

УДК 541.138;547.594.4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРУЕМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕТРАБРОМИРОВАННОГО 2-ДИБРОММЕТИЛ-2-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСА-1-ОНА И ЕГО БРОМИРОВАННЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АНАЛОГОВ В 2-МЕТИЛЦИКЛОГЕПТА-2,4,6-ТРИЕН-1-ОН

© 2019 г. А. А. Моисеева*, Г. В. Гаврилова, Д. П. Крутько, Е. К. Белоглазкина

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: moiseeva@org.chem.msu.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2018 г.

После доработки 27 декабря 2018 г.

Принято к печати 14 января 2019 г.

Проведено электрохимическое исследование полибромзамещенных 2-дибромметил- 2-метилциклогексан-1-она, 6-дибромметил-6-метилциклогекса-2-ен-1-она, 6-дибромметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-она и некоторых их 6-дихлорметильных аналогов методами циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода.

Ключевые слова: катодное дегалогенирование, полибромированный циклогексанон, бромированные циклогексадиен(ен)оны, тропон

DOI: 10.1134/S0044460X19060154

Важной проблемой существования животного и растительного мира является загрязнение окружающей среды, в том числе очень токсичными галогенсодержащими органическими соединениями. Природные пути их разложения (солнечный свет, микроорганизмы, растения и др.) недостаточно эффективны, так как требуют большого времени [1]. Особой устойчивостью отличаются галогенорганические соединения, имеющие в своей структуре шестичленный цикл: фенолы [2, 3], анизолы [4, 5], бензол и его производные [1, 6, 7], линдан, адамантаны, алдрин [4, 8], содержащие один или более атомов галогена. Одним из наиболее эффективных способов разложения галогенорганических соединений считается их электрохимическое восстановление, которое

протекает как последовательное превращение полигалогенированных соединений в менее галогенированные. Разработке и усовершенствованию этого метода утилизации токсичных галогенорганических соединений в настоящее время уделяется значительное внимание.

Ранее при установлении последовательности восстановительного дегалогенирования 4-дигалогенметил-4-метилциклогекса-2,5-диен-1-онов и 6-дигалогенметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-онов, содержащих два геминальных атома хлора или брома при атоме углерода, несопряженном с π -системой циклогексадиенона, было показано, что эти соединения, имеющие в своем составе галогенметильную группировку, подвергаются двухэлектронному одностадийному восстано-

Схема 1.

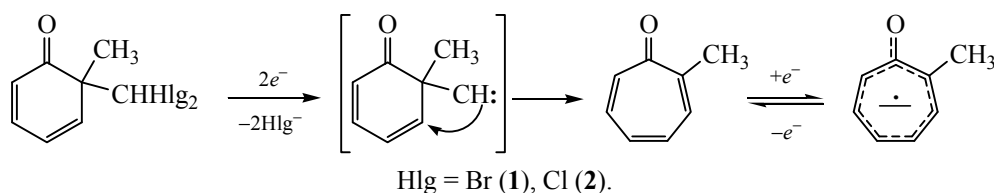
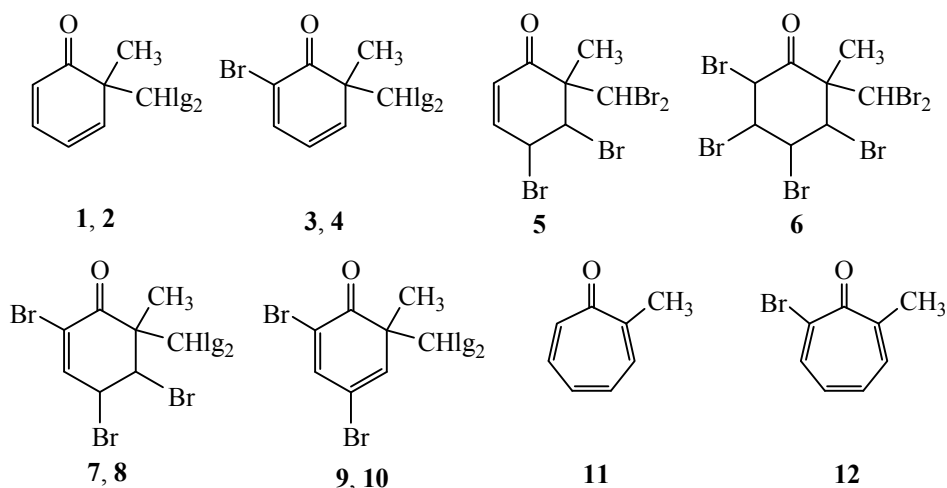


Схема 2.



Hlg = Br (1, 3, 7, 9), Cl (2, 4, 8, 10).

вительному элиминированию галогенид-ионов без участия протонов с промежуточным образованием карбена, атака которого по циклогексаноновому фрагменту приводит к образованию метилтропонов (схема 1) [9].

Потенциалы восстановления соединений **1–11**, измеренные методом ЦВА (отн. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$) на стеклоуглеродном электроде в ДМФА в присутствии 0.1 М. Bu_4NClO_4

№	$E_{\text{pc}}, \text{В}$
1 ^a	–1.18/0.84 ^б , –1.53/–1.46, –2.40
2 ^a	–1.29/1.16 ^б , –1.53/–1.47, –2.43
3	–1.05/0.84 ^б , –1.22/0.84 ^б , –1.53/–1.47, –2.39
4	–1.11/1.08 ^б , –1.23/0.84 ^б , –1.53/–1.48, –2.39
5	–0.96/0.83 ^б , –1.23/0.84 ^б , –1.53/–1.46, –2.39
6	–0.84/0.84 ^б , –0.98/0.84 ^б , –1.24/0.84 ^б , –1.52/–1.47, –2.38
7	–0.62/0.85 ^б , –1.06/0.84 ^б , –1.23/0.84 ^б , –1.54/–1.48, –2.38
8	–0.62/0.86 ^б , –1.11/1.16 ^б , –1.24/0.84 ^б , –1.54/–1.48, –2.38
9	–0.82/0.83 ^б , –1.05, –1.22, –1.52/–1.45
10	–0.91/0.86 ^б , 1.11 ^б , –1.22, –1.52/–1.45
11 ^a	1.53/–1.34, –2.39

^a Потенциалы пиков восстановления для соединений **1, 2** и **11** приведены по данным работы [9]. ^б Реокисление Br^- .

^в Реокисление Cl^- .

Мы установили, что атомы галогена при восстановлении дигалогенметильной группы в положении 6 отщепляются легче, чем в положении 4, а атомы брома отщепляются легче атомов хлора [9].

В настоящей работе мы изучили электрохимически индуцированные превращения полибромированных производных 6-дибромметил-6-метилциклогекса-2-ен-1-онов, 6-дибромметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-онов и тетрабромированного 2-дибромметил-2-метилциклогексан-1-она, а также некоторых их аналогов с 6-дихлорметильной группой вместо дибромметильной **3–10** (схема 2).

Была изучена последовательность восстановительного дегалогенирования, а также влияние карбонилвинильного, вицинальных и винилаллильного атомов брома в цикле на возможность перегруппировки в семичленный цикл при восстановительном дегалогенировании дигалогенметильной группы. Исследование проводили методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода на стеклоуглеродном электроде в растворах ДМФА в присутствии Bu_4NClO_4 в качестве индифферентного электролита. Потенциалы электрохимического восстановления, измеренные относительно $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$, представлены в таблице, вольтамперограммы приведены на рис. 1, 2.

Ни одно из исследованных полигалогенированных соединений **3–10** не окисляется на стеклоуглеродном электроде в условиях экспери-

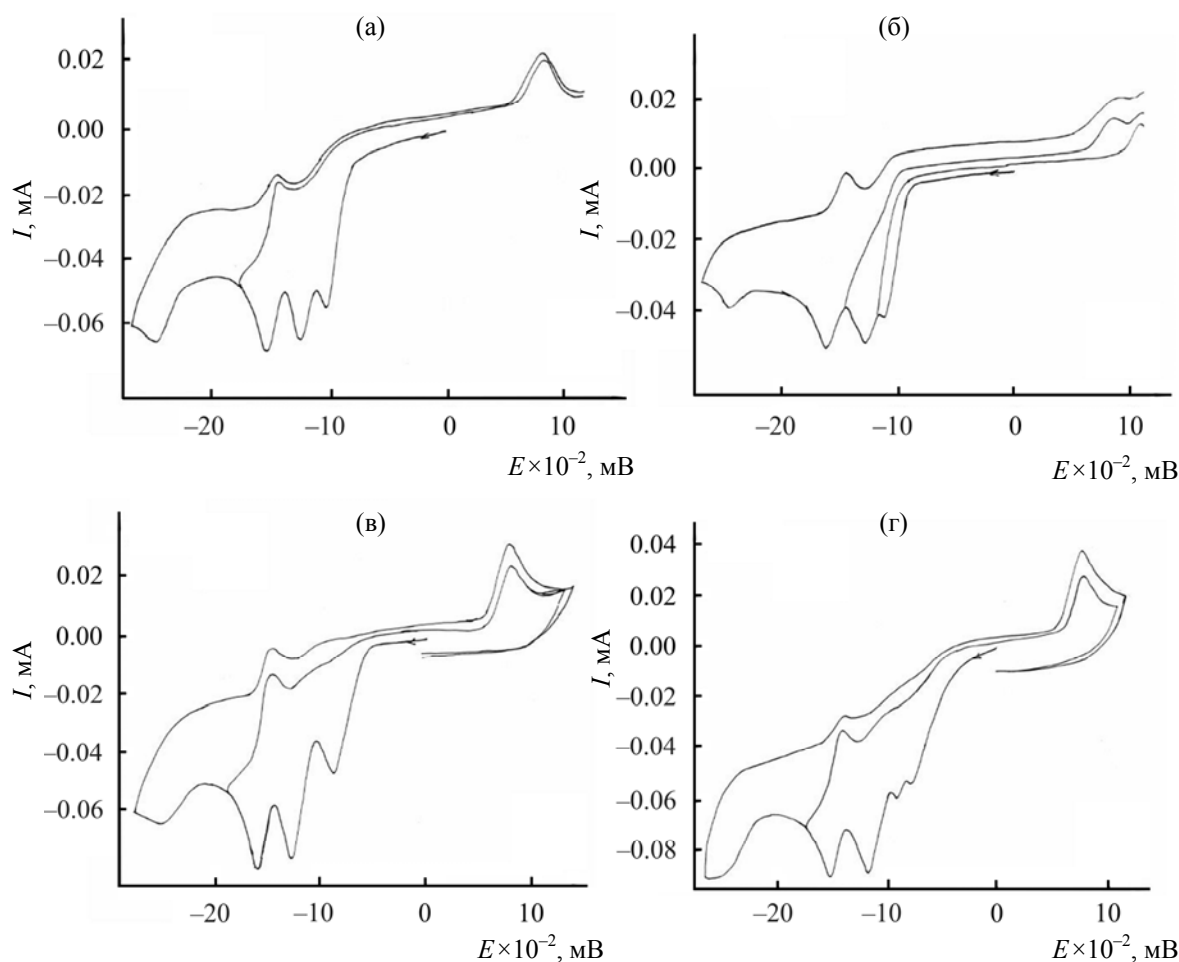


Рис. 1. Кривые ЦВА 2-бром-6-дибромметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-она **3** (а), 2-бром-6-дихлорметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-она **4** (б), 4,5-дибром-6-дибромметил-6-метилциклогекс-2-ен-1-она **5** (в), 2-дибромметил-2-метил-3,4,5,6-тетрабромциклогексан-1-она **6** (г). $c = 10^{-3}$ М., СУ-электрод, ДМФА, 0.1 М. Bu_4NClO_4 .

мента в достижимом диапазоне анодных потенциалов. В анодной области, при реверсе потенциала после соответствующих катодных пиков, наблюдали лишь пики реокисления отщепляющихся при восстановлении хлорид или бромид ионов, существенно отличающиеся по потенциалам. Это позволило отслеживать природу отщепляемых галогенид-ионов, и, таким образом, последовательность восстановительного отщепления атомов галогена.

Для однозначного определения очередности стадий восстановления соединений **3**, **7** и **9** были синтезированы и электрохимически исследованы их структурные аналоги **4**, **8** и **10**, содержащие дихлорметильную группу вместо дибромметильной. Для соединений **4**, **8** и **10** появление на обратном скане пика реокисления хлорид-иона

указывало на восстановительное дегалогенирование дихлорметильной группы с дальнейшим образованием семичленного цикла.

Электрохимическое восстановление 2-бром-6-дибром(6-дихлор)метил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-онов **3** и **4** в 2-метилтропон **11** происходит в две стадии. При анализе циклической вольтамперограммы соединения **4** (рис. 1), являющегося дихлорметильным аналогом кетона **3**, по наблюдаемому пику реокисления хлорид-иона на обратном скане, после первой катодной стадии, было однозначно установлено, что первоначально восстановительно отщепляются атомы галогена 6-дихлорметильной группы ($+2e^-$, -2Cl^-) с промежуточным образованием карбена [9], что должно приводить к образованию 2-бром-6-метилциклогепта-2,4,6-триен-1-она **12** (схема 3).

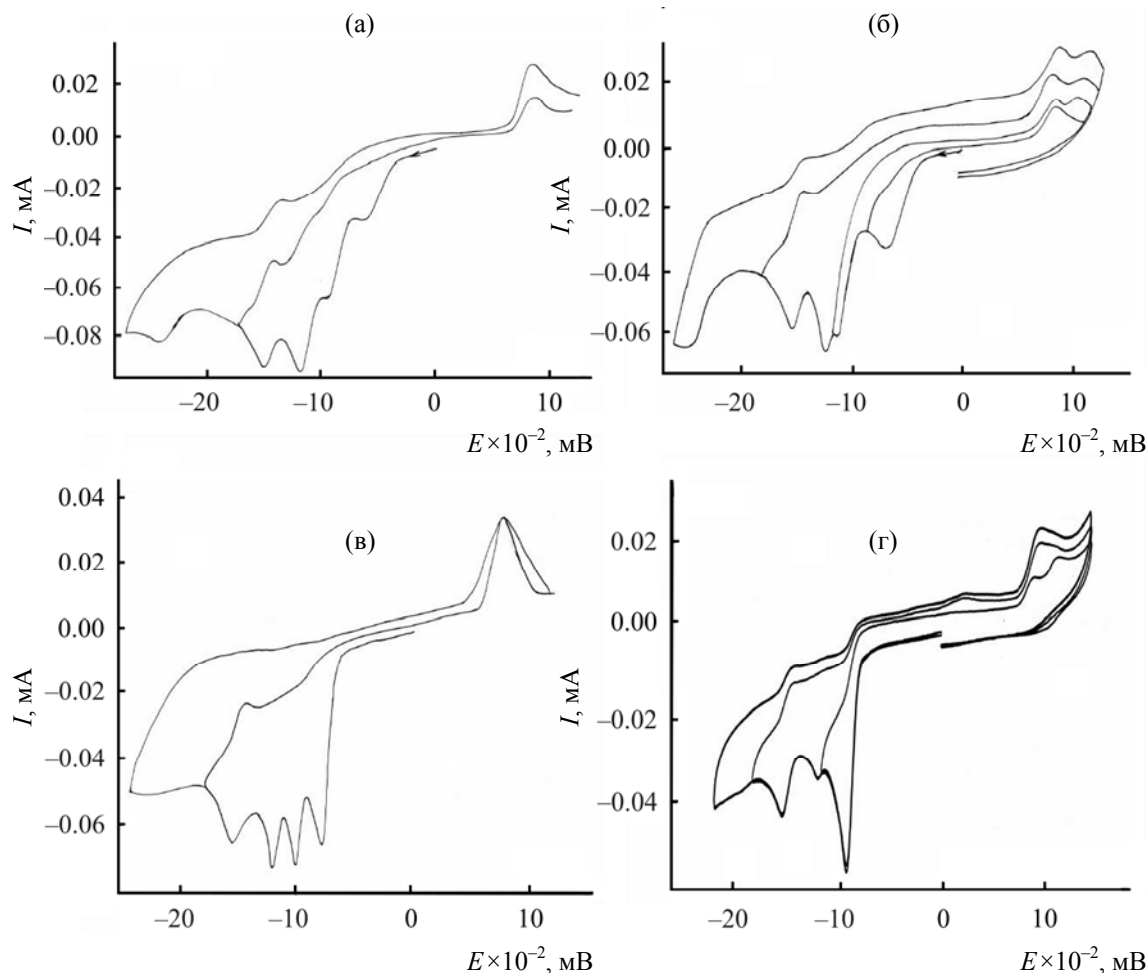


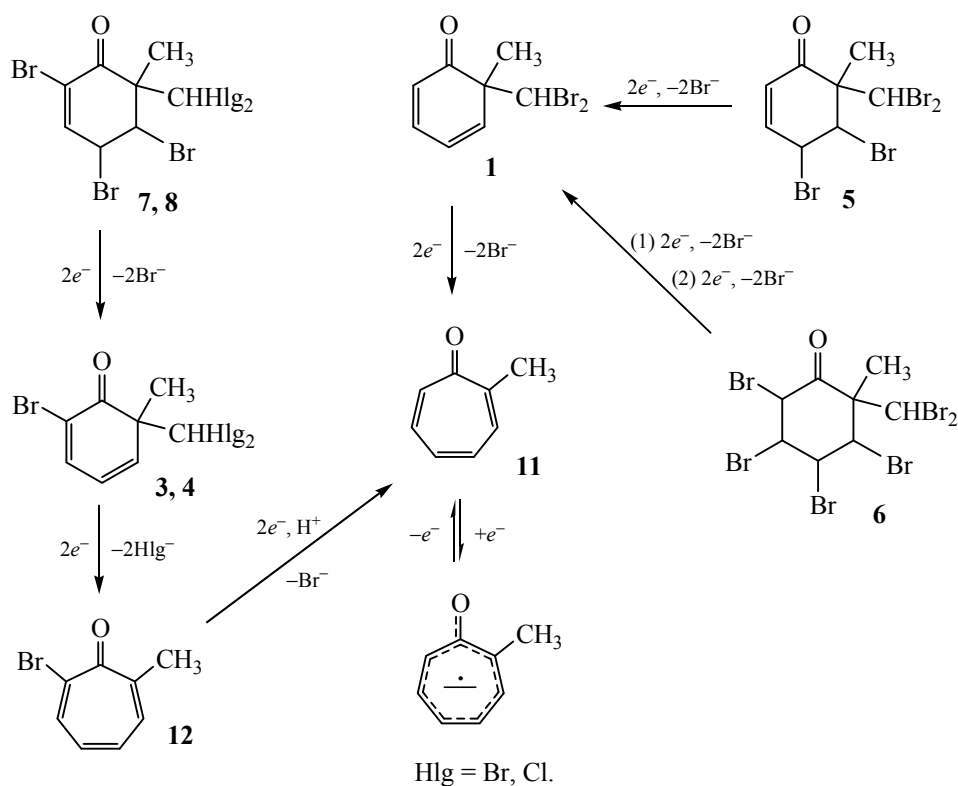
Рис. 2. Кривые ЦВА 6-дибромметил-6-метил-2,4,5-трибромциклогекс-2-ен-1-она **7** (а), 6-дихлорметил-6-метил-2,4,5-трибромциклогекс-2-ен-1-она **8** (б), 2,4-дибром-6-дибромметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-она **9** (в) и 2,4-дибром-6-дихлорметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-она **10** (г). $c = 10^{-3}$ М., СУ-электрод, ДМФА, 0.1 М. Bu_4NClO_4 .

Пик реокисления бромид-иона, наблюдаемый после второй стадии восстановления, свидетельствует о катодном дегалогенировании карбонилвинильного атома брома из положения 2 соединения **12** при более катодном значении потенциала с последующим присоединением протона ($+2e^-$, $+H^+$, $-Br^-$) и образованием 2-метилтропона **11**, восстановление которого наблюдается в более катодной области ЦВА-кривой. Таким образом, два первых необратимых двухэлектронных пика соответствуют восстановительному дегалогенированию дихлорметильной группы и карбонилвинильного атома брома, а два последних практически идентичны пикам восстановления 2-метилтропона **11**. Ранее мы показали, что катодное дегалогенирование 6-дибромметильной группы осуществляется при менее катодном значении, чем 6-дихлорметильной

[9]. Таким образом, можно сделать вывод, что такая же очередность восстановительного дегалогенирования реализуется и при восстановлении дибромметильного производного **3**.

На вольтамперной кривой восстановления кетона **5** присутствуют два, а на ЦВА-кривой **6** – три двухэлектронных пика (рис. 1), соответствующих катодному дебромированию, после которых наблюдается пик реокисления бромид-иона. Отсутствие двух двойных связей в молекуле **6** исключает возможность перегруппировки в циклогептатриеновый цикл на первой стадии восстановления [10]. В то же время дебромирование дибромметильной группы по альтернативному постадийному механизму исключает образование 2-метилтропона. В этом случае число пиков, соответствующих восстановительному

Схема 3.



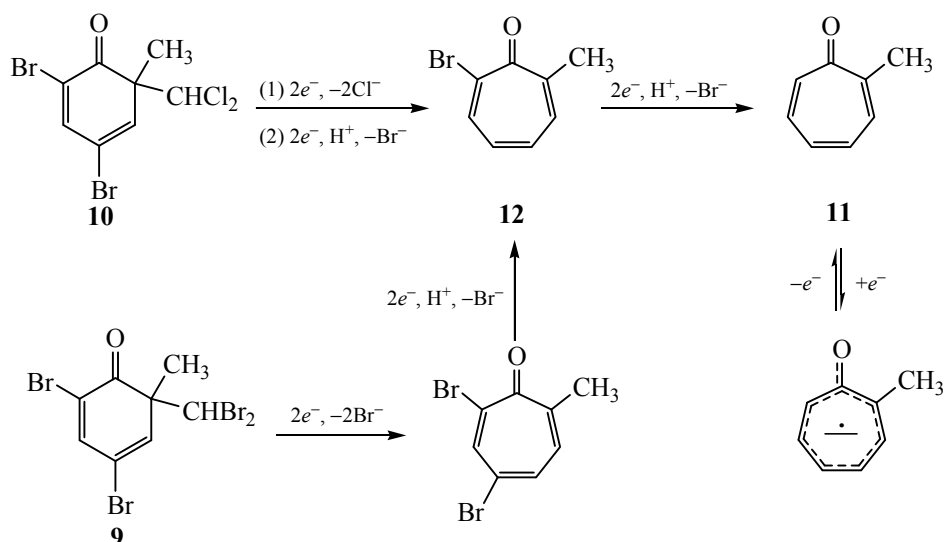
дебромированию, было бы больше. Таким образом, для указанных соединений на первой стадии, очевидно, происходит восстановительное отщепление вицинальных атомов брома без участия протонов с образованием двойной связи между атомами C^4 и C^5 в соединении **5** и двух пар вицинальных атомов брома с образованием содержащего две сопряженные двойные связи 6-дибромметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-она **1** (схема 3). Это согласуется с предпочтительностью восстановления соединений, содержащих вицинальные атомы брома по сравнению с геминальными [11]. Наличие двойной связи в β -положении к атому галогена также облегчает восстановление вицинальных дигалогенидов. Далее идет дегалогенирование дибромметильной группы с перегруппировкой в 2-метилтропон. Два последних пика восстановления соединений **5** и **6** совпадают с пиками восстановления 2-метилтропона **11** (рис. 1, кривые ЦВА для соединений **1**, **2** и **11** приведены в работах [9, 10]).

При электрохимическом восстановлении соединений **7** и **8**, содержащих карбонил-винильный атом брома и вицинальные атомы брома в 4 и 5 положениях, на ЦВА наблюдаются

по три катодных пика (рис. 2), соответствующих восстановительному дегалогенированию, а последующие два пика близки по потенциалам к пикам восстановления 2-метилтропона **11**. На вольтамперограмме соединения **8**, содержащего 6-дихлорметильную группу, на реверсном скане после первого катодного пика наблюдается пик реокисления бромид-иона, а после второго — дополнительно пик реокисления хлорид-иона (рис. 2). Можно сделать вывод, что в соединениях **7** и **8** на первой двухэлектронной стадии без участия протонов ($+2e^-$, $-2Br^-$) отщепляются вицинальные атомы брома из положений 4, 5 с образованием 2-бром-6-дигалогенметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-онов **3** и **4**, восстанавливаемых далее до 2-бром-6-метилтропона **12**. Восстановительное дебрмирование **12** с последующим присоединением протона приводит к образованию 2-метилтропона **11**, пик квази-обратимого окисления которого наблюдается на ЦВА-кривых соединений **7** и **8** (схема 2, рис. 2, ср. с ЦВА-кривыми для 2-метилтропона в работах [9, 10]).

Для установления очередности восстановительного отщепления атомов брома в 2,4-дибром-6-

Схема 4.



дибромметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-оне **9** циклическую вольтамперограмму его восстановления сравнивали с ЦВА-кривой дихлорметильного аналога **10** (рис. 2). Оба кетона восстанавливаются в три стадии (схема 4).

Для 2,4-дибром-6-дихлорметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-она **10** потенциалы первых двух стадий близки, и на обратном скане наблюдаются пики реокисления как бромид-, так и хлорид-ионов. По-видимому, одновременно восстанавливаются два атома хлора дихлорметильной группы, присоединяя два электрона ($+2e^-, -2Cl^-$), с последующей перегруппировкой в семичленный цикл, и один из атомов брома ($+2e^-, +H^+, -Br^-$), предположительно, из положения 4 циклогексадиенонового цикла. Это подтверждается тем, что потенциалы последующих пиков восстановления для кетонов **9** и **10** близки к потенциалам второго и третьего пиков восстановления соединений **3** и **4** (рис. 1, см. таблицу), соответствующих дегалогенированию 2-бром-6-метилтропона **12** (третья стадия). На ЦВА-кривой восстановления 2,4-дибром-6-дибромметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-она **9** вместо одной четырехэлектронной волны наблюдались две двухэлектронные, причем первая при менее катодном значении потенциала, чем для соединения **10**. Поскольку соединения **9** и **10** различаются только дигалогенметильными группами, наличие двух пиков может быть связано с более легким восстановлением дибромметильной группы по сравнению с дихлорметильной [9]. В

остальном вольтамперограммы кетонов **9** и **10** аналогичны (рис. 2), и их полное электрохимическое дегалогенирование также приводит к 2-метилтропону **11** (схема 4).

Таким образом, установлено, что при восстановительном электрохимическом дегалогенировании полибромированных кетонов **3–10**, содержащих дигалогенметильный заместитель при третичном атоме углерода, элиминирование атомов брома происходит по различным механизмам, в зависимости от положения атомов брома в молекуле, а также окружения и гибридизации соседнего с галогеном атома углерода. Показано, что при восстановительном дегалогенировании прежде всего отщепляются вицинальные атомы брома при насыщенных атомах углерода шестичленного цикла ($+2e^-, -2Br^-$) с образованием двойной связи. Затем двухэлектронному восстановительному элиминированию без участия протонов подвергаются атомы галогенов галогенметильной группы ($+2e^-, -2Hlg^-$). Образующийся на этой стадии карбеноидный интермедиат перегруппировывается с расширением цикла с образованием производных циклогепта-2,4,6-триен-1-она. Затем отщепляется аллилвинильный атом брома, карбонилвинильный бром отщепляется последним с присоединением двух электронов и последующим протонированием образующего карбаниона ($+2e^-, -Br^-, +H^+$). Конечным продуктом при восстановительном дегалогенировании всех исследованных соединений является 2-метилциклогепта-2,4,6-триен-1-он.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для электрохимических исследований использовали потенциостат IPC-Pro M. Рабочий электрод – стеклоуглеродный ($d = 2$ мм), фоновый электролит – 0.1 М. раствор Bu_4NClO_4 в ДМФА, электрод сравнения – $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (нас.), вспомогательный электрод – платиновая пластина. Поверхность рабочих электродов полировалась порошком оксида алюминия с размером частиц менее 0.5 мкм (Sigma-Aldrich). Концентрация исследуемого соединения 10^{-3} М. При исследовании методом ЦВА скорость развертки потенциала составляет 200 мВ/с, при исследовании методом вращающегося дискового электрода – 20 мВ/с. Потенциалы приведены с учетом iR -компенсации. Число переносимых электронов в редокс-процессах определялось сравнением величины предельного тока волны в опытах на вращающемся дисковом электроде с током одноэлектронного окисления ферроцена, взятого в равной концентрации.

Все измерения проводили в атмосфере сухого аргона; образцы растворяли в заранее деаэрированном растворителе. ДМФА марки ХЧ перемешивали с безводным карбонатом калия (20 г/л) 4 сут при 20°C, декантировали, кипятили и перегоняли в вакууме над гидридом кальция, затем над безводным сульфатом меди (10 г/л). Очищенный растворитель хранили над молекулярными ситами 4 Å.

Спектры ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 . ИК спектры записывали на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, УФ спектры – на спектрофотометре Specord M-40 в этаноле. Контроль за ходом реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии с помощью пластин Silufol UV-254.

6-Дибромметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-он **1** синтезировали по методу, описанному в работе [12]. 6-Дихлорметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-он **2** получали по методике [13]. Физико-химические характеристики соединений **1** и **2** описаны в работе [9]. 2-Бром-6-дибромметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-он **3**, 4,5-дибром-6-дибромметил-6-метилциклогекс-2-ен-1-он **5**, 2-дибромметил-2-метил-3,4,5,6-тетра-бромциклогексан-1-он **6**, 6-дибромметил-6-метил-2,4,5-трибромциклогекс-2-ен-1-он **7**, 2,4-дибром-6-дибром-

метил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-он **9** синтезированы по методикам, описанным в работе [14]. Соединения **4**, **8**, **10** синтезированы аналогично соединениям **3**, **7**, **9** по методикам [14]. В качестве элюента для хроматографии использовали смесь бензол–гексан (1.0:1.5).

2-Бром-6-дихлорметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-он (4). Выход 57%, светло-желтое масло, R_f 0.36. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1665, 1700, 1740. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.39 с (3H, Me), 6.10 с (H, CHCl_2), 6.38 д. д (H, H^4 , $^3J = 9.6$, 6.5 Гц), 6.71 д. д (H, H^5 , $^3J = 9.6$, $^4J = 1.4$ Гц), 7.55 д. д (H, H^3 , $^3J = 6.5$, $^4J = 1.4$ Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_c , м. д.: 24.33 (Me), 59.92 (C^6), 76.47 (CHCl_2), 122.52 (C^2), 123.42 (C^4), 140.05, 143.52 ($\text{C}^{3,5}$), 193.32 ($\text{C}=\text{O}$). УФ спектр: λ_{max} 326 нм ($\lg \epsilon$ 3.85). Найдено, %: C 35.32; H 2.75. $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2\text{BrO}$. Вычислено, %: C 35.55; H 2.59.

6-Дихлорметил-6-метил-2,4,5-трибромциклогекс-2-ен-1-он (8). Выход 29%, светло-желтое масло, R_f 0.70. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630, 1700 (плечо), 1745. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.60 с (3H, Me), 4.93 д (H, H^5 , $^3J = 4.6$ Гц), 5.18 т (H, H^4 , $^3J = 4.3$ Гц), 6.53 с (H, CHCl_2), 7.32 д (H, H^3 , $^3J = 4.0$ Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_c , м. д.: 18.19 (Me), 45.77, 54.72 ($\text{C}^{4,5}$), 59.43 (C^6), 73.02 (CHCl_2), 123.20 (C^2), 142.63 (C^3), 185.70 ($\text{C}=\text{O}$). УФ спектр: λ_{max} 268 нм ($\lg \epsilon$ 3.87). Найдено, %: C 22.49; H 1.75. $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}_3\text{Cl}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 22.32; H 1.62.

2,4-Дибром-6-дихлорметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-он (10) получен дегидробромированием соединения **8** над BaO в тетрагидрофуране. Выход 12%, т. пл. 65–66°C (пентан), R_f 0.43. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620, 1682. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.41 с (3H, Me), 6.03 с (H, CHCl_2), 6.89 д (H, H^5 , $^4J = 2.2$ Гц), 7.57 д (H, H^3 , $^4J = 2.2$ Гц). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_c , м. д.: 24.25 (Me), 61.57 (C^6), 76.04 (CHCl_2), 114.95, 123.44 ($\text{C}^{2,4}$), 138.42, 146.58 ($\text{C}^{3,5}$), 191.23 ($\text{C}=\text{O}$). УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 255 (3.58), 330 (3.76). Найдено, %: C 27.49; H 1.79. $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 27.54; H 1.73.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peverly A.A., Pasciak E.M., Strawsine L.M., Wagoner E.R., Peters D.G. // J. Electroanalytical Chem. 2013. Vol. 704. P. 227. doi 10.1016/j.jelechem.2013.07.002

2. Sun Z., Wei X., Hu X., Wang K., Shen H. // *Colloids and Surfaces (A)*. 2012. Vol. 414. P. 314. doi 10.1016/j.colsurfa.2012.08.035.
3. Chetty R., Christensen P.A., Golding B.T. // *Chem. Commun.* 2003. N 8. P.984. doi 10.1039/B212647H
4. Cho B.R., Cho E.J., Lee S.J., Chal W.S. // *J. Org. Chem.* 1995. Vol. 60. N 7. P. 2077. doi 10.1021/jo00112a031
5. Бутин К.П., Ивкина А.А., Шишкин В.Н. // *ЖОрХ*. 1985. Т. 21. Вып. 1. С. 150.
6. Gallardo-Rivas N.V., Guzman J., Gutierrez-Granados S., Garcia-Jimenez M.G., Ibanez J.G., Paramo-Garcia U. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2015. Vol. 26. N 4. P. 790. doi 10.5935/0103-5053.20150041
7. Kulikov S.M., Plekhanov V.P., Tsyganok A.I., Schlimm C., Heitz E. // *Electrochim. Acta*. 1996. Vol. 41. N 4. P. 527. doi 10.1016/0013-4686(95)00339-8
8. Matsunaga A., Yasuhara A. // *Chemosphere*. 2005. Vol. 59. N 10. P. 1487. doi 10.1016/j.chemosphere.2004.12.045
9. Моисеева А.А., Гаврилова Г.В., Белоглазкина Е.К., Крутько Д.П., Зык Н.В. // *ЖОХ*. 2011. Т. 81. Вып. 8. С. 1313; Moiseeva A.A., Gavrilova G.V., Beloglazkina E.K., Krut'ko D.P., Zyk N.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81. N 8. P. 1658. doi 10.1134/S1070363211080135
10. Гаврилова Г.В., Никаноров В.А., Полякова Н.В., Гаврилов А.А., Розенберг В.И., Терентьев П.Б., Реутов О.А. // *Металлоорг. Химия*. 1989. Т. 2. Вып. 2. С. 929.
11. Манн Ч., Барнес К., *Электрохимические реакции в неводных системах*. Пер. с англ. М.: Химия, 1974. 476 с.; Mann C.K., Barnes K.K. *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*. New York: Marsel Dekker, 1970.
12. Wenkert E., Wovkulich P.M. // *J. Org. Chem.* 1977. Vol. 42. N 6. P. 1105. doi 10.1021/jo00426a047
13. Friedrich E.G. // *J. Org. Chem.* 1968. Vol. 33. N 1. P. 413. doi 10.1021/jo01265a085
14. Гаврилова Г.В., Крутько Д.П., Моисеева А.А., Чураков А.В., Белоглазкина Е.К. // *ЖОХ* 2013. Т. 83. Вып. 10. С. 1634; Gavrilova G.V., Krut'ko D.P., Moiseeva A.A., Churakov A.V., Beloglazkina E.K. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. N 10. P. 1844. doi 10.1134/S1070363213100083

Electrochemically Induced Transformations of Tetrabrominated 2-Dibromomethyl-2-methylcyclohexan-1-one and Its Brominated Unsaturated Analogues into 2-Methylcyclohepta-2,4,6-trien-1-one

A. A. Moiseeva*, G. V. Gavrilova, D. P. Krutko, and E. K. Beloglazkina

M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: moiseeva@org.chem.msu.ru

Received December 27, 2018; revised December 27, 2018; accepted January 14, 2019

An electrochemical study of polybromo-substituted 2-dibromomethyl-2-methylcyclohexan-1-one, 6-dibromomethyl-6-methylcyclohexa-2-en-1-one, 6-dibromomethyl-6-methylcyclohexa-2,4-diene-1-one and some of their 6-dichloromethyl analogs was carried out by the cyclic voltammetry and a rotating disk electrode methods.

Keywords: cathode dehalogenation, polybrominated cyclohexanone, brominated cyclohexadiene(ene)ones, tropone