

Электрохимические реакции олефинов, индуцированные анодным окислением, и их применение в органическом синтезе

Ю.Н.Огибин, Г.И.Никишин

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095)135–5328

Рассмотрены и обобщены основные достижения и тенденции по использованию анодного окисления и электрохимических реакций олефинов в органическом синтезе. Продемонстрированы богатые потенциальные возможности и преимущества электрохимических методов синтеза органических соединений, которые позволяют трансформировать олефины в функциональные производные, получение которых обычными химическими способами невозможно или сложно. Особое внимание уделено влиянию строения исходных субстратов и условий электролиза на регио- и стереоселективность рассматриваемых реакций.

Библиография — 305 ссылок.

Оглавление

I. Введение	619
II. Реакции, индуцированные прямым анодным окислением	620
III. Реакции, индуцированные непрямым анодным окислением	635
IV. Заключение	651

I. Введение

Анодное окисление и электрохимические реакции ненасыщенных органических соединений — интенсивно развивающееся направление органической электрохимии. Эти реакции позволяют превращать олефины в функционализированные соединения, синтез которых химическими методами невозможен или экспериментально затруднен. Во многих случаях электрохимические реакции в большей степени отвечают экологическим требованиям, чем химические.

В предлагаемом обзоре систематизированы литературные данные о реакциях олефинов на аноде и в растворе электролита, а также о применении этих реакций в органическом синтезе. К настоящему времени опубликовано более 200 работ (большинство из них — в последние 15 лет) по электроокислительным реакциям олефинов. Имеется ряд обзоров^{1–18} и монографий,^{19–23} включающих сведения об

анодных процессах непредельных соединений. Однако представленный в них материал, касающийся реакций электроокисления олефинов, никак не систематизирован и не вполне отражает накопленную к настоящему времени информацию. Предлагаемый обзор предназначен восполнить отмеченные пробелы, осветить новые тенденции в развитии реакций олефинов, индуцированных анодным окислением, и продемонстрировать использование этих реакций в органическом синтезе на примерах электроокисления незамещенных и функционально замещенных алканов и циклоалканов, замещенных диенов и некоторых других типов олефинов. Он охватывает публикации последних двух десятилетий, а также некоторые более ранние работы, не нашедшие достаточного освещения в упомянутых выше обзорах и монографиях.

Олефины могут вовлекаться в электрохимический процесс непосредственно в результате переноса электрона с его верхней занятой молекулярной орбитали на анод (прямой путь). Они могут также участвовать в электрохимическом процессе через взаимодействие с генерированными при электролизе органическими или неорганическими радикалами (X^\cdot), ионами (X^+) и окислителями (Ox), которые способны образовываться из их предшественников при потенциалах более низких, чем потенциалы окисления олефинов (непрямой путь).^{24–26} Роль предшественников в этом случае могут играть растворитель, органические или неорганические анионы и медиаторы (схема 1).

В соответствии с возможностью электрохимической трансформации олефинов в конечные продукты как прямым, так и непрямым путем рассматриваемые в обзоре реакции подразделены на две группы.

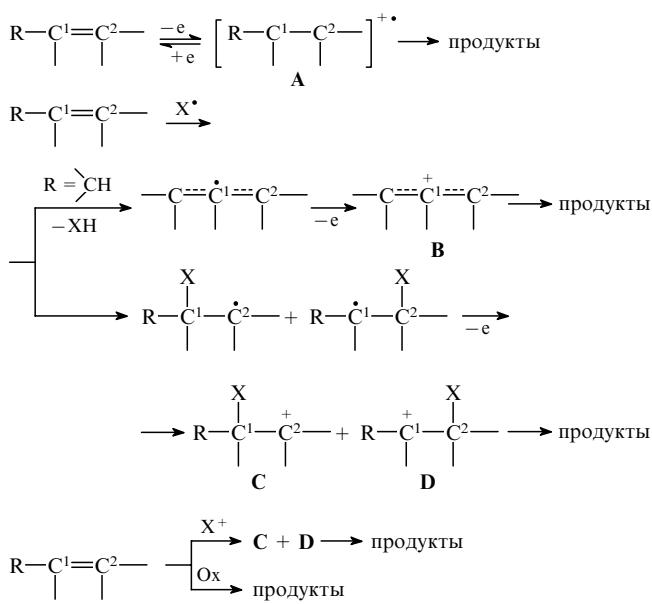
Ю.Н.Огибин. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории исследования гомолитических реакций ИОХ РАН. Телефон: (095)938–3595.

Г.И.Никишин. Член-корреспондент РАН, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (095)135–5305.

Область научных интересов авторов: органический синтез, электрохимия органических соединений, химия свободных органических радикалов, гомолитические реакции, окисление органических соединений.

Дата поступления 9 января 2001 г.

Схема 1



II. Реакции, индуцированные прямым анодным окислением

Эффективность процесса прямого анодного окисления в основном зависит от скорости переноса электрона на анод, от адсорбирующихся на нем олефинов и определяется их окислительными потенциалами. Значения окислительных потенциалов для олефинов, реакции которых будут рассмотрены в данном разделе, приведены в табл. 1.^{27–39}

Высокие значения окислительных потенциалов алkenов с концевой двойной связью затрудняют прямое анодное окисление. Замещение атомов водорода при двойных связях на алкильные и другие электронодонорные группы понижает окислительный потенциал и тем самым облегчает протекание этого процесса. Для достижения анодных потенциалов, при которых происходит эффективное прямое окисление алkenов, в качестве электролитов используют тетрафторобораты, а в качестве растворителей — ацетонитрил, 2,2,2-трифторэтанол, трифтормуксусную или фторсульфоновую кислоту. Окисление активированных олефинов, например, стиролов и эфиров енолов, проводят обычно в метаноле и этаноле, которые являются оптимальными растворителями для большинства электрохимических процессов, рассматриваемых в настоящем обзоре. Эти протонные растворители при электролизе без диафрагмы подавляют побочные катодные реакции олефинов за счет легкого разряда протонов. Благодаря своей универсальной растворяющей способности они позволяют использовать высокие концентрации электролита и органического субстрата.

Судьба кацион-радикалов **A** (см. схему 1) зависит от их реакционной способности по отношению к другим соединениям, присутствующим в реакционной смеси. В большинстве случаев кацион-радикалы проявляют себя как доноры протонов или как электрофилы и взаимодействуют с нуклеофилами или основаниями. Они могут также окисляться и участвовать в радикальных процессах димеризации, рекомбинации, диспропорционирования и присоединения. Наиболее характерные реакции электрогенерированных из олефинов кацион-радикалов рассматриваются ниже (разделы II.1–II.8).

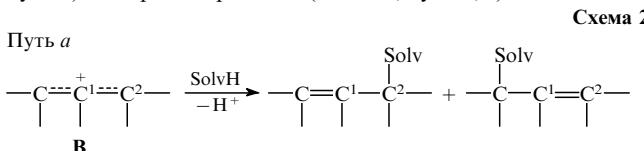
Таблица 1. Потенциалы полуволны окисления ($E_{1/2}$) олефинов различных типов.

Олефин	$E_{1/2}$, В	Электролит	Растворитель	Электрод	Ссылки
<i>Алкены и циклоалкены</i>					
Алк-1-ены	2.7–2.8	Et_4NBF_4	MeCN	Pt	27–31
Алк-2-ены	2.2–2.3	Et_4NBF_4	MeCN	Pt	27–31
2-Метил- бут-2-ен	1.65	Bu_4NClO_4	MeCN	Pt	32
2,3-Диметил- бут-2-ен	1.29	Bu_4NClO_4	MeCN	Pt	32
Циклогексен	2.14	$LiClO_4$	MeCN	Pt	28, 32
1-Метил- циклогексен	1.70	$LiClO_4$	MeCN	Pt	32
α -Пинен	1.3–1.4	$LiClO_4$	MeCN	Pt	30
Норборнен	2.02	$LiClO_4$	MeCN	Pt	30
<i>Арилалкены и арилциклоалкены</i>					
Стирол	1.45	$NaClO_4$	MeOH	C	33
	1.95–2.05	Et_4NBF_4	MeCN	Pt	33
2-Фенил- пропен	1.37	$NaClO_4$	MeOH	C	33
	1.80–1.89	Et_4NBF_4	MeCN	Pt	27
1-Фенил- пропен	1.50	$LiClO_4$	MeCN	Pt	27
1,1-Дифенил- этилен	1.48–1.55	Bu_4NClO_4	MeCN	Pt	32, 35
1-Метокси-1- фенилэтилен	0.90	$NaClO_4$	MeOH	C	34
4-Метил- стирол	1.38	Et_4NClO_4	MeCN	Pt	35
4-Метокси- стирол	1.15	Et_4NClO_4	MeCN	Pt	35
4-Хлорстирол	1.76	Et_4NClO_4	MeCN	Pt	35
Аллилбензол	1.89	$LiClO_4$	MeCN	Pt	36
3-Метокси- 3-фенил- проп-1-ен	1.95	$LiClO_4$	MeCN	Pt	36
1-Метокси- 3-фенил- проп-1-ен	1.42	$LiClO_4$	MeCN	Pt	36
цис-Стильбен	1.38	$NaClO_4$	MeOH	C	27
транс-Стиль- бен	1.19	$NaClO_4$	MeOH	C	27
1-Фенил- циклогексен	1.36	$NaClO_4$	MeOH	C	32
Инден	1.25	$NaClO_4$	MeOH	C	28, 29
Аценафтен	0.95	$NaClO_4$	MeCN	Pt	27
Аценафтилен	1.32	Et_4NClO_4	MeCN	Pt	37
<i>Простые и сложные эфиры енолов</i>					
1-Этокси- цикло- алкены	0.95–1.00	$NaClO_4$	MeOH	Стекло- углерод	38
1-Метокси- гекс-1-ен	1.04	$NaClO_4$	MeOH	Стекло- углерод	38
1-Ацетокси- 2-метил- цикlopентен	1.18	$LiClO_4$	MeCN	Pt	39

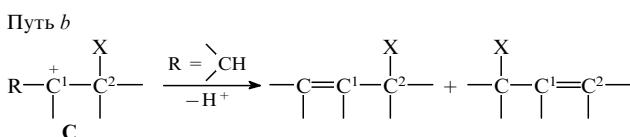
Примечание. Здесь и далее приведены окислительные потенциалы в единой шкале относительно галогенсеребряного электрода при 25°C с уменьшением соответственно на 0.30 и 0.54 В значений потенциалов, определенных относительно насыщенного каломельного и нормального водородного электродов сравнения.

1. Аллильное замещение олефинов

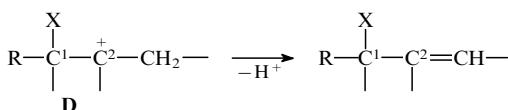
Аллильное замещение активированных олефинов происходит путем прямого анодного окисления, а аллильное замещение неактивированных и слабоактивированных олефинов может происходить как путем прямого, так и непрямого анодного окисления, либо включать оба типа этих реакций. Для полной картины аллильного замещения, прямой и непрямой пути анодного окисления будут рассмотрены совместно в разделе II. В обоих случаях на начальных стадиях генерируются катионные интермедиаты **B**, **C** и **D** (см. схему 1), которые вступают в реакции сольволиза (схема 2, путь *a*) и депротонирования (схема 2, пути *b*, *c*).³⁰



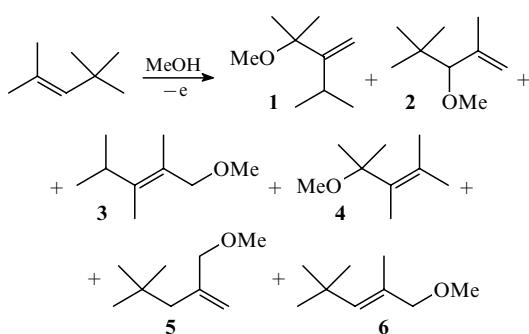
SolvH — протонный растворитель.



Путь *c*

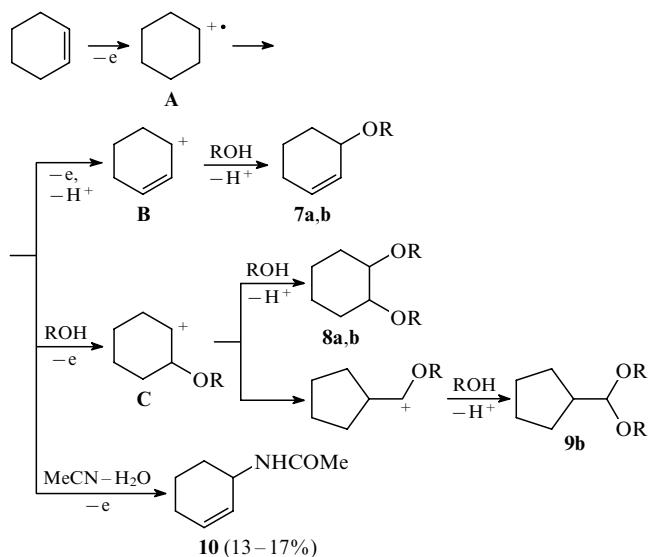


Аллильное замещение в алкенах изучено на примерах дизобутилена,⁴⁰⁻⁴² циклогексена,^{30,43-48} 1-, 3- и 4-метилциклогексенов,³⁰ α - и β -пиненов,³⁰ аллилбензола,^{36,49} 4-аллиланизола и некоторых других аллиларенов.⁵⁰ Существенное влияние на эффективность и направление процесса прямого анодного окисления в бездиафрагменных ячейках при контролируемом анодном потенциале или в режиме постоянного тока оказывает природа материала анода, фонового электролита и растворителя. Этот эффект связывают с различной способностью электролитов, олефинов и растворителей к хемо- и электросорбции на поверхности анода. Аллильное замещение неактивированных алкенов — дизобутилена и циклогексена — наиболее эффективно происходит в метаноле на фоне *n*-толуолсульфоната тетраалкиламмония при использовании в качестве анодного материала графита или диоксида свинца на графите. Из дизобутилена образуется сложная смесь продуктов реакции, состоящая в основном из изомерных метоксиоктенов 1-6⁴¹



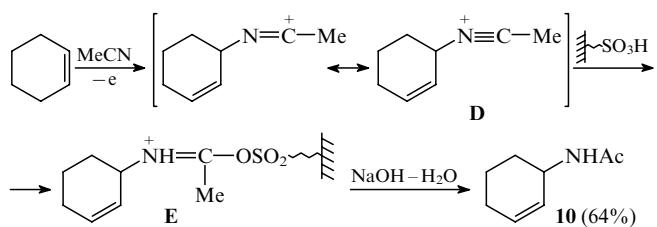
В результате электролиза циклогексена в уксусной кислоте в качестве основного продукта получен 3-ацетоксициклогексен (**7a**), в метаноле — 3-метоксициклогексен (**7b**). В обоих случаях присутствуют также 1,2-дизамещенные

циклогексаны **8a,b**. Состав продуктов реакции зависит от нуклеофильности растворителя: при электролизе в уксусной кислоте катион-радикалы **A** преимущественно превращаются в катионы **B** и далее в продукт **7a**, в то время как в более нуклеофильном метаноле они преимущественно реагируют с растворителем, давая интермедиаты **C** и далее продукты **8b** и **9b**.³⁰ Во влажном ацетонитриле образуется 3-ацетамидоциклогексен (**10**).^{30,43,45}



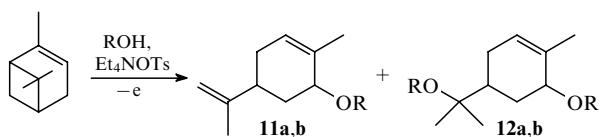
R	Выход, %		
	7	8	9
Ac (a)	55	1.1	2.6
Me (b)	24	2.5	23

Для повышения селективности реакций электрохимического ацетамидирования углеводородов, в частности, циклогексена, предложено⁴⁸ использовать ионообменную смолу с сульфонатными группами. В ее присутствии образующиеся в ацетонитрильных растворах реакционноспособные нитрилиевые ионы **D** превращаются в стабильные имидосульфонаты **E**, связанные с полимерной подложкой. При таком подходе существенно увеличивается выход и упрощается выделение продуктов реакции.



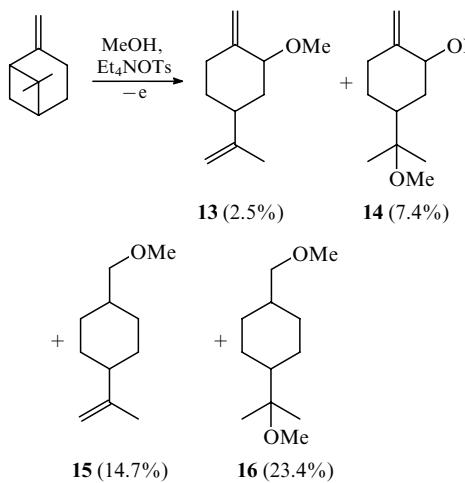
Следует отметить, что состав продуктов реакции ацетоксилирования 1-, 3- и 4-метилциклогексенов, окт-1-ена и окт-2-ена одинаков для электрохимического³⁰ и обычного вариантов.⁵⁰⁻⁵² Этот факт свидетельствует в пользу участия карбениевых ионов в электрохимическом ацетоксилировании. Однако соотношения *цис*- и *транс*-изомеров для электрохимического и обычного ацетоксилирования отличаются: в электрохимическом процессе образуются преимущественно *цис*-изомеры.

При электрохимическом аллильном ацетоксилировании и метоксилировании α -пинена в отличие от метилциклогексенов получаются преимущественно *транс*-изомеры замещенных циклогексенов **11a,b** и **12a,b**.³⁰

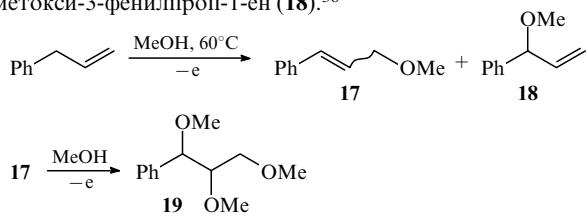


R	Выход, % (соотношение <i>транс</i> : <i>цик</i>)	
	11	12
Ac (a)	24 (2.2 : 1)	12 (2.9 : 1)
Me (b)	22 (6.2 : 1)	41 (2.6 : 1)

Аллильное метоксилирование β -пинена в аналогичных условиях приводит к смеси моно- и диметоксипроизводных **13–16**.³⁰



При электроокислении аллилбензола в метаноле первоначально образуются 3-метокси-1-фенилпроп-1-ен (**17**) и 3-метокси-3-фенилпроп-1-ен (**18**).³⁶



В условиях электролиза соединение **17**, вследствие более низкого потенциала окисления по сравнению с соединением **18** и аллилбензолом (1.42, 1.95 и 1.89 В соответственно, см. табл. 1), почти полностью превращается в 1,2,3-триметокси-

Таблица 2. Влияние фонового электролита на конверсию и выход продуктов электролиза аллилбензола.³⁶

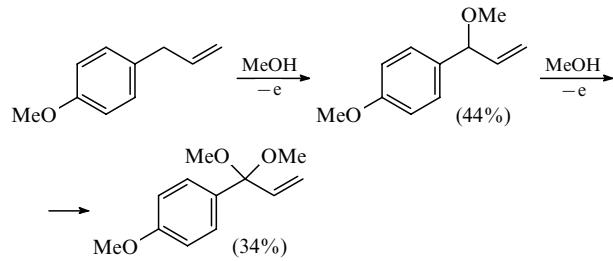
Электролит	Конверсия, %	Выход, %		
		17	18	19
MeOLi	58	8	59	4
MeONa	24	4	54	9
Bu ₄ NBF ₄	26	5	36	43
TsONa	63	4	32	25
TsOH	62	4	—	55
H ₂ SO ₄	82	2	—	44

Примечание. Электролиз в амперостатическом режиме в бездиффузионной ячейке (АРБ), Pt-анод, Си-катод, 220 $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$, 6.8 $\Phi \cdot \text{моль}^{-1}$, MeOH, 60°C. Здесь и далее Φ — количество электричества, равное одному фарадею.

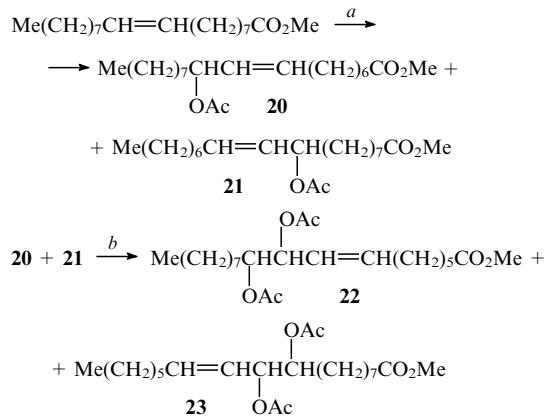
триметилбензол (**19**). При этом на конверсию и выход продуктов электролиза влияет фоновый электролит (табл. 2).

В присутствии электролитов-кислот (TsOH, H₂SO₄) происходит быстрая изомеризация 3-метокси-3-фенилпроп-1-ена (**18**) в 3-метокси-1-фенилпроп-1-ен (**17**), и в результате преимущественно образуется продукт триметоксилирования аллилбензола, соединение **19**. В присутствии электролитов-оснований в основном получаются продукты аллильного метоксилирования **17** и **18**. При использовании в качестве электролита нейтральных солей (Bu₄NBF₄, TsONa) продукты аллильного метоксилирования и триметоксилирования аллилбензола образуются в сопоставимых количествах.

4-Аллиланизол на начальной стадии электролиза в метаноле с графитовым анодом на фоне метоксида натрия метоксилируется подобно аллилбензолу по бензильному атому углерода, но при последующем более глубоком электроокислении превращается в 1,1-диметоксиаллиланизол.⁵⁰



При анодном окислении метилолеата также происходит аллильное замещение. Преимущественно получаются ненасыщенныеmonoацетаты **20** и **21** (выход до 60%), а при дальнейшем электроокислении — ненасыщенныеdiaцетаты **22** и **23** (в результате последующего аллильного замещения). Максимальный выход diaцетатов (85%) достигнут при анодной плотности тока 8 $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$ и расходе электричества $\sim 4 \Phi \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁵³).



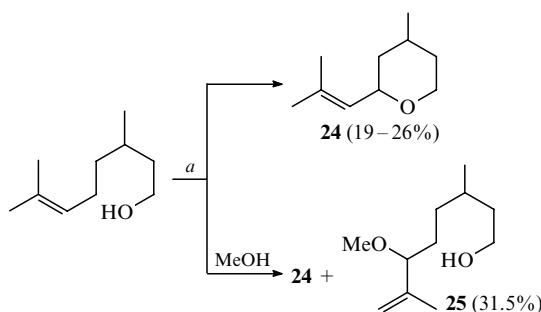
a) АРБ, Pt-анод, 1.3 $\Phi \cdot \text{моль}^{-1}$, AcOH, LiClO₄;

b) АРБ, > 1.3 $\Phi \cdot \text{моль}^{-1}$.

Наряду с ненасыщенными mono- и diaцетатами **20–23** образуются в небольших количествах соответствующие насыщенные mono- и diaцетаты.

Аллильное замещение может протекать внутримолекулярно при наличии в электрогенерируемом катионе типа **B** (см. схемы 1 и 2) внутреннего нуклеофилла. Примером такой реакции является анодное окисление цитронеллола в ацетонитриле или пропиленкарбонате, приводящее к 2-(2-метил-1-пропенил)-4-метилтетрагидропирану (**24**) — ценному душистому веществу, известному под названием розеноксид.^{54,55} Использование метанола вместо ацетонитрила изменяет электрохимическое поведение цитронеллола: выход про-

дукта **24** снижается до 7%, а основным продуктом электролиза становится 3,7-диметил-6-метоксиокт-7-ен-1-ол (**25**).

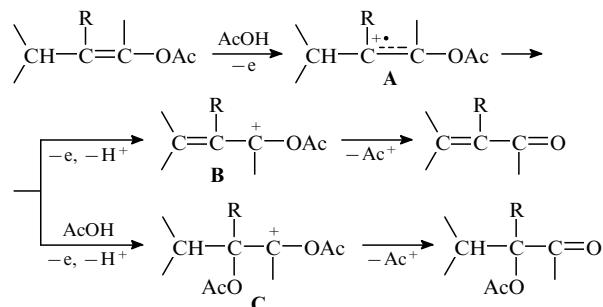


а) АРБ, С-анод, 40 $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$, 2 $\Phi \cdot \text{моль}^{-1}$, MeCN или пропиленкарбонат, Et_4N^+ .

2. Трансформация енолацетатов в еноны и в α -ацетоксикетоны

При электролизе енолацетатов в уксусной кислоте катион-радикалы **A**, генерируемые на первой стадии, в результате последующих реакций электроокисления, депротонирования и сольволиза превращаются в α -ацетоксизамещенные ал-

ильные катионы **B** и α, β -диацетоксизамещенные карбениевые ионы **C**. Отщепление от этих интермедиатов ацетильных катионов приводит к енонам и α -ацетоксикетонам.^{39, 56}



Природа фоновых электролитов оказывает определяющее влияние на состав продуктов электролиза. Так, при использовании в качестве электролита растворов Et_4N^+ в AcOH или MeOH электролиз енолацетатов в амперостатическом режиме в диафрагменной ячейке (АРД) с углеродным анодом, как правило, приводит преимущественно, а в ряде случаев исключительно, к енонам;³⁹ при проведении анодного окисления на фоне ацетата калия или триэтиламина образуются α -ацетоксикетоны (табл. 3).

Таблица 3. Состав продуктов анодного окисления енолацетатов в AcOH.^{39, 56, 58}

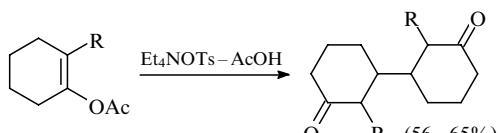
Субстрат	R^1	R^2	R^3	Электролит	Продукты	Выход, %
$\text{R}^1\text{CH}_2\overset{\text{R}^2}{\underset{\text{R}^3}{\text{C}}}=\text{COAc}$	n-C ₅ H ₁₁	H	Me	Et_4N^+	n-C ₅ H ₁₃ CH(OAc)COMe n-C ₅ H ₁₁ CH=CHCOMe AlkCH ₂ CH(OAc)COMe	24 6 54–78
	Alk(C ₁ –C ₅)	H	Me	AcOK или Et_3N	AcO(Me)CHCOEt	66
	H	H	Et	AcOK или Et_3N	AcO(Me)C(R ²)COPh	47–73
	H	H, Me	Ph	AcOK или Et_3N	AcO(Me)C(Me)COPr ⁱ	20
	H	Me	Pr ⁱ	AcOK или Et_3N		
	H	H		Et_4N^+	 	3 37
	H	Alk(C ₁ –C ₉)		Et_3N^+		66–90
	H	Me		AcOK или Et_3N	 	24 59
	H	(CH ₂) ₆ CO ₂ Me		Et_4N^+		84
	H	Bn		Et_4N^+	 	45 69
n-C ₅ H ₁₁	CH ₂ CO ₂ Me			Et_4N^+		

Таблица 3 (окончание).

Субстрат	R ¹	R ²	R ³	Электролит	Продукты	Выход, %
	H	CH ₂ CH=CH ₂		AcOK или Et ₃ N		12
						59
	H	CH ₂ CH=CHMe		AcOK или Et ₃ N		3
						43
	H	H		Et ₄ NOTs		25
						9
	H	H		Et ₄ NOH		39
						1
	H	Me		Et ₄ NOTs ^a		55
	Pr ⁱ	Me		AcOK или Et ₃ N		60
						25
				Et ₄ NOTs		3
						55

Примечание. Электролиз в амперостатическом режиме в диафрагменной ячейке (АРД), углеродный анод. ^a Электролиз проводили в метаноле.

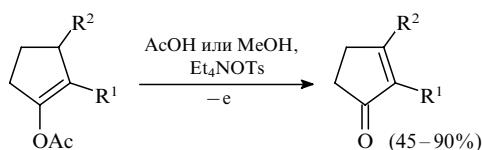
Следует отметить, что в бездиафрагменной ячейке енол-ацетаты почти полностью превращаются в 1,6-дикетоны в результате катодной димеризации образующихся енонов. Например, енолацетаты циклогексанонов дают би(3,3'-диоксо)циклогексилы.⁵⁷



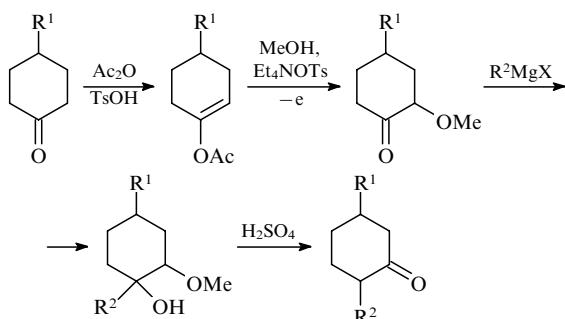
R = H, Me.

В присутствии катализитических количеств (0.4–1.0 мол.%) солей металлов (сульфатов железа и меди, ацетата кобальта) катодная димеризация полностью подавляется и основным продуктом электролиза, как и в диафрагменном электролизере, становятся циклоалк-2-еноны (выход 80–86%).⁵⁷

На основе электрохимической трансформации енолацетатов в еноны разработан общий метод синтеза 2-моно- и 2,3-дизамещенных циклопент-2-енонов — реагентов, широко используемых в органическом синтезе.^{56, 57}

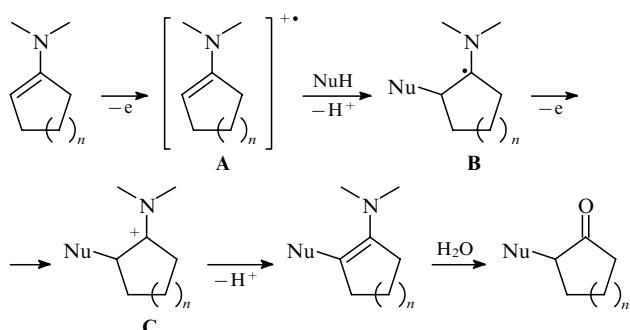


Метоксилирование енолацетатов, которое происходит аналогично ацетоксилированию, применяют для 1,2-сдвига карбонильной группы в кетонах. Ниже приведен пример такого превращения для замещенных циклогексанонов.⁵⁸



3. Реакции енаминов

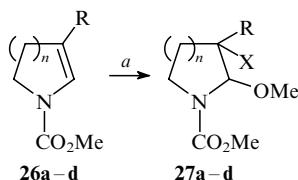
В результате электроокисления енаминов образуются катион-радикалы **A**, которые затем присоединяют нуклеофил, давая радикальные интермедиаты **B**. Электроокисление последних и депротонирование образовавшихся катионных интермедиатов **C** приводят к енаминам, содержащим в β -положении нуклеофильный заместитель. При их гидролизе образуются соответствующие α -замещенные кетоны.^{59, 60}



$n = 1, 2$.

Этот электрохимический процесс реализован на примере енаминов циклопентанона ($n = 1$) и циклогексанона ($n = 2$). В качестве нуклеофилов использованы метанол и анионы ацетилацетона, ацетоуксусного и малонового эфиров, а в качестве электролита — метанольный раствор метоксида натрия.^{59, 60}

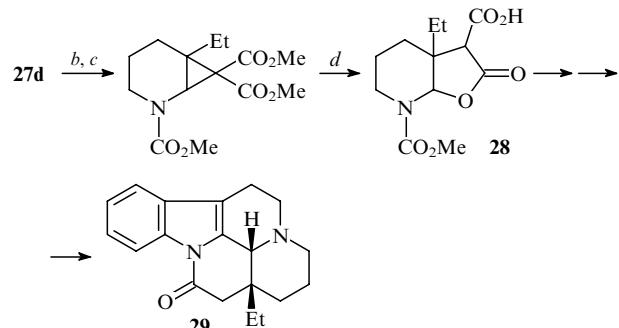
N-Метоксикарбонилзамещенные енамины **26a–d** при электролизе в метаноле на фоне бромида или иодида аммония образуют продукты галогенметоксилирования **27a–d**.



Соединение **26** R n Выход соединений **27**, %

Соединение 26	R	n	Выход соединений 27 , %
a	Me	1	38
b	Me	2	42
c	Et	1	66
d	Et	2	93

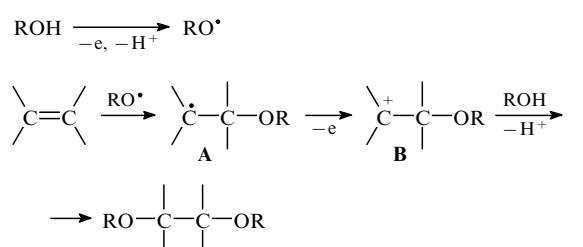
Соединение **27d** использовано для получения бициклического производного α -карбоксибутиrolактона **28** — ключевого полупродукта синтеза алкалоида эбурнамолина (**29**).^{61, 62}



a) АРБ, Pt-анод, 75 мА · см⁻², 3,5 Ф · моль⁻¹, MeOH, NH₄X (X = Br, I); *b*) CH₂(CO₂Me)₂, Et₃N, TiCl₄; *c*) MeOH, 20 экв. KOH, Δ ; *d*) ДМФА, Δ .

4. Диметоксилирование и диацетоксилирование олефинов

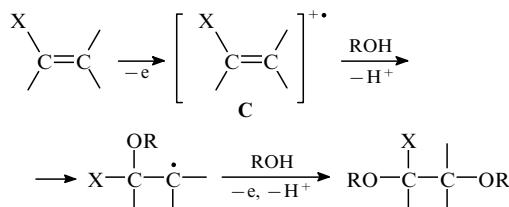
Схема реакции электрохимического диметоксилирования и диацетоксилирования неактивированных олефинов включает образование радикального интермедиата **A**, его электроокисление и взаимодействие карбениевого иона **B** с MeOH или AcOH.



R = Me, Ac.

Электрохимическое диметоксилирование олефинов, например сопряженных арилалканов и эфиров енолов, проходит с высокой селективностью и позволяет получать продукты реакции с хорошими выходами. Наиболее интересные примеры приведены в табл. 4.

Электрохимическое диметоксилирование слабо активированной двойной связи в арилалкенах (стирол, 2-фенилпропен и др.) протекает как необратимый двухэлектронный процесс (наблюдаются одна двухэлектронная волна окисления).^{26, 75} Сильно активированная двойная связь в виниланизоле, 4-пропениланизоле, α, α' -диметоксистильбене и др. диметоксилируется в две стадии (наблюдаются две одноделитронные волны), первая из которых обратима, а вторая — необратима.^{24, 25, 75, 76}



X = Ar, Bn, AlkO; R = Me, Ac.

Лимитирующей стадией является перенос первого электрона на анод от адсорбированной на нем молекулы субстрата. В образующихся при этом катион-радикалах **C**

Таблица 4. Электрохимическое диметоксилирование арилалкенов и эфиров енолов в условиях прямого бездиафрагменного анодного окисления в метаноле.

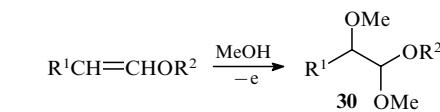
Субстрат	R ¹	R ²	Электролит	Метод	Продукт	Выход, % (см. ^a)	Ссылки
	H		Bu4NBF4	A		63–80	63, 64
	H		KF	A		80	64
	Me		KF	A		70	65
	Ph		Et4NClO4	B		69	33
	Ph		KF	A		86	65
	H	Me	KF	A		76	65
	Me	Et	KF	A		73	65
			Bu4NBF4	A		75 (63)	63
	Me		KF	A		88	65
	Me		MeONa	B		36	33
	Me		Bu4NBF4	A		65 (52)	63
	Cl		MeONa	B		31	33
	MeO	H	Bu4NBF4	A		76	65
	MeO	H	KF	A		76	65
	MeO	MeO	NaClO4, NaOH	B		70 (70)	66
		OCH2O	KF	A		58	65
			KF	A		41	67
			MeONa	B		64	68
			Bu4NBF4	A		87 (72) ^b	63
			Bu4NBF4	C		88 ^b	69
			Bu4NBF4	C		90 ^c	69
			Bu4NBF4	C		81 ^b	69
			Bu4NBF4	A		71 (71) ^c	63
			Bu4NBF4	C		76 ^c	69
			Bu4NBF4	C		90 ^d	69
			Bu4NBF4	A		80	70
			MeONa	B, D		—	71
	Me		KOH	B		68	72
	Et		KOH	B		60	72
	Bu		KOH	B		75	72
			MeONa	D		45 ^b	59
			KOH	B		60 ^c	72
			KOH	B		68 ^b	73, 74
			KOH	B		80 ^c	73, 74
			Bu4NBF4	C		70	73, 74

Примечание. Метод А — АРБ, Pt-анод, 100–220 мА·см⁻², 1.9–2.5 Ф·моль⁻¹, 60°C; метод В — АРБ, Pt-анод, 8–80 мА·см⁻², 2.0–6.2 Ф·моль⁻¹, –5–20°C; метод С — АРБ, С-анод, 100 мА·см⁻², 2.0 Ф·моль⁻¹, 60°C; метод D — АРБ, С-анод, 8 мА·см⁻², 2.0–3.5 Ф·моль⁻¹, ~20°C. ^a Приведен выход по веществу (в скобках — по току) в расчете на превращенный субстрат; ^b n = 1; ^c n = 2; ^d n = 3.

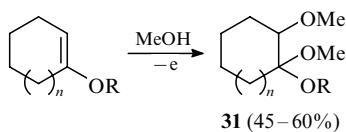
наибольшая спиновая плотность и плотность положительного заряда находятся на β-углеродном атоме.⁷⁵ На селективность процесса существенное влияние оказывает концентрация арилалкена и в растворе, и на поверхности анода, анодная плотность тока, материал анода и природа аниона электролита.^{26, 40, 75, 77} Скорость окисления *транс*-алкенов примерно на порядок выше, чем их *цикло*-изомеров.⁷⁸ Выход

продуктов диметоксилирования увеличивается с уменьшением концентрации субстрата в растворе и на поверхности анода, с увеличением плотности тока до значений, близких к предельным, и резко увеличивается при использовании анода из платины, диоксида свинца или магнетита вместо графита⁷⁵ и *n*-толуолсульфоната натрия в качестве электролита.⁷⁷ Толуолсульфонат натрия проявляет в отличие от

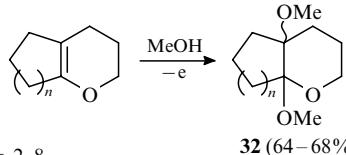
NaClO_4 десорбционно-замещающие свойства по отношению к арилалкенам и другим органическим субстратам, в результате чего их концентрация на поверхности анода при электролизе с TsONa оказывается в 50 раз меньше, чем с NaClO_4 . В меньшей степени этот эффект проявляется у тетрафторбората тетрабутиламмония. С наименее высоким выходом (60–80% по веществу и 66–71% по току) продукты диметоксилирования арилалкенов образуются при использовании Pt-анода, Bu_4NOTs или Bu_4NBF_4 в качестве электролита и при концентрации субстрата, близкой к 1 моль \cdot л $^{-1}$ (см.⁶⁴). Простые эфиры енолов в аналогичных условиях электролиза на фоне гидроксида калия преимущественно превращаются в ацетали и кетали α -метоксиальдегидов и кетонов. Так, алкилвиниловые эфиры дают ацетали α -метоксиальдегидов **30**, 1-алоксациклоалкены — кетали α -метоксициклоалканонов **31**,^{39, 59, 72, 79} а бициклические эфиры енолов — диметокси-замещенные оксабициклоалканы **32**.^{73, 74}



R^1	R^2	Выход 30 , %
H	Me	60
H	Et	68
H	Bu^n	75
n-C ₆ H ₁₃	Me	60



$n = 0, 1$; R = Me, Et.



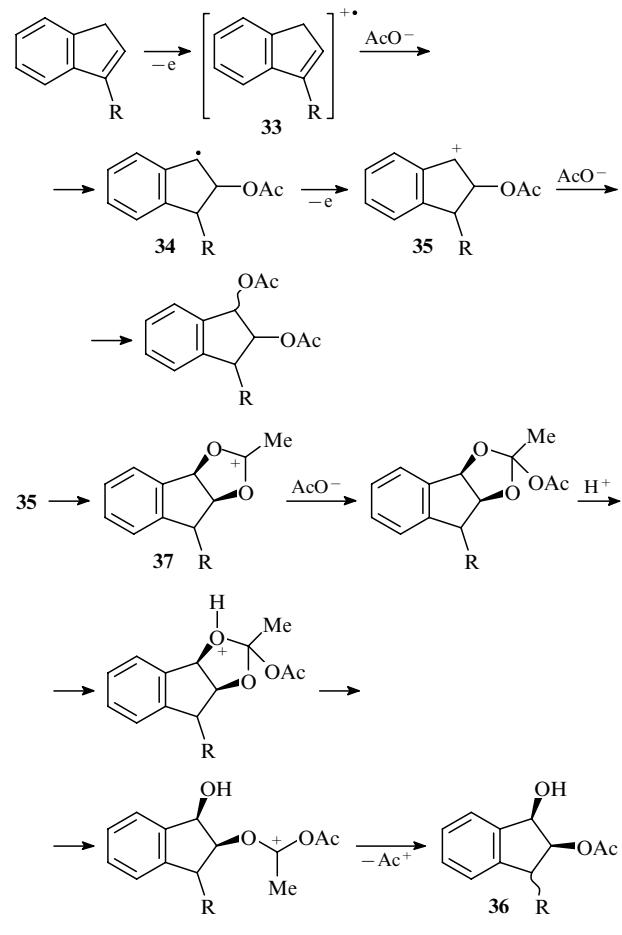
$n = 2, 8$.

На селективность процесса диметоксилирования арилалкенов и простых эфиров енолов существенно влияют конкурентные реакции электроокислительной димеризации и олигомеризации, которые будут рассмотрены в разделе II.5. Эти побочные реакции эффективно подавляются *tris*(4-бромфенил)амином. Так, в его присутствии при диметоксилировании пропенилбензола выход продукта реакции увеличился до 93%.⁸⁰

Электрохимическое диацетоксилирование олефинов по двойной связи обычно сопровождается реакцией аллильного замещения, что уменьшает синтетическую ценность этого процесса.

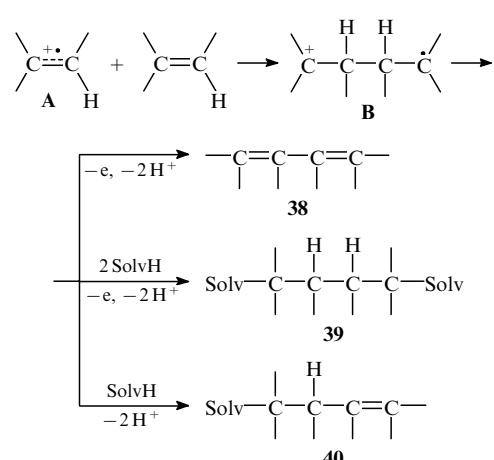
В уксусной кислоте на фоне ацетата калия или натрия реакция проходит с умеренной селективностью, но только для олефинов, строение которых исключает возможность аллильного замещения, таких как стилены, 1,1-дифенилэтин, инден и 1-алкилиндены.^{82–85} В этих случаях продукты диацетоксилирования образуются с выходами, не превышающими 40%. Исключение составляют 1-алкилиндены, которые дают 1-алкил-2,3-диацетоксиинданы с выходами 55–75%; при этом в небольших количествах образуются также 1-алкил-2-ацетокси-3-гидроксиинданы (выходы 6–20%).⁸⁴ Предложен⁸⁵ механизм реакции анодного ацетоксилирования инденов, включающий в качестве интермедиатов катион-радикал **33**, радикал **34** и карбениевый ион **35**. Побочные продукты — ацетокси-3-гидрокси производные **36** — образуются из катиона **37**, получившегося в результате

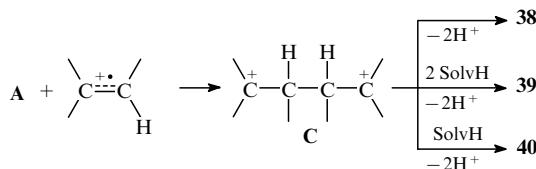
внутримолекулярной атаки группы OAc по электронодефицитному центру карбениевого иона **35**.



5. Димеризация олефинов

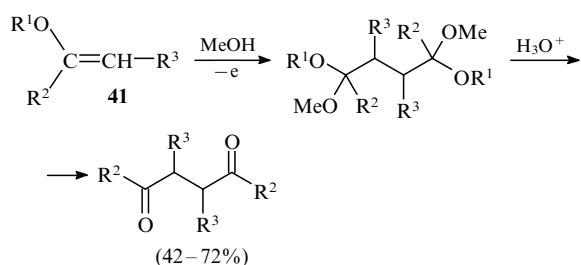
Электрохимическое превращение олефинов в димерные продукты типа **38–40** происходит в результате ряда последовательно протекающих стадий. Генерируемые на первой стадии катион-радикалы **A** рекомбинируют и присоединяются к молекулам исходного олефина. Образовавшиеся при этом катион-радикальные и дикатионные интермедиаты **B** и **C** в результате сольволиза, электроокисления и депротонирования превращаются в незамещенные, замещенные насыщенные и ненасыщенные димерные соединения.



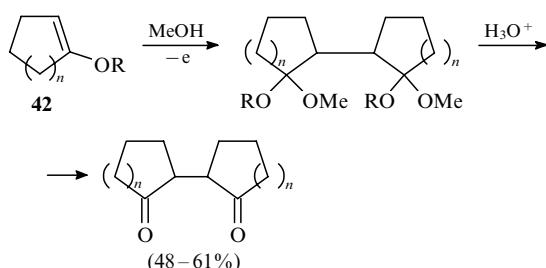


SolvH — протонный растворитель.

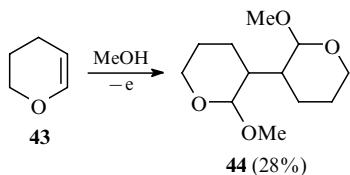
Оптимальными для этих реакций являются следующие условия: начальная концентрация олефина > 1 моль \cdot л $^{-1}$, метанол в качестве растворителя, NaClO_4 в качестве фонового электролита и анод из графита.^{33, 35, 38, 72} В этих условиях алифатические и алициклические простые виниловые эфиры **41**, **42** превращаются в кетали 1,4-дикарбонильных соединений, гидролизом которых получены соответствующие дикетоны; из 5,6-дигидро-4-пирана (**43**) образуется диметокси-производное **44**.^{38, 72}



$\text{R}^1 = \text{Me, Et}; \text{R}^2 = \text{H, Et, Ph}; \text{R}^3 = \text{H, Me, Bu}^n$.



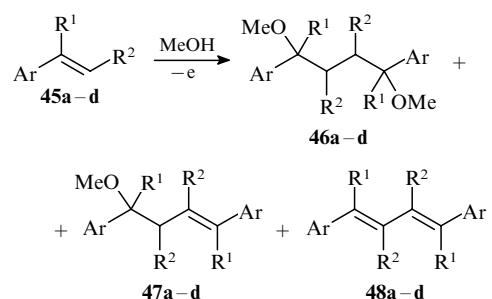
$\text{R} = \text{Me, Et}; n = 2, 4$.



Димеризация виниловых эфиров **41**–**43** сопровождается побочной реакцией присоединения метанола к двойной связи, которая катализируется протонами, образующимися при

анодном окислении растворителя и сольволизе электрогенерируемых катион-радикалов. Для того, чтобы подавить эту реакцию, электролиз виниловых эфиров обычно проводят в присутствии оснований, например, пиридина или 2,6-лутидина.³⁸

В отличие от виниловых эфиров арилалкены в условиях электроокислительной димеризации не способны присоединять метанол, и поэтому реакцию можно проводить в отсутствие основания. На состав, строение и выход продуктов димеризации арилолефинов влияют характер замещения двойной связи, природа фонового электролита и величина анодного потенциала.^{33, 34} Так, единственными или основными продуктами электролиза арилалканов **45a,c** на фоне перхлората натрия являются 1,4-диметокси-1,4-диарилбутаны **46a,c**, а в присутствии камфорсульфоната натрия — 1-метокси-1,4-диарилбут-1-ен **47a** и 1,4-диарилбута-1,3-диен **48a** (табл. 5). Электролиз 2-фенилпропена (**45b**) на фоне NaClO_4 при анодном потенциале 1.6–1.7 В приводит к димеру **48b**, а при более низком потенциале (1.1–1.2 В) — к смеси димеров **46b** : **47b** : **48b** в соотношении 4.2 : 2.5 : 1. Для 4-метоксистирола (**45c**) увеличение потенциала с 0.8 до 1.2–1.3 В повышает выход димера **46c** с 66 до 79%. Из алканов с более замещенными двойными связями, например из 1-фенилциклогексена (**45d**), соответствующий димер **46d** образуется с выходом лишь 3.4%.



$\text{Ar} = \text{Ph, 4-MeOC}_6\text{H}_4; \text{R}^1 = \text{H, Me}; \text{R}^2 = \text{H}; \text{R}^1-\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3$.

При электроокислительной димеризации индена помимо димера **49** получается продукт диметоксилирования **50**.^{33, 34}

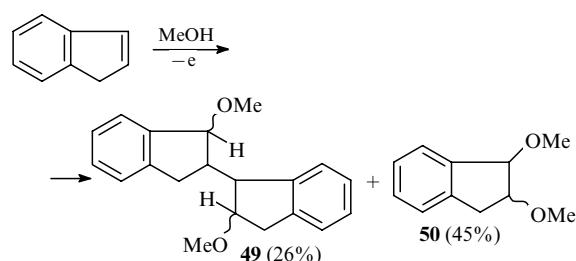


Таблица 5. Электроокислительная димеризация арилалканов **45** в метаноле.^{33, 34}

Соединение 45	Ar	R^1	R^2	Электролит	Потенциал, В	Продукт реакции (выход, %)
a	Ph	H	H	NaClO_4 – MeONa (10 : 1)	1.1	46a (64)
	Ph	H	H	Камфорсульфонат натрия	1.6–1.7	47a (28) + 48a (36)
b	Ph	Me	H	NaClO_4 – MeONa (10 : 1)	1.6–1.7	48b (67)
	Ph	Me	H	NaClO_4 – MeONa (10 : 1)	1.1–1.2	46b (42) + 47b (17) + 48b (10)
c	4-MeOC ₆ H ₄	H	H	NaClO_4 , $\text{MeOH, CH}_2\text{Cl}_2$	1.2–1.3	46c (79)
	4-MeOC ₆ H ₄	H	H	NaClO_4 , $\text{MeOH, CH}_2\text{Cl}_2$	0.8	46c (66)
d	Ph	$(\text{CH}_2)_4$		NaClO_4 , $\text{MeOH, CH}_2\text{Cl}_2$	0.9	46d (3.4)

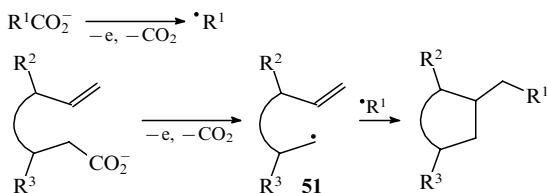
Примечание. Электролиз проводили в потенциостатическом режиме в бездиафрагменной ячейке (ПРБ), анод из графита; выход определяли по току в расчете на выделенные продукты; начальная концентрация субстрата 5.8–6.0 моль \cdot л $^{-1}$.

6. Внутримолекулярная электроокислительная циклизация

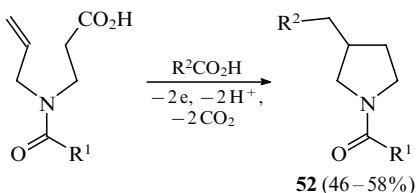
Реакция внутримолекулярной электроокислительной циклизации возможна для олефинов, в молекулах которых наряду со связью $C=C$ присутствует группа, способная к электроокислительной трансформации в катион-радикальный или радикальный центр, а разделяющая их цепь состоит из трех–пяти атомов. Катион-радикальные и радикальные интермедиаты, электрогенерированные из олефинов такого типа, например, из непредельных карбоновых кислот, непредельных простых эфиров и карбаматов, активированных α -станильными или α -силильными группами, арил(гет-арил)олефинов и несопряженных α -алкокси- и α -ацетокси-диенов, превращаются в циклические продукты в результате внутримолекулярного присоединения по двойной связи и последующего сольволиза или других вторичных реакций. Далее, в разделах II.6.а–е эти процессы рассмотрены детально.

а. Циклизация непредельных карбоновых кислот

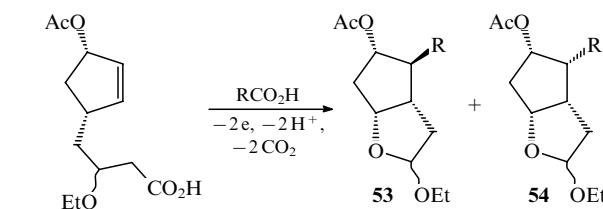
При циклизации непредельных карбоновых кислот продукты реакции образуются путем внутримолекулярной циклизации алкенильных радикалов **51**, генерируемых анодным окислением анионов непредельных карбоновых кислот в условиях реакции Кольбе.



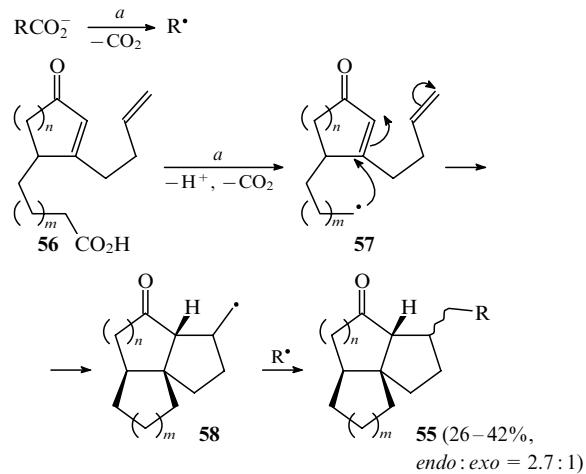
В недавних обстоятельных обзорах, посвященных этой известной реакции,^{1–4,86} наряду с другими аспектами обобщены результаты применения анодного окисления для генерирования радикалов из карбоновых кислот и исследования электрохимической циклизации непредельных кислот. Даль-



$R^1 = H, Me; R^2 = Me, n-C_5H_{11}, (CH_2)_4CO_2Me.$



R	Выход, %	
	53	54
Me	50	18
n-C ₈ H ₁₇	40	14
(CH ₂) ₂ CO ₂ Me	42	14
CH ₂ SiMe ₂ CH ₂	30	8
Me ₃ SiCH ₂	29	10
n-C ₅ H ₁₁ COCH ₂ CH(SiMe ₃)	4–5	—



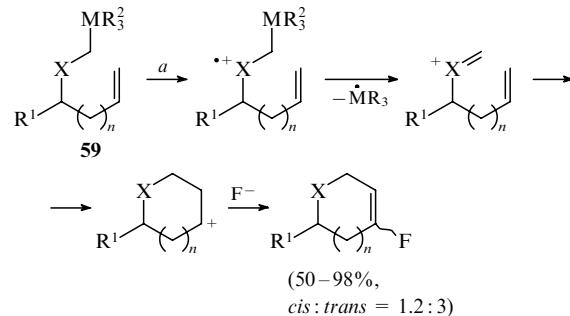
$R = Me, n-C_5H_{11}, (CH_2)_2CO_2Me; n = 1–3, m = 1, 2; a) APB, Pt-анод, стальной катод, 25 mA·см⁻², 1.2 Ф·моль⁻¹, MeOH, 4 эвк. RCO₂H, нейтрализованной KOH на 5%, 40–45°C.$

нейшее развитие этого направления^{87–90} привело к разработке новых методов синтеза природных и родственных циклических продуктов, например пирролидинов **52**,^{88,89} предшественников простагландинов **53** и **54**,⁹⁰ ангулурянных трикинанов **55**.⁹¹

Образование соединений **55** из кислот **56** происходит в результате инициируемой анодным окислением регио- и стереоселективной радикальной тандемной циклизации, в ходе которой образуются три новые связи $C-C$. Две связи формируются на стадии циклизации радикала **57**, а третья — при рекомбинации трициклического радикала **58** с радикалом R^{\cdot} , генерируемым из насыщенной кислоты, которую используют в качестве второго реагента. Этим электрохимическая циклизация отличается от тандемных циклизаций, инициированных химическими методами: в них на конечной стадии образуются связи $C-H$ или $C-I$.^{92–94} Преимущество электрохимической тандемной циклизации заключается в том, что в ней не используют оловоорганические реагенты, обычно применяемые в химическом варианте, а комбинация исходных непредельной и насыщенной кислот позволяет изменять боковую цепь продукта **55**.

б. Циклизация непредельных простых эфиров и карбаматов, активированных α -станильными и α -силильными группами

При наличии в простых эфирах и карбаматах **59** в α -положении силильных, станильных и тиоарильных групп их окислительный потенциал существенно понижается, что облегчает электрохимическое превращение в оксониевые ($X = O$) или N -ацилиминиевые ($X = NCO_2Me$) ионы.^{95–101}

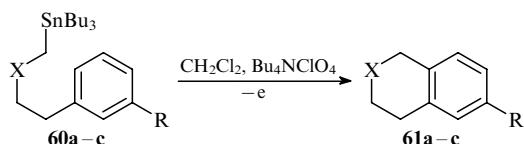


$M = Sn, Si; R^1 = H, Me; R^2 = Alk; X = O, NCO_2Me; n = 1, 2; a) APB, графитовый анод, CH_2Cl_2, Bu_4NBF_4.$

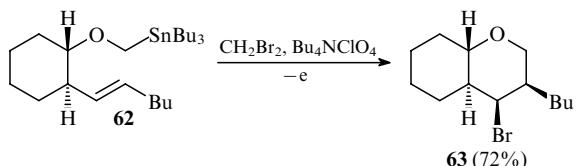
При внутримолекулярной циклизации субстратов **59** образуются продукты реакции, содержащие эндоциклический атом фтора, что свидетельствует о катионном механизме (в случае радикального механизма при $n = 1$ образовывался бы экзоциклический продукт). Источником фтор-аниона на заключительной стадии процесса является фоновый электролит — тетрафторборат или гексафторфосфат тетрабутиламмония.⁹⁸

Триалкилстанильные группы проявляют более заметный активирующий эффект по сравнению с триалкилсилильными группами, в результате чего из станильных производных получаются циклические продукты с более высоким выходом.

С использованием этого метода из α -станилзамещенных арилалифатических эфиров **60a–c** синтезированы изохроман (**61a**), 6-фторизохроман (**61b**) и *N*-метоксикарбонил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (**61c**). Из *транс*-1-(трибутилстанилметокси)-2-(гекс-1-енил)цилогексана (**62**) получен *транс*-1-окса-3-бутил-4-бромдекалин (**63**).^{99, 101}

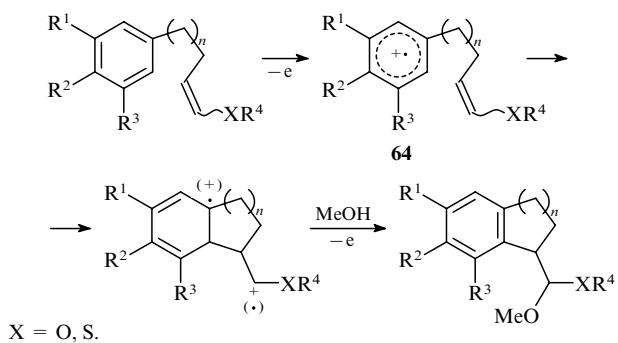


$X = O$: $R = H$ (**a**, 55%), F (**b**, 80%); $X = NCO_2Me$, $R = H$ (**c**, 54%).



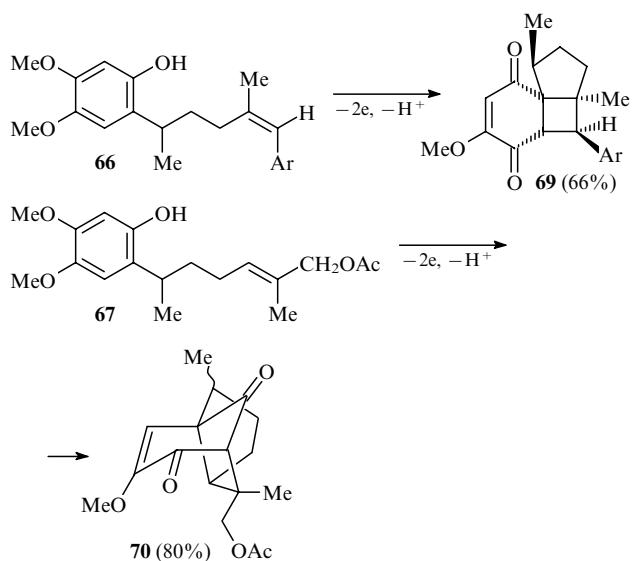
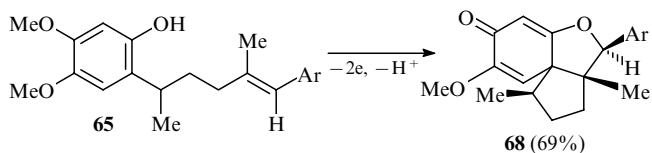
в. Циклизация арил- и гетарилолефинов

Внутримолекулярная циклизация арил- и гетарилолефинов происходит в результате превращений электрогенерируемых из этих субстратов катион-радикалов **64**. Эта циклизация является одной из наиболее полезных реакций, индуцируемых прямым анодным окислением.^{102–118}



$X = O, S$.

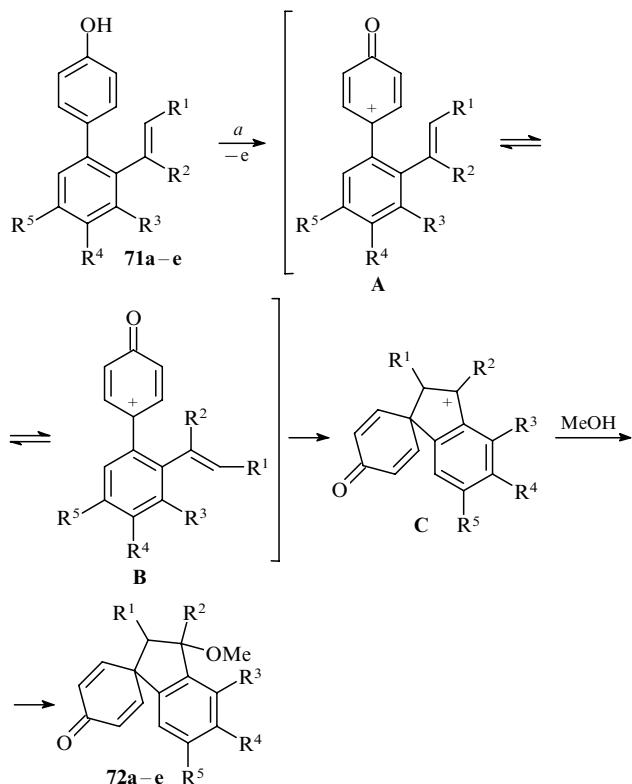
Структура получаемых би- и полициклических соединений зависит от природы и стереохимии заместителей при двойной связи. Например, циклизация близких по строению субстратов **65–67**, отличающихся положением и природой заместителей при двойной связи, приводит к трициклическим



соединениям **68–70** совершенно различного типа — предшественникам природных веществ.^{102–111}

Важным достоинством этого метода получения подобных полициклических полифункционализированных соединений являются мягкие условия эксперимента и высокие выходы.

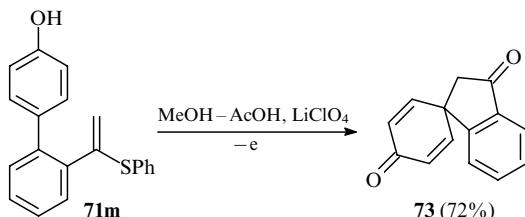
На примере 4-гидрокси-2'-алкенилбифенилов **71a–e** исследовано влияние структуры исходных субстратов, условий электролиза и некоторых других факторов на циклизацию. Полагают,^{112, 113} что на начальной стадии происходит индуцируемое анодным окислением генерирование катионных интермедиатов **A** и **B**, вслед за этим следует их циклизация и реакция катионов **C** с метанолом с образованием соединений **72a–e**.^{112, 113}



a) АРД, платиновый или сетчатый стеклоуглеродный (СУ) анод, $1.6–2.0 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}$, MeOH или $\text{MeOH} - \text{AcOH}$ (CH_2Cl_2 , MeCN), LiClO_4 , $0–20^\circ\text{C}$.

Соединение 71	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Выход соединений 72, %	Ссылки
a	H	H	H	H	H	16	112, 113
b	H	Me	H	H	H	85	112, 113
c	H	Ph	H	H	H	65	112, 113
d	Me	H	H	H	H	35	112, 113
e	(CH ₂) ₃	H	H	H	H	69	112, 113
f	H	H	Me	H	H	70	114
g	H	H	H	H	OMe	47	115
h	H	Me	H	H	OMe	84	115
i	H	Me	H	OMe	H	80	115
j	H	H	H	OMe	OMe	70	115
k	H	Me	H	OMe	OMe	92	115
l	H	Me	H	OCH ₂ O		70	115

Для 4-(2'-алкенилфенил)фенолов **71b,c,e**, содержащих в алкенильной группе заместители в α -положении, циклизация происходит с высокими выходами (65–85%). Для соединений **71**, в которых $R^2 = H$, выходы существенно ниже. Из соединения **71m**, содержащего при двойной связи фенилтиогруппу, получается дикетон **73**.

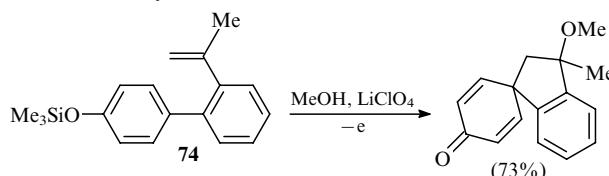


На выходы продуктов реакции также влияют растворитель, плотность тока, материал анода и добавление мягких кислот, например, уксусной. Наибольшие выходы достигаются при проведении реакции в смеси ацетонитрила и метанола (4:1), содержащей 5–10 экв. AcOH, на фоне перхлората лития при плотности тока 0.84 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ на платиновом электроде.¹¹³

Повышение выходов соединений **72** при замене водорода на α -атома углерода олефиновой группировки на метильную группу, как полагают,¹¹⁵ связано с тем, что катионный интермедиат в этом случае находится предпочтительно в конформации **A**, в которой двойная связь сближена с реакционным центром. Для субстратов **71**, в которых $R^2 = H$, предпочтительна конформация **B**. Аналогичный эффект оказывает метильная группа в *ortho*-положении к алкенильному заместителю. Например, из 4-гидрокси-2'-винил-3'-метилбифенила (**71f**) продукт циклизации — спиродиенон **72f** — получен с выходом 70%.¹¹⁴

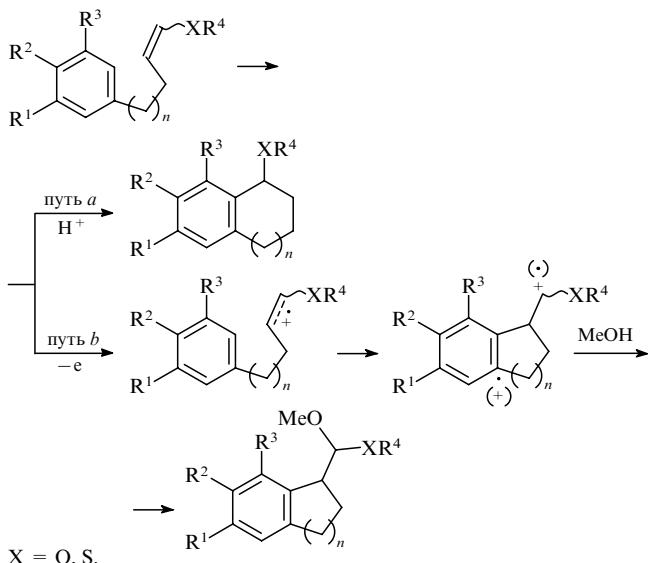
Циклизация 4-гидроксиарилолефинов, в которых $R^2 = H$, но в *para*- или одновременно в *para*- и *meta*-положениях относительно винильной группировки содержатся метоксигруппы (соединение **71g,j**), проходит более эффективно. Аналогичные *meta*-метоксипроизводные не циклизуются. Циклизация *para*- и *meta*-метоксизамещенных **71h,i,k,e**, в которых $R^2 = Me$, происходит с высокими выходами.¹¹⁵

Триметилсилиловые эфиры 4-гидроксиарилолефинов, например, соединение **74**, в отличие от соответствующих фенолов превращаются в циклические продукты с высокими выходами и в отсутствие AcOH.¹¹⁴



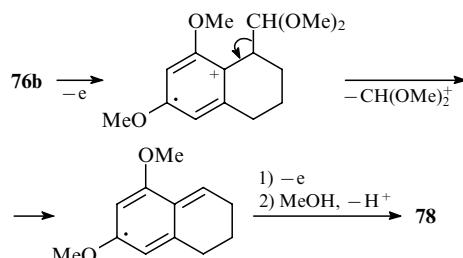
Циклизация силиловых эфиров может происходить в присутствии оснований. Это позволяет в зависимости от природы функциональных групп, присутствующих в субстрате, проводить процесс как в нейтральной среде, так и в присутствии кислот или оснований.

В рамках исследования реакций циклизации в последние годы интенсивно развивается анодное окисление арил- и гетарилолефинов с электронообогащенными двойными связями.^{116–118} Интерес к этим реакциям определяется возможностью осуществления циклизации арилолефинов с иной региоселективностью (путь *b*), чем при циклизации по реакции Фриделя–Крафтса (путь *a*). Процесс циклизации при анодном окислении основан на обращении полярности эфиров енолов. Эта реакция позволяет получать из одного исходного субстрата различные по строению циклические продукты в зависимости от метода инициирования циклизации.



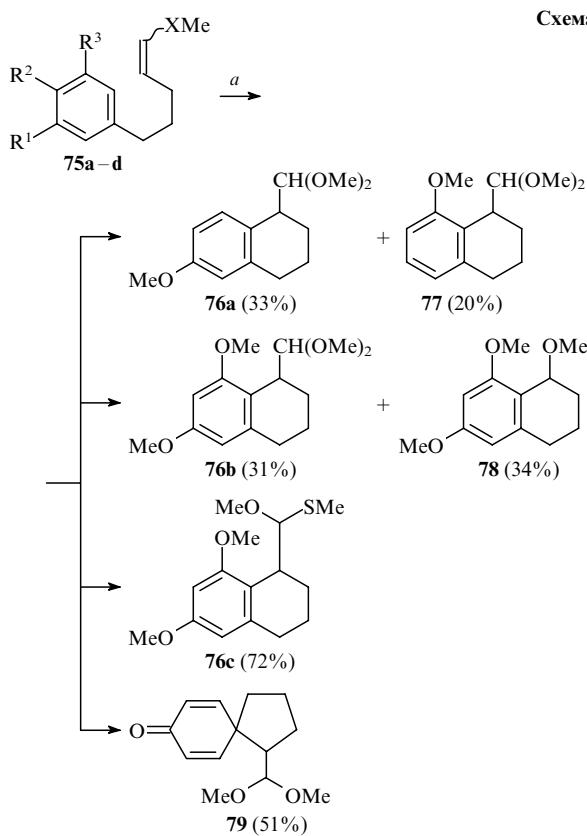
Так, при анодном окислении эфиров енолов и тиоэфиров енолов **75a–c** с высокими выходами получены продукты циклизации — замещенные тетралины **76a–c**, **77**, **78**. Из эфира енола **75d** в этих условиях образуется спиропроизводное **79** (схема 3).^{116,118}

Следует отметить, что циклизация эфира енола **75a** в тетралины **76a** и **77** сопровождается образованием 1,6- и 1,8-диметокситетралинов в результате их дальнейшего электроокисления. Тетралин **76b**, получившийся из эфира енола **75b**, превращается в 1,6,8-триметокситетралин **78**.¹¹⁸

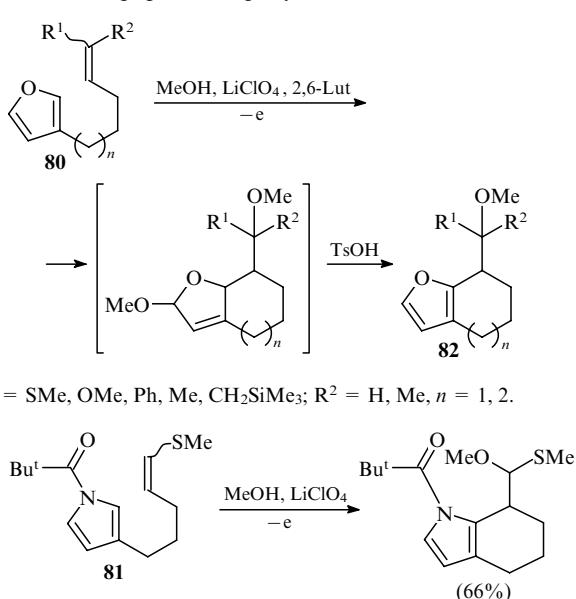


Эти побочные реакции не протекают, если проводить электролиз в режиме контролируемого потенциала (1.1 В). В отличие от эфиров енолов **75a,b** циклизация тиоэфира енола **75c** в аналогичных условиях происходит без дальнейшего окисления продукта реакции **76c**.

Индукированная анодным окислением циклизация фурил- (**80**) и пирролизамещенных олефинов **81**, содержащих электронообогащенные двойные связи, открыла новый путь конструирования бициклических структур, включаю-



ших пятичленные гетероциклы.^{116,117} Соединение типа 82 можно использовать в синтезе фурансодержащих би- и поликлинических природных продуктов.^{119–126}



г. Циклизация несопряженных 1-алкоксиенов

Циклизация несопряженных 1-алкоксиенов пока изучена недостаточно. Этот электрохимический процесс, имеющий много общего с циклизацией арил- и гетарилолефинов, нашел применение для синтеза карбоциклических соедине-

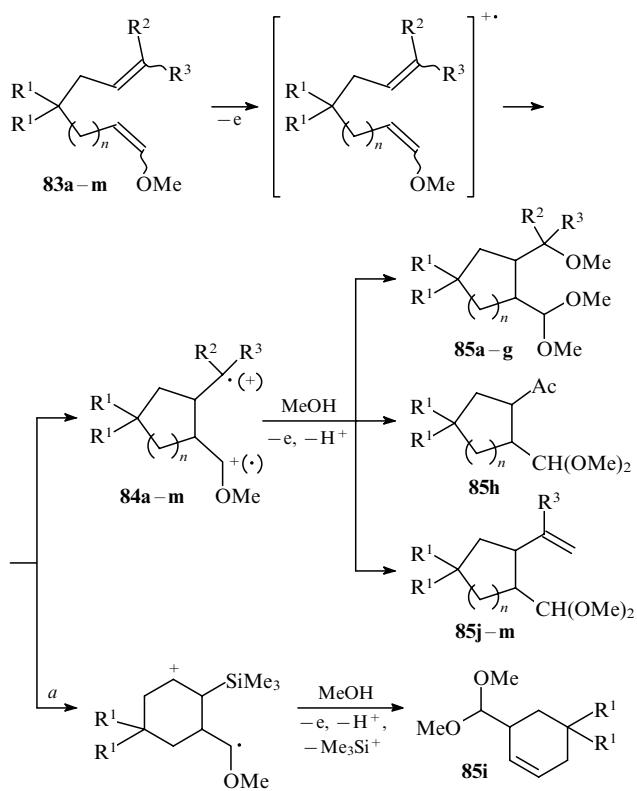
Схема 3

Таблица 6. Анионное окисление 1-метоксиенов 83a–m.

Соединение 83	n	R ¹	R ²	R ³	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки
a	1	Me	OMe	H	85a	68	128
b	1	H	OMe	H	85b	70	128
c	2	H	OMe	H	85c	65	128
d	3	H	OMe	H	85d	50	128
e	1	H	Ph	H	85e ^a	65–73	127, 128
f	2	H	Ph	H	85f	65	128
g	1	H	Me	Me	85g	60	128
h	1	Me	OMe	Me	85h	62	132
i	1	Me	SiMe ₃	H	85i	29	129
j	1	Me	CH ₂ SiMe ₃	H	85j ^a	84	132
k	1	Me	CH ₂ SiMe ₃	Me	85k	89	128
m	2	H	CH ₂ SiMe ₃	H	85m	59	128

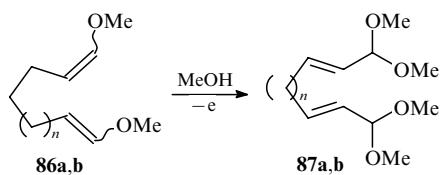
Примечание. Условия электролиза: АРД, Pt- или сетчатый СУ-анод, 15 mA·см⁻², 2 Ф·моль⁻¹, метанол–ТГФ (1:1) или MeOH–CH₂Cl₂ (1:4), LiClO₄, 2,6-Lut. ^a Смесь транс- и цис-изомеров.

ний. Ценность этого метода определяется возможностью обращения полярности β-атома углерода в исходных 1-алкоксиенах 83a–m с нуклеофильной на электрофильтрующую за счет того, что на начальной стадии процесса они превращаются в катион-радикалы 84a–m.^{127–134} Условия электролиза и выходы продуктов реакции 85a–m приведены в табл. 6.



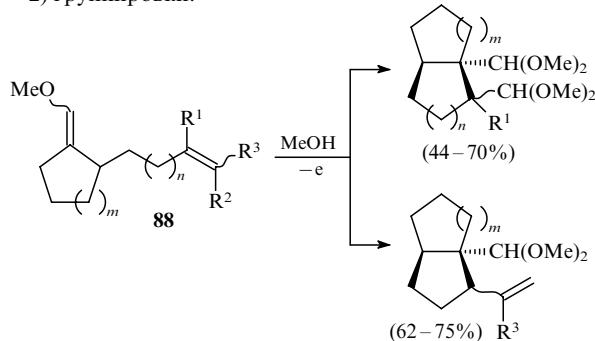
a) R¹ = Me, R² = SiMe₃, R³ = H.

Наиболее селективно циклические соединения образуются из 1-метоксиенов 83 (n = 1–3), которые содержат заместители R² и R³, активирующие двойную связь (см. табл. 6).^{127–134} Циклизация 1-метоксиенов 86a,b в аналогичных условиях не происходит: они превращаются в диацетали непредельных диальдегидов 87a,b.



$n = 4$ (a), 12 (b).

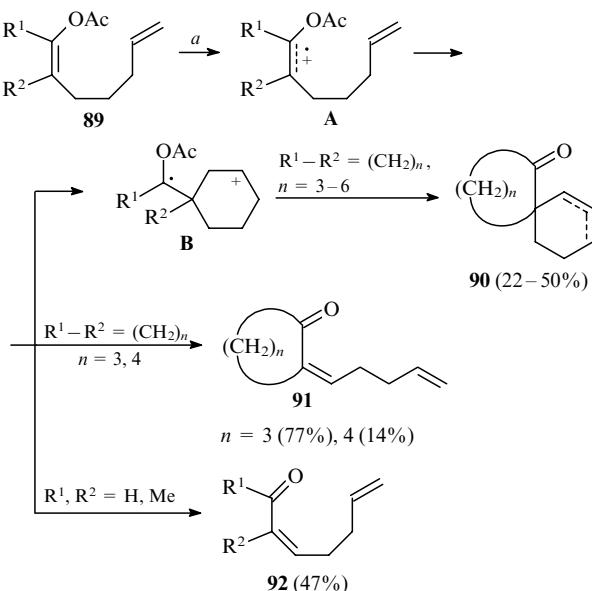
Принцип электрохимической циклизации линейных 1-метоксициклоолеинов успешно распространен на соединения **88**, содержащие циклопентановые ($m = 1$) и циклогексановые ($m = 2$) группировки.^{130, 132, 134}



$R^1, R^2 = H, Me; R^3 = OMe, SiMe_3; m, n = 1, 2.$

д. Циклизация несопряженных 1-ацетоксициклоолеинов

Циклизация несопряженных 1-ацетоксициклоолеинов **89** имеет много общих черт с трансформацией енолацетатов в еноны и α -ацетоксикетоны (см. раздел II.2). Принципиальное отличие этих электрохимических процессов заключается в том, что электрогенерированные из 1-ацетоксициклоолеинов **89** катион-радикалы **A** могут реагировать со второй C=C-связью, играющей роль внутреннего нуклеофила. Внутримолекулярная электрофильная атака двойной связи катионным центром катион-радикала приводит к циклическому катион-радикалу **B**. Последующее депротонирование и электроокисление интермедиата **B** сопровождаются элиминированием ацетильного кationa и приводят к продукту циклизации



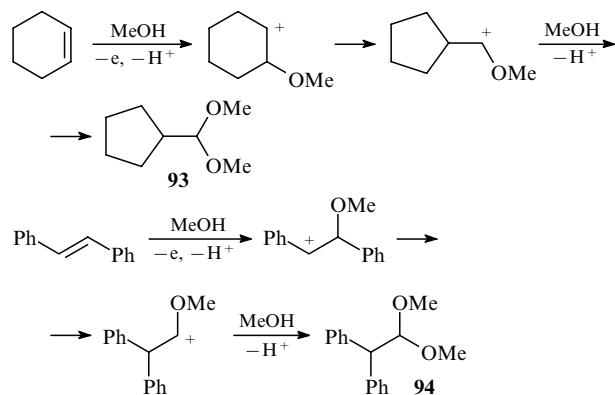
a) АРБ, электроды из графита, $4-10 \Phi \cdot \text{моль}^{-1}$, AcOH, $Et_4N^+OTs^-$ (1 моль $\cdot l^{-1}$), $\sim 20^\circ\text{C}$.

ции **90**, наряду с которым конкурентно образуются сопряженные еноны **91** или **92**.¹³⁵

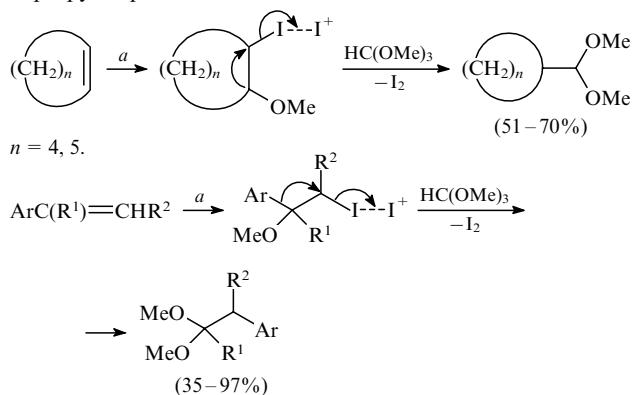
Циклизация катион-радикалов **A** по радикальному механизму в этих условиях не происходит.

7. Превращения олефинов с перестройкой скелета

Превращения олефинов с перестройкой скелета происходят в результате перегруппировки карбениевых ионов, которые являются интермедиатами при анодном окислении олефинов. Например, из циклогексена образуется диметилацеталь циклопентанкарбальдегида (**93**),¹³⁶ а из транс-стильбена — диметилацеталь дифенилуксусного альдегида (**94**).⁶⁷



Вследствие того, что карбениевые ионы конкурентно взаимодействуют с MeOH, диметилацетали **93** и **94** получаются в смеси с 1,2-диметоксициклогексаном и 1,2-диметокси-1,2-дифенилэтаном. Анодное окисление циклогексена, транс-стильбена и родственных олефинов в присутствии иода в ортомуравином эфире позволяет подавить этот побочный процесс и получать ацетали в качестве единственных продуктов электролиза.¹³⁶ Промотирующий эффект иода связан, как полагают авторы работы¹³⁶, с образованием иодониевых ионов, которые эффективно содействуют перегруппировке.

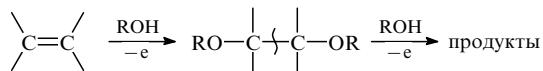


$Ar = Ph, 4\text{-MeC}_6H_4, 4\text{-MeO}_2CC_6H_4, 4\text{-ClC}_6H_4; R^1 = H, Me;$
 $R^2 = H, Me, Ph, CH_2OMe; a) АРБ, анод из графита, 0.1 mA $\cdot \text{см}^{-2}$,$
 $3-17 \Phi \cdot \text{моль}^{-1}, HC(OMe)_3, LiClO_4 \cdot 3H_2O, 0.25-1.2 \text{ экв. I}_2,$
 $20-100^\circ\text{C}.$

8. Расщепление двойной связи в олефинах

Электрохимическое расщепление двойной связи в олефинах осуществляют в водной или спиртовой среде. Это — двухстадийный процесс: на начальной стадии происходит вицинальное диоксигенирование двойной связи олефина, а на

следующей — разрыв σ -связи C—C в образующемся продукте.

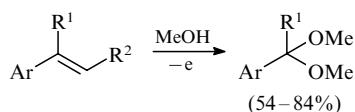


ROH — вода или спирт.

Для сопряженных арилолефинов, арил(арено)циклоалкенов и енолацетатов обе стадии могут быть последовательно проведены в одном реакционном сосуде, поскольку одни и те же электролиты эффективны на обеих стадиях. Попытки расщепить таким же путем двойную связь в эфирах енолов оказались безуспешными (см. раздел II.8.6).

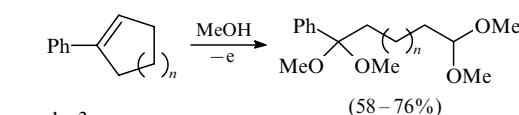
а. Прямое расщепление C=C-связи в арилалкенах, арил(арено)циклоалкенах и енолацетатах

Постадийное исследование электроокисления стирола в метаноле в бездиафрагменной ячейке показало, что на начальную и последующую стадии этого процесса по-разному влияют природа электролита, анодный материал и температура. Для первой стадии при 90–93%-ной конверсии субстрата наиболее высокая селективность (76–80%) достигается на фоне фторида калия или тетрафторбората тетрабутиламмония с платиновым анодом, для второй (конверсия 85–98%, селективность 70–83%) — на фоне *n*-толуолсульфоната натрия и тетрафторбората тетрабутиламмония с графитовым анодом.^{64,65} Проведение суммарного процесса в режиме, благоприятном для второй стадии, позволяет получать целевые продукты с более высоким выходом. Из сопряженных арилалкенов в этих условиях получены ацетали бензальдегидов и кетали арилкетонов (расход электричества 4–8 Ф на 1 моль олефина).^{64,137–139}



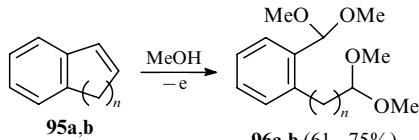
Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄; R¹ = H, Me, Ph; R² = H, Me, Et.

1-Фенилциклоалкены дают ацеталь-кетальные производные ω -бензоилканалей.^{64,140}



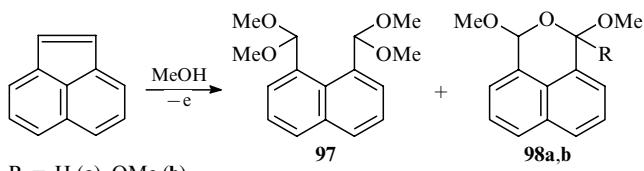
n = 1–3.

Инден (**95a**) и 1,2-дигидронапталин (**95b**) образуют бис-ацетали **96a,b**.^{64,140}



n = 1 (a), 2 (b).

Из аценафтилена получены нециклический (**97**) и циклические ацетали нафталин-1,8-дикарбоксальдегида (**98a,b**).⁷⁰ На соотношение ацеталей **97** и **98a,b** существенно влияет электролит: на фоне фторида калия они образуются с выходами 30 и 34% соответственно, в присутствии тетрафторбората тетрабутиламмония — в соотношении ~1:25 (общий выход 57%).



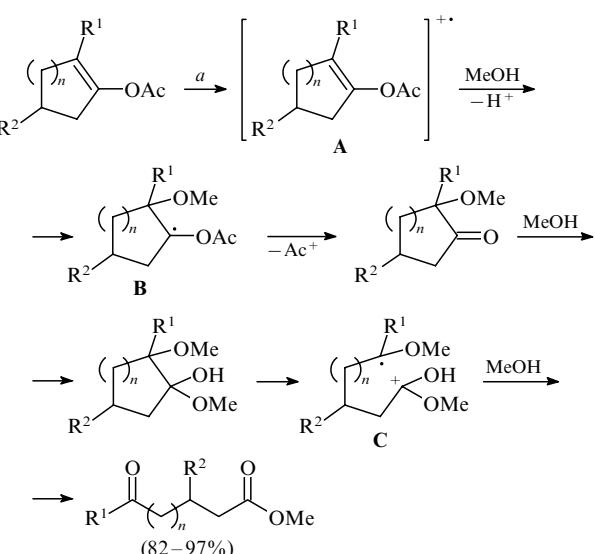
R = H (a), OMe (b).

Селективность процесса резко снижается при начальной концентрации олефина выше 1.0 моль·л^{−1} из-за увеличения относительного количества олефина, вовлекаемого в побочные реакции димеризации, олигомеризации и полимеризации (см. раздел II.5). Снижение концентрации олефина в реакционной смеси за счет постепенного его прибавления к электролиту в ходе электролиза позволяет повысить выход продуктов на 15–20%.⁶⁵

Причина предпочтительного образования циклических ацеталей **98** из аценафтилена, по-видимому, заключается в том, что при электролизе на фоне Bu₄NBF₄ пространство вблизи поверхности анода подкисляется электротренируемой HBF₄, которая катализирует превращение ацеталей **97** в **98a,b**.

Разрыв связи C—C в гликолях, образующихся при электроокислении двойной связи в сопряженных арилалкенах в водных и водно-органических средах происходит с существенно более высокой скоростью, чем в их алкиловых эфирах. В этом случае процесс не удается остановить на стадии образования гликолов из-за быстрого расщепления связи C—C в фрагменте HO—C—C—OH. Наиболее детально изучено прямое анодное окисление пропенилбензола, анетола и изосафрола.^{138–142} Аниловый альдегид из анетола получен с высоким выходом (81–85%) по веществу, но с низким по току (~20%).^{141,142} При расщеплении двойной связи в изосафроле не удалось получить 3,4-метилендиоксибензальдегид (пиперональ) с выходом выше 34%.

Электрохимическое расщепление связи C=C в енолацетатах протекает через последовательное их превращение в катион-радикальные и радикальные интермедиаты **A** и **B**, α -метоксикетоны, их полукетали, катион-радикалы **C** и приводит к образованию эфиров оксоалкановых кислот.¹⁴³

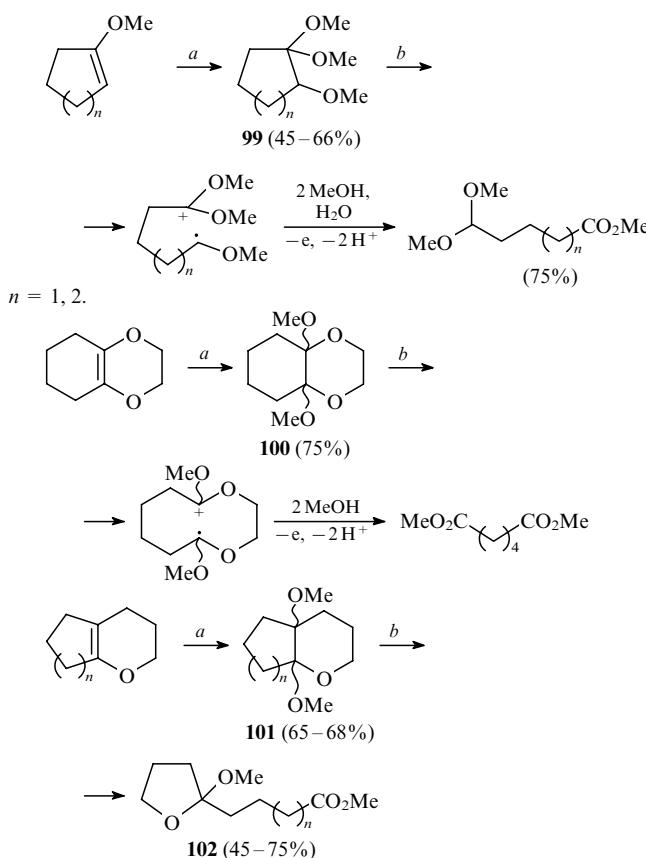


n = 1, 2; R¹, R² = H, Me, Prⁱ; a) АРБ, Pt-анод, 4 Ф·моль^{−1}, MeOH–AcOH (10:1), LiClO₄, 2–8°C.

Исходя из енолацетата (+)-ментона этим методом получен метиловый эфир (+)-3,7-диметил-6-оксооктановой кислоты с выходом 74%.¹⁴³

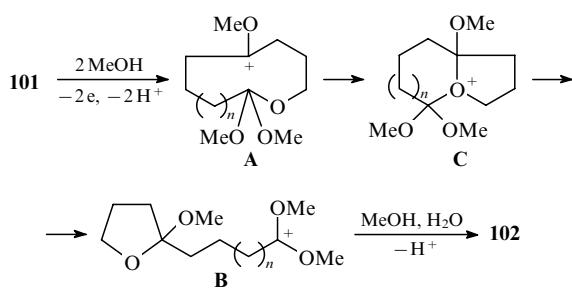
б. Прямое расщепление двойной связи в циклических эфирах енолов

Выше упоминалось, что расщепление двойной связи в эфирах енолов не удается провести в одном реакционном сосуде с такой же селективностью, как для сопряженных арилалкенов, арил- и бензоциклоалкенов. Это объясняется тем, что электрохимическое вицинальное диалкоксилирование эфиров енолов с удовлетворительной селективностью протекает только на фоне электролитов-оснований, неэффективных на стадии электроокислительного расщепления продуктов диалкоксилирования. Поэтому процесс проводят в две раздельные электрохимические стадии с выделением после первой стадии продуктов диалкоксилирования эфиров енолов



n = 2, 8; *a*) АРБ, Pt-анод, 3.5–6.2 $\Phi \cdot \text{моль}^{-1}$, MeOH, MeONa или KOH, –5–20°C; *b*) АРБ, анод из графита, 6–8 $\Phi \cdot \text{моль}^{-1}$, MeOH, Et₄NOTs или Bu₄NBF₄, 20°C.

На второй стадии электрохимические процессы происходят с раскрытием цикла продуктов диялкоксилирования **99–101**. В случае соединений **101** реакция сопровождается их электроокислительной перегруппировкой в метиловые эфиры ω -(2-метокситетрагидрофурил)алкановых кислот **102**.



Перегруппировка происходит в результате изомеризации интермедиатов **А** в карбокатионы **В** через оксониевые ионы **С**. Последующий алкоголиз катионов **В** приводит к продукту реакции **102**.^{145, 146}

III. Реакции, индуцированные непрямым анодным окислением

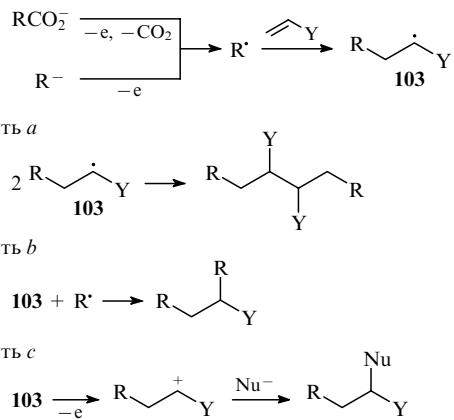
В реакциях, индуцированных непрямым анодным окислением, в отличие от реакций, индуцированных прямым анодным окислением, на аноде не происходит прямого переноса электронов от молекулы олефина. В этом случае олефины вовлекаются в электрохимический процесс посредством взаимодействия с электрогенерированными неорганическими или органическими радикалами, ионами или реагентами (см. схему 1). Эти интермедиаты способны образовываться из своих предшественников при потенциалах более низких, чем потенциалы окисления олефинов. Процесс трансформации олефинов в продукты частично или полностью переводится с поверхности анода в объем, а его протекание значительно облегчается и ускоряется. Использование этой методологии позволяет осуществлять электрохимические превращения олефинов, невозможные при прямом анодном окислении, и тем самым расширяет область применения анодных процессов в органическом синтезе.

Для генерации окислителей и реагентов в индуцированной непрямым анодным окислением трансформации олефинов наиболее типичными предшественниками являются анионы органических и неорганических кислот, соединения металлов переменной валентности и триариламины.

1. Реакции олефинов с радикалами, электротропогенерированными из анионов карбоновых кислот, 1,3-дикарбонильных и родственных соединений

При анодном окислении анионов карбоновых кислот, эфиров ацетоуксусных, малоновых и циануксусных кислот генерируются углеродцентрированные радикалы,^{1–4, 86} которые в присутствии олефинов присоединяются к двойной связи. Образующиеся радикальные аддукты **103** превращаются по двум направлениям: попарно или перекрестно рекомбинируют (схема 4, пути *a*, *b*) или окисляются в карбокатионы (путь *c*). Карбокатионы затем взаимодействуют с внутренними или внешними нуклеофилами.^{1–4}

Схема 4

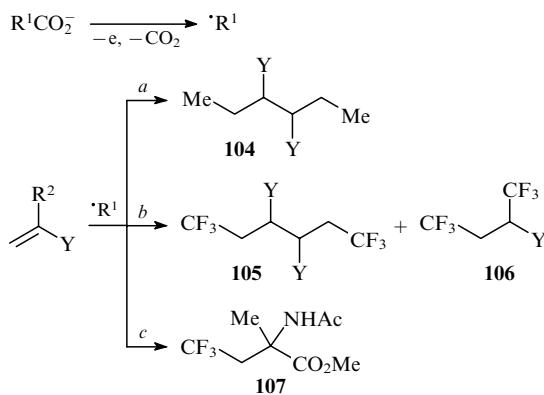


а. Реакции олефинов с алкановыми кислотами

Реакции олефинов с радикалами, генерированными из насыщенных кислот, 1,3-дикарбонильных и родственных соединений, обобщены в обзорах^{5,6}, которые содержат сведения, опубликованные до 1981 г. В настоящем обзоре рассмотрены более поздние работы.

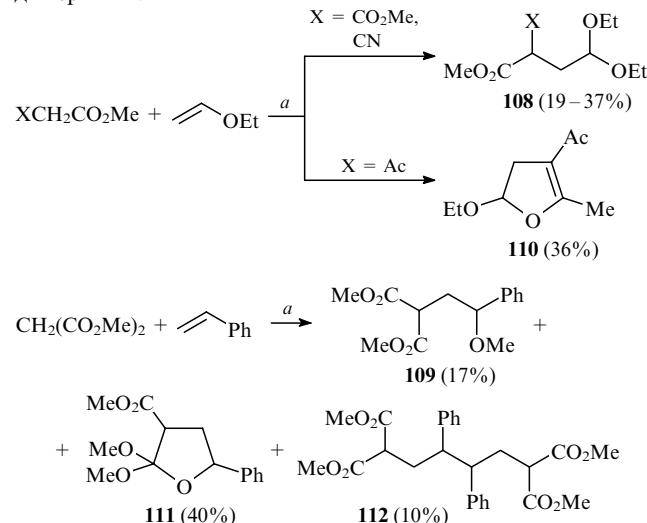
Основное отличие реакций олефинов с радикалами, генерированными анодным окислением алкановых кислот, от их реакций с такими же радикалами, генерированными химическими методами, состоит в том, что электрохимический метод позволяет варьировать в широких пределах концентрацию радикалов на поверхности электрода путем изменения плотности тока и тем самым управлять процессом. Повышение плотности тока способствует рекомбинации радикалов, понижение — их окислению. Электрохимический и химический процессы различаются также влиянием электроноакцепторных заместителей Y в молекуле олефина на направление реакции. Формильная, ацетильная и алcoxикарбонильная группы направляют электрохимическую реакцию исключительно по пути a ,¹⁴⁷ а химическую — по пути a или b . Олефины $\text{CH}_2=\text{CHY}$ с электронодонорными заместителями Y , такими как алкильная, арильная, винильная и алcoxильная группы, превращаются по всем трем путям: a , b и c (см. схему 4).^{5,6}

Рассматриваемые электрохимические реакции исследованы на примере метилирования¹⁴⁷ и трифторметилирования^{148–162} акрилатов,^{147–159} метакролеина, винилкетонов,¹⁴⁷ акрило- и фумаронитрила,^{149,160} эфиров фумаровой, маленновой^{151,152} и бут-3-еновой кислот,¹⁵⁰ алkenов,^{148,149,153,154} винилацетата,^{151,152} изопропенилацетата,¹⁵³ аллилхлорида,^{153,154} бут-3-ен-1-ола¹⁶¹ и ундеп-10-еновой кислоты.¹⁶² Их обычно проводят в водном растворе смеси ацетонитрила и частично (на 10%) нейтрализованной уксусной или трифтормуксусной кислоты в ячейке с платиновыми электродами при анодной плотности тока 50–100 $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$ и пропускании 1.1–1.5 Ф электричества на 1 моль кислоты.^{147,159} Метилирование и трифторметилирование метакролеина, винилкетонов и акрилатов в этих условиях приводят к попарному и перекрестному сочетанию возникающих радикалов и образованию аддуктов состава 2:2 (**104**, **105**) и 2:1 (**106**) с выходом 40–80%.^{147–149,156,157} Уменьшение анодной плотности тока до 1 $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$ и понижение температуры с 20 до 0–5°C направляет реакцию трифтормуксусной кислоты с метилметакрилатом почти полностью по пути c с образованием метилового эфира 2-ацетамино-2-метил-4,4,4-трифторметановой кислоты (**107**). Соединение **107** получается в результате окисления первоначальных радикальных аддуктов и реакции образовавшихся карбокатионов с растворителем (MeCN).¹⁵⁶ Такое изменение направления процесса вызвано существенно более высокой скоростью электроокисления радикальных аддуктов по сравнению со скоростью их димеризации.¹⁵⁹



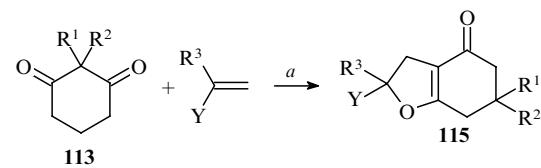
б. Реакции олефинов с 1,3-дикарбонильными и родственными соединениями

Радикальные аддукты ацетоуксусного или малонового эфира, а также малононитрила с винилэтиловым эфиром или стиролом окисляются на аноде до катионных интермедиатов, которые в результате взаимодействия с внешними или внутренними нуклеофилами превращаются в линейные (**108**, **109**) и/или циклические продукты (**110**, **111**). Аддукты, получающиеся при участии стирола, превращаются еще и в димеры **112**.¹⁶³



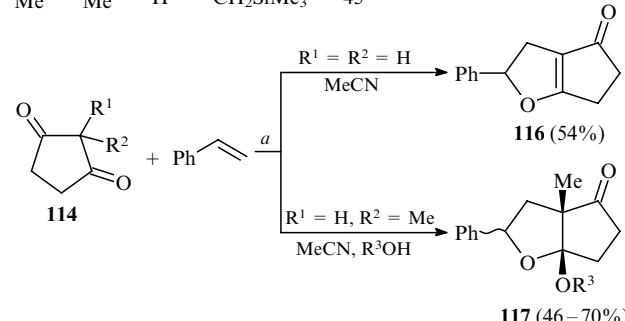
a) АРБ, 14 $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$, 1.5 Ф · моль⁻¹, EtOH или MeOH, EtONa или MeONa.

Совместный электролиз циклоалкан-1,3-дионов **113**, **114** с олефинами приводит к продуктам формального [3+2]-циклоприсоединения — дигидро- (**115**, **116**) и тетрагидрофурановым производным **117**.^{164–167}



a) АРБ, 14 $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$, 1.5 Ф · моль⁻¹, MeCN.

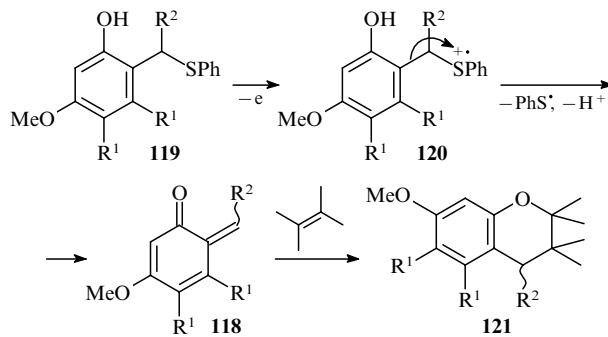
R ¹	R ²	R ³	Y	Выход 115 , %
H	H	H	Ph	85
H	H	Me	CH=CH ₂	62
H	H	H	OEt	57
Me	Me	H	Ph	97
Me	Me	H	CH ₂ SiMe ₃	45



R³ = H, Me; a) АРБ, 14 $\text{mA} \cdot \text{см}^{-2}$, 1.5 Ф · моль⁻¹.

2. Реакции с электрохимически генерированными *o*-хинонметидами

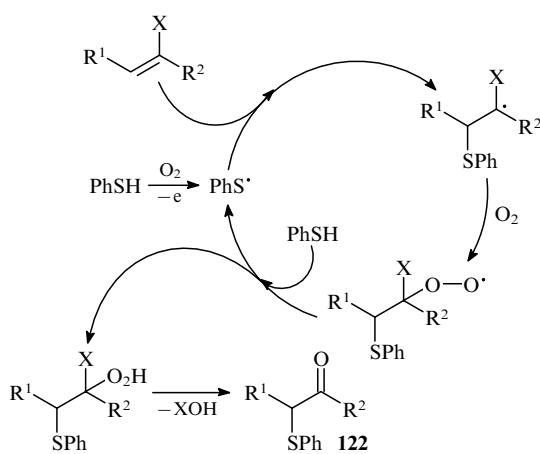
o-Хинонметиды **118** генерируются в результате анодного окисления *o*-[1-(фенилтио)алкил]фенолов **119** в нитроэтане и фрагментации образующихся при этом катион-радикалов **120** с элиминированием фенилтиольных радикалов. В присутствии олефинов, которые являются активными акцепторами *o*-хинонметидов, происходит реакция циклоприсоединения с образованием хроманов **121**.^{168, 169}



R¹ = H, OMe; R² = H, Alk.

3. Арилтиокарбонилирование

Электрохимически инициируемое арилтиокарбонилирование характерно для алкенилсульфидов и алкенилсиланов. В результате этой реакции они превращаются в α -фенилтио-кетоны **122**.^{170–172}



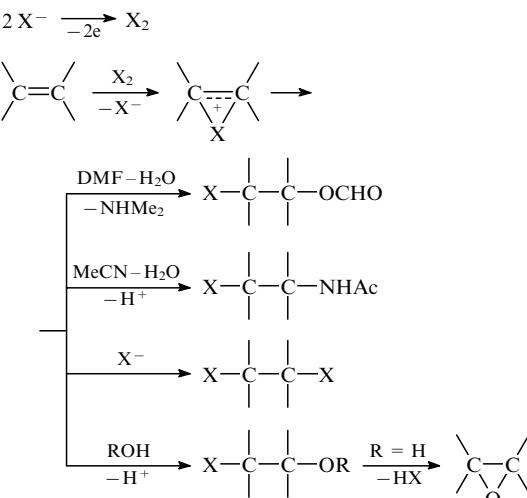
X = SPh, SiMe₃; R¹, R² = H, Alk.

Реакцию проводят в бездиафрагменной ячейке (при ~20°C) в уксусной кислоте на фоне Et₄NOTs в присутствии 2–4 экв. тиофена при периодическом пропускании тока силой 20 mA в течение 1 мин с интервалом 30 мин (0.16–1.19 Ф·моль⁻¹) при барботировании кислорода.

4. Галогенирование, галогеноксигенирование, галогенакетамидирирование, эпоксидирование и другие родственные реакции

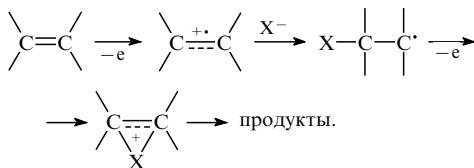
Анодное окисление инициирует галогенирование, галогеноксигенирование и родственные реакции в водных растворах MeCN, ДМФА и водно-спиртовых средах в присутствии хлорид-, бромид- или иодид-анионов. Последние вследствие низких окислительных потенциалов (соответственно 0.8, 0.4 и 0.2 В относительно Ag/Ag⁺) легко окисляются, превращаясь

в молекулярные хлор, бром или иод, под действием которых и происходит галогенирование, галогеноксигенирование и галогенакетамидирирование олефинов,^{173–184} а в определенных условиях электролиза — эпоксидирование^{184–193} и другие родственные реакции (например, азидоалкоксилирование,¹⁹⁴ окислеселененирование, ацетамидоселененирование,^{195–198} ацетамидосульфенирование,¹⁹⁹ внутримолекулярные арилтио- и арилселеноэтерификация, а также лактонизация,^{200–203} нитроацетамидирирование^{203, 204}).



X = Cl, Br, I.

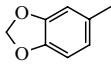
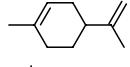
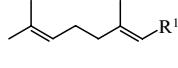
Для олефинов, активированных электродонорными заместителями, возможно также конкурентное образование этих продуктов через катион-радикалы.



Вследствие высокого потенциала разряда анионов фтора (2.5 В) фторирование, фтороксигенирование и фторацетамидирирование олефинов происходят исключительно с участием катион-радикалов.^{205–207}

Состав продуктов окисления в присутствии солей галогенводородных кислот существенно зависит от типа субстрата, природы растворителя и условий электролиза (табл. 7, 8). Высокоселективное превращение олефинов в галогенгидрины и эпоксиды происходит в воде, в водных растворах ацетонитрила и диметилформамида с участием бромидов; наиболее эффективны среди них бромиды натрия и тетраалкиламмония, а также легко регенерируемый бромогидрат поли(4-винилпиридина).¹⁹² На селективность эпоксидирования сильно влияют pH среды и анодная плотность тока. В растворе бромида натрия в водном ацетонитриле на завершающей стадии бездиафрагменного электролиза реакционная среда становится щелочной, что вызывает превращение образующегося бромгидрина в эпоксид. Окисление олефина в аналогичных условиях с добавкой небольшого количества кислоты (обычно серной или соляной) позволяет с практически количественным выходом получить бромгидрин. В случае α -арилолефинов (например, изосафрола) вследствие гидролиза α -бром- β -гидроксиалкиларенов в этих условиях получаются гликоли.¹⁸⁴ Селективность превращения олефинов в бромгидрины и эпоксиды резко снижается при анодной плотности тока > 20 mA·cm⁻² и анодном потенциале > 1.5 В. Для реакционноспособных по отношению к

Таблица 7. Влияние условий электролиза на состав продуктов анодного окисления ациклических олефинов в присутствии галогенсодержащих медиаторов (20–45°C).

Олефин	R ¹	R ²	Медиатор	Растворитель	Метод	Выход продукта реакции, % (см. ^a)			Ссылки
						моно- галоге- нид	дигало- генид	эпок- сид	
$R^1CH=CHR^2$	Alk	H	HCl	H ₂ O	A	(85–90)	(10)	—	173
	CH ₂ Cl	H	HCl	H ₂ O	A	(85–90)	(10)	—	173
	Alk	H	NaBr	H ₂ O	B	60 (90)	—	—	174
	Alk	Alk	NaX (X = Cl, Br)	H ₂ O	B	—	—	65–88	186–189
	Bn	Me	Et ₄ NBr, NaClO ₄	MeOH	B	(50)	(35)	—	177
	Bn	Me	Et ₄ NI, LiClO ₄	MeCN–H ₂ O	B	(51)	—	—	177
	Ph	Me	Et ₄ NCl, LiClO ₄	MeCN–H ₂ O	C	65	—	—	178
	Ph	Me	Et ₄ NCl, LiClO ₄	DMF–H ₂ O	C	85	—	—	178
	(E)-Ph	Ph	Et ₄ NCl, LiClO ₄	MeCN–H ₂ O	C	—	65	—	178
	(E)-Ph	Ph	Et ₄ NCl, LiClO ₄	DMF–H ₂ O	C	47	23	—	178
	(E)-Ph	Ph	Et ₄ NF·3HF	MeCN	B	34	—	—	205–207
	Ph	H	Et ₄ NF·3HF	MeCN	B	40	Следы	—	206
	Ph	H	Et ₄ NCl, LiClO ₄	DMF–H ₂ O	C	75	—	—	178
	Ph	H	NH ₄ Cl	MeOH–MeCN	D	95 (35)	—	—	182
	Ph	H	NH ₄ Br	ROH	D	65–78	—	—	182
	Me	NaBr	MeCN–H ₂ O	E	23 ^c	—	71	184	
	Me	NaBr, H ₂ SO ₄	MeCN–H ₂ O	E	~100	—	—	184	
	Me	NaX (X = Cl, I)	MeCN–H ₂ O	E	39–43 ^c	—	—	184	
$R^1\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}CH_2$	Me	Me	HCl	H ₂ O	A	(85–90)	10	—	173
	Alk	H	см. ^b	DMF–PhH–H ₂ O	E	—	—	80	192
	Cl(CH ₂) ₁₀	H	см. ^b	DMF–PhH–H ₂ O	E	—	—	62	192
	Ph	Ph	Et ₄ NF·3HF	MeCN	B	0–21	48–63	—	205–207
	Bn	H	NH ₄ Br	MeOH	D	93	—	—	182
	Bn	H	NH ₄ Br	EtOH	D	63	—	—	182
	Bn	Me	NH ₄ Br	MeOH	D	94	—	—	182
	H	OMe	NH ₄ X (X = Cl, Br)	MeO(CH ₂) ₂ OH	E	87–92	—	—	180
	H	OMe	NH ₄ I	MeO(CH ₂) ₂ OH	E	60	—	—	180
	H	OBu ⁿ	NaN ₃ –NH ₄ OTs	MeOH	G	66–81 ^d	—	—	194
	Me	OMe	NaN ₃ –NH ₄ OTs	MeOH	G	82 ^d	—	—	194
	Et ₄ NBr, LiClO ₄			C	50	—	—	176	
	NaCl, HCl			Cl(CH ₂) ₂ Cl–H ₂ O (2:1)	E	85	—	—	179
	NaCl, HCl			CH ₂ Cl ₂ –H ₂ O	E	55	—	—	179
	CO ₂ Me, CH ₂ OAc, CH ₂ SO ₂ Ph			MBr (Na, K, Li) (5:1)	MeCN–H ₂ O	—	—	75–91	190, 191
	Et ₄ NBr			MeCN–H ₂ O (5:1)	E	—	—	82	190, 191

Примечание. Метод А: АРБ, PbO₂-анод, 50–200 mA·см⁻²; метод В: ПРБ, Pt-анод, 0.4–1.5 В; метод С: АРБ, Pt-анод, 20 mA·см⁻², 2.0 Ф·моль⁻¹; метод D: АРБ, графитовый анод, 110 mA·см⁻², 5.6–9.5 Ф·моль⁻¹; метод Е: АРБ, Pt-анод, 6–13 mA·см⁻², 4–10 Ф·моль⁻¹; метод F: АРБ, Pt-анод, 0.3–6.0 mA·см⁻², 2.1–3.5 Ф·моль⁻¹; метод G: АРД, графитовый анод, 25 mA·см⁻², 3.0 Ф·моль⁻¹.

^a Выход по веществу (в скобках — по току); ^b бромгидрат поли(4-винилпиридина); ^c 1-[3,4-(метилендиокси)фенил]пропан-1,2-диол; ^d кеталь α -азидокетона.

молекулярному галогену олефинов оптимальные значения — 1–2 mA·см⁻² и 0.8 В.^{179, 180}

Бромалкоксилирование олефинов протекает с высокой селективностью в безводных спиртах при анодной плотности тока 100–200 mA·см⁻² в условиях полного катодного вос-

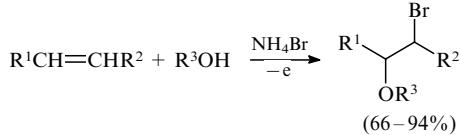
становления конкурентно образующихся дигалогенидов в исходные олефины (графитовый анод, никелевый катод, 30°C, количество пропущенного электричества — 5.6 Ф·моль⁻¹) (см. табл. 8).¹⁸²

Таблица 8. Влияние условий электролиза на состав продуктов анодного окисления циклических олефинов в присутствии галогенсодержащих медиаторов (20–45°C).

Олефин	<i>n</i>	R	Медиатор	Растворитель	Метод	Выход продукта реакции, % (см. ^a)	Ссылки	
							моногалогенид	дигалогенид
	1	H	NH ₄ Br	MeOH	A	75	—	63, 182
	1	H	Et ₄ NBr	MeOH	B	54	14	175
	1	H	Et ₄ NCl	MeCN–H ₂ O	B	40	—	175
	1	H	Et ₄ NBr	MeCN–H ₂ O	B	—	68	175
	1	H	I ₂ , LiClO ₄	MeCN–H ₂ O	C	(85)	—	177
	1	H	Et ₄ NCl	DMF–H ₂ O	B	58	22	175
	1	H	Et ₄ NBr	DMF–H ₂ O	B	16	64	175
	1	H	Et ₄ NBr–(PhSe) ₂	MeOH–H ₂ SO ₄	D	95–98	—	196
	1	H	Et ₄ NBF ₄ –(PhSe) ₂	MeCN	C	77	—	197
	1, 2, 7	OMe	NH ₄ X (X = Cl, Br, I)	MeOH	E	85–94 ^b	—	180
	1, 2, 7	OAc	NH ₄ X (X = Cl, Br)	MeCN–H ₂ O	E	55–95 ^c	—	180
	1, 2, 3, 7	OAc	NaN ₃ –NH ₄ OTs	MeOH	F	67–83 ^d	—	194
	7	OSiMe ₃	NH ₄ I	MeCN–H ₂ O (3:1)	E	97 ^c	—	180
			MBr (M = Li, K, Na)	MeOH	E	69–74	—	180
			NH ₄ X (X = Br, I)	MeOH	E	93–96	—	180
			NH ₄ Cl	MeOH	E	60	—	180
			Et ₄ NBr	MeOH	E	97	—	180
			NaN ₃ –NH ₄ OTs	MeOH	F	60 ^d	—	194
			NaBr	MeOH	A	66	—	182

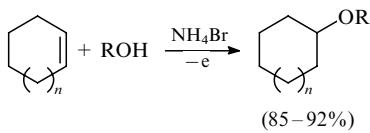
Примечание. Метод А: АРБ, графитовый анод, 110 мА·см⁻², 5,6–9,5 Ф·моль⁻¹; метод В: электролиз в потенциостатическом режиме в диафрагменной ячейке (ПРД), Pt-анод, 0,8–1,3 мА·см⁻²; метод С: ПРБ, Pt-анод, 0,4–1,5 В; метод D: АРБ, Pt-анод, 6–13 мА·см⁻², 4–10 Ф·моль⁻¹; метод Е: АРБ, Pt-анод, 0,3–6,0 мА·см⁻², 2,1–3,5 Ф·моль⁻¹; метод F: АРД, графитовый анод, 25 мА·см⁻², 3,0 Ф·моль⁻¹.

^a Выход по веществу (в скобках — по току). ^b Диметилкетали α -галогенциклоалканов. ^c α -Галогенциклоалканоны. ^d Кеталь α -азидокетона.



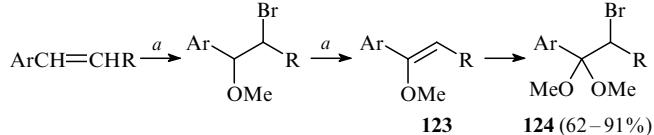
$\text{R}^1 = \text{Alk, Ar}; \text{R}^2 = \text{H, Alk}; \text{R}^3 = \text{Me, Et, Pr}^i, \text{Bu}^t$.

С увеличением количества электричества до 10–14 Ф·моль⁻¹ и при замене никелевого катода на латунный или при использовании никелевого катода, покрытого порошкообразным никелем Ренея, восстанавливается не только дигалогид, но и образующийся бромэфир. При этом получаются простые эфиры, что формально можно рассматривать как очень легкую и эффективную реакцию присоединения спиртов к олефинам.^{63, 208}



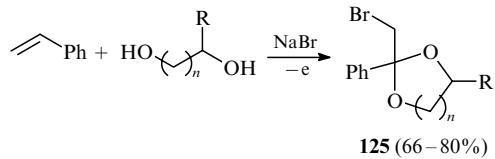
$n = 1, 2, 7; \text{R} = \text{Me, Et, CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$.

При более глубоком электроокислении арилалканов на фоне бромида натрия образующиеся бромэфиры дегидробромируются, а получающиеся при этом эфиры енолов **123** под действием метанола и брома превращаются в диметилкетали α -бромалкиларилкетонов **124**.^{63, 209}



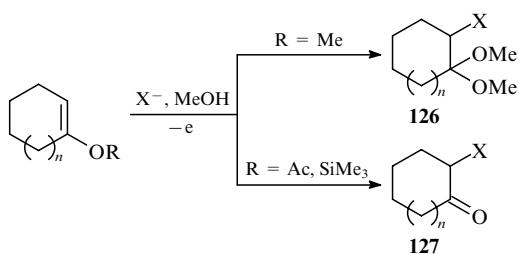
$\text{R} = \text{H, Alk}; a$ АРБ, Pt-анод, латунный катод, 220 мА·см⁻², 9 Ф·моль⁻¹, MeOH, NaBr, 60°C.

Электролиз стирола в этилен-, 1,3-пропилен- или 1,3-бутиленгликоле приводит к циклическим кеталям (бромметил)фенилкетонов **125**.⁶³



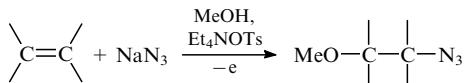
$n = 1, 2; \text{R} = \text{H, Me}$.

В результате анодного окисления простых эфиров енолов в присутствии бромида аммония получаются кетали α -галогенкетонов **126**. При использовании бромидов лития, натрия или калия выход кеталей снижается на 20–30%. Из енолацетатов и триметилсилиловых эфиров енолов в аналогичных условиях образуются α -галогенкетоны **127** с выходом 55–97% (см. табл. 8).¹⁸⁰



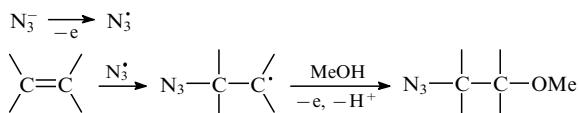
$n = 1, 2, 7$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Аналогично электрохимическому галогеноксигенированию и галогенацетамидирированию олефинов протекают и другие реакции, индуцированные анодным окислением. Так, известно азидометоксилирование олефинов.¹⁹⁴

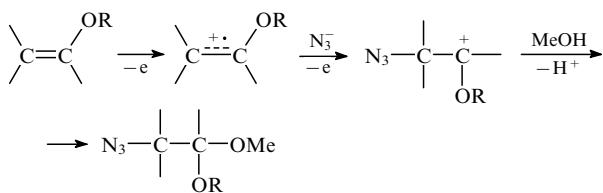


Для этой реакции предложены два механизма: путь *a* — для неактивированных олефинов и путь *b* — для активированных олефинов.¹⁹⁴

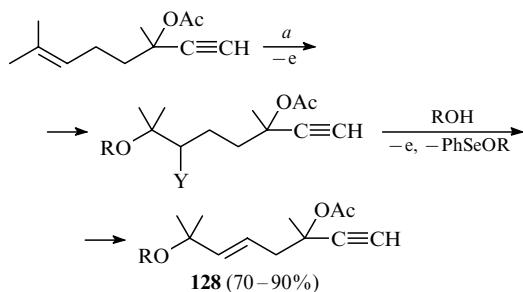
Путь *a*



Путь *b*



Оксиселененирование — деселененирование олефинов приводит к аллильным эфирам типа 128.^{195, 196}

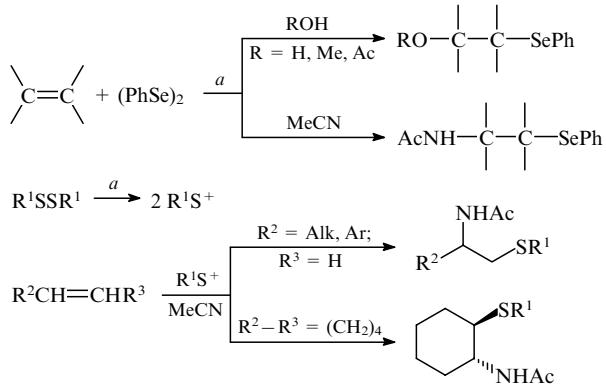


$R = \text{H, Me}$; $Y = \text{SePh, Se(O)Ph}$; *a*) АРБ, Pt-анод, $10-20 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$, ROH или $\text{MeCN} - \text{H}_2\text{O}$, 0.1 экв. $(\text{PhSe})_2$, 1.5 экв. MgSO_4 , $60-70^\circ\text{C}$.

При электролизе олефинов в присутствии диселенидов и дисульфидов происходит гидрокси-, аллокси- и ацетаминоселененирование,¹⁹⁶⁻¹⁹⁸ а также ацетамидосульфенирование.¹⁹⁹

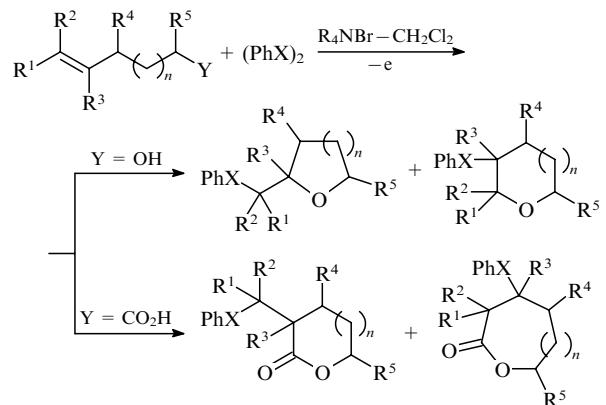
Реакции гидрокси-, аллокси- и ацетаминоселененирования инициируют электрохимически генерированные галогенониевые ионы. Под их действием дифенилдиселенид и дифенилсульфид превращаются в фенилселененил- и фенилсульфенилгалогениды. Эти электрофильные интермедиаты присоединяются к олефинам, образуя аддукты взаимодействия.

вуют с внешними или внутренними нуклеофилами, превращаясь в продукты реакции.



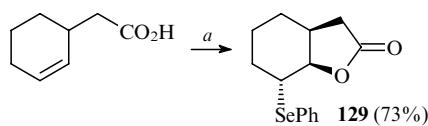
a) АРБ, Pt-анод, $6.7-13 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$, MeOH , AcOH , $\text{MeCN} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Et}_4\text{NX} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ($X = \text{Cl, Br, I}$).

Непредельные спирты и кислоты при электролизе в присутствии дисульфидов и диселенидов подвергаются внутримолекулярной арилтио- и арилселеноэтерификации и лактонизации.²⁰⁰⁻²⁰³ Ее механизм аналогичен механизму реакций электрохимического аллоксиселененирования и ацетамидосульфенирования.



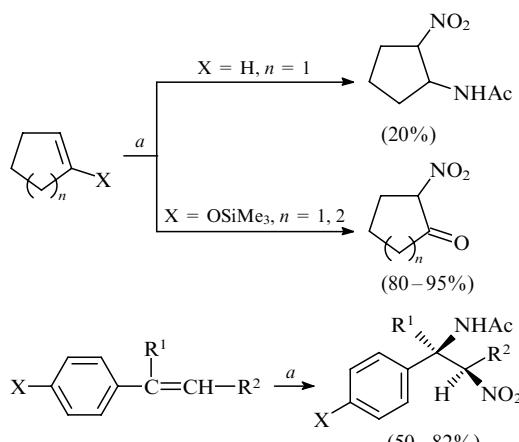
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 = \text{H, Me}$; $R^1 - R^2$ или $R^1 - R^3 = (\text{CH}_2)_m$ ($m = 2, 3$); $n = 0, 1, 2$; $Y = \text{OH, CO}_2\text{H}$; $X = \text{S, Se}$.

Электрохимическая внутримолекулярная фенилтио- и фенилселеноэтерификация и лактонизация непредельных спиртов и карбоновых кислот протекают с высокой селективностью (50–86%) лишь в случае образования пяти- и шестичленных циклических структур. Если двойная связь субстрата является эндоциклической, как например в циклогексен-3-илуксусной кислоте, происходит стереоспецифичное *транс*-присоединение фенилсульфенил- и фенилселененилгалогенидов и образование *цикло*-сочлененной бициклической системы 129.^{201, 202}



a) АРБ, графитовый анод, $\text{Cu-катод, } 400 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}, 6 \text{ Ф} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\text{MeOH}, 0.5 \text{ экв. } (\text{PhSe})_2, \text{NH}_4\text{Br}, 15-20^\circ\text{C}$.

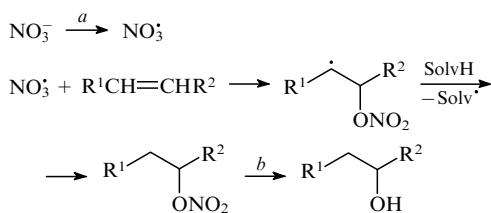
Образующийся при анодном окислении N_2O_4 в MeCN тетрафторборат нитрония присоединяется к алканам, давая продукты нитроацетамидирирования.^{203, 204}



$X = H, Br; R^1 = H, Me; R^2 = H, Me, Ph;$
 $a) NO_2^+BF_4^-$ (0.25 моль·л⁻¹ в MeCN), $-70^\circ C$.

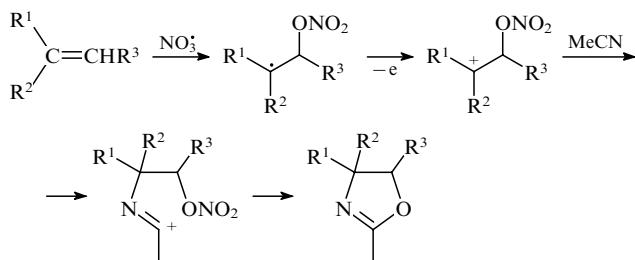
5. *o*-Нитрование и диацилирование

В электрохимических реакциях *o*-нитрования и диацилирования участвуют нитратные радикалы NO_3^\cdot , генерируемые анодным окислением нитрат-анионов.²¹⁰ В присутствии терминальных алkenов и циклоалkenов нитратные радикалы присоединяются к ним, а образующиеся радикальные аддукты превращаются в алкилнитраты в результате отрыва атомов водорода от растворителя. Полученные алкилнитраты без выделения трансформируют в соответствующие спирты.²¹¹



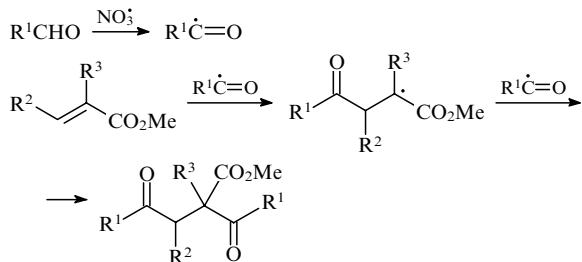
$R^1 = Alk, R^2 = H; R^1-R^2 = (CH_2)_m$ ($m = 4, 6$); $a)$ АРБ, Pt-анод, $50 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}, 8 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}, MeCN - H_2O - Et_2O (10:2:1), LiNO_3, 10^\circ C$; $b)$ NaSH.

В случае 1,1-ди- и 1,1,2-тризамещенных алkenов в аналогичных условиях электролиза образуются производные оксазолина.²¹¹



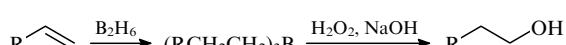
$R^1 = Me, Et, n-C_9H_{19}; R^2 = Me, Et; R^3 = H, Me$.

Если в реакционной системе кроме соли азотной кислоты (обычно это нитраты лития, аммония, натрия или калия) и алkena присутствует альдегид в концентрации, которая позволяет перехватить нитратные радикалы, то происходит диацилирование алkena.²¹²



6. Гидроборирование

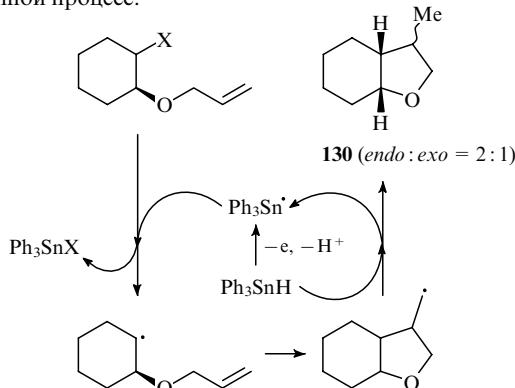
Электрохимическое гидроборирование алkenов включает две стадии: электрогенерирование диборана из боргидридных анионов и присоединение полученного *in situ* диборана к алkenам с образованием триалкилборанов, обработка которых гидропероксидом водорода в щелочной среде приводит к алканолам.^{213, 214}



Гидроборирование проводят на фоне иодида натрия в гальваническим режиме в бездиафрагменной ячейке с платиновым анодом и стальным катодом, пропуская 2 Ф электричества на 1 моль алkena. Реакция протекает с высоким выходом, регио- и стереоселективно. Таким способом синтезированы первичные алканолы из незамещенных, гидрокси- и ацетоксизамещенных терминальных алkenов (выходы 64–81%), циклоалканолы из циклоалkenов (70–72%), (–)-*cis*-миртанол из (–)- β -пинена (82%), экзоборнеол из норборнена (72%) и др. Метод перспективен для использования в органическом синтезе. Электрогенерированный диборан может также восстанавливать карбоновые кислоты до соответствующих спиртов.²¹⁴

7. Электрохимическая циклизация при содействии гидридов олова

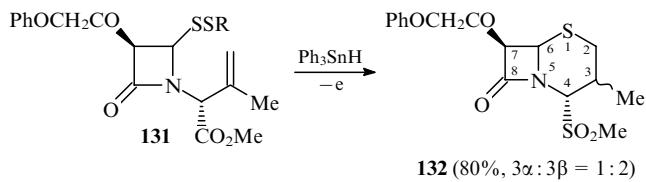
Электрохимическую циклизацию при содействии гидридов олова иллюстрирует превращение 2-галогенциклогексилаллиловых эфиров в октагидро-3-метилбензофуран 130 (выход 65%). Гидриды олова в этой реакции играют роль предшественника оловоцентрированных радикалов и донора атомов водорода, а электрический ток инициирует этот радикально-цепной процесс.²¹⁵



$X = Br, I; a)$ АРД, Pt-электроды, $10 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}, 0.2 - 0.5 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}, TG\Phi, Bu_4NBF_4, 1.2 \text{ экв. } Ph_3SnH, \sim 20^\circ C$.

Аналогично из 2-галогенциклогексилпропаргиловых эфиров получен октагидро-3-метилиденбензофуран

(65–69%) и из производного β -лактама 131 — дигидроцефалоспорин 132.



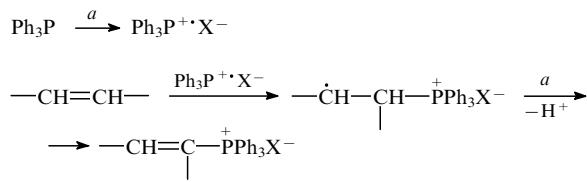
R — 2-бензотиазолил.

Эти реакции можно проводить также в бездиафрагменных электролизерах. Однако количество электричества, которое необходимо для достижения полной конверсии субстрата в бездиафрагменной ячейке, в 4 раза больше.

Преимуществом электрохимического метода по сравнению с химическими, в которых инициаторами служат азоизобутиронитрил, бензоилпероксид, триалкилбораны и др.,^{216,217} является более высокая стереоселективность реакций.

8. Фосфорилирование

Непрямое электрохимическое фосфорилирование алkenов и циклоалkenов происходит путем электрофильного присоединения трифенилфосфиниевых катион-радикалов, генерированных анодным окислением трифенилфосфина, и последующего электроокислительного депротонирования образующегося аддукта. В результате реакции получены 1-алкенил- и 1-циклоалкенилзамещенные трифенилфосфониевые соли.^{18,218–220}



X = ClO₄, BF₄; a) X⁻, АРБ, графитовый анод, железный катод, 1.07 mA · см⁻², 2 Ф · моль⁻¹, CH₂Cl₂, 0.2 экв. Ph₃P, 0.5 экв. 2,6-LutHClO₄ или 1.33 экв. K₂CO₃, атмосфера N₂, ~20°C.

С использованием этой реакции получены фосфониевые соли из этилена, C₅–C₈-циклоалкенов, норборнена, замещенных стиролов винил- и аллилсиланов, α , β -непредельных соединений и др. (табл. 9).^{218–225} При использовании винил- и аллилсиланов происходит десилилирование первоначально

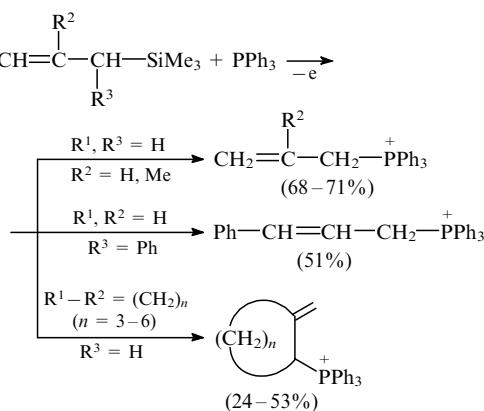


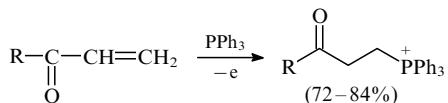
Таблица 9. Электрохимическое трифенилфосфорилирование олефинов.

Олефин	Метод	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки	Олефин	Метод	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки
n = 1–4	A		50–60	219–221	R = H, Me, Et, NH ₂ , OEt	B		55–84	221, 224
	A		65	219–221		B		61–67	221, 224
	A		40	220, 221		C		47–96	221, 225
R = H, Me	A		80–100	220, 221		B		23–51	221, 224
R = H, Me	B		68–71	220, 221		C		11–30	221, 224
	B		21	221–223		C		221–223	
	B		24	221–223		C		221–223	
	B		61	221–223					

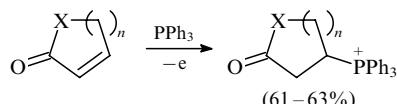
Примечание. Метод А: АРБ, графитовый анод, катод из нержавеющей стали, 1.07 mA · см⁻², 2 Ф · моль⁻¹, CH₂Cl₂, 0.2–1 экв. Ph₃P, 0.5 экв. 2,6-LutHClO₄ или 2,6-LutHBF₄, ~20°C; метод Б: АРБ, СУ-анод, Pb-катод, 1.1 mA · см⁻², 1.8 Ф · моль⁻¹, CH₂Cl₂, 2 экв. Ph₃P, 0.5 экв. 2,6-LutHClO₄ или 2,6-LutHBF₄, K₂CO₃, ~20°C; метод С: АРБ, СУ-анод, Pb-катод, 1 mA · см⁻², 2 Ф · моль⁻¹, MeCN, 1–3 экв. Ph₃P, 0.5 экв. LiBF₄, атмосфера N₂, ~20°C.

образовавшихся аддуктов, и продуктами реакции являются фосфорилированные алкены.^{220–222}

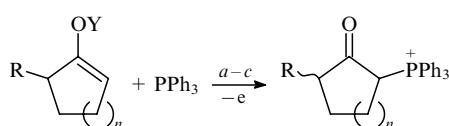
При электрохимическом взаимодействии трифенилфосфина с винилкетонами, акролеином, циклоалк-2-енонами, этилакрилатом, акриламидом,^{220,223} эфирами циклоалкенолов^{220,224} образуются фосфорилированные кетоны.



$\text{R} = \text{H, Me, Et, EtO}_2$.



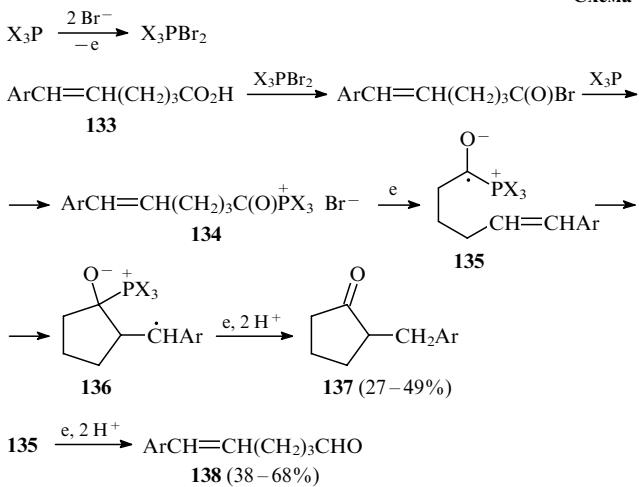
$\text{X} = \text{CH}_2\text{O}, n = 1, 2$.



$\text{R} = \text{H, Me}; n = 1-3; a) \text{Y} = \text{Ac} (47-96\%); b) \text{Y} = \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2 (23-51\%); c) \text{Y} = \text{SiMe}_3 (11\%)$.

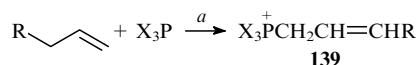
Электрохимическое фосфорилирование фосфинами карбоксизамещенных олефинов **133** на фоне Bu_4NBr приводит к ацилфосфониевым солям **134**, которые в условиях бездиафрагменного электролиза легко восстанавливаются на катоде до интермедиатов **135**. Последние подвергаются радикальной циклизации, электровосстановлению и протонированию, в результате чего они превращаются сначала в циклические интермедиаты **136** с разделенными анионным, катионными и радикальным центрами, а затем — в циклопентаноны **137**. Реакцию проводят в бездиафрагменной ячейке (графитовые электроды, $2.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $4 \Phi \cdot \text{моль}^{-1}$, CH_2Cl_2 , 3 экв X_3P ($\text{X} = \text{Ph, Bu}^n$), 1 экв. Bu^nNBr , 2 экв. MeSO_3H). Наряду с циклопентанонами **137** образуются арилзамещенные алкенали **138** (схема 5).²²⁵

Схема 5



Эта электрохимическая реакция является примером удачного использования в органическом синтезе сопряженного электролиза, когда в построении конечного продукта задействованы процессы, происходящие как на аноде, так и на катоде.

Фосфорилированием алк-1-енов фосфинами X_3P в присутствии тиолов RSH ($\text{R} = \text{Pr}^n, \text{Bu}^n$) в условиях электролиза, существенно отличающихся от использованных в работах^{218–225}, получены алк-2-енилфосфониевые соли **139** (выходы 46–85%). Побочно образуются продукты тиоалкилирования олефинов.²²⁶



$\text{R} = \text{n-C}_5\text{H}_{11}, \text{n-C}_6\text{H}_{13}; \text{X} = \text{Mes, Bu}^n; a) \text{APD, Pt-анод, Ni-катод, } 4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}, 2.2-4.8 \Phi \cdot \text{моль}^{-1}, \text{MeCN, 0.05 экв. } \text{X}_3\text{P, 0.75 экв. } \text{RSH, 0.5 экв. } \text{NaClO}_4, 0.6 \text{ экв. } \text{Na}_3\text{PO}_4$.

Приведенные в табл. 9 реакции региоспецифичного фосфорилирования олефинов происходят только при использовании трифенилфосфина. Если вместо него применять триалкилфосфины, триалкилфосфиты, диалкилтриметилсилфосфиты или амилофосфиты, образуется смесь продуктов фосфорилирования с различным положением связи $\text{C}=\text{C}$ в алкенильном или циклоалкенильном фрагменте. Так, при электролизе Et_3P , Pr_3P или Bu_3P в присутствии циклоалкенов образуются региоизомерные циклоалкенилфосфониевые соли с двойной связью в положениях 1, 2 и 3.²²⁷ Такое различие в поведении трифенилфосфина и других фосфинов в этой реакции связано, как полагают авторы, с большей термодинамической стабильностью алк-1- и циклоалк-1-енилтрифенилфосфониевых солей по сравнению с соответствующими триалкилфосфониевыми солями за счет эффективной стабилизации положительного заряда с участием π -систем фенильных заместителей. При фосфорилировании гекс-1-ена и циклогексена триалкил- и диалкилтриметилсилфосфитами образуются изомерные продукты трех типов, а в реакциях с участием моно- и диамилофосфитов — двух типов.^{228,229} Амилофосфиты более основны, чем алкилфосфиты, вследствие чего они более эффективно связывают генерируемые в ходе электролиза протоны, и прототропная изомеризация интермедиатов подавляется (схема 6).²²⁹

Обычно выходы алк(циклоалк)-2-енилфосфонатов типа **140**, **141** в 2–4 раза выше, чем выходы других региоизомеров. В отдельных случаях они образуются в качестве единственного продукта.^{228,229} В присутствии диэтилфосфита или дигидротиоэтилфосфита в качестве медиаторов, изменяющих природу активных фосфорных интермедиатов, регионаправленность реакций фосфорилирования олефинов моно- и диамилофосфитами изменяется в сторону предпочтительного образования алк(циклоалк)-1-енилзамещенных амилофосфонатов типа **142**. Так, в присутствии диэтилфосфита были получены циклогексениламилофосфонаты **141** и **142**

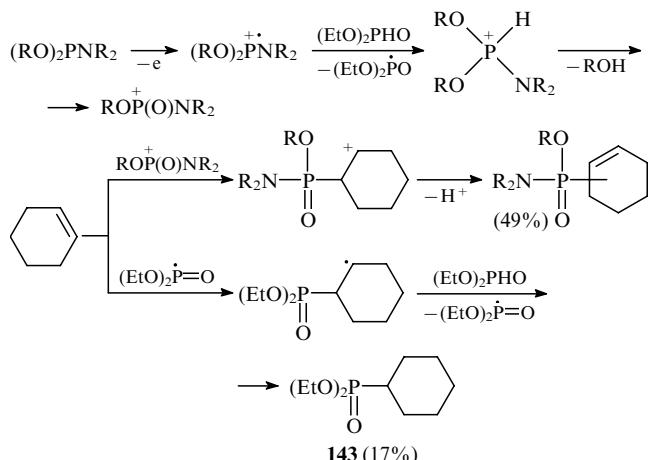
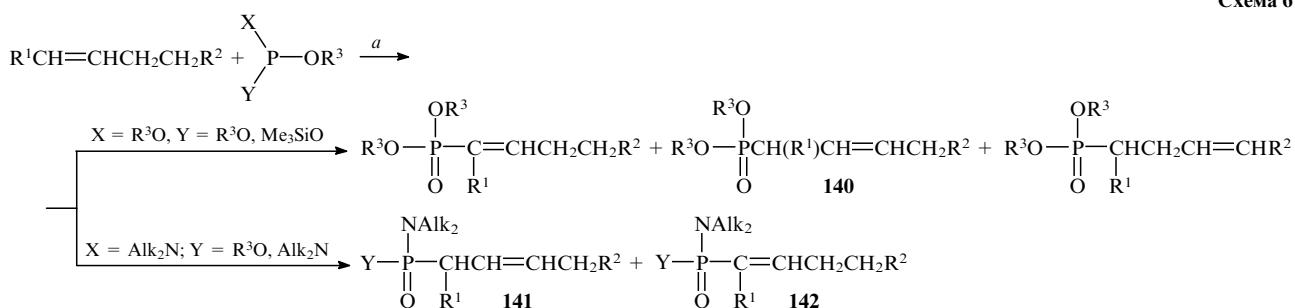


Схема 6

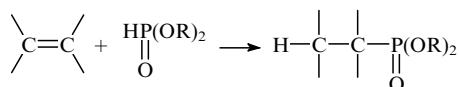


$R^1, R^2 = H, Bu^n; R^1 - R^2 = (CH_2)_2; R^3 = Alk$; *a*) АРД, Pt-анод, $0.1 - 8 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$, $1.1 - 1.7 \text{ Ф} \cdot \text{моль}^{-1}$, MeCN, 5–6 экв. олефина, 0.25 экв. $NaClO_4$, 8 экв. Na_3PO_4 .

(соотношение 1 : 2) наряду с побочными образующимися диэтилциклогексилфосфонатом (143).²²⁹

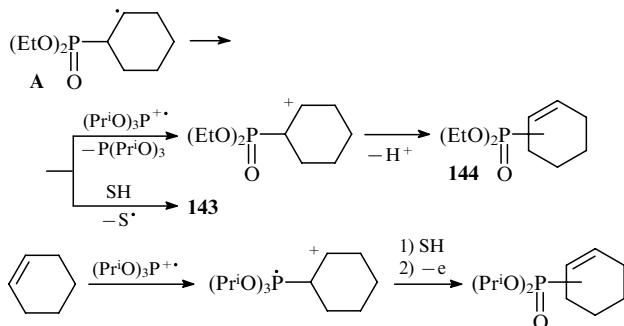
9. Гидрофосфонирование и гидротиофосфонирование

Непрямое электрохимическое гидрофосфонирование олефинов диалкилфосфитами происходит в присутствии триалкилфосфинов, триалкил- и диалкилтриметилсилосфитов (Bu^3P , $(Pr^iO)_3P$, $(EtO)_2POSiMe_3$).²³⁰

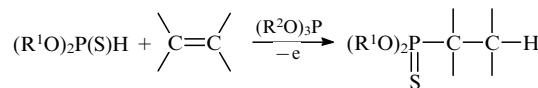


Промотирующий эффект этих соединений основан на электрохимическом гидрофосфонировании катион-радикалов X_3P^{+} при потенциалах 0.8–1.6 В, при которых диалкилфосфиты и олефины электрохимически неактивны. Продукты гидрофосфонирования образуются в результате отрыва катион-радикалами X_3P^{+} атомов водорода от диалкилфосфитов и последующих реакций присоединения генерируемых радикалов $(RO)_2P(O)^{+}$ к олефинам. Передача цепи осуществляется при взаимодействии радикальных аддуктов с диалкилфосфитами.²³⁰ При этом продукты гидрофосфонирования олефинов, например циклогексена,²³⁰ селективно образуются только при содействии триалкилфосфинов.

Реакции, инициированные триалкил- и диалкилтриметилсилосфитами, приводят к насыщенным и ненасыщенным фосфонатам, производным медиатора и диалкилфосфита. Так, из циклогексена и диэтилфосфита при содействии триизопропилфосфита образуется восемь продуктов, в том числе диэтиловые и диизопропиловые эфиры циклогексил-, циклогекс-1-енил-, циклогекс-2-енил- и циклогекс-3-енилфосфоновых кислот. По мнению авторов работы²³⁰, это вызвано активным окислением промежуточных радикальных аддуктов А катион-радикалами, генерированными из триизопропилфосфита, а также присоединением последних к циклогексену.

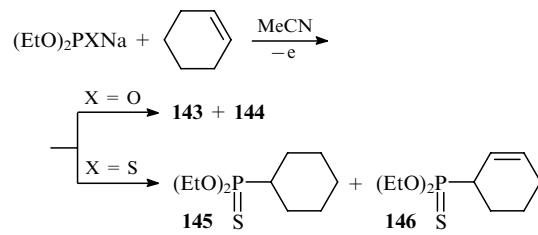


Аналогично электрохимически генерированные из триалкилфосфинов катион-радикалы инициируют гидротиофосфонирование олефинов диалкилтиофосфитами.^{231, 232}



$R^1 = Et, Pr^i, Bu; R^2 = Alk$.

При совместном электролизе олефинов с диалкилфосфитами или диалкилтиофосфитами, а также с их натриевыми или литиевыми солями, образуются смеси продуктов гидрофосфонирования (гидротиофосфонирования) олефинов и продуктов замещения аллильного атома водорода на диэтилфосфонатную или -тиофосфонатную группу.^{231–235} Так, при взаимодействии циклогексена с натриевой солью диэтилфосфита получаются циклогексил- и циклогексенилзамещенные диэтилфосфонаты 143 и 144 (общий выход 52%, соотношение 2 : 1).^{232, 233} Аналогичная реакция с натриевой солью диэтилтиофосфоната дает соединения 145 и 146 с общим выходом 87% (соотношение 11 : 1).



$X = O, S$.

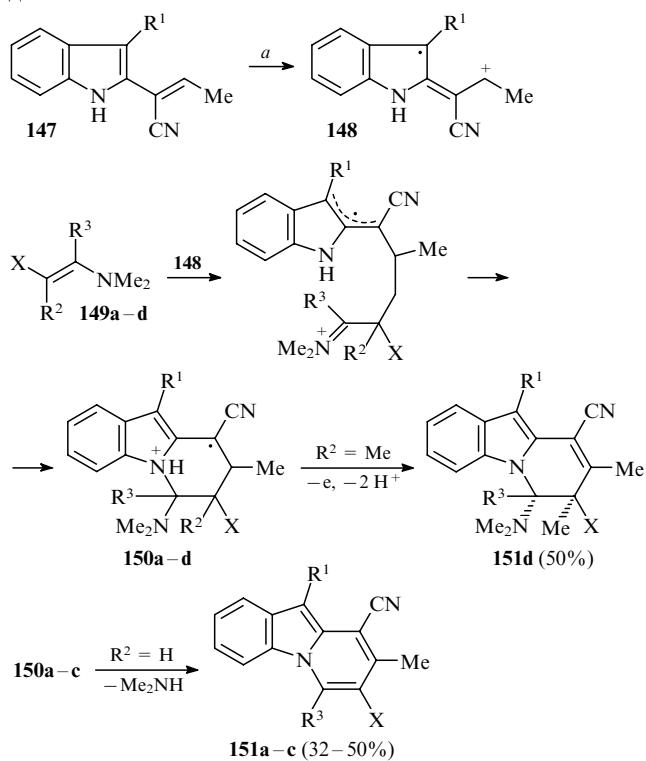
При взаимодействии олефинов с диалкилтиофосфитами образование продуктов фосфорилирования полностью подавляется при использовании в качестве растворителя смеси ацетонитрила и тетрагидрофурана в соотношении 1 : 1.²³²

10. Катион-радикальное [4 + 2]-циклоприсоединение стиролов и енаминов к винилиндолам и -пирролам, индуцируемое анодным окислением

Реакции катион-радикального [4 + 2]-циклоприсоединения интенсивно исследуют в последние два десятилетия. Благодаря очень низким активационным барьерам, они протекают в десятки и сотни раз быстрее, чем обычные реакции Дильса–Альдера, что позволяет проводить их в более мягких условиях. Реакции катион-радикального [2 + 4]-циклоприсоединения характеризуются высокой регио- и хемоселективностью. Кроме того, в них могут вступать диенофилы с электронодонорными заместителями при двойной связи, которые не реагируют в условиях обычной реакции Дильса–Альдера.

са-Альдера. Есть все основания полагать, что они найдут широкое применение в органическом синтезе.²³⁶

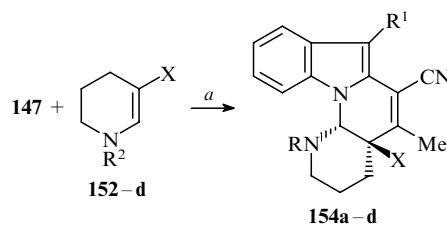
Индукруемое анодным окислением [4 + 2]-циклоприсоединение енаминов к 2-винилиндолам или -пирролам в роли диенов^{237–240} эффективно протекает только тогда, когда разность окислительных потенциалов диенофилов и диенов не превышает 500 мВ.²⁴¹ Чтобы избежать полимеризации, в пиррольном или индолином циклах не должно быть атомов водорода в положении 3. Процесс катион-радикального циклоприсоединения енаминов к 2-винилиндолам **147** включает стадию генерирования на аноде катион-радикалов **148**, их присоединение к енаминам **149a–d** и последующую циклизацию, электроокисление катион-радикальных циклоаддуктов **150a–d** и их депротонирование с образованием продуктов циклоприсоединения **151a–d**.^{239,240} Структура и выход продукта реакции зависят главным образом от строения исходных субстратов. При электролизе 2-винилиндолов **147** совместно с β -(*N,N*-диметиламино)метилакрилатом (**149a**) или замещенными β -(*N,N*-диметиламино)акрилонитрилами **149b–d** образуются соединения ряда пиридо[1,2-*a*]индолов (**151a–d**), представляющие интерес в качестве строительных блоков в синтезе индолиновых алкалоидов.^{237,239}



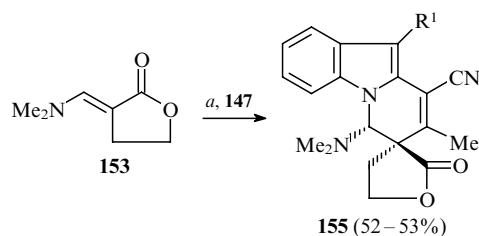
а) ПРБ, графитовый анод, 0,49–0,67 В, CH_2Cl_2 – MeCN (1:1) или MeCN , 0,1 экв. LiClO_4 .

Соединения 149–151	R^1	R^2	R^3	X	Выход 151, %
a	Me	H	H	CO_2Me	90–91
b	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OEt}$	H	H	CO_2Me	62
c	Me	H	Me	CN	68
d	Me	Me	H	CN	53

В аналогичных условиях при циклоприсоединении индолов **147** к 1,4,5,6-тетрагидропиридинам **152a–d** или α -(*N,N*-диметиламинометилен)бутиrolактону (**153**) получаются тетрациклические соединения **154a–d**, **155** ряда индоло[1,2-*a*]пиридина, включающие скелет пирроколиновых алкалоидов, таких как гониомитин.^{238,239}

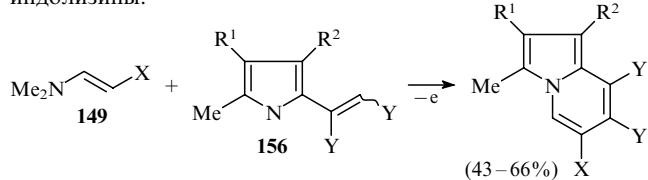


Соединение 154	R^1	R^2	X	Выход, %
a	H	Me	CO_2Me	91
b	Me	Me	CO_2Me	62
c	H	Me	CN	68
d	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OEt}$	CN	53

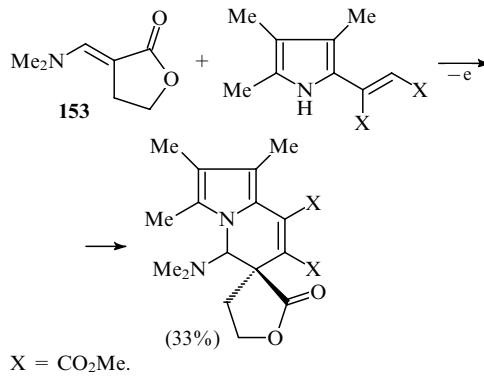
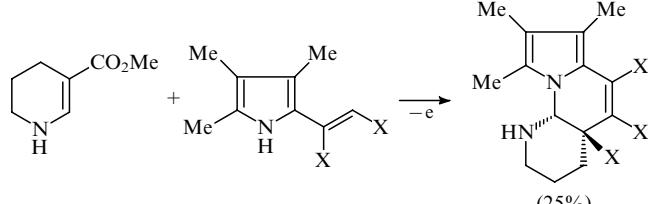
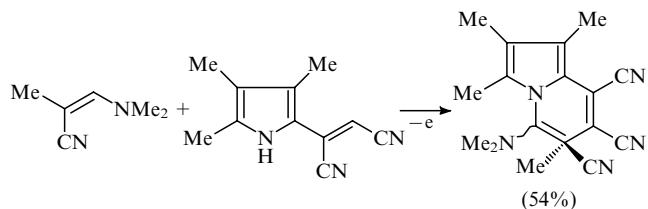


а) ПРБ, графитовый анод, 0,49–0,67 В, CH_2Cl_2 – MeCN (1:1) или MeCN , 0,1 экв. LiClO_4 .

Совместным электроокислением 2-винилпирролов **156** с енаминами **149** получены труднодоступные полизамещенные индолизины.²⁴⁰



$\text{X} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{CN}, \text{NO}_2$; $\text{Y} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{CN}$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{CO}_2\text{Me}$.



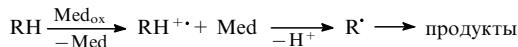
$\text{X} = \text{CO}_2\text{Me}$.

Предполагаемый несинхронный механизм катион-радикальных реакций циклоприсоединения^{241,242} допускает возможность образования конечного продукта в виде смеси *цикло-транс*-изомеров, поскольку в первоначальном катион-радикальном аддукте может происходить вращение вокруг связи C—C. Исключительное образование *транс*-изомеров указывает на то, что циклизация происходит гораздо быстрее, чем вращение вокруг связи C—C. Стабилизация радикальных интермедиатов радикал-стабилизирующими заместителями, например нитрильной или алкоксикарбоксильной группой, благоприятствует протеканию реакции.^{238,239}

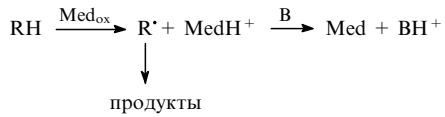
11. Реакции олефинов, индуцированные электроокислением соединений металлов переменной валентности

Соединения металлов переменной валентности (марганца, меди, палладия, рутения, никеля, кобальта, церия и таллия) в электрохимических процессах являются медиаторами (Med) и участвуют в переносе электрона на анод и во взаимодействии окисленной формы медиатора (Med_{ox}) с субстратом (RH). При этом реакция между RH и Med_{ox} может протекать по двум направлениям: с образованием катион-радикала (путь a) и(или) с образованием радикала (путь b).

Путь a



Путь b



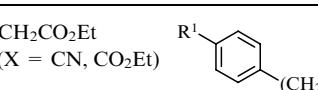
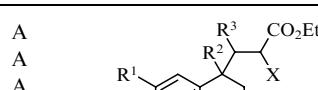
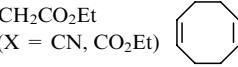
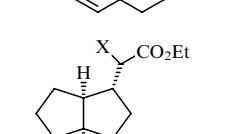
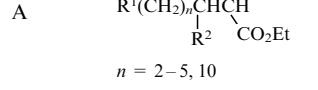
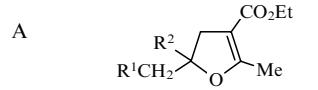
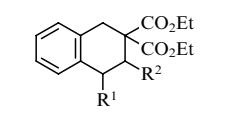
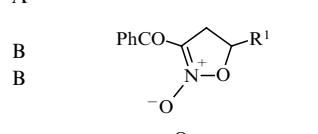
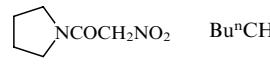
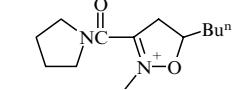
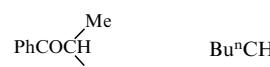
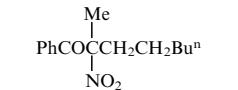
B — акцептор протонов.

Во многих случаях соединения и комплексы металлов переменной валентности используют в этих процессах в виде двойных медиаторных систем в комбинации с другими медиаторами, в том числе с органическими соединениями (CH-кислотами, бензохиноном или триариламинами).

а. Реакции, индуцированные электроокислением соединений марганца

Несмотря на то, что реакции присоединения к олефинам карбоновых кислот, альдегидов, кетонов, амидов, инициируемые триацетатом марганца и окислительными системами на его основе, детально исследованы,^{243,244} их применение сдерживают прежде всего необходимость использования относительно большого количества инициатора и проблемы его

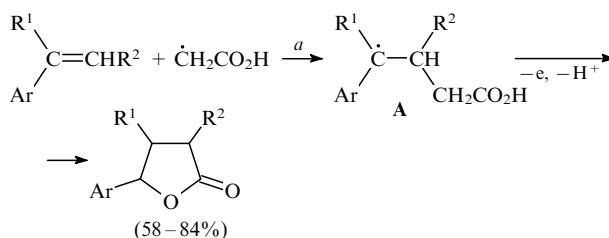
Таблица 10. Электрохимическое присоединение CH-кислот к олефинам, инициируемое окислительными системами на основе диацетата марганца.

CH-кислота	Олефин	R ¹	R ²	R ³	Метод	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки
XCH ₂ CO ₂ Et (X = CN, CO ₂ Et)		H Me F H H	H H H Me H	H A A A A	A		70–79 58–61 53–60 60–73 37–39	245 245 245 245 245
XCH ₂ CO ₂ Et (X = CN, CO ₂ Et)		—	—	—	A		76–78	246
NCCH ₂ CO ₂ Et	R ¹ CH = CHR ²	Alk	H	—	A	 n = 2–5, 10	50–64	246, 247
AcCH ₂ CO ₂ Et	R ¹ CH ₂ C(=CH ₂) R ²	Alk	H, Me	—	A		80–86	246
PhCH ₂ CH(CO ₂ Et) ₂	R ¹ CH = CHR ²	Alk CO ₂ Et Ph AcO см. ^a	H — — — H	— A A A A	A		86 40 75 24 55	249 249 249 249 249
PhCOCH ₂ NO ₂	R ¹ CH = CH ₂	Bu ⁿ AcOCH ₂	— —	— B	B		59 37	248 248
	Bu ⁿ CH = CH ₂	—	—	—	B		48	248
	Bu ⁿ CH = CH ₂	—	—	—	B		54	248

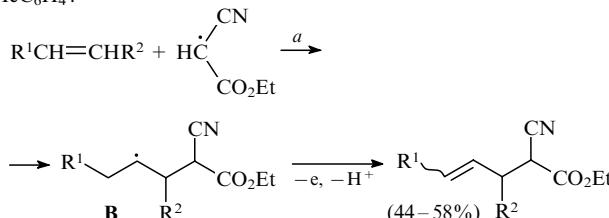
Примечание. Метод А: АРД, графитовый анод, 20–30 мА·см⁻², 2 Ф·моль⁻¹, AcOH—AcOEt (13:3), 0.03–0.25 экв. AcONa, Mn(OAc)₂·4 H₂O, 60–70°C; метод В: АРД, графитовый анод, 0.2–0.5 мА·см⁻², 2 Ф·моль⁻¹, 0.1 экв. AcOH, Bu₄BF₄, Mn(OAc)₂·4 H₂O, 60°C. ^a Сукцинимидо.

регенерации. В последнее десятилетие разработана электрохимическая методология реакций такого типа с использованием катализитического количества (0.03–0.2 экв.) $Mn(OAc)_2$, выполняющего роль медиатора и источника электрогенерируемого триацетата марганца. Примеры присоединения СН-кислот к олефинам, инициируемого окислительными системами на основе $Mn(OAc)_2$, приведены в табл. 10.

С применением медиаторной системы — $Mn(OAc)_2$ – $Cu(OAc)_2$ — из уксусной кислоты и стиролов^{246, 250} получены с приемлемыми выходами γ -лактоны, а из циануксусного эфира, алkenов и циклоалкенов — алк-2-енил- и циклоалк-2-енилзамещенные циануксусные эфиры.^{246, 247} В этих реакциях промежуточно образуются карбоксиметильные и (этокси-карбонил)цианометильные радикалы и их аддукты с олефинами: первые в результате одноэлектронного окисления уксусной кислоты и циануксусного эфира электрогенерированным $Mn(OAc)_3$, вторые — путем присоединения первичных радикалов к олефинам. Эти вторичные интермедиаты (A и B) далее окисляются регенерируемыми ионами $Cu(II)$, при этом их взаимодействие с радикальными аддуктами A и B происходит по разным механизмам: одноэлектронного переноса для интермедиатов A и окислительного β -депротонирования для интермедиатов B.^{246, 247}



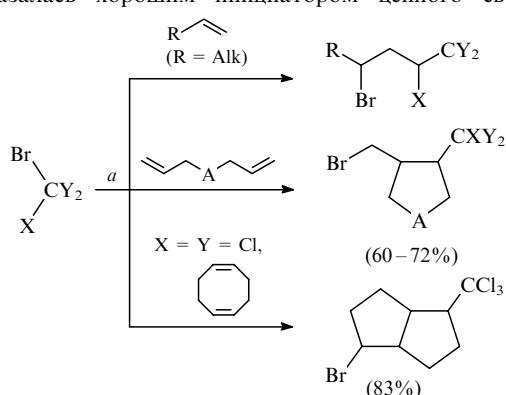
$R^1 = H, Me; R^2 = H, Ph, CO_2Et, CH_2OH; Ar = Ph, 4-ClC_6H_4, 4-MeC_6H_4.$



$R^1 = Me(CH_2)_n (n = 2, 4, 6), R^2 = H; R^1 – R^2 = (CH_2)_n (n = 2 – 5, 9);$
a) АРД, графитовый анод, 10 $mA \cdot cm^{-2}$, 2 $\Phi \cdot моль^{-1}$,

$AcOH – Ac_2O (2 : 1), AcONa, 0.065$ экв. $Mn(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$, 0.025 экв. $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, 95–97°C.

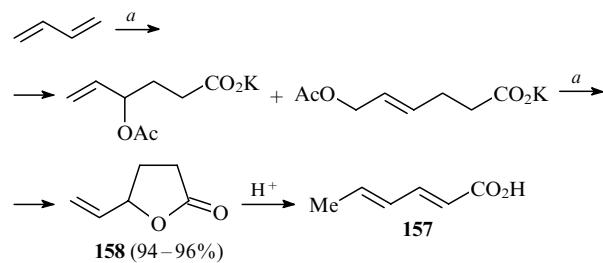
Двойная медиаторная система, $Mn(OAc)_2$ – $NCCCH_2CO_2Et$, оказалась хорошим инициатором цепного свободнорадикального присоединения полигалогенметанов²⁵¹ (броммалоновых эфиров и метилбромацетата) к олефинам.^{251, 252}



$X = Y = Br, Cl; X = Br, Y = F; A = O, NAc; a)$ АРД, графитовый анод, 0.06–0.6 $\Phi \cdot моль^{-1}$, $AcOH$, $AcOK$, 0.05 экв. $Mn(OAc)_2$, 0.1 экв. $NCCCH_2CO_2Me$, 40°C.

дикального присоединения полигалогенметанов²⁵¹ (броммалоновых эфиров и метилбромацетата) к олефинам.^{251, 252}

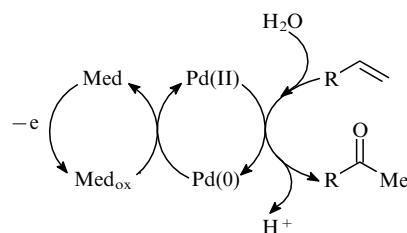
Определенный прогресс наметился в области практической реализации процесса непрямого электроокисления с использованием диацетата марганца в качестве медиатора. Так, разработан электросинтез предшественника сорбиновой кислоты (157) — γ -винил- γ -бутиrolактона (158) — из бутадиена и уксусной кислоты, позволяющий получать его в килограммовых количествах.²⁵³



a) АРД, $AcOH – Ac_2O (1 : 1)$, $AcONa$, 0.1 экв. $Mn(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$, 0.037 экв. $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, 95–125°C.

6. Реакции, индуцируемые электроокислением соединений палладия, рутения, осмия и серебра

Химические прототипы этих реакций, такие как Вакер-процесс окисления α -олефинов в метилкетоны,^{254–256} этилена в винилацетат,²⁵⁷ гидроалкоксикарбонилирование^{258–260} и эпоксидирование олефинов,²⁶¹ имеют ряд недостатков: низкую скорость окисления олефинов с внутренними двойными связями, взрывоопасность газовых смесей олефинов и кислорода, быструю коррозию аппаратуры из-за воздействия агрессивной реакционной среды и др. Поиску новых методологий проведения перечисленных процессов посвящено большое число работ.^{262–277} К настоящему времени созданы методы непрямого анодного окисления олефинов с использованием редокс-систем $Pd(OAc)_2$ –органический медиатор (гидрохинон, бензохинон и их аналоги, а также триариламины).^{263–269} Медиатор выполняет роль электрорегенерируемого окислителя по отношению к $Pd(0)$, который образуется в результате реакции олефина с $Pd(II)$.



Med — гидрохинон или $(4-BrC_6H_4)_3N$; Med_{ox} — бензохинон или $(4-BrC_6H_4)_3N^+$.

Таким способом осуществлена электроокислительная трансформация олефинов в кетоны,^{263–266} в винил- и аллил-ацикетаты.^{267, 269} При электроокислении олефинов в спиртах в

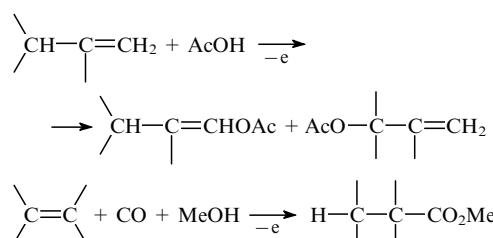


Таблица 11. Непрямое анодное окисление олефинов с медиаторными системами, содержащими катализитическое количество (0.01–0.1 экв.) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ или PdCl_2 .

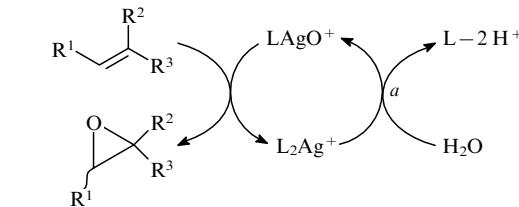
Олефин	Соединение (экв.)	Электролит	Продукт реакции (соотношение изомеров)	Выход, %	Ссылки
Десят-1-ен	БХ (0.2)	$\text{Bu}_4\text{NBF}_4\text{--HClO}_4$	Декан-2-он	92	264
	ДАМ (0.1)	$\text{NaClO}_4\text{--AcONa}$	2- и 3-Ацетоксидац-1-ены (2 : 3)	91	269
	см. ^a	LiCl	Метилундеканоаты (1 : 3) ^b	73	268
(E)-Окта-2-ен	БХ (0.2)	$\text{Bu}_4\text{NBF}_4\text{--HClO}_4$	Окта-2,3,4-оны (6 : 3 : 1)	96	264
(Z)-Гепт-2-ен	БХ (0.2) ^a	LiCl	Метилоктаноаты (1 : 3) ^b	50	268
$\text{PhCH}=\text{CH}_2$	БХ (0.2)	$\text{Bu}_4\text{NBF}_4\text{--HClO}_4$	Ацетофенон	79	264
	ДАМ (0.1)	$\text{NaClO}_4\text{--AcONa}$	α -Ацетоксистирол	35	269
	см. ^a	LiCl	Метилфенилпропионаты (1 : 3) ^b	75	268
Циклогексен	БХ (0.2)	$\text{Bu}_4\text{NBF}_4\text{--HClO}_4$	Циклогексанон	100	264
	ДАМ (0.1)	$\text{NaClO}_4\text{--AcONa}$	2- и 3-Ацетоксициклогексены (1 : 1)	29	269
	см. ^a	LiCl	Метилциклогексанкарбоксилат	50	268
Циклогептен	ДАМ (0.1)	$\text{NaClO}_4\text{--AcONa}$	2- и 3-Ацетоксициклогептены (1 : 13)	72	269
Циклогексилэтилен	ДАМ (0.1)	$\text{NaClO}_4\text{--AcONa}$	1-Ацетокси-1-циклогексилэтилен	33	269
	БХ (1.1)	$\text{NaClO}_4\text{--AcONa}$		87	265
	ТБА (0.05)	Et_4NOSi^+		89	266
	ТБА (0.05)	Et_4NOSi^+		60	266
Десят-1-ен-3-ол	ТБА (0.05)	Et_4NOSi^+	3-Гидроксидеакан-2-он	41	266
	ГХ	$\text{LiClO}_4\text{--AcOLi}$		—	267

Примечание. ПРД с чередованием полярности электродов (графит, Pt, Ti– MnO_2), MeCN – H_2O , DMF – H_2O , MeOH или AcOH ; БХ — бензохинон, ДАМ — диацетат меди, ТБА — три(4-бромфенил)амин, ГХ — гидрохинон. ^a Барботирование CO в ходе электролиза.

^b Соотношение эфиров линейных и разветвленных кислот.

присутствии CO образуются эфиры алкановых кислот (табл. 11).²⁶⁸

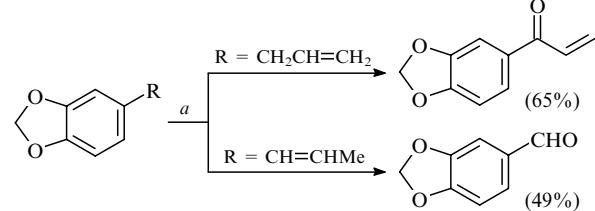
Эффективными медиаторами в непрямом анодном окислении олефинов проявили себя также полипиридильные комплексы рутения и серебра, рутениевый гетерополианион $[\text{SiRu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ и калиевая соль осмииевой кислоты. Так, комплекс $[\text{Ag}(\text{bipy})_2]^+$ (bipy — 2,2'-бипиридин) катализирует эпоксидирование олефинов.²⁷⁰



R^1	R^2	R^3	Выход оксирана, % (выход по току, %)
H	H	Bu^n	— (30)
H	Me	CO_2Bu^i	87 (21)
$\text{n-C}_5\text{H}_{11}$	H	CO_2Me	80 (20)
MeO_2CCH_2	H	CO_2Me	90 (20)

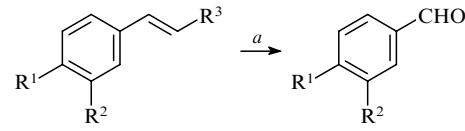
L = bipy ; a) АРБ, Pt- или графитовый анод, MeCN – H_2O (19 : 1), LiClO_4 , 0.0125–0.05 экв. AgOAc , 0.025–0.1 экв. L .

Окисление аллильных и бензильных C – H -связей и расщепление двойных связей олефинов катализирует комплекс $[\text{Ru}(\text{tripy})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^2+$ (tripy — 2,2',2''-терпиридин).^{271–273}



a) ПРД, Pt-анод, 0.8 В, $3.9 \Phi \cdot \text{моль}^{-1}$, $\text{Bu}^4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1), 0.065 экв. $[\text{Ru}(\text{tripy})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, pH 6.8 (фосфатный буфер), 30°C.

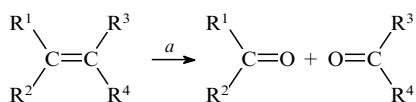
Расщепление двойных связей в олефинах происходит также в присутствии медиаторных систем $\text{SiRu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}^{5-}$ – NaIO_3 (см.²⁷⁴) и $\text{K}_2\text{OsO}_2(\text{OH})_4\text{--HIO}_4$ (см.²⁷⁵).



R^1	R^2	R^3	Выход альдегида, %
H	H	Ph	79
MeO	H	Me	59
MeO	H	4-MeOC ₆ H ₄	38
OCH ₂ O	Me		70

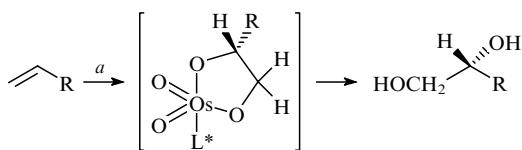
a) АРД, PbO_2 -анод, 8 мА · см⁻², 3.5–5.5 $\Phi \cdot \text{моль}^{-1}$, CH_2Cl_2 – H_2O , 0.0034–0.006 экв. $[\text{SiRu}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}^{5-}]$, 2 экв. NaIO_3 , 50°C.

Система $K_2OsO_2(OH)_4-[K_3Fe(CN)_6]$ катализирует дигидроксилирование олефинов и последующее расщепление диолов с образованием кетонов (суммарные выходы 62–91%).^{276, 277}



$R^1, R^3 = H, Me, Ph; R^2 = H, Me; R^4 = Ph, (CH_2)_2OCOPh, 3,4-(OCH_2O)_6H_3$; a) АРБ, PbO_2 -анод, Pt-катод, $5.6\text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $5\text{ }\Phi\cdot\text{моль}^{-1}$, $MeCN-H_2O$ (10:3), Et_4N^+ OTs, 0.04 экв. $K_2OsO_2(OH)_4$, 0.5 экв. HIO_4 .

Электрохимическое асимметрическое дигидроксилирование алкенов в присутствии системы $K_2OsO_2(OH)_4-[K_3Fe(CN)_6]$ и лиганда Шарплесса значительно превосходит по энантиоселективности и выходу целевых продуктов свой химический аналог.²⁷⁸ Основное преимущество электрохимического варианта заключается в использовании катализических количеств соли осмииевой кислоты (0.002 экв.) и электрорегенерируемого окислителя $[K_3Fe(CN)_6]$ (0.1 экв.). В классическом варианте требуется по крайней мере стехиометрическое количество окислителя. Электрохимическое дигидроксилирование стирола, 2-метил-1-фенилпропена, транс-стильбена и 1,2-дигидрофталинина приводит к соответствующим хиальным диолам с 90–97%-ной конверсией и 90–100%-ным энантиомерным выходом.^{276, 277}



L^* — лиганд Шарплесса.

R	Выход диола, %	Конфигурация (ee)
Ph	95	$R(-)$ (97.3)
Bu ⁿ	71.2	$R(+)$ (84.1)
n-C ₈ H ₁₇	69	$R(+)$ (91.8)
2-Нафтил	87	$R(-)$ (86.3)

a) АРБ, Pt-анод, Bu^+OH-H_2O (1:1), 0.1 экв. $[K_3Fe(CN)_6]$, 0.002 экв. $K_2OsO_2(OH)_4$, 0.01 экв. L^* , 0–20°C.

12. Непрямое электрохимическое расщепление двойных связей в олефинах

Непрямое электрохимическое расщепление двойных связей в олефинах осуществляется при содействии медиаторов и медиаторных систем, таких как сульфат марганца,²⁷⁹ метансульфонат и сульфат церия,^{280, 281} триарилиамины,⁸⁰ $RuSi(H_2O)W_{11}O_{39}^{5-}-NaIO_3$,²⁷⁴ $K_2OsO_2(OH)_4-HIO_4$,²⁷⁵ $PhSSPh-NaBr$ (см.⁸⁰) и $CuCl_2-O_2$.²⁸² Разработаны два метода расщепления: одностадийный, в котором электрорегенерация окисленной формы медиатора Med_{ox} и окисление им субстрата происходят параллельно и непосредственно в электролизере, и двухстадийный, в котором электрорегенерация Med_{ox} происходит в электролизере, а окисление олефина под действием Med_{ox} — в отдельном реакторе. Эти методы использованы для расщепления двойных связей в 3,7-диметилокт-6-енилбензоате (**159**) с целью получения 4-метил-6-бензоилоксигексаналя (**160**),²⁷⁵ в стиролах (**161a–d**),^{276, 280, 282} транс-стильбене (**161e**),^{274, 275} анетоле (**162a**),²⁷⁵ изосафроле

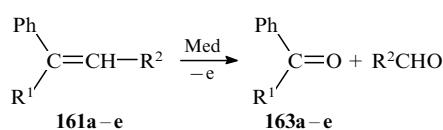
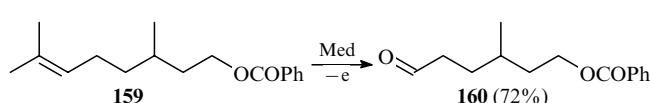
Таблица 12. Непрямое электроокислительное расщепление связи $C=C$ в олефинах.

Олефин	Медиатор или медиаторная система (экв.)	Метод	Продукт	Выход, % (см. ^a)	Ссылки
159	$K_2OsO_2(OH)_4-HIO_4$ (0.04:0.5)	A	160	72 (29)	275
161b	$K_2OsO_2(OH)_4-HIO_4$ (0.04:0.5)	A	163b	71 (40)	275
161c	$K_2OsO_2(OH)_4-HIO_4$ (0.04:0.5)	A	163c	94 (42)	275
161e	$K_2OsO_2(OH)_4-HIO_4$ (0.04:0.5)	A	163e	66 (33)	275
162b	$K_2OsO_2(OH)_4-HIO_4$ (0.04:0.5)	A	164b	62 (99)	275
161a	$(MeSO_3)_2Ce(OH)_2(H_2O)$	см. ^b	163a	89	280
161e	$SiRu(H_2O)W_{11}O_{39}^{5-}-NaIO_3$ ((0.003–0.006):0.5)	B	163e	79 (57)	274
161a	$SiRu(H_2O)W_{11}O_{39}^{5-}-NaIO_3$ ((0.003–0.006):0.5)	B	164a	59 (23)	274
162b	$SiRu(H_2O)W_{11}O_{39}^{5-}-NaIO_3$ ((0.003–0.006):0.5)	B	164b	70 (44)	274
162b	MnO_2	см. ^b	164b	54	279
	$Ce(SO_4)_2$	см. ^b	164b	83	281
	$[Ru(tripy)(bipy)(H_2O)]^{2+}$ (0.065)	C	164b	49	271
	$PhSSPh-NaBr$ (0.37:0.2)	D	164b	53 (70)	80
161d	$(4-BrC_6H_4)_3N$ (0.041)	E	см. ^c	35	80
161a	$CuCl_2$ (0.05)– O_2	F	см. ^d (70)	282	

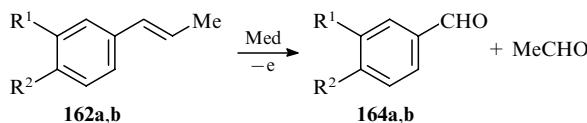
Примечание. Метод А: АРД, PbO_2 -анод, $6.7\text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $2.5-10\text{ }\Phi\cdot\text{моль}^{-1}$, $MeCN-H_2O$ (10:3), Et_4N^+ OTs, $20^\circ C$; метод В: АРД, PbO_2 -анод, $8\text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $3.5-5.5\text{ }\Phi\cdot\text{моль}^{-1}$, дихлорэтан– H_2O (1:1), $50^\circ C$; метод С: ПРД, Pt-анод, 0.8 V , Bu^+OH-H_2O (4:1), фосфатный буфер, $20^\circ C$; метод Д: АРБ, Pt-анод, $8\text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $6.4\text{ }\Phi\cdot\text{моль}^{-1}$, $MeCN-H_2O$ (2:1), $\sim 20^\circ C$; метод Е: АРБ, графитовый анод, $5\text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $3.5\text{ }\Phi\cdot\text{моль}^{-1}$, $MeOH, LiClO_4$, $18^\circ C$; метод F: ПРД, Pt-анод, 1.0 V , $MeCN, NaClO_4$, $80^\circ C$.

^a Выход по веществу (в скобках — по току). ^b Двухстадийное расщепление; условия электрорегенерации Med_{ox} для $(MeSO_3)_2Ce(OH)_2(H_2O)$ и $Ce_2(CO_3)_3$: АРД, Pt-анод, $200\text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $1.0\text{ }\Phi\cdot\text{моль}^{-1}$, $MeSO_3H-H_2O$, $50^\circ C$; для MnO_2 и $MnSO_4\cdot 4H_2O$: АРД, PbO_2 -анод, $200\text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $2.2\text{ }\Phi\cdot\text{моль}^{-1}$, 2 экв. H_2SO_4 , $20^\circ C$; для $Ce(SO_4)_2$ и $Ce_2(SO_4)_3$: АРД, Pt-анод, $200\text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$, $1.2\text{ }\Phi\cdot\text{моль}^{-1}$, H_2SO_4 , $20^\circ C$. ^c $PhCH(OMe)_2$. ^d $PhCHO$.

(**162b**)^{80, 271, 275, 276, 279} для получения ароматических карбонильных соединений (**163a–d** и **164a, b**). Условия синтеза и выходы продуктов реакций приведены в табл. 12.



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

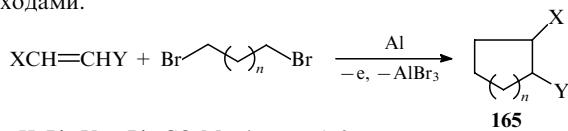


$R^1 = H, R^2 = MeO$ (a); $R^1 - R^2 = OCH_2O$ (b).

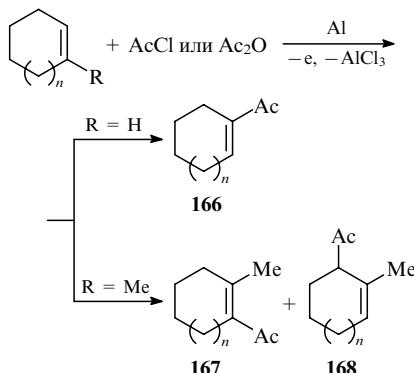
Электроокислительное расщепление двойных связей в олефинах решает те же задачи, что и такие химические методы, как озонолиз,^{283–289} окисление хромовыми^{290, 291} или цериевыми реагентами,²⁹² системой RuO_4 – $MeCHO$ – O_2 (см.²⁹³) и др.^{294, 295} Однако недостатки, присущие химическим методам, в электрохимическом методе расщепления двойных связей в олефинах в значительной степени преодолены.

13. Реакции с участием растворяющихся металлических анодов

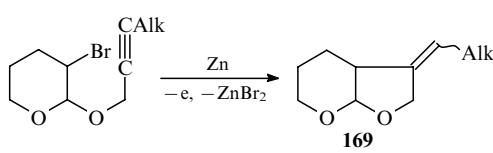
Электрохимические реакции алкилирования и ацилирования олефинов органическими галогенидами и ацилгалогенидами с образованием связи C–C осуществляют с использованием растворяющихся металлических анодов (обычно алюминиевых, цинковых или магниевых). Их роль заключается в подавлении образования молекулярного галогена и тем самым в подавлении реакции галогенирования олефинов. Электрохимический процесс образования связи C–C является альтернативой реакции, включающей депротонирование органических CH-кислот под действием металлов, металлоорганических соединений или сильных оснований и последующее алкилирование органическим галогенидом. Образование связи C–C при этом обычно сопровождается побочными реакциями О-алкилирования, dialкилирования или конденсации исходного субстрата. В процессах с участием растворяющихся анодов образование связи C–C происходит более селективно. Например, взаимодействие активированных олефинов с органическими 1,1-, 1,3- и 1,4-дигалогенидами,²⁹⁶ неактивированных олефинов с ацилирующими реагентами,^{297, 298} циклизация непредельных бромоацеталей²⁹⁹ дают соединения 165–169 с высокими выходами.



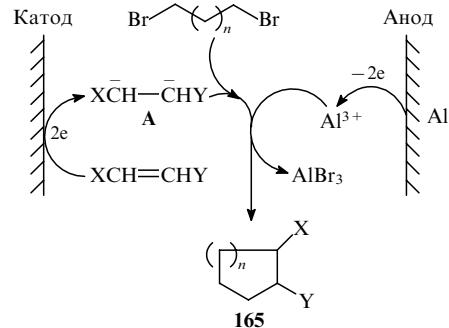
$X = H, Ph; Y = Ph, CO_2Me, Ac; n = 1, 2$.



$R = H, Me; n = 1, 2$.



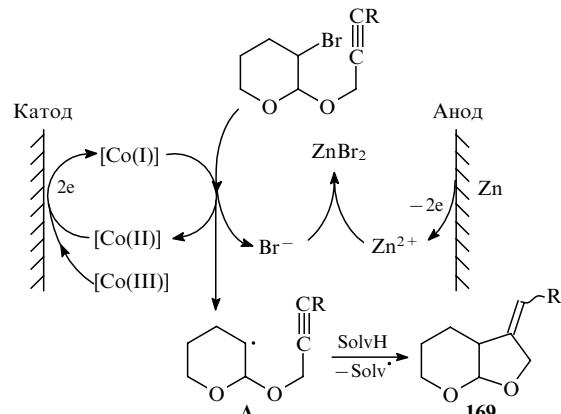
Растворяющийся алюминиевый анод, помимо предотвращения генерации молекулярного брома, участвует также в стабилизации за счет ионов Al^{3+} дианионов типа A, генерируемых катодным восстановлением активированного олефина.



Замещенные циклоалканы 165 образуются с приемлемыми выходами (30–60%) только из активированных олефинов — эфиров малеиновой, фумаровой, коричной, акриловой кислот и 4-фенилбут-3-ен-2-она при взаимодействии с 1,3- и 1,4-дигалогеналканами. Реакция протекает с высокой стереоселективностью (отношение изомеров *транс* : *цик* > 10 : 1). Производные циклобутана получаются этим методом с очень низкими выходами и только из 1,2-дихлоридов. При использовании 1,2-дигалогенидов происходит их электрохимическое дебромирование. В реакции диметилмалеата с 1,3-дигалогенпропаном образуются диметиловые эфиры 2-аллилбутандиовой (выход 10%) и 1,2-цикlopентандикарбоновой кислот (50%).²⁹⁶

Алюминиевый анод при ацилировании циклоалканов хлористым ацетилом помимо подавления генерации молекулярного хлора катализирует реакцию за счет $AlCl_3$, образующегося в ходе электрохимического процесса. Электрохимическое ацилирование, в отличие от классической реакции Фриделя–Крафтса,^{300–304} протекает более селективно. Так, совместный электролиз эквимольных количеств ацетилхлорида с циклогексеном или циклогептеном в бездиафрагменной ячейке при $-10 \div -5^\circ C$ ($3 \text{ F} \cdot \text{моль}^{-1}$) приводит к полной конверсии циклоалканов в 1-ацетилциклоалканы 166 (выходы 60–80%).^{297, 298} Из 1-метилзамещенных циклоалканов получаются два изомера — 1-ацетил-2-метилциклоалканы 167 и 3-ацетил-2-метилциклоалканы 168 — с общим выходом 65–85% и существенным преобладанием соединений 168. Электрохимическое ацетилирование ациклических алк-1-енов происходит только по концевому атому углерода, но выходы невысоки (22–25%). В качестве побочных продуктов (1–10%) образуются α, β -дихлориды, которые становятся единственными продуктами реакции при использовании углеродного или платинового анода.

Внутримолекулярная электрохимическая циклизация непредельных бромоацеталей в диоксациклоалканы 169



является примером успешного совместного использования растворяющихся металлических анодов и катализа катодного одноэлектронного восстановления органических галогенидов кобалоксимом. Ключевыми стадиями этого процесса являются катодная генерация комплексов $\text{Co}(\text{I})$, одноэлектронное восстановление этими комплексами бромацетала до радикала A , его циклизация и последующее превращение в конечный продукт (выходы 70–77%).

Электрохимические реакции олефинов с участием растворяющихся металлических анодов дают хорошие результаты во многих случаях, когда химические аналоги либо вовсе не реализуются, либо малопригодны из-за низкого выхода целевых продуктов. При этом исключается необходимость проведения трудоемкой, а нередко и небезопасной стадии синтеза металлоорганического соединения. При использовании высоких плотностей тока (до $1 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$) можно получать значительные количества продуктов реакции.

IV. Заключение

Хотя электрохимические реакции являются мощным инструментом трансформации и конструирования органических молекул, все же они в большинстве случаев используются исключительно специалистами и не стали обычным методом для химиков-синтетиков. Мы надеемся, что настоящий обзор окажется полезным не только как источник специально подобранный информации, но и как пособие по практическому использованию электрохимических реакций при решении задач органического синтеза. С этой точки зрения предпочтительны простые в экспериментальном оформлении и требующие значительно меньшего расхода электричества реакции, протекающие в неразделенном на электродные ячейки электролизере. Обзор демонстрирует значительные успехи, достигнутые в последнее время в исследовании реакций олефинов, индуцированных анодным окислением, и в развитии на их основе фундаментальных и методологических аспектов современной органической химии. Прежде всего это касается непрямого анодного окисления олефинов при содействии неорганических и органических медиаторов и медиаторных систем. Исследование электрохимических процессов с их участием позволило не только установить закономерности и предложить механизмы трансформации олефинов в функционализированные продукты, но и разработать простые методы, обеспечивающие при минимальном расходе электричества высокую конверсию олефинов в соединения, синтез которых химическими методами либо невозможен, либо экспериментально затруднен. Заметный прогресс достигнут также в изучении электрохимических реакций циклизации, [4+2]-циклоприсоединения, фосфорилирования, расщепления двойных связей, реакций с участием растворяющихся анодов. Разработаны способы электрохимической трансформации олефинов и других органических соединений в условиях бездиафрагменного электролиза, когда в построении конечного продукта задействованы как анодно-, так и катодно-индуцированные процессы. Яркими примерами превращений такого типа являются циклизация карбоксизамещенных арилолефинов в 2-бензилциклогептаноны в присутствии третичного фосфина (схема 5)²²⁵ и непрямое электрохимическое восстановление карбоновых кислот в соответствующие спирты при содействии того же реагента.³⁰⁵ Мы полагаем, что области применения органического электросинтеза будут расширяться. Это в значительной мере определяется тем, что электрический ток и впредь останется одним из самых доступных, дешевых и простых окислителей и восстановителей.

Литература

- H.J.Schäfer. *Top. Curr. Chem.*, **152**, 91 (1990)
- H.J.Schäfer. In *Comprehensive Organic Synthesis*. (Eds B.M.Trost, I.Fleming). Pergamon Press, Oxford, 1991. P. 633
- H.J.Schäfer. In *Dachema Monographics. Vol. 112*. VCH, Weinheim, 1989. P. 399
- E.Steckhan. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 683 (1986)
- H.J.Schäfer, E.Steckhan. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 518 (1969)
- H.J.Schäfer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 911 (1981)
- J.Utley. *Chim. Ind. (Milan)*, **72**, 324 (1990)
- T.Shono. *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, **60**, 964 (1992)
- J.Utley. *Chem. Ind.*, 215 (1994)
- Y.Matsumura. *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, **62**, 765 (1994)
- T.Nonaka. In *Organic Electrochemistry*. (Eds H.Lund, M.M.Baizer). Marcel Dekker, New York; Basel; Hong Kong, 1991. P. 1131
- M.Niyazymbetov, D.H.Evans. *Tetrahedron*, **49**, 9627 (1993)
- S.Torii. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **51**, 1024 (1993)
- J.Utley. *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 181 (1997)
- О.Н.Чечина, А.П.Томилов. *Электрохимия*, **35**, 149 (1999)
- K.D.Moeler. *Top. Curr. Chem.*, **185**, 49 (1997)
- B.Uno, N.Okumura. *Recent Res. Dev. Pure Appl. Chem.*, **2** (Pt. 1), 83 (1998)
- H.Maeda, H.Ohmori. *Acc. Chem. Res.*, **32**, 72 (1999)
- S.Torii. *Electroorganic Synthesis. Methods and Applications. Vol. 15*. Monographs in Modern Chemistry, Tokyo, 1985. Pt. 1
- К.Есида. *Электроокисление в органической химии. Роль катион-радикалов как интермедиатов в синтезе*. Мир, Москва, 1987
- Органическая электрохимия. Т. 1, 2. (Под ред. М.Бейзера, Х.Лунда). Химия, Москва, 1988
- A.J.Fry. *Synthetic Organic Electrochemistry*. Wiley, New York, 1989
- D.Kyriacou. *Modern Electroorganic Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 1994
- V.D.Parker, L.Eberson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 340 (1969)
- L.Eberson, V.D.Parker. *Acta Chem. Scand.*, **24**, 3553 (1970)
- M.Katz, P.Riemenschneider, H.Wendt. *Electrochim. Acta*, **17**, 1595 (1972)
- Technique of Electroorganic Synthesis. Pt. II.* (Ed. N.L.Weinberg). Wiley, New York; London; Sydney; Toronto, 1975. P. 667
- L.L.Miller, G.D.Nordblom, E.A.Mayeda. *J. Org. Chem.*, **37**, 916 (1972)
- C.K.Mann, K.K.Barnes. *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*. Marcel Dekker, New York, 1970
- T.Shono, A.Ikeda. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7892 (1972)
- T.Shono, A.Ikeda, J.Hayashi, S.Hakozaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4261 (1975)
- R.Akaba. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 75
- R.Engels, H.J.Schäfer, E.Steckhan. *Liebigs Ann. Chem.*, 204 (1977)
- H.Baltes, E.Steckhan, H.J.Schäfer. *Chem. Ber.*, **111**, 1294 (1978)
- M.Kojima, H.Sakuragi, K.Tokumaru. *Chem. Lett.*, 1707 (1981)
- М.Н.Элинсон, И.В.Махова, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1569 (1987)
- I.Tanimoto, K.Kushioka, T.Kitagawa, K.Maruyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 3586 (1979)
- D.Koch, H.J.Schäfer, E.Steckhan. *Chem. Ber.*, **107**, 3640 (1974)
- T.Shono, Y.Matsumura, Y.Nakagawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3532 (1974)
- R.Vlădea. *Rev. Roum. Chim.*, **30**, 151; 249 (1985)
- R.Vlădea, F.Kerek. *Rev. Roum. Chim.*, **30**, 157 (1985)
- R.Vlădea. *Rev. Roum. Chim.*, **31**, 1691 (1986)
- T.Shono, T.Kosaka. *Tetrahedron Lett.*, 6207 (1968)
- A.J.Baggaley, R.Brettle. *J. Chem. Soc. C*, 2055 (1968)
- G.Faita, M.Flesischmann, D.Pletcher. *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 455 (1970)
- K.Yoshida, T.Kanbe, T.Fueno. *J. Org. Chem.*, **42**, 2313 (1977)
- R.Brettle, J.R.Sutton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1947 (1975)
- A.Bewick, J.M.Mellor, B.S.Pons. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 738 (1978)

49. Г.И.Никишин, М.Н.Элинсон, И.В.Махова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1919 (1984)
50. I.Barba, R.Chinchila, C.Gomez. *J. Org. Chem.*, **55**, 3270 (1990)
51. G.Sosnovsky, S.O.Lawesson. *Angew. Chem.*, **76**, 218 (1948)
52. C.Djerassi. *Chem. Rev.*, **43**, 271 (1948)
53. C.Adams, E.N.Frankel, J.H.P.Utley. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 353 (1979)
54. T.Shono, A.Ikeda, Y.Kimura. *Tetrahedron Lett.*, 3599 (1971)
55. Л.А.Хейфиц, В.М.Дашунин. *Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии*. Химия, Москва, 1994. С. 172
56. T.Shono, M.Okawa, I.Nishiguchi. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6144 (1975)
57. H.Makawa, K.Nakano, T.Hirashima, I.Nishiguchi. *Chem. Lett.*, 1661 (1991)
58. T.Shono, I.Nishiguchi, M.Nitta. *Chem. Lett.*, 1319 (1976)
59. T.Shono, Y.Matsumura, H.Hamaguchi, T.Imanishi, K.Yoshida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2179 (1978)
60. T.Chiba, M.Okimoto, H.Nagai, Y.Tanaka. *J. Org. Chem.*, **44**, 3519 (1979)
61. T.Shono, Y.Matsumura, O.Onomura, M.Ogaki, T.Kanazawa. *J. Org. Chem.*, **52**, 536 (1987)
62. T.Shono, Y.Matsumura, M.Ogaki, O.Onomura. *Chem. Lett.*, 1447 (1987)
63. И.В.Махова. Дис. канд. хим. наук. ИОХ АН СССР, Москва, 1989
64. Ю.Н.Огибин, А.И.Иловайский, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1624 (1994)
65. А.И.Иловайский. Дис. канд. хим. наук. ИОХ РАН, Москва, 2000
66. R.R.Vargas, L.V.Pardimi, H.Viertler. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4037 (1989)
67. Ю.Н.Огибин, А.И.Иловайский, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2202 (1997)
68. T.Inoue, K.Koyama, T.Matsuoka, S.Tsutsumi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 162 (1967)
69. Yu.N.Ogibin, A.I.Ilovaisky, G.I.Nikishin. *J. Org. Chem.*, **61**, 3256 (1996)
70. Yu.N.Ogibin, A.I.Ilovaisky, G.I.Nikishin. *Electrochim. Acta*, **42**, 1933 (1997)
71. A.Giirado, F.Barba, J.A.Franco. *Electrochim. Acta*, **27**, 1621 (1982)
72. B.Belleau, Y.K.Au-Young. *Can. J. Chem.*, **47**, 2117 (1969)
73. Ю.Н.Огибин, А.О.Терентьев, А.И.Иловайский, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2115 (1999)
74. Ю.Н.Огибин, А.О.Терентьев, А.И.Иловайский, Г.И.Никишин. *Электрохимия*, **36**, 214 (2000)
75. V.Plazak, H.Schneider, H.Wendt. *Ber. Bunsenges.*, **78**, 1373 (1974)
76. E.Steckhan. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3526 (1978)
77. M.Katz, H.Schneider, H.Wendt. *Ber. Bunsenges.*, **77**, 1828 (1973)
78. B.D.Gates, J.S.Swenton. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2127 (1992)
79. Пат. 2513880 Франция; *Chem. Abstr.*, **99**, 58750 (1983)
80. T.U.Bornewasser, E.Steckhan. In *Electroorganic Synthesis*. (Eds R.D.Little, N.L.Weinberg). Marcel Dekker, New York, 1991. P. 205.
81. F.D.Mango, W.A.Bonner. *J. Org. Chem.*, **29**, 1367 (1964)
82. L.Cedheim, L.Eberson, B.Helgee, K.Nyberg, R.Servin, H.Sternerup. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **29**, 617 (1975)
83. E.Bernharson, L.Eberson, K.Nyberg, B.Rietz. *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1224 (1971)
84. L.Cedheim, L.Eberson. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **29**, 904 (1975)
85. L.Cedheim, L.Eberson. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **29**, 969 (1975)
86. Б.А.Гринберг, Ю.Б.Васильев. *Электрохимия*, **32**, 309 (1996)
87. M.Huhtasaari, H.J.Schäfer, L.Becking. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 980 (1984)
88. H.J.Schäfer. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Elsevier, Amstardam, 1987. P. 3
89. L.Becking, H.J.Schäfer. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2797 (1988)
90. J.Weinguny, H.J.Schäfer. *Liebigs Ann. Chem.*, 225; 235 (1994)
91. A.Matzeit, H.J.Schäfer, C.Amatore. *Synthesis*, 1432 (1995)
92. D.P.Curran, D.Kim. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5821 (1986)
93. D.P.Curran, C.-T.Chang. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2477 (1987)
94. D.P.Curran, E.Bosch, J.Kaplan, M.Newcomb. *J. Org. Chem.*, **54**, 1826 (1989)
95. J.-i.Yoshida, T.Maebara, T.Murata, S.-i.Matsunaga, S.Isoe. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1962 (1990)
96. J.-i.Yoshida, Y.Ishichi, K.Nishiwaki, S.Shiozawa, S.Isoe. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2599 (1992)
97. J.-i.Yoshida, Y.Morita, Y.Ishichi, S.Isoe. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 5247 (1994)
98. J.-i.Yoshida, Y.Ishichi, S.Isoe. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7594 (1992)
99. J.-i.Yoshida, K.Takada, Y.Ishichi, S.Isoe. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2361 (1994)
100. J.-i.Yoshida, M.Sugawara, N.Kise. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3157 (1996)
101. J.-i.Yoshida, K.Takada, Y.Ishichi, S.Isoe. In *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha, Tokyo, 1995. P. 295
102. S.Yamamura, Y.Shizuri, H.Shigemori, Y.Okuno, M.Ohkubo. *Tetrahedron*, **47**, 635 (1991)
103. S.Maki, S.Kosemura, S.Yamamura, S.Kowano, S.Ohba. *Chem. Lett.*, 651 (1992)
104. S.Maki, K.Toyoda, S.Kosemura, S.Yamamura. *Chem. Lett.*, 1059 (1993)
105. S.Maki, N.Asaba, S.Kosemura, S.Yamamura. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 4169 (1992)
106. Y.Shizuri, M.Ohkuno, H.Shigemori, S.Yamamura. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6661 (1987)
107. Y.Shizuri, M.Ohkuno, S.Yamamura. *Chem. Lett.*, 113 (1989)
108. S.Maki, S.Kosemura, S.Yamamura, S.Ohba. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6083 (1993)
109. Y.Shizuri, S.Maki, M.Ohkubo, S.Yamamura. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 7167 (1990)
110. S.Maki, K.Toyoda, T.Mori, S.Kosemura, S.Yamamura. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 4817 (1994)
111. S.Yamamura. In *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha, Tokyo, 1995. P. 265
112. G.W.Morrow, J.S.Swenton. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5445 (1987)
113. G.W.Morrow, Y.Chen, J.S.Swenton. *Tetrahedron*, **47**, 655 (1993)
114. J.S.Swenton, K.Carpenter, Y.Chen, M.L.Kerns, G.W.Morrow. *J. Org. Chem.*, **58**, 3308 (1993)
115. J.S.Swenton, A.Callinan, Y.Chen, J.J.Rohde, M.L.Kerns, G.W.Morrow. *J. Org. Chem.*, **61**, 1267 (1996)
116. K.D.Moeller, D.G.New. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2857 (1994)
117. Z.Tesfai, K.D.Moeller. *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, **62**, 1115 (1994); *Chem. Abstr.*, **123**, 169450 (1995)
118. D.G.New, Z.Tesfai, K.D.Moeller. *J. Org. Chem.*, **61**, 1578 (1996)
119. R.L.Danheiser, E.J.Stoner, H.Koyama, D.S.Yamashita, C.A.Klade. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4407 (1989)
120. B.Carte, M.R.Kernan, E.B.Barrabee, D.J.Faulkner. *J. Org. Chem.*, **51**, 3528 (1986)
121. A.Gopalan, P.Magnus. *J. Org. Chem.*, **49**, 2317 (1984)
122. S.P.Tanis, L.A.Dixon. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2495 (1987)
123. K.Hiroi, H.Sato. *Synthesis*, 811 (1987)
124. A.Padwa, M.Ishida. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5673 (1991)
125. F.M.Dean. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **30**, 161 (1982)
126. B.H.Lipshutz. *Chem. Rev.*, **86**, 795 (1986)
127. K.D.Moeller, M.R.Marzabadi, D.G.New, M.Y.Chiang, S.Keith. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6123 (1990)
128. C.M.Hudson, M.R.Marzabadi, K.D.Moeller, D.G.New. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7372 (1991)
129. C.M.Hudson, K.D.Moeller. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3347 (1994)
130. K.D.Moeller, L.V.Tinao. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1033 (1992)
131. K.D.Moeller, C.M.Hudson, L.V.Tinao-Wooldridge. *J. Org. Chem.*, **58**, 3478 (1993)
132. L.V.Tinao-Wooldridge, K.D.Moeller, C.M.Hudson. *J. Org. Chem.*, **59**, 2381 (1994)
133. D.A.Frey, S.H.K.Reddy, K.D.Moeller. *Electrochim. Acta*, **42**, 1967 (1997)
134. D.A.Frey, S.H.K.Reddy, K.D.Moeller. *J. Org. Chem.*, **64**, 2805 (1999)
135. T.Shono, I.Nishiguchi, S.Kashimura, M.Okawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2181 (1978)

136. T.Shono, Y.Matsumura, S.Katoh, K.Ikeda, T.Fujita, T.Kamada. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5309 (1989)
137. Ю.Н.Огибин, М.Н.Элинсон, А.Б.Соколов, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 494 (1990)
138. Ю.Н.Огибин, А.Б.Соколов, А.И.Иловайский, М.Н.Элинсон, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 644 (1991)
139. Ю.Н.Огибин, А.И.Иловайский, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2044 (1996)
140. Ю.Н.Огибин, А.И.Иловайский, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2356 (1991)
141. F.Fichter, A.Christen. *Helv. Chim. Acta*, **8**, 332 (1925)
142. F.Fichter, M.Rinderspacher. *Helv. Chim. Acta*, **10**, 102 (1927)
143. А.с. 1692978 СССР; *Бюл. изобрет.*, (43), 95 (1991)
144. S.Torii, T.Inokuchi, R.Oi. *J. Org. Chem.*, **47**, 47 (1982)
145. Yu.N.Ogibin, A.O.Terent'ev, A.I.Ilovaisky, G.I.Nikishin. *Mendeleev Commun.*, 239 (1998)
146. Yu.N.Ogibin, A.O.Terent'ev, A.I.Ilovaisky, G.I.Nikishin. *Mendeleev Commun.*, 194 (1999)
147. M.Chkir, D.Lelandais. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1369 (1971)
148. C.J.Brookes, P.L.Coe, D.M.Owen, A.E.Pedler, J.C.Tatlow. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 323 (1974)
149. C.J.Brookes, P.L.Coe, A.E.Pedler, J.C.Tatlow. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 202 (1978)
150. R.N.Renaud, P.J.Champagne. *Can. J. Chem.*, **53**, 529 (1975); **57**, 990 (1979)
151. R.N.Renaud, P.J.Champagne, M.Sevard. *Can. J. Chem.*, **57**, 2617 (1979)
152. Y.Dan-oh, K.Uneyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2993 (1995)
153. N.Muller. *J. Org. Chem.*, **48**, 1370 (1983)
154. N.Muller. *J. Fluorine Chem.*, **36**, 163 (1987)
155. N.Muller. *J. Org. Chem.*, **51**, 263 (1986)
156. K.Uneyama, H.Nanbu. *J. Org. Chem.*, **53**, 4598 (1988)
157. K.Uneyama, S.Makio, H.Nanbu. *J. Org. Chem.*, **54**, 872 (1989)
158. K.Uneyama, O.Morimoto, H.Nanbu. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 109 (1989)
159. K.Uneyama. *Tetrahedron*, **47**, 555 (1991)
160. K.Uneyama, S.Watanabe. *J. Org. Chem.*, **55**, 3909 (1990)
161. N.Muller. *J. Org. Chem.*, **49**, 4559 (1984)
162. N.Muller. *J. Org. Chem.*, **49**, 2826 (1984)
163. H.J.Schäfer, A.Al Azrak. *Chem. Ber.*, **105**, 2398 (1972)
164. S.Torii, K.Uneyama, T.Onishi, Y.Fujita, M.Ishiguro, T.Nishida. *Chem. Lett.*, 1603 (1980)
165. J.-i.Yoshida, K.Sakaguchi, S.Isoe. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6075 (1986)
166. J.-i.Yoshida, K.Sakaguchi, S.Isoe. *J. Org. Chem.*, **53**, 2525 (1988)
167. J.-i.Yoshida, K.Sakaguchi, S.Nakatani, S.Isoe. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 85
168. K.Chiba, M.Tada. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2485 (1994)
169. K.Chiba, J.Sonoyama, M.Tada. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1381 (1995)
170. J.-i.Yoshida, S.Nakatani, S.Isoe. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1468 (1988)
171. J.-i.Yoshida, S.Nakatani, S.Isoe. *J. Org. Chem.*, **54**, 5655 (1989)
172. S.Nakatani, J.-i.Yoshida, S.Isoe. *Tetrahedron*, **49**, 2011 (1993)
173. Д.А.Ашурков, А.М.Ахмедов, Ж.Р.Алумян. *Журн. общ. химии*, **44**, 1842 (1974)
174. В.М.Мельников, В.И.Кашутин, В.А.Смирнов. *Журн. общ. химии*, **45**, 2105 (1975)
175. P.Pouillen, R.Minko, M.Verniette, P.Martinet. *Electrochim. Acta*, **24**, 1189 (1979); **25**, 711 (1980)
176. J.A.Caram, M.E.Martins, E.G.Gros, C.M.Marscoff. *Electrochim. Acta*, **35**, 1163 (1990)
177. N.L.Weinberg, A.K.Hoffman. *Can. J. Chem.*, **49**, 740 (1971)
178. M.Verniette, C.Daremon, J.Simonet. *Electrochim. Acta*, **23**, 929 (1978)
179. K.Uneyama, N.Hasegawa, H.Kawafuchi, S.Torii. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1214 (1983)
180. S.Torii, T.Inokuchi, S.Masima, T.Kobayashi. *J. Org. Chem.*, **45**, 2731 (1980)
181. S.Torii, K.Uneyama, H.Tanaka, T.Yamanaka, T.Yasuda, M.Ono, Y.Kohmoto. *J. Org. Chem.*, **46**, 3312 (1981)
182. М.Н.Элинсон, И.В.Махова, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 829 (1988)
183. М.Н.Элинсон, И.В.Махова, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 125 (1990)
184. S.Torii, K.Uneyama, K.Ueda. *J. Org. Chem.*, **49**, 1830 (1984)
185. N.Ibl, A.Selvig. *Chem. Ing. Tech.*, **B42**, 180 (1970)
186. K.H.Simmrock. *Chem. Ing. Tech.*, **48**, 1085 (1976)
187. K.G.Ellis, R.E.W.Jansson. *Chem. Ind.*, 864 (1980)
188. K.G.Ellis, R.E.W.Jansson. *J. Appl. Chem.*, **11**, 531 (1981); **13**, 657 (1983)
189. C.Belmont, H.H.Girault. *Electrochim. Acta*, **40**, 2505 (1995)
190. S.Torii, K.Uneyama, M.Ono, H.Tazawa, S.Matsunami. *Tetrahedron Lett.*, 4661 (1979)
191. S.Torii, K.Uneyama, S.Matsunami. *J. Org. Chem.*, **45**, 16 (1980)
192. J.-i.Yoshida, J.Hashimoto, N.Kawabata. *J. Org. Chem.*, **47**, 3575 (1982)
193. N.Takano, M.Ogata, N.Takeno. *Chem. Lett.*, 85 (1996)
194. K.Fujimoto, Y.Tokuda, Y.Matsubara, H.Maekawa, T.Mizuno, I.Nishiguchi. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 7483 (1995)
195. K.Uneyama, M.Ono, S.Torii. *Phosphorus Sulfur*, **16**, 35 (1983)
196. S.Torii, K.Uneyama, M.Ono. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2741 (1980)
197. A.Bewick, D.E.Coe, G.B.Fuller, J.M.Mellor. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3827 (1980)
198. В.В.Жуйков, В.З.Латынова, М.Ю.Постникова, Ю.М.Каргин. *Журн. орг. химии*, **59**, 1349 (1989)
199. A.Bewick, D.E.Coe, J.M.Mellor, W.M.Owton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1033 (1985)
200. N.Schultz, S.Töteberg-Kaulen, S.Dapperheld, J.Heyer, M.Platen, K.Schumacher, E.Steckhan. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 127
201. S.Töteberg-Kaulen, E.Steckhan. *Tetrahedron*, **44**, 4389 (1988)
202. R.D.Vukicevic, S.Konstantinovic, M.Lj.Mihailovic. *Tetrahedron*, **47**, 859 (1991)
203. A.J.Bloom, M.Fleischmann, J.M.Mellor. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4971 (1984)
204. A.J.Bloom, E.H.M.Abd Elall, M.I.Al Ashmawy, J.M.Mellor, W.M.Owton, Z.Abd El Samil. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 33
205. И.Н.Рожков, И.Я.Алиев, И.Л.Кнуниянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1418 (1976)
206. A.Bensadat, G.Bodennec, E.Laurent, R.Tardivel. *Tetrahedron Lett.*, 3799 (1977)
207. A.Bensadat, G.Bodennec, E.Laurent, R.Tardivel. *Nouv. J. Chem.*, **5**, 127 (1981)
208. T.Yamada, T.Osa, T.Matsue. *Chem. Lett.*, 995 (1987)
209. G.I.Nikishin, M.N.Elinson, I.V.Makhova. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1603 (1988)
210. T.Shono, S.Kashimura, T.Soejima, K.Ohta, Y.Yamaguchi. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 41
211. T.Shono, M.Chuankamnerdkarn, H.Maekawa, M.Ishifune, S.Kashimura. *Synthesis*, 895 (1994)
212. T.Shono, T.Soejima, K.Takigawa, Y.Yamaguchi. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 4161 (1994)
213. R.Shundo, Y.Matsubara, I.Nishiguchi, T.Hirashima, H.Maekawa, S.Kashimura. *Chem. Lett.*, 2033 (1989)
214. R.Shundo, Y.Matsubara, I.Nishiguchi, T.Hiroshima. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 530 (1992)
215. H.Tanaka, H.Suga, H.Ogawa, A.K.M.Abdul Hai, S.Torii. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 6495 (1992)
216. B.Giese. *Radical in Organic Synthesis. Formation of Carbon-Carbon Bonds*. Pergamon Press, Oxford, 1986
217. D.P.Curran. *Synthesis*, 417; 489 (1988)
218. H.Ohmori, T.Takanami, M.Masui. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2199 (1985)
219. H.Ohmori, T.Takanami, M.Masui. *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 4960 (1987)

220. H.Ohmori, H.Maeda, T.Takanami, M.Masui. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Elsevier, Amsterdam, 1987. P. 29
221. T.Takanami, K.Suda, H.Ohmori, M.Masui. *Chem. Lett.*, 1335 (1987)
222. T.Takanami, A.Abe, K.Suda, H.Ohmori, M.Masui. *Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 2698 (1990)
223. H.Ohmori, T.Takanami, H.Shimada, M.Masui. *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 2558 (1987)
224. T.Takanami, A.Abe, K.Suda, H.Ohmori. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1310 (1990)
225. H.Maeda, T.Maki, H.Ohmori. *Chem. Lett.*, 249 (1995)
226. А.С.Ромахин, В.А.Загуменнов, Е.В.Никитин, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **65**, 1321 (1995)
227. В.А.Загуменнов, А.С.Ромахин, Е.В.Никитин. *Журн. общ. химии*, **69**, 803 (1999)
228. А.С.Ромахин, И.П.Косачев, Е.В.Никитин. *Журн. общ. химии*, **66**, 1955 (1996)
229. А.С.Ромахин, В.А.Загуменнов, Е.В.Никитин. *Журн. общ. химии*, **67**, 602 (1997)
230. А.С.Ромахин, И.П.Косачев, Е.В.Никитин, Ю.А.Игнатьев, Ю.М.Каргин, А.Н.Пудовик. *Докл. АН СССР*, **294**, 1413 (1987)
231. А.С.Ромахин, В.А.Загуменнов, Е.В.Никитин, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **59**, 223 (1989)
232. А.С.Ромахин, В.А.Загуменнов, Е.В.Никитин. *Журн. общ. химии*, **66**, 256 (1996)
233. А.С.Ромахин, И.П.Косачев, В.А.Загуменнов, Е.В.Никитин. *Журн. общ. химии*, **67**, 244 (1997)
234. E.V.Nikitin, V.A.Zagumennov, A.S.Romakhin, I.P.Kosachev, Yu.A.Babkin. *Electrochim. Acta*, **42**, 2205 (1997)
235. А.С.Ромахин, И.П.Косачев, В.А.Загуменнов, Е.В.Никитин. *Журн. общ. химии*, **68**, 159 (1998)
236. J.Mattay. *Synthesis*, 233 (1989)
237. C.F.Gürtler, S.Blechert, E.Steckhan. *Synlett*, 141 (1994)
238. C.F.Gürtler, S.Blechert, E.Steckhan. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1900 (1995)
239. C.F.Gürtler, E.Steckhan, S.Blechert. *J. Org. Chem.*, **61**, 4136 (1996)
240. T.Peglow, S.Blechert, E.Steckhan. *Chem. Eur. J.*, **4**, 107 (1998)
241. J.Miloch, E.Steckhan. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1081 (1987)
242. N.L.Bauld. *Tetrahedron*, **45**, 5307 (1989)
243. G.I.Nikishin, Yu.N.Ogibin. *Sov. Sci. Rev., Sect. B, Chem. Rev.*, **7**, 99 (1985)
244. G.G.Melikyan. In *Organic Reactions*. Vol. 49. Wiley, New York, 1997. P. 427
245. R.Shundo, I.Nishiguchi, Y.Matsubara, T.Hiroshima. *Chem. Lett.*, 235 (1991)
246. R.Shundo, I.Nishiguchi, Y.Matsubara, T.Hiroshima. *Tetrahedron*, **47**, 831 (1991)
247. R.Shundo, I.Nishiguchi, Y.Matsubara, T.Hiroshima. *Chem. Lett.*, 2285 (1990)
248. R.Warsinsky, E.Steckhan. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2027 (1994)
249. F.Bergamini, A.Citterio, N.Gatti, M.Nicolini, R.Sauti, R.Sébastiano. *J. Chem. Res. (S)*, 364 (1993)
250. R.Shundo, I.Nishiguchi, Y.Matsubara, M.Toyoshima, T.Hiroshima. *Chem. Lett.*, 185 (1991)
251. J.Y.Nedelev, K.Nohair. *Synlett*, 659 (1991)
252. K.Nohair, I.Lachaise, J.-P.Paugam, J.-Y.Nedelev. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 213 (1992)
253. J.P.Coleman, R.C.Hallcher, D.E.McMackins, T.E.Rogers, J.H.Wagenknecht. *Tetrahedron*, **47**, 809 (1991)
254. J.Tsuji. *Synthesis*, 369 (1984)
255. T.Hosokawa, S.T.Murahashi. *Acc. Chem. Res.*, **23**, 49 (1990)
256. D.G.Miller, D.D.M.Wayner. *J. Org. Chem.*, **55**, 2924 (1990)
257. S.Nakamura, A.Yasui. *J. Catal.*, **17**, 366 (1970)
258. H.Alper, F.W.Hartstock, B.Despeyroux. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 905 (1984)
259. H.Alper, F.W.Hartstock. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1141 (1985)
260. H.Alper, G.Vasapollo, F.W.Hartstock, M.Mlekuz, D.J.H.Smith, G.E.Morris. *Organometallics*, **6**, 2391 (1987)
261. R.A.Sheldon. *Top. Curr. Chem.*, **164**, 23 (1993)
262. В.А.Шепелин. *Электрохимия*, **11**, 1767 (1975)
263. J.Tsuji, M.Minato. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3683 (1987)
264. P.G.Miller, D.D.M.Wayner. *Can. J. Chem.*, **70**, 2485 (1992)
265. H.Riering, H.J.Schäfer. *Chem. Ber.*, **127**, 859 (1994)
266. T.Inokuchi, L.Ping, F.Hamaue, M.Izawa, S.Torii. *Chem. Lett.*, 121 (1994)
267. J.-E.Bäckvall, A.Gogoll. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1236 (1987)
268. D.M.Wayner, F.W.Hartstock. *J. Mol. Catal.*, **48**, 15 (1988)
269. F.W.Hartstock, D.D.M.Wayner. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8137 (1994)
270. C.Kandzia, E.Steckhan. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3695 (1994)
271. M.S.Thompson, W.F.De Giovani, B.A.Moyer, T.J.Meyer. *J. Org. Chem.*, **49**, 4972 (1984)
272. J.M.Madurro, G.Chiericato Jr., W.F.De Giovani, J.R.Romero. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 765 (1988)
273. M.M.T.Khan, A.P.Rao, S.H.Mehta. *J. Mol. Catal.*, **78**, 263 (1993)
274. E.Steckhan, C.Kandzia. *Synlett*, 139 (1992)
275. H.Tanaka, R.Kikuchi, M.Baba, S.Torii. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2989 (1995)
276. A.P.Amundsen, E.N.Balko. *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 810 (1992)
277. S.Torii, P.Liu, H.Tanaka. *Chem. Lett.*, 319 (1995)
278. K.B.Sharpless, W.Amberg, Y.L.Bennani, G.A.Crispino, J.Hartung, K.-S.Jeong, H.-L.Kwong, K.Morikawa, Z.-M.Wang, D.Xu, X.-L.Zhang. *J. Org. Chem.*, **57**, 2768 (1992)
279. J.Grimshaw, C.Hua. *Electrochim. Acta*, **39**, 497 (1994)
280. R.P.Kreh, R.M.Spotnitz, J.T.Lundquist. *J. Org. Chem.*, **54**, 1526 (1989)
281. Пат. 2165536 Англия; *Chem. Abstr.*, **105**, 153052 (1986)
282. T.Koyama, A.Kitani, S.Ito, K.Sasaki. *Chem. Lett.*, 395 (1993)
283. С.Д.Разумовский, Г.Е.Зайков. *Озон и его реакции с органическими соединениями*. Наука, Москва, 1974
284. *Органикум. Т. 1*. Мир, Москва, 1979. С. 351
285. R.B.Miller, J.M.Frincke. *J. Org. Chem.*, **45**, 5312 (1980)
286. P.J.Carratt, K.P.C.Vollhardt. *Synthesis*, 423 (1971)
287. M.Miura, M.Nojima, S.Kusabayashi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1950 (1980)
288. О.В.Топалова, Л.А.Шаброва. *Журн. орг. химии*, **11**, 2444 (1975)
289. L.Li. *Huaxue Shijie*, **24**, 199 (1983); *Chem. Abstr.*, **100**, 85617 (1983)
290. В.И.Исагулянц. *Синтетические душистые вещества*. Изд-во АН Арм.ССР, Ереван, 1946. С. 332
291. И.-Н.Вин, А.Ф.Поляков. *Изв. вузов. Пищ. технология*, (4), 68 (1965)
292. T.-L.Ho. *Synthesis*, 347 (1973)
293. K.Kaneda, S.Haruna, T.Imanaka, K.Kawamoto. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1467 (1990)
294. H.Mimoun, M.M.P.Machirant, I.S.de Roch. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5437 (1978)
295. P.A.Ganeshpure, S.Satish. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6629 (1988)
296. Y.-W.Lu, J.-Y.Nedelec, J.-C.Folest, J.Perichon. *J. Org. Chem.*, **55**, 2503 (1990)
297. R.D.Vukicevic, S.Konstantinovic, Lj.Joksovic, G.Pouticelli, M.Lj.Mihailovic. *Chem. Lett.*, 275 (1995)
298. R.D.Vukicevic, Lj.Joksovic, S.Konstantinovic, Z.Markovic, M.Lj.Mihailovic. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 899 (1998)
299. T.Inokuchi, H.Kawafuchi, K.Aoki, A.Yoshida, S.Torii. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 595 (1994)
300. H.M.R.Hoffmann, T.Tsushima. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6008 (1977)
301. P.Beak, K.R.Berger. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3848 (1980)
302. T.Shono, I.Nishiguchi, M.Sasaki, H.Ikeda, M.Kurita. *J. Org. Chem.*, **48**, 2503 (1983)
303. A.Tubul, M.Santelli. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 191 (1988)
304. F.X.Bates, J.A.Donnelly, J.R.Keegan. *Tetrahedron*, **47**, 4991 (1991)
305. H.Ohmori, T.Maki, H.Maeda. In *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha, Tokyo, 1995. P. 34

ELECTROCHEMICAL REACTIONS OF ALKENES INDUCED BY ANODIC OXYDATION AND THEIR APPLICATIONS IN ORGANIC SYNTHESIS

Yu.N.Ogibin, G.I.Nikishin

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences
47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328*

The main achievements and trends on the use of anodic oxidation and electrochemical reactions of alkenes in organic synthesis are analysed, systematised and generalised. The large potential and advantages of electrochemical methods of synthesis of organic compounds are demonstrated. These methods allow transformation of alkenes into functional derivatives preparation of which by conventional chemical methods is difficult or impossible. Primary attention is devoted to the influence of the structures of substrates and electrolysis conditions on regio- and stereoselectivities of the reactions. Bibliography — 305 references.

Received 9th January 2001