**. – Issue 34. – P. 6760-6766. DOI: 10.1002/ejoc.201201160
128. Barve, B. D. Copper-Catalyzed Oxidative Coupling of Formamides with Salicylaldehydes: Synthesis of Carbamates in the Presence of a Sensitive Aldehyde Group / B. D. Barve, Y.-C. Wu, M. El-Shazly, D.-W. Chuang, Y.-B. Cheng, J.-J. Wang, F.-R. Chang // *J. Org. Chem.* – **2014**. – V. 79. – Issue 7. – P. 3206-3214. DOI: 10.1021/jo402798k

129. Saberi, D. CuO nanoparticles supported on α -Fe₂O₃-modified CNTs: a magnetically separable catalyst for oxidative C–O coupling of formamides with 1,3-dicarbonyl compounds / D. Saberi, A. Heydari // *Tetrahedron Lett.* – **2013.** – V. 54. – Issue 32. – P. 4178-4180. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.05.113
130. Phan, N. T. S. A Copper Metal–Organic Framework as an Efficient and Recyclable Catalyst for the Oxidative Cross-Dehydrogenative Coupling of Phenols and Formamides / N. T. S. Phan, T. T. Nguyen, P. H. L. Vu // *ChemCatChem.* – **2013.** – V. 5. – Issue 10. – P. 3068-3077. DOI: 10.1002/cctc.201300400
131. Gopinath, R. A Catalytic Oxidative Esterification of Aldehydes Using V₂O₅–H₂O₂ / R. Gopinath, B.K. Patel, // *Org. Lett.* – **2000.** – V. 2. – Issue 5. – P. 577-579. DOI: 10.1021/ol990383+
132. Gopinath, R. Peroxovanadium-Catalyzed Oxidative Esterification of Aldehydes / R. Gopinath, B. Barkakaty, B. Talukdar, B.K. Patel // *J. Org. Chem.* – **2003.** – V. 68. – Issue 7. – P. 2944-2947. DOI: 10.1021/jo0266902
133. Talukdar, D. VO(acac)₂: An Efficient Catalyst for the Oxidation of Aldehydes to the Corresponding Acids in the Presence of Aqueous H₂O₂ / D. Talukdar, K. Sharma, S.K. Bharadwaj, A.J. Thakur // *Synlett.* – **2013.** – V. 24. – Issue 8. – P. 963-966. DOI: 10.1055/s-0032-1316914
134. Yoo, W.-J. Copper-catalyzed oxidative esterification of alcohols with aldehydes activated by Lewis acids / W.-J. Yoo, C.-J. Li // *Tetrahedron Lett.* – **2007.** – V. 48. – Issue 6. – P. 1033-1035. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.11.169
135. Wu, X.-F. Iron-Catalyzed One-Pot Oxidative Esterification of Aldehydes / X.-F. Wu, C. Darcel // *Eur. J. Org. Chem.* – **2009.** – Issue 8. – P. 1144-1147. DOI: 10.1002/ejoc.200801176
136. Rafiee, E. Controlled immobilization of Keggin-type heteropoly acids on the surface of silica encapsulated γ -Fe₂O₃ nanoparticles and investigation of catalytic activity in the oxidative esterification of arylaldehydes with methanol / E. Rafiee, S. Eavani // *J. Mol. Cat. A. Chem.* – **2013.** – V. 373, P. 30-37. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.02.024
137. Sharma, R. K. Manganese phthalocyanine immobilized on silica gel: Efficient and recyclable catalyst for single-step oxidative esterification of aldehydes with alcohols / R. K. Sharma, S. Gulati // *J. Mol. Cat. A: Chem.* – **2012.** – V. 363-364. – P. 291-303. DOI: 10.1016/j.molcata.2012.07.004
138. Esfandiari, H. Nickel(II) catalyzed oxidation of aldehyde derivatives to their carboxylic acid or ester analogs / H. Esfandiari, S. Jameh-bozorgi, S. Esmailzadeh, M. R. M.

- Shafiee, M. Ghashang // *Research on Chemical Intermediates*. – **2013**. – V. 39. – Issue 7. – P. 3319-3325. DOI: 10.1007/s11164-012-0844-y
139. Wu, X.-F. Zinc-catalyzed oxidative esterification of aromatic aldehydes / X.-F. Wu // *Tetrahedron Lett.* – **2012**. – V. 53. – Issue 26. – P. 3397-3399. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.04.111
140. Zhao, J. Cu-Catalyzed C(sp³)-H Bond Activation Reaction for Direct Preparation of Cycloallyl Esters from Cycloalkanes and Aromatic Aldehydes / J. Zhao, H. Fang, J. Han, Y. Pan // *Org. Lett.* – **2014**. – V. 16. – Issue 9. – P. 2530-2533. DOI: 10.1021/ol5009119
141. O'Connor, B. A new method for the conversion of aldehydes to methyl esters using pyridinium dichromate and methanol in dimethylformamide / B. O'Connor, G. Just // *Tetrahedron Lett.* – **1987**. – V. 28. – Issue 28. – P. 3235-3236. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)95480-7
142. Sinha, A. K. An efficient chemoselective strategy for the preparation of (E)-cinnamic esters from cinnamaldehydes using heterogeneous catalyst and DDQ / A. K. Sinha, A. Sharma, A. Swaroop, V. Kumar // *Tetrahedron*. – **2007**. – V. 63. – Issue 4. – P. 1000-1007. DOI: 10.1016/j.tet.2006.11.011
143. Sakuragi, H. Photochemical oxidative esterification of benzaldehyde in alcoholic solutions under oxygen atmosphere / H. Sakuragi, K. Tokumaru // *Chem. Lett.* – **1974**. – V. 3. – Issue 5. – P. 475-476. DOI: 10.1246/cl.1974.475
144. Sundararaman, P., One step conversion of aldehydes to esters / P. Sundararaman, E. C. Walker, C. Djerassi // *Tetrahedron Lett.* – **1978**. – V. 19. – Issue 19. – P. 1627-1628. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)94623-4
145. Mineno, T. The Effect of Indium(III) Triflate in Oxone-Mediated Oxidative Methyl Esterification of Aldehydes / T. Mineno, M. Sakai, A. Ubukata, K. Nakahara, H. Yoshimitsu, H. Kansui // *Chem. Pharm. Bull.* – **2013**. – V. 61. – Issue 8. – P. 870-872. DOI: 10.1248/cpb.c13-00072
146. Mineno, T. Oxone-Mediated Oxidative Esterification of Heterocyclic Aldehydes Using Indium(III) Triflate / T. Mineno, S. Yoshino, A. Ubukata // *Green and Sustainable Chemistry*. – **2014**. – V. 4. – P. 20-23. DOI: 10.4236/gsc.2014.41004
147. Travis, B. R. Facile Oxidation of Aldehydes to Acids and Esters with Oxone / B. R. Travis, M. Sivakumar, G. O. Hollist, B. Borhan // *Org. Lett.* – **2003**. – V. 5. – Issue 7. – P. 1031-1034. DOI: 10.1021/ol0340078
148. Nishihara, A. Oxidation of aldehyde in alcoholic media with the Caro acid / A. Nishihara, I. Kubota // *J. Org. Chem.* – **1968**. – V. 33. – Issue 6. – P. 2525-2526. DOI: 10.1021/jo01270a082

149. Feng, J.-B. Calcium and magnesium chlorides-catalyzed oxidative esterification of aromatic aldehydes / J.-B. Feng, J.-L. Gong, Q. Li, X.-F. Wu // *Tetrahedron Lett.* – **2014**. – V. 55. – Issue 9. – P. 1657-1659. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.01.111
150. Tank, R. Hydrogen peroxide mediated efficient amidation and esterification of aldehydes: Scope and selectivity / R. Tank, U. Pathak, M. Vimal, S. Bhattacharyya, L.K. Pandey // *Green Chem.* – **2011**. – V. 13. – Issue 12. – P. 3350-3354. DOI: 10.1039/C1GC16041A
151. Kelly, C. B. Oxidative Esterification of Aldehydes Using a Recyclable Oxoammonium Salt / C. B. Kelly, M. A. Mercadante, R. J. Wiles, N. E. Leadbeater // *Org. Lett.* – **2013**. – V. 15. – Issue 9. – P. 2222-2225. DOI: 10.1021/ol400785d
152. Srimani, D. Ruthenium Pincer-Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling of Primary Alcohols with Secondary Alcohols under Neutral Conditions / D. Srimani, E. Balaraman, B. Gnanaprakasam, Y. Ben-David, D. Milstein // *Adv. Synth. Catal.* – **2012**. – V. 354. – Issue 13. – P. 2403-2406. DOI: 10.1002/adsc.201200438
153. Tanaka, A. Iodoarene-Mediated α -Tosyloxylation of Ketones with MCPBA and p-Toluenesulfonic Acid / A. Tanaka, K. Moriyama, H. Togo // *Synlett.* – **2011**. – Issue 13. – P. 1853-1858. DOI: 10.1055/s-0030-1260948
154. Hu, J. A Novel One-Pot Method for α -Tosyloxylation of Ketones Using a Catalytic Amount of Ammonium Iodide / J. Hu, M. Zhu, Y. Xu, J. Yan // *Synthesis.* – **2012**. – V. 44. – P. 1226-1232. DOI: 10.1055/s-0031-1289750
155. Yu, J. Various α -Oxygen Functionalizations of β -Dicarbonyl Compounds Mediated by the Hypervalent Iodine(III) Reagent p-Iodotoluene Difluoride with Different Oxygen-Containing Nucleophiles / J. Yu, J. Tian, C. Zhang // *Adv. Synth. Catal.* – **2010**. – V. 352. – Issue 2-3. – P. 531-546. DOI: 10.1002/adsc.200900737
156. Yu, J. Enantioselective α -tosyloxylation of ketones catalyzed by spirobiindane scaffold-based chiral iodoarenes / J. Yu, J. Cui, X.-S. Hou, S.-S. Liu, W.-C. Gao, S. Jiang, J. Tian, C. Zhang // *Tetrahedron: Asymmetry.* – **2011**. – V. 22. – Issue 23. – P. 2039-2055. DOI: 10.1016/j.tetasy.2011.12.003
157. Moriarty, R. M. Hypervalent iodine oxidation: α -Functionalization of β -dicarbonyl compounds using iodosobenzene / R. M. Moriarty, R. K. Vaid, V. T. Ravikumar, B. K. Vaid, T. E. Hopkins // *Tetrahedron.* – **1988**. – V. 44. – Issue 6. – P. 1603-1607. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)86720-X
158. Price, D. A. High Throughput Synthesis of Functionalised 1,3-Diones and Subsequent Heterocycle Formation / D. A. Price, S. Gayton, P. A. Stupple // *Synlett.* – **2002**. – Issue 7. – P. 1170-1172. DOI: 10.1055/s-2002-32577

159. Liu, W.-B. PIDA/Bu₄NBr/KOH-Oxidized Direct α -Acetoxylation of sp³ C-H Bonds Adjacent to Carbonyl / W.-B. Liu, C. Chen, Q. Zhang, Z.-B. Zhu // *Bull. Korean Chem. Soc.* – **2012**. – V. 33. – Issue 6. – P. 1823-1824.
160. Yamamoto, Y. PhI- and polymer-supported PhI-catalyzed oxidative conversion of ketones and alcohols to α -tosyloxyketones with m-chloroperbenzoic acid and p-toluenesulfonic acid / Y. Yamamoto, Y. Kawano, P.H. Toy, H. Togo // *Tetrahedron*. – **2007**. – V. 63. – Issue 22. – P. 4680-4687. DOI: 10.1016/j.tet.2007.03.091
161. Suzuki, Y. Novel Preparation of Polymer-Supported Iodobenzene and Its Synthetic Utility as a Recyclable Reagent with m-Chloroperbenzoic Acid / Y. Suzuki, H. Togo // *Synthesis*. – **2010**. – Issue 14. – P. 2355-2360. DOI: 10.1055/s-0029-1218795
162. Sheng, J. An Efficient Method for the α -Acetoxylation of Ketones / J. Sheng, X. Li, M. Tang, B. Gao, G. Huang // *Synthesis*. – **2007**. – Issue 8. – P. 1165-1168. DOI: 10.1055/s-2007-965984
163. Tanaka, A. 4-MeC₆H₄I-Mediated Efficient α -Tosyloxylation of Ketones with Oxone® and p-Toluenesulfonic Acid in Acetonitrile / A. Tanaka, H. Togo // *Synlett*. – **2009**. – Issue 20. – P. 3360-3364. DOI: 10.1055/s-0029-1218370
164. Uyanik, M. In Situ Generated (Hypo)Iodite Catalysts for the Direct α -Oxyacylation of Carbonyl Compounds with Carboxylic Acid / M. Uyanik, D. Suzuki, T. Yasui, K. Ishihara // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2011**. – V. 50. – Issue 23. – P. 5331-5334. DOI: 10.1002/anie.201101522
165. Li, X. TBAI-catalyzed oxidative coupling of β -ketoesters with carboxylic acid: synthesis of α -carboxylic- β -ketoesters / X. Li, C. Zhou, X. Xu // *ARKIVOC*. – **2012**. – Part ix. – P. 150-158.
166. Guo, S. The Bu₄Ni-catalyzed α -acyloxylation of ketones with benzylic alcohols / S. Guo, J.-T. Yu, Q. Dai, H. Yang, J. Cheng // *Chem. Commun.* – **2014**. – V. 50. – Issue 47. – P. 6240-6242. DOI: 10.1039/C4CC01652A
167. Terent'ev, A. O. Synthesis of Asymmetric Peroxides: Transition Metal (Cu, Fe, Mn, Co) Catalyzed Peroxidation of β -Dicarbonyl Compounds with tert-Butyl Hydroperoxide / A. O. Terent'ev, D. A. Borisov, I. A. Yaremenko, V. V. Chernyshev, G. I. Nikishin // *J. Org. Chem.* – **2010**. – V. 75. – Issue 15. – P. 5065-5071. DOI: 10.1021/jo100793j
168. 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. DOI: 10.1055/s-0030-1260027

169. Kharasch, M. S. Metal Salt-Induced Homolytic Reactions. I. A New Method of Introducing Peroxy Groups into Organic Molecules / M. S. Kharasch, A. Fono // *J. Org. Chem.* – **1959**. – V. 24. – Issue 1. – P. 72-78. DOI: 10.1021/jo01083a022
170. Baidya, M. Catalytic Enantioselective O-Nitrosocarbonyl Aldol Reaction of β -Dicarbonyl Compounds / M. Baidya, K. A. Griffin, H. Yamamoto // *J. Am. Chem. Soc.* – **2012**. – V. 134. – Issue 45. – P. 18566-18569. DOI: 10.1021/ja309311z
171. Tanyeli, C. Manganese(III) acetate based tandem oxidation of various cyclic β -alkoxy α,β -unsaturated ketones / C. Tanyeli, B. Sezen // *Tetrahedron Lett.* – **2000**. – V. 41. – Issue 41. – P. 7973-7976. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)01374-5
172. Tanyeli, C. Manganese(III) acetate based selective oxidation of the tertiary α' -position on various cyclic α,β -unsaturated ketones / C. Tanyeli, B. Sezen, Ç. İyigün, O. Elmalı // *Tetrahedron Lett.* – **2001**. – V. 42. – Issue 36. – P. 6397-6399. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01262-X
173. Tanyeli, C. Manganese(III) acetate based tandem oxidation of various α and β -alkoxy α,β -unsaturated ketones / C. Tanyeli, D. Özdemirhan, B. Sezen // *Tetrahedron*. – **2002**. – V. 58. – Issue 50. – P. 9983-9988. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)01350-9
174. Tanyeli, C. Manganese(III) acetate promoted acetoxylation of various α,β -unsaturated cyclopentanones / C. Tanyeli, A. Tosun, E. Turkut, B. Sezen // *Tetrahedron*. – **2003**. – V. 59. – Issue 7. – P. 1055-1058. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)01634-4
175. Tanyeli, C. Manganese(III) acetate based oxidation of substituted α' -position on cyclic α,β -unsaturated ketones / C. Tanyeli, Ç. İyigün // *Tetrahedron*. – **2003**. – V. 59. – Issue 36. – P. 7135-7139. DOI: 10.1016/S0040-4020(03)01094-9
176. Demir, A. S. Reinvestigation of the synthetic and mechanistic aspects of Mn(III) acetate mediated oxidation of enones / A. S. Demir, Ö. Reis, A. C. Iğdir // *Tetrahedron*. – **2004**. – V. 60. – Issue 15. – P. 3427-3432. DOI: 10.1016/j.tet.2004.02.039
177. Demir, A. S. A new and efficient chemoenzymatic route to both enantiomers of α' -acetoxy and α' -hydroxy- α -methoxy cyclic enones / A. S. Demir, Z. Caliskan, A. E. Aydın, I. Bicer // *Tetrahedron: Asymmetry*. – **2006**. – V. 17. – Issue 5. – P. 786-791. DOI: 10.1016/j.tetasy.2006.01.025
178. Demir, A. S. Potassium permanganate/carboxylic acid/organic solvent: a powerful reagent for enone oxidation and aryl coupling reactions / A. S. Demir, H. Findik // *Tetrahedron*. – **2008**. – V. 64. – Issue 27. – P. 6196-6201. DOI: 10.1016/j.tet.2008.05.004

179. Kitching, W. Allylic Oxidation of Olefins by Palladium Acetate / W. Kitching, Z. Rappoport, S. Winstein, W. G. Young // *J. Am. Chem. Soc.* – **1966**. – V. 88. – Issue 9. – P. 2054-2055. DOI: 10.1021/ja00961a043
180. Engelin, C. Mechanistic Investigation of Palladium-Catalyzed Allylic C–H Activation / C. Engelin, T. Jensen, S. Rodriguez-Rodriguez, P. Fristrup // *ACS Catal.* – **2013**. – V. 3. – Issue 3. – P. 294-302. DOI: 10.1021/cs3007878
181. Grennberg, H. Mechanism of Palladium-Catalyzed Allylic Acetoxylation of Cyclohexene / H. Grennberg, J.-E. Bäckvall // *Chem. Eur. J.* – **1998**. – V. 4. – Issue 6. – P. 1083-1089. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3765(19980615)4:6<1083::AID-CHEM1083>3.0.CO;2-F
182. Chen, M. S. Serial Ligand Catalysis: A Highly Selective Allylic C–H Oxidation / M. S. Chen, N. Prabakaran, N. A. Labenz, M. C. White // *J. Am. Chem. Soc.* – **2005**. – V. 127. – Issue 19. – P. 6970-6971. DOI: 10.1021/ja0500198
183. Chen, M. S. A Sulfoxide-Promoted, Catalytic Method for the Regioselective Synthesis of Allylic Acetates from Monosubstituted Olefins via C–H Oxidation / M. S. Chen, M. C. White // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004**. – V. 126. – Issue 5. – P. 1346-1347. DOI: 10.1021/ja039107n
184. Covell, D. J. A Chiral Lewis Acid Strategy for Enantioselective Allylic C–H Oxidation / D. J. Covell, M. C. White // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2008**. – V. 47. – Issue 34. – P. 6448-6451. DOI: 10.1002/anie.200802106
185. Campbell, A. N. Allylic C–H Acetoxylation with a 4,5-Diazafluorenone-Ligated Palladium Catalyst: A Ligand-Based Strategy To Achieve Aerobic Catalytic Turnover / A. N. Campbell, P. B. White, I. A. Guzei, S. S. Stahl // *J. Am. Chem. Soc.* – **2010**. – V. 132. – Issue 43. – P. 15116-15119. DOI: 10.1021/ja105829t
186. Mitsudome, T. Convenient and Efficient Pd-Catalyzed Regioselective Oxyfunctionalization of Terminal Olefins by Using Molecular Oxygen as Sole Reoxidant / T. Mitsudome, T. Umetani, N. Nosaka, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2006**. – V. 45. – Issue 3. – P. 481-485. DOI: 10.1002/anie.200502886
187. Vermeulen, N. A. Synthesis of Complex Allylic Esters via C–H Oxidation vs C–C Bond Formation / N. A. Vermeulen, J. H. Delcamp, M. C. White // *J. Am. Chem. Soc.* – **2010**. – V. 132. – Issue 32. – P. 11323-11328. DOI: 10.1021/ja104826g
188. Thiery, E. Palladium-Catalyzed Allylic Acyloxylation of Terminal Alkenes in the Presence of a Base / E. Thiery, C. Aouf, J. Belloy, D. Harakat, J. Le Bras, J. Muzart // *J. Org. Chem.* – **2010**. – V. 75. – Issue 5. – P. 1771-1774. DOI: 10.1021/jo902587u

189. Check, C. T. Oxidant-Controlled Stereoselectivity in the Pd-Catalyzed Allylic Oxidation of cis-Vinylsilanes / C. T. Check, W. H. Henderson, B. C. Wray, M. J. V. Eynden, J. P. Stambuli // *J. Am. Chem. Soc.* – **2011**. – V. 133. – Issue 46. – P. 18503-18505. DOI: 10.1021/ja2089102
190. Macsári, I. Copper(II) mediated regioselective acetoxylation of allylic acetates and 1,4-diacetoxylation of alkenes / I. Macsári, K. J. Szabó // *Tetrahedron Lett.* – **1998**. – V. 39. – Issue 35. – P. 6345-6348. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)01304-5
191. García-Cabeza, A. L. Allylic Oxidation of Alkenes Catalyzed by a Copper–Aluminum Mixed Oxide / A. L. García-Cabeza, R. Marín-Barrios, F.J. Moreno-Dorado, M.J. Ortega, G.M. Massanet, F.M. Guerra // *Org. Lett.* – **2014**. – V. 16. – Issue 6. – P. 1598-1601. DOI: 10.1021/ol500198c
192. Liu, H. Palladium-Catalyzed Benzoylation of Carboxylic Acids with Toluene via Benzylic C–H Activation / H. Liu, G. Shi, S. Pan, Y. Jiang, Y. Zhang // *Org. Lett.* – **2013**. – V. 15. – Issue 16. – P. 4098-4101. DOI: 10.1021/ol401687f
193. Benhmid, A. One-step synthesis of benzyl acetate by gas phase acetoxylation of toluene over highly active and selective Pd–Sb–TiO₂ catalysts / A. Benhmid, K. V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, // *Chem. Commun.* – **2004**. – Issue 18. – P. 2118-2119. DOI: 10.1039/B406396A
194. Kalevaru, V. N. Palladium-catalysed vapour phase aerobic acetoxylation of toluene to benzyl acetate / V. N. Kalevaru, A. Benhmid, J. Radnik, M.-M. Pohl, B. Lücke, A. Martin // *Catal. Today.* – **2009**. – V. 141. – Issue 3-4. – P. 317-324. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.06.004
195. Gatla, S. Key properties promoting high activity and stability of supported PdSb/TiO₂ catalysts in the acetoxylation of toluene to benzyl acetate / S. Gatla, N. Madaan, J. Radnik, V. N. Kalevaru, M.-M. Pohl, B. Lücke, A. Martin, A. Brückner // *Appl. Catal. A: General.* – **2011**. – V. 398. – Issue 1-2. – P. 104-112. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.03.025
196. Madaan, N. The Impact of Reaction Pressure on the Catalytic Performance of the Pd-Sb/TiO₂ Catalyst in the Acetoxylation of Toluene into Benzyl Acetate / N. Madaan, S. Gatla, V.N. Kalevaru, J. Radnik, M.-M. Pohl, B. Lücke, A. Brückner, A. Martin, // *ChemCatChem.* **2013**. – V. 5. – Issue 1. – P. 185-191. DOI: 10.1002/cctc.201200522
197. 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. DOI: 10.1021/ol3013606

198. 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. DOI: 10.1039/C3CC40832A
199. Zaimoku, H. Iodine-Mediated α -Acetoxylation of 2,3-Disubstituted Indoles / H. Zaimoku, T. Hatta, T. Taniguchi, H. Ishibashi // *Org. Lett.* – **2012**. – V. 14. – Issue 23. – P. 6088-6091. DOI: 10.1021/ol302983t
200. Kumar, V. DDQ catalyzed benzylic acetoxylation of arylalkanes: a case of exquisitely controlled oxidation under sonochemical activation / V. Kumar, A. Sharma, M. Sharma, U. K. Sharma, A. K. Sinha // *Tetrahedron*. – **2007**. – V. 63. – Issue 39. – P. 9718-9723. DOI: 10.1016/j.tet.2007.07.018
201. Yi, H. DDQ-Catalyzed Oxidative C-O Coupling Of sp^3 C-H Bonds With Carboxylic Acids / H. Yi, Q. Liu, J. Liu, Z. Zeng, Y. Yang, A. Lei // *ChemSusChem*. – **2012**. – V. 5. – Issue 11. – P. 2143-2146. DOI: 10.1002/cssc.201200458
202. Aubry, S. Oxidative Nucleophilic Substitution (SNOx) of the Benzylic Position as a Tunable Synthesis of Tetrahydroisoquinoline Natural Alkaloid Analogues / S. Aubry, S. Pellet-Rostaing, M. Lemaire, // *Eur. J. Org. Chem.* – **2007**. – Issue 31. – P. 5212-5225. DOI: 10.1002/ejoc.200700366
203. Estévez, J. C. A New Simple Route to Styrylamides / J. C. Estévez, M. C. Villaverde, R. J. Estévez, J. A. Seijas, L. Castedo // *Synth. Commun.* – **1990**. – V. 20. – Issue 4. – P. 503-507. DOI: 10.1080/00397919008244897
204. Guy, A. Stereoselective acetoxylation of chiral phenylacetic esters / A. Guy, A. Lemor, D. Imbert, M. Lemair // *Tetrahedron Lett.* – **1989**. – V. 30. – Issue 3. – P. 327-330. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)95192-X
205. Li, Y. A Highly Efficient, Metal-Free and Convenient Diarylallyl Ether/Thioether Formation via Oxidative C-H Activation / Y. Li, W. Bao // *Adv. Synth. Catal.* – **2009**. – V. 351. – Issue 6. – P. 865-868. DOI: 10.1002/adsc.200800810
206. Mo, H. A DDQ-promoted metal-free cross-coupling of 1,3-diarylpropynes with hydroxyl via Sp^3 C-H bond activation to form C-O bond / H. Mo, W. Bao // *Tetrahedron*. – **2011**. – V. 67. – Issue 26. – P. 4793-4799. DOI: 10.1016/j.tet.2011.05.030
207. Wang, T. Iron-Facilitated Oxidative Dehydrogenative C-O Bond Formation by Propargylic C(sp^3)-H Functionalization / T. Wang, W. Zhou, H. Yin, J.-A. Ma, N. Jiao // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2012**. – V. 51. – Issue 43. – P. 10823-10826. DOI: 10.1002/anie.201205779
208. Jin, J. A Concise, Metal-Free Approach to the Synthesis of Oxime Ethers from Cross-Dehydrogenative-Coupling of sp^3 C-H Bonds with Oximes / J. Jin, Y. Li, Z.-J. Wang,

- W.-X. Qian, W.-L. Bao // *Eur. J. Org. Chem.* – **2010**. – Issue 7. – P. 1235-1238. DOI: 10.1002/ejoc.200901321
- 209.He, H.-F. Formation of C-O Bond via Cross-Dehydrogenative Coupling between Isochroman and Oxime under Metal-Free Oxidation Conditions / H.-F. He, K. Wang, B. Xing, G. Sheng, T. Ma, W. Bao // *Synlett.* – **2013**. – V. 24. – Issue 2. – P. 211-214. DOI: 10.1055/s-0032-1317960
- 210.Bouquet, M. Preparation of Alkylarylcarbinols by Mono-Oxydation at the Benzylic Position Using 2,3-Dichloro-5,6-Dicyanobenzoquinone (D.D.Q.) / M. Bouquet, A. Guy, M. Lemaire, J. P. Guetté // *Synth. Commun.* – **1985**. – V. 15. – Issue 13. – P. 1153-1157. DOI: 10.1080/00397918508077258
- 211.Lee, J. M. Cu-Facilitated C-O Bond Formation Using N-Hydroxyphthalimide: Efficient and Selective Functionalization of Benzyl- and Allylic C-H bonds / J. M. Lee, E. J. Park, S. H. Cho, S. Chang // *J.Am.Chem.Soc.* – **2008**. – V. 130. – Issue 25. – P. 7824-7825. DOI: 10.1021/ja8031218
- 212.Koshino, N. Kinetic Study of the Phthalimide N-Oxyl Radical in Acetic Acid. Hydrogen Abstraction from Substituted Toluenes, Benzaldehydes, and Benzyl Alcohols / N. Koshino, B. Saha, J. H. Espenson // *J. Org. Chem.* – **2003**. – V. 68. – Issue 24. – P. 9364–9370. DOI: 10.1021/jo0348017
- 213.Coseri, S. A New and Efficient Heterogeneous System for the Phthalimide N-Oxyl (PINO) Radical Generation / S. Coseri // *Eur. J. Org. Chem.* – **2007**. – Issue 11. – P. 1725-1729. DOI: 10.1002/ejoc.200601072
- 214.Coseri, S. N-Hydroxyphthalimide (NHPI)/lead tetraacetate reactions with cyclic and acyclic alkenes / S. Coseri // *J. Phys. Org. Chem.* – **2009**. – V. 22. – Issue 5. – P. 397-402. DOI: 10.1002/poc.1466
- 215.Minisci, F. Selective functionalisation of hydrocarbons by nitric acid and aerobic oxidation catalysed by N-hydroxyphthalimide and iodine under mild conditions / F. Minisci, F. Recupero, C. Gambarotti, C. Punta, R. Paganelli // *Tetrahedron Lett.* – **2003**. – V. 44. – Issue 36. – P. 6919-6922. DOI: 10.1016/S0040-4039(03)01687-3
- 216.Khan, K. M. An expedient esterification of aromatic carboxylic acids using sodium bromate and sodium hydrogen sulfite / K. M. Khan, G. M. Maharvi, S. Hayat, Zia-Ullah, M. Iqbal Choudhary, Atta-ur-Rahman // *Tetrahedron.* – **2003**. – V. 59. – Issue 29. – P. 5549-5554. DOI: 10.1016/S0040-4020(03)00812-3
- 217.Rout, S. K. Directing Group Assisted Copper-Catalyzed Chemoselective O-Aroylation of Phenols and Enols Using Alkylbenzenes / S. K. Rout, S. Guin, A. Banerjee, N. Khatun,

- A. Gogoi, B. K. Patel // *Org. Lett.* – **2013.** – V. 15. – Issue 16. – P. 4106-4109. DOI: 10.1021/ol401682a
218. Iwata, S. Synthesis of tert-Butyl Peroxyacetals from Benzyl, Allyl, or Propargyl Ethers via Iron-Promoted C-H Bond Functionalization / S. Iwata, T. Hata, H. Urabe // *Adv. Synth. Catal.* – **2012.** – V. 354. – Issue 18. – P. 3480-3484. DOI: 10.1002/adsc.201200410
219. Macedo, A. G. Catalytic Performance of Ceria Nanorods in Liquid-Phase Oxidations of Hydrocarbons with tert-Butyl Hydroperoxide / A. G. Macedo, S. E. M. Fernandes, A. A. Valente, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, J. Rocha // *Molecules.* – **2010.** – V. 15. – Issue 2. – P. 747-765. DOI: 10.3390/molecules15020747
220. Boldron, C. Copper-Mediated Selective Oxidation of a C-H Bond / C. Boldron, P. Gamez, D. M. Tooke, A.L. Spek, J. Reedijk // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2005.** – V. 44. – Issue 23. – P. 3585-3587. DOI: 10.1002/anie.200462946
221. Boldron, C. Selective copper(II)-mediated oxidative coupling of a nucleophilic reagent to the para-methyl group of 2,4,6-trimethylphenol / C. Boldron, Ş. Özalp-Yaman, P. Gamez, D.M. Tooke, A.L. Spek, J. Reedijk // *Dalton Trans.* – **2005.** – Issue 21. – P. 3535-3541. DOI: 10.1039/B507199B
222. Akhlaghinia, B. Ceria nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of benzylic C-H bonds / B. Akhlaghinia, H. Ebrahimabadi, E. K. Goharshadi, S. Samiee, S. Rezazadeh // *J. Mol. Cat. A: Chem.* – **2012.** – V. 357. – P. 67-72. DOI: 10.1016/j.molcata.2012.01.020
223. Shaikh, T. M. NaIO₄-mediated C-H activation of alkylbenzenes and alkanes with LiBr / T. M. Shaikh, A. Sudalai // *Tetrahedron Lett.* – **2005.** – V. 46. – Issue 33. – P. 5589-5592. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.06.033
224. Khenkin, A. M. Oxidation of Alkylarenes by Nitrate Catalyzed by Polyoxophosphomolybdates: Synthetic Applications and Mechanistic Insights / A. M. Khenkin, R. Neumann // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004.** – V. 126. – Issue 20. – P. 6356-6362. DOI: 10.1021/ja031710i
225. Occhipinti, G. A Switchable Oxidation Process Leading to Two Various Versatile Pharmaceutical Intermediates / G. Occhipinti, L. Liguori, A. Tsoukala, H.-R. Bjørsvik // *Org. Process Res. Dev.* – **2010.** – V. 14. – Issue 6. – P. 1379-1384. DOI: 10.1021/op100185x
226. Cho, S.-D. The first preparation of α -functionalized benzylamine / S.-D. Cho, H.-J. Kim, C. Ahn, J.R. Falck, D.-S. Shin // *Tetrahedron Lett.* – **1999.** – V. 40. – Issue 47. – P. 8215-8217. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)01713-X

227. Iwaoka, M. Catalytic Conversion of Alkenes into Allylic Ethers and Esters using Diselenides having Internal Tertiary Amines / M. Iwaoka, S. Tomoda // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – **1992**. – Issue 17. – P. 1165-1167. DOI: 10.1039/c39920001165
228. Tiecco, M. Catalytic conversion of (β,γ -unsaturated esters, amides and nitriles into γ -alkoxy or γ -hydroxy α,β -unsaturated derivatives induced by persulfate anion oxidation of diphenyl diselenide / M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, L. Bagnoli, C. Santi // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – **1993**. – Issue 7. – P. 637-639. DOI: 10.1039/C39930000637
229. Shibuya, K. A Novel Allylic Oxidation Using a Combination of Formic Acid and Selenium Dioxide / K. Shibuya // *Synth. Commun.* – **1994**. – V. 24. – Issue 20. – P. 2923-2941. DOI: 10.1080/00397919408010614
230. Chen, L. Bu_4NI -Catalyzed C-O 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. DOI: 10.1002/chem.201100192
231. Zhang, S. Bu_4NI -catalyzed decarboxylative acyloxylation of an sp^3 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. DOI: 10.1039/C3OB40748A
232. Zhao, J. Iron-Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling Esterification of Unactive C(sp^3)-H Bonds with Carboxylic Acids for the Synthesis of α -Acyloxy Ethers / J. Zhao, H. Fang, W. Zhou, J. Han, Y. Pan // *J. Org. Chem.* – **2014**. – V. 79. – Issue 9. – P. 3847-3855. DOI: 10.1021/jo500192h
233. Barve, B. D. Iron-Catalyzed Oxidative Direct α -C-H Bond Functionalization of Cyclic Ethers: Selective C-O Bond Formation in the Presence of a Labile Aldehyde Group / B. D. Barve, Y.-C. Wu, M. El-Shazly, M. Korinek, Y.-B. Cheng, J.-J. Wang, F.-R. Chang // *Org. Lett.* – **2014**. – V. 16. – Issue 7. – P. 1912-1915. DOI: 10.1021/ol5004115
234. Park, J. Copper-Catalyzed Oxidative C-O Bond Formation of 2-Acyl Phenols and 1,3-Dicarbonyl Compounds with Ethers: Direct Access to Phenol Esters and Enol Esters / J. Park, S. H. Han, S. Sharma, S. Han, Y. Shin, N. K. Mishra, J. H. Kwak, C. H. Lee, J. Lee, I. S. Kim // *J. Org. Chem.* – **2014**. – V. 79. – Issue 10. – P. 4735-4742. DOI: 10.1021/jo500576x
235. Phan, N. T. S. Expanding applications of copper-based metal-organic frameworks in catalysis: Oxidative C-O coupling by direct C-H activation of ethers over

- $\text{Cu}_2(\text{BPDC})_2(\text{BPY})$ as an efficient heterogeneous catalyst / N. T. S. Phan, P. H. L. Vu, T. T. Nguyen // *J. Catal.* – **2013**. – V. 306. – P. 38-46. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.06.006
236. Murahash, S.-I. Ruthenium-catalyzed oxidation of β -lactams with molecular oxygen and aldehydes / S.-I. Murahash, T. Saito, T. Naota, H. Kumobayashi, S. Akutagawa // *Tetrahedron Lett.* – **1991**. – V. 32. – Issue 42. – P. 5991-5994. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)79446-9
237. Murahashi, S. Ruthenium-catalyzed oxidation of amides and lactams with peroxides / S. Murahashi, T. Naota, T. Kuwabara, T. Saito, H. Kumobayashi, S. Akutagawa // *J. Am. Chem. Soc.* – **1990**. – V. 112. – Issue 21. – P. 7820-7822. DOI: 10.1021/ja00177a067
238. Shu, X.-Z. Selective Functionalization of sp^3 C–H Bonds Adjacent to Nitrogen Using (Diacetoxyiodo)benzene (DIB) / X.-Z. Shu, X.-F. Xia, Y.-F. Yang, K.-G. Ji, X.-Y. Liu, Y.-M. Liang // *J. Org. Chem.* – **2009**. – V. 74. – Issue 19. – P. 7464-7469. DOI: 10.1021/jo901583r
239. Weinberg, N. L. The Anodic Oxidation of Organic Compounds. II. The Electrochemical Alkoxylation of Tertiary Amines / N. L. Weinberg, E. A. Brown // *J. Org. Chem.* – **1966**. – V. 31. – Issue 12. – P. 4058-4061. DOI: 10.1021/jo01350a041
240. Liang, D. Palladium-catalyzed oxidative C–O cross-coupling of ketene dithioacetals and carboxylic acids / D. Liang, M. Wang, Y. Dong, Y. Guo, Q. Liu, // *RSC Adv.* – **2014**. – V. 4. – Issue 13. – P. 6564-6567. DOI: 10.1039/C3RA47282E
241. Liu, X. Direct β -Acyloxylation of Enamines via PhIO-Mediated Intermolecular Oxidative C–O Bond Formation and Its Application to the Synthesis of Oxazoles / X. Liu, R. Cheng, F. Zhao, D. Zhang-Negrerie, Y. Du, K. Zhao // *Org. Lett.* – **2012**. – V. 14. – Issue 21. – P. 5480-5483. DOI: 10.1021/ol3025583
242. Liu, H. Direct acetoxylation and etherification of anilides using phenyliodine bis(trifluoroacetate) / H. Liu, X. Wang, Y. Gu // *Org. Biomol. Chem.* – **2011**. – V. 9. – Issue 5. – P. 1614-1620. DOI: 10.1039/C0OB00749H
243. Liu, H. A novel method for tosyloxylation of anilides using phenyliodine bistrifluoroacetate (PIFA) / H. Liu, Y. Xie, Y. Gu // *Tetrahedron Lett.* – **2011**. – V. 52. – Issue 33. – P. 4324-4326. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.06.041
244. Pelter, A. Phenolic oxidations with phenyliodonium diacetate / A. Pelter, S. M. A. Elgendy // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – **1993**. – Issue 16. – P. 1891-1896. DOI: 10.1039/P19930001891
245. Flecka, A. E. Mixed Quinone Monoketals via Iodobenzene Diacetate Oxidation / A. E. Flecka, J. A. Hobarta, G. W. Morrow // *Synth. Commun.* – **1992**. – V. 22. – Issue 1. – P. 179-187. DOI: 10.1080/00397919208021090

246. Mitchell, A. S. Oxidations of substituted phenols with hypervalent iodine: Applications to the phthalide annulation route to anthraquinones / A. S. Mitchell, R. A. Russell // *Tetrahedron Lett.* – **1993**. – V. 34. – Issue 3. – P. 545-548. DOI: 10.1016/0040-4039(93)85123-E
247. Omura, K. p-Quinolins and p-Quinol Ethers from 2,4,6-Trialkylphenols / K. Omura, // *Synthesis.* – **2010**. – Issue 2. – P. 208-210. DOI: 10.1055/s-0029-1217127
248. Takemura, N. Copper-Catalyzed C–H Alkoxylation of Azoles / N. Takemura, Y. Kuninobu, M. Kanai // *Org. Lett.* – **2013**. – V. 15. – Issue 4. – P. 844-847. DOI: 10.1021/ol303533z
249. Halper, S. R. Preparation and characterization of asymmetric α -alkoxy dipyrin ligands and their metal complexes / S. R. Halper, J. R. Stork, S. M. Cohen // *Dalton Trans.* – **2007**. – Issue 10. – P. 1067-1074. DOI: 10.1039/B615801C
250. Takuwa, A. The Addition of Alcohol to 1,2-Naphthoquinone Promoted by Metal Ions. A Facile Synthesis of 4-Alkoxy-1,2-naphthoquinones / A. Takuwa, O. Soga, H. Iwamoto, K. Maruyama // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – **1986**. – V. 59. – Issue 9. – P. 2959-2961. DOI: 10.1246/bcsj.59.2959
251. Kidwai, M. Microwave-induced Selective Alkoxylation of 1,4-Naphthoquinones / M. Kidwai, P. Kumar, S. Kohli // *J. Chem. Res. (S)*. – **1997**. – Issue 1. – P. 24-25. DOI: 10.1039/A601810F
252. V. Bansal, Microwave-induced Monohydroxymethylation and Monoalkoxylation of 1,4-Naphthoquinones / V. Bansal, J. Sharma, R. N. Khanna // *J. Chem. Res. (S)*. – **1998**. – Issue 11. – P. 720-721. DOI: 10.1039/A803513J
253. N. Komiya, Ruthenium-catalysed oxidation of alkanes with peracetic acid in trifluoroacetic acid: ruthenium as an efficient catalyst for the oxidation of unactivated C–H bonds / N. Komiya, S. Noji, S.-I. Murahashi // *Chem. Commun.* – **2001**. – Issue 1. – P. 65-66. DOI: 10.1039/B006869L
254. Nomura, K. Selective rhodium-catalysed oxidation of alkanes to alkyl esters with peracids / K. Nomura, S. Uemura, // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – **1994**. – Issue 2. – P. 129-130. DOI: 10.1039/C39940000129
255. Deno, N. C. Hydroxylation of cyclohexane, octan-1-ol, and palmitic acid by trifluoroperoxyacetic acid / N. C. Deno, L. A. Messer, // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – **1976**. – Issue 24. – P. 1051a-1051a. DOI: 10.1039/C3976001051A
256. Moody, C. J. Observations on the transition-metal catalysed oxidation of alkanes in trifluoroacetic acid: urea–hydrogen peroxide/TFA as a convenient method for the

- oxidation of unactivated C–H bonds / C. J. Moody, J. L. O’Connell // *Chem. Commun.* – **2000**. – Issue 14. – P. 1311-1312. DOI: 10.1039/B003074K
257. Tajima, T. Development of a Novel Environmentally Friendly Electrolytic System by Using Recyclable Solid-Supported Bases for In Situ Generation of a Supporting Electrolyte from Methanol as a Solvent: Application for Anodic Methoxylation of Organic Compounds / T. Tajima, T. Fuchigami // *Chem. Eur. J.* – **2005**. – V. 11. – Issue 21. – P. 6192-9196. DOI: 10.1002/chem.200500340
258. Jahn, U. Electron transfer-induced sequential transformations of malonates by the ferrocenium ion / U. Jahn, P. Hartmann // *Chem. Commun.* – **1998**. – Issue 2. – P. 209-210. DOI: 10.1039/A706879D
259. Jahn, U. Lithium Malonate Enolates as Precursors for Radical Reactions – Convenient Induction of Radical Cyclizations with either Radical or Cationic Termination / U. Jahn, P. Hartmann, I. Dix, P. G. Jones // *Eur. J. Org. Chem.* – **2001**. – Issue 17. – P. 3333-3355. DOI: 10.1002/1099-0690(200109)2001:17<3333::AID-EJOC3333>3.0.CO;2-A
260. Jahn, U. Oxidative Enolate Cyclizations of 6,8-Nonadienoates: Towards the Synthesis of Prostanes / U. Jahn, P. Hartmann, I. Dix, P. G. Jones // *Eur. J. Org. Chem.* – **2002**. – Issue 4. – P. 718-735. DOI: 10.1002/1099-0690(200202)2002:4<718::AID-EJOC718>3.0.CO;2-6
261. Wetter, C. Intermolecular Radical Addition and Addition/Cyclization Reactions of Alkoxyamines onto Nonactivated Alkenes / C. Wetter, K. Jantos, K. Woithe, A. Studer // *Org. Lett.* – **2003**. – V. 5. – Issue 16. – P. 2899-2902. DOI: 10.1021/ol034994k
262. Lal, M. A supramolecular ladder motif in 2-(2,2,6,6-tetra-methyl-piperidin-1-yl-oxy)-propane-1,3-diol / M. Lal, M. Schmittel, M. Schlosser, H.-J. Deiseroth // *Acta Crystallographica Section C*. – **2004**. – V. 60. – Issue 8. – P. o589-o591. DOI: 10.1107/S0108270104014647
263. K. Molawi, Tin-Free Radical Alkoxyamine Addition and Isomerization Reactions by Using the Persistent Radical Effect: Variation of the Alkoxyamine Structure / K. Molawi, T. Schulte, K. O. Siegenthaler, C. Wetter, A. Studer // *Chem. Eur. J.* – **2005**. – V. 11. – Issue 8. – P. 2335-2350. DOI: 10.1002/chem.200400936
264. B. Schulte, Radical Carboaminoxylation with Subsequent Pd-Catalyzed Intramolecular Allylation for the Construction of Five- and Six-Membered Carbocycles / B. Schulte, A. Studer // *Synthesis*. – **2006**. – Issue 13. – P. 2129-2138. DOI: 10.1055/s-2006-942416
265. Siegenthaler, K. O. Chemical Surface Modification via Radical C–C Bond-Forming Reactions / K. O. Siegenthaler, A. Schäfer, A. Studer // *J. Am. Chem. Soc.* – **2007**. – V. 129. – Issue 18. – P. 5826-5827. DOI: 10.1021/ja0686716

- 266.Liu, H. Organic dye photocatalyzed α -oxyamination through irradiation with visible light / H. Liu, W. Feng, C.W. Kee, Y. Zhao, D. Leow, Y. Pan, C.-H. Tan // *Green Chem.* – **2010.** – V. 12. – Issue 6. – P. 953-956. DOI: 10.1039/B924609F
- 267.Z.-L. Wang, DDQ-mediated oxidation of sp^3 C–H bond for the direct synthesis of vicinal tricarbonyl compounds / Z.-L. Wang, X.-L. An, L.-S. Ge, J.-H. Jin, X. Luo, W.-P. Deng // *Tetrahedron.* – **2014.** – V. 70. – Issue 24. – P. 3788-3792. DOI: 10.1016/j.tet.2014.04.021
- 268.Xie, Y.-X. Copper-Catalyzed α -Aminoxylation of Ketones with 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) / Y.-X. Xie, R.-J. Song, Y. Liu, Y.-Y. Liu, J.-N. Xiang, J.-H. Li // *Adv. Synth. Catal.* – **2013.** – V. 355. – Issue 17. – P. 3387-3390. DOI: 10.1002/adsc.201300630
- 269.Guin, J. Biomimetic Carbene-Catalyzed Oxidations of Aldehydes Using TEMPO / J. Guin, S. De Sarkar, S. Grimme, A. Studer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2008.** – V. 47. – Issue 45. – P. 8727-8730. DOI: 10.1002/anie.200802735
- 270.Babiarz, J. E. The Thermal Reaction of Sterically Hindered Nitroxyl Radicals with Allylic and Benzylic Substrates: Experimental and Computational Evidence for Divergent Mechanisms / J. E. Babiarz, G. T. Cunkle, A. D. DeBellis, D. Eveland, S. D. Pastor, S. P. Shum // *J. Org. Chem.* – **2002.** – V. 67. – Issue 19. – P. 6831-6834. DOI: 10.1021/jo020426r
- 271.Eisenhauer, B. M. Limitations on the Persistence of Iminoxyls: Isolation of tert-Butyl 1,1-Diethylpropyl Ketiminoxyl and Related Radicals / B. M. Eisenhauer, M. Wang, H. Labaziewicz, M. Ngo, G. D. Mendenhall // *J. Org. Chem.* – **1997.** – V. 62. – Issue 7. – P. 2050-2053. DOI: 10.1021/jo962136e
- 272.Ngo, M. Free-radical reagents. 2. Oxidation and addition products from the reaction of di-tert-butyliminoxyl with phenols / M. Ngo, K. R. Larson, G. D. Mendenhall // *J. Org. Chem.* – **1986.** – V. 51. – Issue 26. – P. 5390-5393. DOI: 10.1021/jo00376a061
- 273.Jonge, C. R. H. I. Reactions with Stable Phenoxyl Radicals / C. R. H. I. de Jonge // *Liebigs Ann. Chem.* – **1986.** – Issue 2. – P. 299-304. DOI: 10.1002/jlac.198619860210
- 274.Barbiero, G. Carbon - oxygen coupling reactions with 2,2',3,3',5,5'-hexaphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-dioxyl / G. Barbiero, W.-G. Kim, A.S. Hay // *Tetrahedron Lett.* – **1994.** – V. 35. – Issue 34. – P. 6199-6202. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)73390-9
- 275.Thomas, J.R. Electron Spin Resonance Study of Iminoxy Free Radicals / J.R. Thomas // *J. Am. Chem. Soc.* – **1964.** – V. 86. – Issue 7. – P. 1446-1447. DOI: 10.1021/ja01061a043

276. Brokenshire, J.L. Di-tert-butyliminoxy, a free radical of moderate stability / J.L. Brokenshire, G.D. Mendenhall, K.U. Ingold // *J. Am. Chem. Soc.* – **1971**. – V. 93. – Issue 20. – P. 5278-5279. DOI: 10.1021/ja00749a064
277. Lagercrantz, C. Oxidation of Some 2-Oximino-1,3-dioxo compounds to iminoxy radicals by horseradish peroxidase and hydrogen peroxide studied by electron spin resonance (ESR) spectroscopy / C. Lagercrantz // *Acta Chem. Scand. B.* – **1988**. – V. 42B. – P. 414-416. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.42b-0414
278. Brokenshire, J. L. Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. VII. Self-reactions of iminoxy radicals / J. L. Brokenshire, J. R. Robert, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* – **1972**. – V. 94. – Issue 20. – P. 7040-7049. DOI: 10.1021/ja00775a030
279. Atmaram, S. Intramolecular Cyclisation of Iminoxy Radicals / S. Atmaram, A.R. Forrester, M. Gill, R.J. Napier, R.H. Thomson // *Acta. Chim. Scand. B.* – **1982**. – V. 36B. – P. 641-647. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.36b-0641.
280. Cornejo, J. J. Applications of di-tert-butyliminoxy radical to organic synthesis. Oxidation of amines to imines // J. J. Cornejo, K. D. Larson, G. D. Mendenhall // *J. Org. Chem.* – **1985**. – V. 50. – Issue 25. – P. 5382-5383. DOI: 10.1021/jo00225a078
281. Zhu, X. TEMPO-Mediated Aliphatic C–H Oxidation with Oximes and Hydrazones / X. Zhu, Y.-F. Wang, W. Ren, F.-L. Zhang, S. Chiba // *Org. Lett.* – **2013**. – V. 15. – Issue 13. – P. 3214-3217. DOI: 10.1021/ol4014969
282. Han, B. Oxime Radical Promoted Dioxygenation, Oxyamination, and Diamination of Alkenes: Synthesis of Isoxazolines and Cyclic Nitrones / B. Han, X.-L. Yang, R. Fang, W. Yu, C. Wang, X.-Y. Duan, S. Liu // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2012**. – V. 51. – Issue 35. – P. 8816-8820. DOI: 10.1002/anie.201203799
283. Corsaro, A. Regeneration of Carbonyl Compounds from the Corresponding Oximes / A. Corsaro, U. Chiacchio, V. Pistarà // *Synthesis*. – **2001**. – Issue 13. – P. 1903-1931. DOI: 10.1055/s-2001-17700
284. Wali, A. Potassium Permanganate Oxidation of Ketone Oximes. A Deprotective Version / A. Wali, P. A. Ganeshpure, S. Satish // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – **1993**. – V. 66. – Issue 6. – P. 1847-1848. DOI: 10.1246/bcsj.66.1847
285. Jadhav, V. K. Oxidation Of Oximes To Ketones With Zeolite Supported Permanganate / V. K. Jadhav, P. P. Wadgaonkar, P. L. Joshi, M. M. Salunkhe // *Synth. Commun.* – **1999**. – V. 29. – Issue 11 – P. 1989-1995. DOI: 10.1080/00397919908086187
286. Firouzabadi, H. Barium Permanganate a Useful Oxidant for the Selective Deoximation of Benzylic Oximes to their Corresponding Carbonyl Compounds / H. Firouzabadi, E.

- Mottaghineiad, M. Seddighi // *Synth. Commun.* – **1989**. – V. 19. – Issue 20 – P. 3469-3475. DOI: 10.1080/00397918908052756
287. Firouzabadi, H. An Efficient Conversion of Oximes to Their Corresponding Carbonyl Compounds with Bispyridinesilver Permanganate Under Mild Conditions / H. Firouzabadi, A. R. Sardarian // *Synth. Commun.* – **1983**. – V. 13. – Issue 10. – P. 863-866. DOI: 10.1080/00397918308063722
288. Firouzabadi, H. Bis(2,2'-bipyridyl)copper(II) permanganate (BBCP): A mild and versatile oxidant in organic synthesis / H. Firouzabadi, A. R. Sardarian, M. Naderi, B. Vessal // *Tetrahedron*. – **1984**. – V. 40. – Issue 23. – P. 5001-5004. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)91340-7
289. Vankar, P. A mild and highly selective method for the regeneration of carbonyl compounds from oximes and (2,4-dinitrophenyl)hydrazones / P. Vankar, R. Rathore, S. Chandrasekaran // *J. Org. Chem.* – **1986**. – V. 51. – Issue 15. – P. 3063-3065. DOI: 10.1021/jo00365a042
290. Shinada, T. A facile method for the conversion of oximes to ketones and aldehydes by the use of activated MnO₂ / T. Shinada, K. Yoshihara // *Tetrahedron Lett.* – **1995**. – V. 36. – Issue 37. – P. 6701-6704. DOI: 10.1016/00404-0399(50)1356-M
291. Coutts, I. G. C. Spirodienones part 81. The direct preparation of spirodioxole — and spirobenzoxazole - cyclohexadienones by the oxidation of 4 - aryloxyanilines / I. G. C. Coutts, V. H. Pavlidis, K. Reza, M. R. Southcott, G. Wiley // *Tetrahedron Lett.* – **1997**. – V. 38. – Issue 31 – P. 5563. DOI: 10.1016/S0040-4039(97)01244-6
292. Demir, A. S. Manganese triacetate mediated regeneration of carbonyl compounds from oximes / A. S. Demir, C. Tanyeli, E. Altinel // *Tetrahedron Lett.* – **1997**. – V. 38. – Issue 41. – P. 7267-7270. DOI: 10.1016/S0040-4039(97)01688-2
293. Ramakrishnan, K. Kinetics of oxidative hydrolysis of benzaldoximes, acetophenoneoxime and benzophenoneoxime by manganese (III) acetate / K. Ramakrishnan, K. R. Sankaran, V. S. Srinivasan // *Indian J. Chem., Sect. A.* – **1990**. – V. 29. – Issue 9. – P. 843.
294. Snider, B. B. Mechanism of manganese(III)-based oxidation of β -keto esters / B. B. Snider, J. J. Patricia, S. A. Kates // *J. Org. Chem.* – **1988**. – V. 53. – Issue 10. – P. 2137-2143. DOI: 10.1021/jo00245a001
295. Citterio, A. Synthesis of substituted tetrahydronaphthalenes by manganese(III), cerium(IV), and iron(III) oxidation of substituted diethyl .alpha.-benzylmalonates in the presence of olefins / A. Citterio, R. Sebastiano, A. Marion, R. Santi // *J. Org. Chem.* – **1991**. – V. 56. – Issue 18. – P. 5328-5335. DOI: 10.1021/jo00018a023

296. Rahman, M.T. Mn(III)-Initiated Facile Oxygenation of Heterocyclic 1,3-Dicarbonyl Compounds / M.T. Rahman, M.A. Haque, H. Igarashi, H. Nishino // *Molecules*. – **2011**. – V. 16. – Issue 11. – P. 9562-9581. DOI: 10.3390/molecules16119562
297. Badanyan, S. O. The introduction of functional groups into unsaturated systems by carbonyl compounds in the presence of manganese(III) acetate / S. O. Badanyan, G. G. Melikyan, D. A. Mkrtchyan // *Russ. Chem. Rev.* – **1989**. – V. 58. – Issue 3. – P. 286. DOI: 10.1070/RC1989v058n03ABEH003440
298. Snider, B. B. Manganese(III)-Based Oxidative Free-Radical Cyclizations / B. B. Snider // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96. – Issue 1. – P. 339-363. DOI: 10.1021/cr950026m
299. Demir, A. S. Manganese(III) Acetate: A Versatile Reagent in Organic Chemistry / A. S. Demir, M. Emrullahoglu // *Curr. Org. Synth.* – **2007**. – V. 4. – Issue 3. – P. 321-350. DOI: 10.2174/157017907781369289
300. Брауэр, Г. (ред.) Руководство по неорганическому синтезу / Г. Брауэр - Москва: Мир, **1985**. - Т. 5 - С. 1693.
301. Yamaguchi, K. S. The Redox Chemistry of Manganese(III) and -(IV) Complexes / K. S. Yamaguchi, D. T. Sawyer // *Isr. J. Chem.* – **1985**. – V. 25. – Issue 2. – P. 164-176. DOI: 10.1002/ijch.198500026
302. Hoffman, S. ESR Studies on the Structure and Properties of the Iminoxy Radicals: The Role of Metal Ions and Solvents / S. Hoffman, A. Jezierski, B. Jezowska-Trzebiatowska // *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.* – **1986**. – V. 34. – Issue 5-6. – P. 251-255.
303. Citterio, A. Oxidative deprotonation of carbonyl compounds by Fe(III) salts / A. Citterio, A. Cerati, R. Sebastiano, C. Finzi // *Tetrahedron Lett.* – **1989**. – V. 30. – Issue 10. – P. 1289-1292. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)72739-0
304. Citterio, A. Synthesis of γ -Lactones by Iron(III) Perchlorate Oxidation of Malonic Esters in the Presence of Olefins / A. Citterio, R. Sebastiano, M. Nicolini, R. Santi // *Synlett.* – **1990**. – Issue 1. – P. 42-43. DOI: 10.1055/s-1990-20980
305. Nair, V. Cerium(IV) Ammonium Nitrate A Versatile Single-Electron Oxidant / V. Nair, A. Deepthi // *Chem. Rev.* – **2007**. – V. 107. – Issue 5. – P. 1862-1891. DOI: 10.1021/cr068408n
306. T.-L. Ho, Ceric Ion Oxidation in Organic Chemistry // *Synthesis*. – **1973**. – Issue 6. – P. 347-354. DOI: 10.1055/s-1973-22210
307. Cossy, J. Oxidative cleavage of 2-substituted cycloalkane-1,3-diones and of cyclic β -ketoesters by copper perchlorate / oxygen / J. Cossy, D. Belotti, V. Bellosta, D. Brocca // *Tetrahedron Lett.* – **1994**. – V. 35. – Issue 33. – P. 6089-6092. DOI: 10.1016/0040-4039(94)88083-2

- 308.Nielsen, E. Ø. SPD 502: A Water-Soluble and In Vivo Long-Lasting AMPA Antagonist with Neuroprotective Activity / E. Ø. Nielsen, T. Varming, C. Mathiesen, L. H. Jensen, A. Møller, A. H. Goulliaev, F. Wätjen, J. Drejer // *J. Pharmacol. Exp. Ther.* – **1999**. – V. 289. – Issue 3. – P. 1492-1501.
- 309.Dijk, J. V. Oxime ether derivatives, a new class of nonsteroidal antiinflammatory compounds / J. V. Dijk, J. M. A. Zwagemakers // *J. Med. Chem.* – **1977**. – V. 20. – Issue 9. – P. 1199-1206. DOI: 10.1021/jm00219a018
- 310.Sin, N. Respiratory syncytial virus fusion inhibitors. Part 7: Structure–activity relationships associated with a series of isatin oximes that demonstrate antiviral activity in vivo / N. Sin, B. L. Venables, K. D. Combrink, H. B. Gulgeze, K.-L. Yu, R. L. Civiello, J. Thuring, X. A. Wang, Z. Yang, L. Zadjura, A. Marino, K. F. Kadow, C. W. Cianci, J. Clarke, E. V. Genovesi, I. Medina, L. Lamb, M. Krystal, N. A. Meanwell // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – **2009**. – V. 19. – Issue 6. – P. 4857-4862. DOI: 10.1016/j.bmcl.2009.06.030
- 311.Melone, L. Metal-free aerobic oxidations mediated by N-hydroxyphthalimide. A concise review / L. Melone, C. Punta // *Beilstein J. Org. Chem.* – **2013**. – V. 9. – P. 1296-1310. DOI: 10.3762/bjoc.9.146
- 312.Wertz, S. Nitroxide-catalyzed transition-metal-free aerobic oxidation processes / S. Wertz, A. Studer // *Green Chem.* – **2013**. – V. 15. – Issue 11. – P. 3116-3134. DOI: 10.1039/C3GC41459K
- 313.Coseri, S. Phthalimide-N-oxyl (PINO) Radical, a Powerful Catalytic Agent: Its Generation and Versatility Towards Various Organic Substrates / S. Coseri // *Catal. Rev.: Sci. Eng.* – **2009**. – V. 51. – Issue 2. – P. 218-292. DOI: 10.1080/01614940902743841
- 314.Galli, C. Hydrogen Abstraction and Electron Transfer with Aminoxyl Radicals: Synthetic and Mechanistic Issues / C. Galli, P. Gentili, O. Lanzalunga // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2008**. – V. 47. – Issue 26. – P. 4790-4796. DOI: 10.1002/anie.200704292
- 315.Recupero, F. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide / F. Recupero, C. Punta // *Chem. Rev.* – **2007**. – V. 107. – Issue 9. – P. 3800-3842. DOI: 10.1021/cr040170k
- 316.Sheldon, R. A. Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals / R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2006**. – V. 251. – Issue 1–2. – P. 200-2014. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.02.016
- 317.Minisci, F. Mechanisms of the aerobic oxidations catalyzed by N-hydroxyderivatives: Enthalpic, polar and solvent effects, “molecule-induced homolysis” and synthetic

- involvements / F. Minisci, C. Punta, F. Recupero // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2006.** – V. 251. – Issue 1-2. – P. 129-149. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.02.011
318. Ishii, Y. Recent progress in aerobic oxidation of hydrocarbons by N-hydroxyimides / Y. Ishii, S. Sakaguchi // *Catal. Today.* – **2006.** – V. 117. – Issue 1-3. – P. 105-113. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.05.006
319. Sheldon, R. A. Organocatalytic Oxidations Mediated by Nitroxyl Radicals / R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends // *Adv. Synth. Catal.* – **2004.** – V. 346. – Issue 9-10. – P. 2051-1071. DOI: 10.1002/adsc.200404110
320. Minisci, F. Transition metal salts catalysis in the aerobic oxidation of organic compounds: Thermochemical and kinetic aspects and new synthetic developments in the presence of N-hydroxy-derivative catalysts / F. Minisci, F. Recupero, G.F. Pedulli, M. Lucarini // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2003.** – V. 204-205. – P. 63-90. DOI: 10.1016/S1381-1169(03)00286-3
321. Ishii, Y. Innovation of Hydrocarbon Oxidation with Molecular Oxygen and Related Reactions / Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama // *Adv. Synth. Catal.* – **2001.** – V. 343. – Issue 5. – P. 393-427. DOI: 10.1002/1615-4169(200107)343:5<393::AID-ADSC393>3.0.CO;2-K
322. Schmidt, V. A. Metal-free, aerobic ketoxygenation of alkenes using hydroxamic acids / V. A. Schmidt, E. J. Alexanian // *Chem. Sci.* – **2012.** – V. 3. – Issue 5. – P. 1672-1674. DOI: 10.1039/C2SC01042A
323. Schmidt, V. A. Metal-Free Oxyaminations of Alkenes Using Hydroxamic Acids / V. A. Schmidt, E. J. Alexanian // *J. Am. Chem. Soc.* – **2011.** – V. 133. – Issue 30. – P. 11402-11405. DOI: 10.1021/ja204255e
324. Schmidt, V. A. Metal-Free, Aerobic Dioxygenation of Alkenes Using Hydroxamic Acids / V. A. Schmidt, E. J. Alexanian // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2010.** – V. 49. – Issue 26. – P. 4491-4494. DOI: 10.1002/anie.201000843
325. Giglio, B. C. Metal-Free, Aerobic Dioxygenation of Alkenes Using Simple Hydroxamic Acid Derivatives / B. C. Giglio, V. A. Schmidt, E. J. Alexanian // *J. Am. Chem. Soc.* – **2011.** – V. 133. – Issue 34. – P. 13320-13322. DOI: 10.1021/ja206306f
326. Adam, W. The Nitroso Ene Reaction: A Regioselective and Stereoselective Allylic Nitrogen Functionalization of Mechanistic Delight and Synthetic Potential / W. Adam, O. Krebs // *Chem. Rev.* – **2003.** – V. 103. – Issue 10. – P. 4131-4146. DOI: 10.1021/cr030004x
327. Frazier, C. P. Copper-Catalyzed Aerobic Oxidation of Hydroxamic Acids Leads to a Mild and Versatile Acylnitroso Ene Reaction / C. P. Frazier, J. R. Engelking, J. R. de

- Alaniz // *J. Am. Chem. Soc.* – **2011**. – V. 133. – Issue 27. – P. 10430-10433. DOI: 10.1021/ja204603u
328. Atkinson, D. Intramolecular Carbonyl Nitroso Ene Reaction Catalyzed by Iron(III) Chloride/Hydrogen Peroxide as an Efficient Tool for Direct Allylic Amination / D. Atkinson, M. A. Kabeshov, M. Edgar, A. V. Malkov // *Adv. Synth. Catal.* – **2011**. – V. 353. – Issue 18. – P. 3347-3351. DOI: 10.1002/adsc.201100632
329. Bodnar, B.S. The Nitrosocarbonyl Hetero-Diels–Alder Reaction as a Useful Tool for Organic Syntheses / B.S. Bodnar, M.J. Miller // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2011**. – V. 50. – Issue 25. – P. 5630-5647. DOI: 10.1002/anie.201005764
330. Li, Z. Highly Efficient CuBr-Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling (CDC) between Tetrahydroisoquinolines and Activated Methylene Compounds / Z. Li, C.-J. Li // *Eur. J. Org. Chem.* – **2005**. – Issue 15. – P. 3173-3176. DOI: 10.1002/ejoc.200500226
331. González-Bulnes, P. 2-Aminohydroxamic acid derivatives as inhibitors of *Bacillus cereus* phosphatidylcholine preferred phospholipase C PC-PLCBc / P. González-Bulnes, A. González-Roura, D. Canals, A. Delgado, J. Casas, A. Llebaria // *Bioorg. Med. Chem.* – **2010**. – V. 18. – Issue 24. – P. 8549-8555. DOI: 10.1016/j.bmc.2010.10.031
332. González-Bulnes, P. PG12, a Phospholipid Analog with Potent Antimalarial Activity, Inhibits *Plasmodium falciparum* CTP:Phosphocholine Cytidylyltransferase Activity / P. González-Bulnes, A.M. Bobenchik, Y. Augagneur, R. Cerdan, H.J. Vial, A. Llebaria, C.B. Mamoun // *J. Biol. Chem.* – **2011**. – V. 286. – P. 28940-28947. DOI:10.1074/jbc.M111.268946
333. Toyama, T. Prophylactic and therapeutic medicine for malaria / T. Toyama, K. Nagamune, T. Horii, K. Tanabe // US Patent 2010/0292472 A1, **2010**.
334. Pal, D. Hydroxamic acid - A novel molecule for anticancer therapy / D. Pal, S. Saha // *J. Adv. Pharm. Technol. Res.* – **2012**. – V. 3. – Issue 2. – P. 92-99. DOI:10.4103/2231-4040.97281
335. Edelson, J. Metabolic fate of N- γ -phenylpropyl-n-benzyloxy acetamide (w-1372) in rats, dogs, and monkeys / J. Edelson, J.F. Douglas, B.J. Ludwig // *J. Pharm. Sci.* – **1970**. – V. 59. – Issue 5. – P. 680-682. DOI: 10.1002/jps.2600590520
336. Kataoka, H. Anti-inflammatory and Anti-allergic Activities of Hydroxylamine and Related Compounds / H. Kataoka, S. Horiyama, M. Yamaki, H. Oku, K. Ishiguro, T. Katagi, M. Takayama, M. Semma, Y. Ito // *Biol. Pharm. Bull.* – **2002**. – V. 25. – Issue 11. – P. 1436-1441. DOI: 10.1248/bpb.25.1436

337. Agarwal, H. Synthesis, characterisation and biocidal studies of some hydroxamic acids / H. Agarwal, O.P. Agarwal, R. Karnawat, I.K. Sharma, P.S. Verma // *Int. J. Appl. Biol. Pharm. Technol.* – **2010**. – V. 1. – Issue 3. – P. 1293-1299.
338. Alanine, A. 1-Benzyloxy-4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl-amines, a novel class of NR1/2B subtype selective NMDA receptor antagonists / A. Alanine, A. Bourson, B. Büttelmann, R. Gill, M.-P. Heitz, V. Mutel, E. Pinard, G. Trube, R. Wyler // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – **2003**. – V. 13. – Issue 19. – P. 3155-3159. DOI: 10.1016/S0960-894X(03)00713-3
339. High, A. Probing the “Active Site” of Diamine Oxidase: Structure-Activity Relations for Histamine Potentiation by O-Alkylhydroxylamines on Colonic Epithelium / A. High, T. Prior, R.A. Bell, P.K. Rangachari // *J. Pharmacol. Exp. Ther.* – **1999**. – V. 288. – Issue 2. – P. 490-501.
340. Bahta, M. Utilization of Nitrophenylphosphates and Oxime-Based Ligation for the Development of Nanomolar Affinity Inhibitors of the *Yersinia pestis* Outer Protein H (YopH) Phosphatase / M. Bahta, G.T. Lountos, B. Dyas, S.-E. Kim, R.G. Ulrich, D.S. Waugh, T.R. Burke // *J. Med. Chem.* – **2011**. – V. 54. – Issue 8. – P. 2933-2943. DOI: 10.1021/jm200022g
341. Berger, B.J. Antimalarial Activities of Aminoxy Compounds / B.J. Berger // *Antimicrob. Agents Chemother.* – **2000**. – V. 44. – Issue 9. – P. 2540-2542. DOI:10.1128/AAC.44.9.2540-2542.2000
342. Nieto L. Synthesis and Antiprotozoal Activity of N-Alkoxy Analogues of the Trypanocidal Lead Compound 4,4'-Bis(imidazolinylamino)diphenylamine with Improved Human Blood–Brain Barrier Permeability / L. Nieto, A. Mascaraque, F. Miller, F. Glacial, C.R. Martínez, M. Kaiser, R. Brun, C. Dardonville // *J. Med. Chem.* – **2011**. – V. 54. – Issue 2. – P. 485-494. DOI: 10.1021/jm101335q
343. Wang, M.-Z. Design, synthesis and antifungal activities of novel pyrrole alkaloid analogs / M.-Z. Wang, H. Xu, T.-W. Liu, Q. Feng, S.-J. Yu, S.-H. Wang, Z.-M. Li // *Europ. J. Med. Chem.* – **2011**. – V. 46. – Issue 5. – P. 1463-1472. DOI: 10.1016/j.ejmech.2011.01.031
344. Huang, J.-X. Synthesis and Fungicidal Activity of Macrolactams and Macrolactones with an Oxime Ether Side Chain / J.-X. Huang, Y.-M. Jia, X.-M. Liang, W.-J. Zhu, J.-J. Zhang, Y.-H. Dong, H.-Z. Yuan, S.-H. Qi, J.-P. Wu, F.-H. Chen, D.-Q. Wang // *J. Agric. Food Chem.* – **2007**. – V. 55. – Issue 26. – P. 10857-10863. DOI: 10.1021/jf072733+
345. Li, Y. Stereoselective Synthesis and Antifungal Activities of (E)- α -(Methoxyimino)benzeneacetate Derivatives Containing 1,3,5-Substituted Pyrazole Ring /

- Y. Li, H.-Q. Zhang, J. Liu, X.-P. Yang, Z.-J. Liu // *J. Agric. Food Chem.* – **2006.** – V. 54. – Issue 10. – P. 3636–3640. DOI: 10.1021/jf060074f
346. Al-Etaibi, A.M. Gas-phase pyrolysis of N-alkoxyphthalimides to functionally substituted aldehydes: kinetic and mechanistic study / A.M. Al-Etaibi, N.A. Al-Awadi, M.R. Ibrahim, Y.A. Ibrahim // *ARKIVOC.* – **2010.** – Part x. – P. 149-162.
347. Zlotorzynska, M. Photoinduced Electron-Transfer-Promoted Redox Fragmentation of N-Alkoxyphthalimides / M. Zlotorzynska, G.M. Sammis // *Org. Lett.* – **2011.** – V. 13. – Issue 23. – P. 6264-6267. DOI: 10.1021/ol202740w
348. Sakaguchi, S. First Ritter-type reaction of alkylbenzenes using N-hydroxyphthalimide as a key catalyst / S. Sakaguchi, T. Hirabayashi, Y. Ishii // *Chem. Commun.* – **2002.** – Issue 5. – P. 516-517. DOI: 10.1039/B110638D
349. Kamijo, S. Direct oxidative installation of nitrooxy group at benzylic positions and its transformation into various functionalities / S. Kamijo, Y. Amaoka, M. Inoue // *Tetrahedron Lett.* – **2011.** – V. 52. – Issue 36. – P. 4654-4657. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.06.118
350. Kim, S. S. Efficient Aerobic Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds with NHPI/CAN Catalytic System / S. S. Kim, G. Rajagopal // *Synth. Commun.* – **2004.** – V. 34. – Issue 12. – P. 2237-2243. DOI: 10.1081/SCC-120038507
351. Syper, L. Partial oxidation of aliphatic side chains with cerium (IV) / L. Syper // *Tetrahedron Lett.* – 1966. – V. 7. – Issue 37. – P. 4493-4498. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)70065-7
352. Bhattacharjee, M. N. Direct synthesis of tris(acetylacetonato)manganese(III) / M. N. Bhattacharjee, M. K. Chaudhuri, D. T. Khathing // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – **1982.** – Issue 3. – P. 669-670. DOI: 10.1039/DT9820000669
353. Renfrow, W. B. A Study of Alternate Methods for the Alkylation of Acetoacetic Esters / W. B. Renfrow, A. Renfrow // *J. Am. Chem. Soc.* – **1946.** – V. 68. – Issue 9. – P. 1801-1804. DOI: 10.1021/ja01213a037
354. Bouissane, L. Synthesis and 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of New Pyrazolo[1,5,4-ef][1,5]bezodiazepines / L. Bouissane, S. E. Kazzouli, E. M. Rakib, M. Khouili, A. Hannioui, M. Benchidmi, E. M. Essassi, G. Guillaumet // *Heterocycles.* – **2004.** – V. 63. – Issue 7. – P. 1651-1658. DOI: 10.3987/COM-04-10082
355. Martin, V. A. A Study of Alternate Methods for the Alkylation of Acetoacetic Esters / V. A. Martin, D. H. Murray, N. E. Pratt, Y.-B. Zhao, K. F. Albizati // *J. Am. Chem. Soc.* – **1990.** – V. 112. – Issue 19. – P. 6965-6978. DOI: 10.1021/ja00175a034

356. Troughton, E. B. Coordination, heterolysis, and electron-transfer reactions involving delocalized carbocations and carbanions in solution / E. B. Troughton, K. E. Molter, E. M. Arnett // *J. Am. Chem. Soc.* – **1984**. – V. 106. – Issue 22. – P. 6726-6735. DOI: 10.1021/ja00334a043
357. Bloomfield, J. Notes-Alkylation Reactions in Dimethyl Sulfoxide / J. Bloomfield // *J. Org. Chem.* – **1961**. – V. 26. – Issue 10. – P. 4112-4115. DOI: 10.1021/jo01068a605
358. Jeffery, J. C. Syntheses of 4-benzyl-3,5-dimethylpyrazolylborato complexes of molybdenum and tungsten nitrosyls: molecular structure of $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{-4-PhCH}_2\text{C}_3\text{N}_2)_3\}]$, a complex with an 'inverted' bowl-like structure / J. C. Jeffery, S. S. Kurek, J. A. McCleverty, E. Psillakis, R. M. Richardson, M. D. Ward, A. Wlodarczyk // *J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1972-1999)*. – **1994**. – Issue 17. – P. 2559-2564. DOI: 10.1039/DT9940002559
359. Fang, L.-Z. Facile and Efficient Method for α -Monobromination of Dicarbonyl Compounds with N-Bromosuccinimide / L.-Z. Fang, Q.-H. Lv, F.-L. Yan, J.-M. Shen // *Asian J. Chem.* – **2011**. – V. 23. – Issue 8. – P. 3425-3427.
360. Beddow, J. E. Asymmetric synthesis of β 2-amino acids: 2-substituted-3-aminopropanoic acids from N-acryloyl SuperQuat derivatives / J. E. Beddow, S. G. Davies, K. B. Ling, P. M. Roberts, A. J. Russell, A. D. Smith, J. E. Thomson // *Org. Biomol. Chem.* – **2007**. – V. 5. – Issue 17. – P. 2812-2825. DOI: 10.1039/B707689D
361. N. F. Albertson, Piperidines and Azabicyclo Compounds. I. Via Michael Condensations / N. F. Albertson // *J. Am. Chem. Soc.* – **1950**. – V. 72. – Issue 6. – P. 2594-2599. DOI: 10.1021/ja01162a068
362. Dunham, J. C. Sodium Borohydride as the Only Reagent for the Efficient Reductive Alkylation of Malononitrile with Ketones and Aldehydes / J. C. Dunham, A. D. Richardson, R. E. Sammelson // *Synthesis*. – **2006**. – Issue 4. – P. 680-686. DOI: 10.1055/s-2006-926307
363. Zhang, X. Tandem Reactions of 1,2-Allenic Ketones Leading to Substituted Benzenes and α,β -Unsaturated Nitriles / X. Zhang, X. Jia, L. Fang, N. Liu, J. Wang, X. Fan // *Org. Lett.* – **2011**. – V. 13. – Issue 19. – P. 5024-5027. DOI: 10.1021/ol201789z
364. Shia, K.-S. A convenient new procedure for the construction of highly substituted acetates. Reductive alkylation of α -cyano esters / K.-S. Shia, N.-Y. Chang // *Tetrahedron Lett.* – **1997**. – V. 38. – Issue 44. – P. 7713-7716. DOI: 10.1016/S0040-4039(97)10063-6
365. Wolff, L. Ueber Diazoanhydride / L. Wolff // *Justus Liebigs Ann. Chem.* – **1902**. – V. 325. – Issue 2. – P. 129-195. DOI: 10.1002/jlac.19023250202

366. Shaw, K. N. F. Improved Preparation of Diethyl Oximino-, Formamido- and Acetamidomalonates / K. N. F. Shaw, C. Nolan // *J. Org. Chem.* – **1957**. – V. 22. – Issue 12. – P. 1668-1670. DOI: 10.1021/jo01363a036
367. Brink, C. P. Temperature-dependent acid dissociation constants (K_a , ΔH_a , ΔS_a) for a series of nitrogen-substituted hydroxamic acids in aqueous solution / C. P. Brink, A. L. Crumbliss // *J. Org. Chem.* – **1982**. – V. 47. – Issue 7. – P. 1171-1176. DOI: 10.1021/jo00346a005
368. Przychodzeń, W. Mechanism of the Reaction of Lawesson's Reagent with N-Alkylhydroxamic Acids / W. Przychodzeń // *Eur. J. Org. Chem.* – **2005**. – Issue 10. – P. 2002-2014. DOI: 10.1002/ejoc.200400727
369. Nomkoko, E. T. In vitro and in vivo stability investigations of Cu(II), Zn(II), Ca(II) and Gd(III) complexes with N,N'-bis(2-hydroxyiminopropionyl) propane-1,3-diamine / E. T. Nomkoko, G. E. Jackson, B. S. Nakani // *Dalton Trans.* – **2004**. – Issue 9. – P. 1432-1440. DOI: 10.1039/B316698H
370. Tullio, P. 3- and 4-Substituted 4H-Pyrido[4,3-e]-1,2,4-thiadiazine 1,1-Dioxides as Potassium Channel Openers: Synthesis, Pharmacological Evaluation, and Structure-Activity Relationships / P. de Tullio, B. Pirotte, P. Lebrun, J. Fontaine, L. Dupont, M.-H. Antoine, R. Ouedraogo, S. Khelili, C. Maggetto, B. Masereel, O. Diouf, T. Podona, J. Delarge // *J. Med. Chem.* – **1996**. – V. 39. – Issue 4. – P. 937-948. DOI: 10.1021/jm9500582
371. Adamopoulos, S. On the formation and nitrogen nuclear magnetic resonance spectra of some nitrimines ('pernitroso-ketones'), and the mechanism of oxime cleavage by nitrous acid / S. Adamopoulos, A.J. Boulton, R. Tadayoni, G.A. Webb // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – **1987**. – Issue 0. – P. 2073-2077. DOI: 10.1039/P19870002073
372. Prateptongkum, S. First iron-catalyzed synthesis of oximes from styrenes / S. Prateptongkum, I. Jovel, R. Jackstell, N. Vogl, C. Weckbecker, M. Beller // *Chem. Commun.* – **2009**. – Issue 15. – P. 1990-1992. DOI: 10.1039/B900326F
373. Bunse, M. Zerfall von 1-Cyan-1-propandiazonium-Ionen / M. Bunse, W. Kirmse // *Chem. Ber.* – **1993**. – V. 126. – Issue 6. – P. 1499-1502. DOI: 10.1002/cber.19931260636
374. Lozynski, M. Two-phase preparation of oximes / M. Lozynski, D. Rusinska-Roszak // *Pol. J. Chem.* – **1986**. – V. 60. – Issue 4-6. – P. 625-629.
375. Pohjakallio, A. Enantioselective Synthesis of 2-Isoxazolines by a One-Flask Conjugate Addition/Oxime-Transfer Process / A. Pohjakallio, P.M. Pihko // *Chem. Eur. J.* – **2009**. – V. 15. – Issue 16. – P. 3960-3964. DOI: 10.1002/chem.200802684

376. Golubev, V.A. Reaction of iminoxyl radicals with some mineral acids / V. A. Golubev, R. I. Zhdanov, V. M. Gida, E. G. Rozantsev // *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*. – **1971**. – V. 20. – Issue 4. – P. 768–770. DOI: 10.1007/BF00853921
377. Golubev, V.A. Some reactions of free iminoxyl radicals with the participation of the unpaired electron / V.A. Golubev, E.G. Rozantsev, M.B. Neiman // *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*. – **1965**. – V. 14. – Issue 11. – P. 1898-1904. DOI: 10.1007/BF00845878
378. Yordanov, N.D. Effect of dielectric constants, sample container dimensions and frequency of magnetic field modulation on the quantitative EPR response / N.D. Yordanov, S. Lubenova // *Anal. Chim. Acta.* – **2000**. – V. 403. – Issue 1-2. – P. 305–313. DOI: 10.1016/S0003-2670(99)00638-8
379. Weissberger, A.; Proskauer E.E.S. (Eds.) *Organic Solvents* // Wiley/Interscience, New York, **1955**.
380. Christoffers, J. Preparation of Acyloins by Cerium-Catalyzed, Direct Hydroxylation of β -Dicarbonyl Compounds with Molecular Oxygen / J. Christoffers, T. Werner, S. Unger, W. Frey // *Eur. J. Org. Chem.* – **2003**. – Issue 3. – P. 425-431. DOI: 10.1002/ejoc.200390075
381. Sawant, D.N. Carbon Monoxide-Free One-Step Synthesis of Isoindole-1,3-diones by Cycloaminocarbonylation of o-Haloarenes Using Formamides / D. N. Sawant, Y. S. Wagh, K. D. Bhatte, B. M. Bhanage // *Eur. J. Org. Chem.* – **2011**. – Issue 33. – P. 6719-6724. DOI: 10.1002/ejoc.201101000
382. Tao, Q. Phenazopyridine Cocrystal and Salts That Exhibit Enhanced Solubility and Stability / Q. Tao, J.-M. Chen, L. Ma, T.-B. Lu // *Cryst. Growth Des.* – **2012**. – V. 12. – Issue 6. – P. 3144-3152. DOI: 10.1021/cg300327x
383. Malmström, E. Development of a new class of rate-accelerating additives for nitroxide-mediated 'living' free radical polymerization / E. Malmström, R. D. Miller, C. J. Hawker // *Tetrahedron*. – **1997**. – V. 53. – Issue 45. – P. 15225-15236. DOI: 10.1016/S0040-4020(97)00959-9
384. Saljoughian, M. N-Tritioacetoxypthalimide: A New High Specific Activity Tritioacetylating Reagent / M. Saljoughian, H. Morimoto, P. G. Williams, C. Than, S. J. Seligman // *J. Org. Chem.* – **1996**. – V. 61. – Issue 26. – P. 9625-9628. DOI: 10.1021/jo9616522
385. Lemaire, E. Intermediaires radicalaires dans les oxydations de derives azotes par le tetraacetate de plomb / E. Lemaire, A. Rassat // *Tetrahedron Lett.* – **1964**. – V. 5. – Issue 33. – P. 2245-2248. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)71695-9

386. Frøsyen, P. A new method for selective conversion of alcohols to nitrates under mild and neutral conditions / P. Frøsyen // *Sulfur Silicon Relat. Elem.* – **1997**. – V. 129. – Issue 1. – P. 89-97. DOI: 10.1080/10426509708031584
387. Saczewski, J. 2-[(Arylmethoxy)imino]imidazolidines with potential biological activities / J. Saczewski, A. L. Hudson, A. Rybczynska // *Acta Poloniae Pharmaceutica.* – **2009**. – V. 66. – Issue 6. – P. 671-680.
388. Zhu, G. Synthesis and Biological Evaluation of Puralin and Analogues as Cytoplasmic Dynein Heavy Chain Inhibitors / G. Zhu, F. Yang, R. Balachandran, P. Höök, R. B. Vallee, D. P. Curran, B. W. Day // *J. Med. Chem.* – **2006**. – V. 49. – Issue 6. – P. 2063-2076. DOI: 10.1021/jm051030l
389. Chakraborti, A. K. Counterattack Mode Differential Acetylation Deprotection of Phenylmethyl Ethers: Applications to Solid Phase Organic Reactions / A. K. Chakraborti, S. V. Chankeshwara // *J. Org. Chem.* – **2009**. – V. 74. – Issue 3 – P. 1367-1370. DOI: 10.1021/jo801659g