

УДК 547.473.2 + 547.514.4

# ПРОМОТИРУЕМОЕ DBU ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА ЦИКЛОПЕНТАНОВОГО АЛЛИЛСИЛАНА С $\gamma$ -ФОРМИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

© 2020 г. А. М. Гимазетдинов, А. З. Альмухаметов, М. С. Мифтахов\*

ФГБНУ «Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,  
450054, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 71

\*e-mail: bioreg@anrb.ru

Поступила в редакцию 21 августа 2019 г.

После доработки 10 октября 2019 г.

Принята к публикации 02 декабря 2019 г.

(1*R*,4*R*,5*S*)-5-{{(*трет*-Бутилдиметилсилил)окси}метил}-4-(триметилсилил)-циклопент-2-ен-1-карбальдегид в среде толуол-DBU-O<sub>2</sub> претерпевает тандемного типа превращение «изомеризация-окисление», приводя с хорошим выходом к (3*S*,4*S*,5*S*)-5-{{(*трет*-бутилдиметилсилил)окси}метил}-3-гидрокси-4-(триметилсилил)циклопент-1-ен-1-карбальдегиду. Предложены возможные пути образования продукта C<sup>3</sup>-окисления исходного аллилсилана по «карбанион-енолятному» механизму.

**Ключевые слова:** диазабициклоундецен, «карбанион/енолят»-окисление,  $\gamma$ -гидрокси- $\alpha,\beta$ -непредельные альдегиды,  $\beta,\gamma$ -непредельные альдегиды, аллилсиланы.

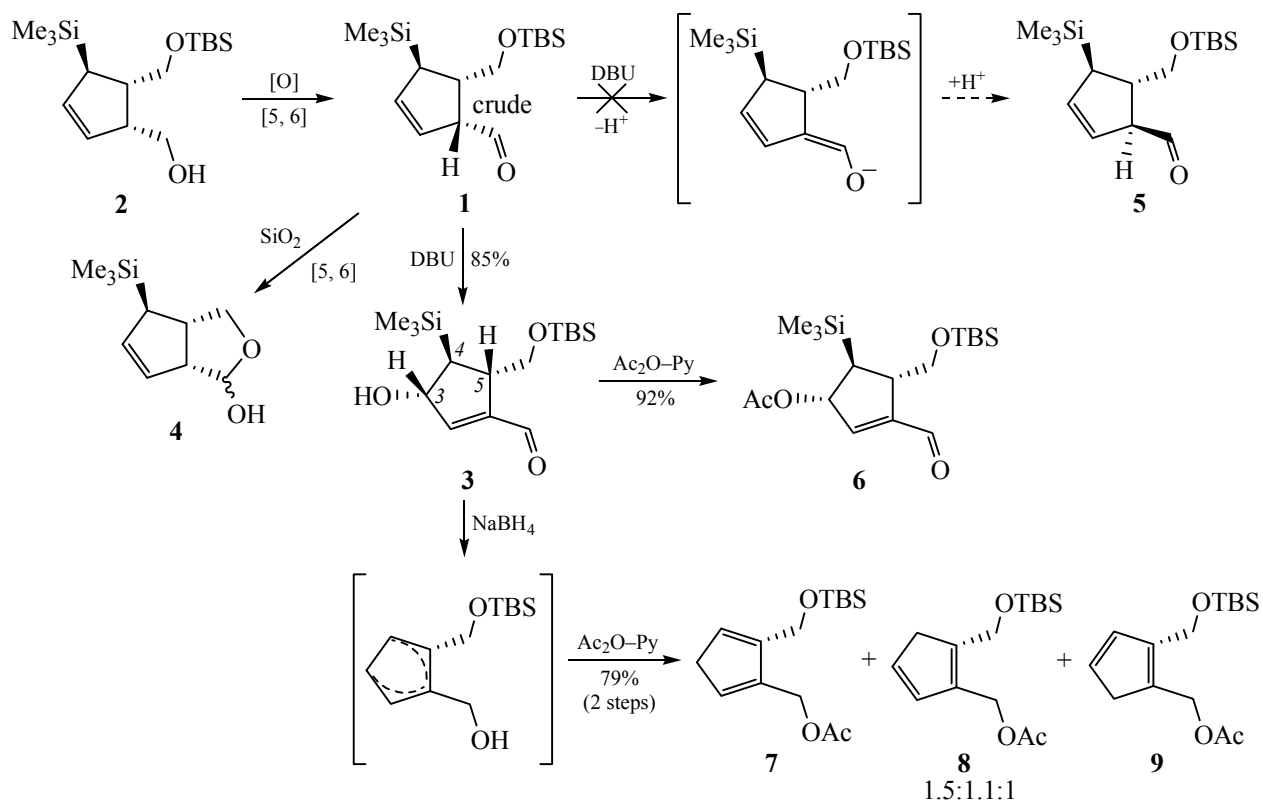
**DOI:** 10.31857/S0514749220020123

$\gamma$ -Оксигенированные еналы представляют интерес как реакционноспособные синтетические блоки в направленном синтезе [1–3]. Эти соединения легкодоступны, например, из реакций олефинирования по Виттигу  $\alpha,\beta$ -эпоксиальдегидов с метоксиметилидентрифенилфосфораном [4]; окисления  $\gamma$ -эпокси спиртов реагентом Сверна [5] и др [6]. Также  $\gamma$ -гидроксиеналы могут быть получены непосредственно из  $\alpha,\beta$ -непредельных альдегидов региоселективным оксигенированием TEMPO-радикалом в рацемическом [7] и энантиоселективном [8, 9] вариантах. Образование  $\gamma$ -оксигенированных еналей наблюдается в реакциях окислительной фрагментации полиненасыщенных жирных кислот *in vivo*, в частности из линолевой кислоты автоокислением генерируется цитотоксичный  $\gamma$ -гидроксиноеналь [10].

В ходе изучения реакции изомеризации цикlopентенового альдегида **1** [11, 12] действием диазабициклоундецена (DBU) в кипящем толуоле, мы наблюдали нетривиальный вариант регио- и стереоселективного оксигенирования в его аллилсилановом фрагменте с образованием гидроксиеналя **3**. Необходимо отметить то, что само исходное соединение **1**, полученное в ходе окис-

ления по Десс–Мартину спирта **2**, в данное превращение вовлекалось после стандартной обработки и без предварительной очистки. Причина этого заключалась в десилилировании и образовании лактола **4** при хроматографировании. Поэтому в реакцию с DBU в толуоле был запущен сырой альдегид **1**, при этом вместо ожидаемого процесса эпимеризации с образованием **5** происходило постепенное накопление аллилового спирта **3** (схема 1). Структура данного соединения была подтверждена данными спектров ЯМР и ИК. О взаимном *транс*-расположении гидроксильной и триметилсилильной групп свидетельствует наличие NOE-взаимодействий между протонами H<sup>3</sup> и H<sup>5</sup> с метильными протонами силановой группы и отсутствие такового с протоном H<sup>4</sup> согласно спектрам NMR 2D. Однако, в масс-спектрах полученных при химической ионизации отсутствовали пики соответствующие молекулярному иону, но в области положительных ионов имелся пик с молекулярной массой 311<sup>+</sup>, который мог быть образован в результате отщепления гидроксильной группы после ионизации. Несмотря на высокий выход данного соединения, оно оказалось заметно лабильным при хранении его как в индивидуальном виде, так и в виде растворов (хлороформ,

Схема 1.



хлористый метилен, ацетон). Поэтому для более точного подтверждения наличия в структуре гидроксильной группы, а также для повышения стабильности оно было обработано ацилирующей смесью до соединения **6**. Стабильность полученного соединения была несколько выше, однако, в масс-спектре все также детектировался пик с молекулярной массой 311<sup>+</sup>. Другим возможным вариантом стабилизации являлось борогидридное восстановление альдегида **1**, однако, в результате происходило быстрое образование нестабильного при хранении и в условиях колоночной хроматографии соединения (контроль методом ТСХ). Ацилирование этого продукта без выделения приводила к (1.5–1.1–1)-смесь ацетатов **7** + **8** + **9**. В отнесении **7–9** характерно наличие в их структурах кольцевого метиленового звена, что отчетливо проявляется в виде соответствующих сигналов CH<sub>2</sub>-групп в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C (dept135).

Полученные результаты указывали на протекание автоокисления кислородом, реакции достаточно известной в органическом синтезе, особенно, для ненасыщенных соединений, в том числе и для β,γ-ненасыщенных альдегидов. Итоговым резуль-

татом данного процесса является сдвиг кратной связи и образование в разных случаях перекисей, спиртов или карбонильных соединений [13, 14]. Выделяют два возможных механизма данных превращений: «кислород-еновый» [15] и «енолят-ный» [16]. Первого придерживаются во всех случаях самопроизвольного окисления на воздухе и он заключается в атаке синглетным кислородом по кратной связи. При этом в случае α,β-ненасыщенных соединений образуются соответствующие γ-гидропероксопроизводные [17]. Что касается окисления простых двойных связей, то здесь направление атаки и вид конечного продукта сильно зависит от характера замещенности и стереохимии самой связи [18, 19]. Так, например у *E*-аллилсилана происходит сдвиг двойной связи к силановой группе, а в случае *Z*-производного от нее [21]. «Енолятное» окисление характерно для карбонильных соединений и протекает в присутствии оснований, при этом атаке кислорода подвергается β-положение двойной связи енолизированной формы [21–23]. Если рассматривать β,γ-ненасыщенные карбонильные соединения, то известные случаи касаются «кислород-енового» окисления, при этом региоселективность процесса

сильно зависит от типа соединений. Так в случае эфиров преимущественно окисляется  $\beta$ -положение карбонильной группы [15], а альдегидов и кетонов  $\gamma$ -положение [24, 25].

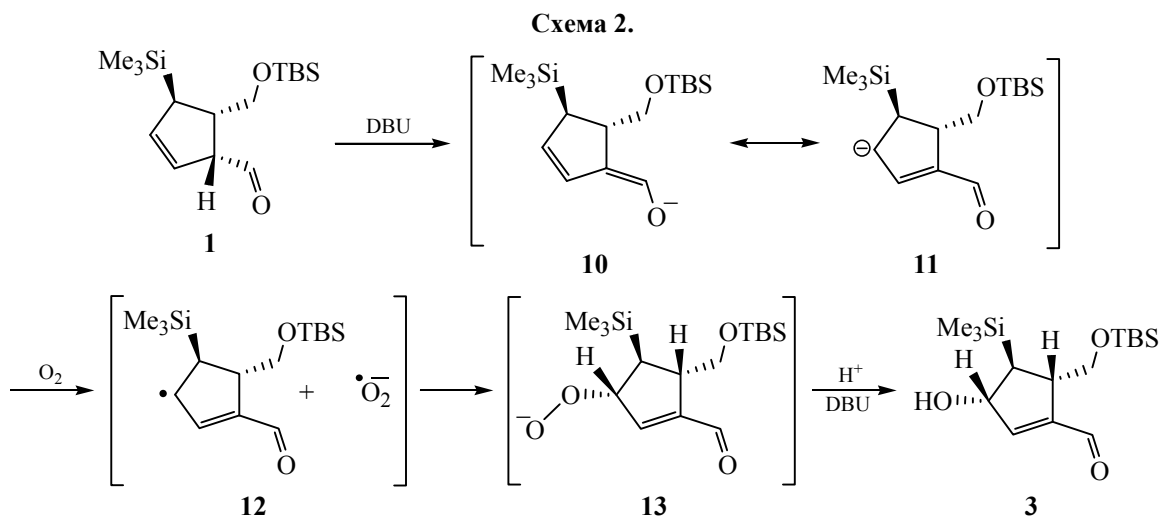
Что касается получения соединения **3**, то принципиально оно согласуется с механизмом «оксиген-енового» окисления как  $\beta,\gamma$ -непредельных карбонильных соединений, так и *Z*-аллилсиланов. Однако, длительное выдерживание соединения **1** в кипящем толуоле при обеспечении доступа воздуха не приводило к видимым изменениям согласно ТСХ реакционной массы. Таким образом, очевидно, что DBU в этом процессе выступает в качестве основания, инициируя вариант «карбанион-енолятного» окисления. При этом вначале происходит енолизация альдегидной функции **1** с генерированием диенолята **10** и далее через интермедиат **11**, окисляется до **12**  $O_2$  с переносом электрона и образованием пероксид-аниона **13**, стабилизирующегося протонированной формой DBU до **3** (схема 2). Движущей силой оксигенирования **1** также является и стабилизация  $\alpha$ -карбаниона **11** близлежащей силильной группой ( $\alpha$ -эффект) [26]. Кроме того пространственное расположение этой группы оказывает непосредственное влияние на стереоселективность данного превращения. Кроме DBU были испытаны и другие основания, так, при использовании сильных оснований (KOH, NaOH или MeONa) в среде ацетонитрил-метанол происходило достаточно быстрое расходование исходного соединения (согласно ТСХ). Что касается продукта **3**, то его появление в реакционной массе проявлялось очень быстро, однако, видимым накоплением не сопровождалось. Напротив его содержание лишь умень-

шалось и после исчезновения исходного практически не детектировалось. Основной причиной роста содержания продукта, видимо, является начальное содержание кислорода в растворе, а расходование его, вероятно, происходит в ходе катализируемой основанием фрагментации по Петерсену, особенно характерной для *транс-виц*-гидроксисиланов [27–29]. Отсутствие подобного для случая с DBU мы связываем прежде всего с его малой нуклеофильностью. Использование в качестве основания триэтиламина, оказалось малоэффективно и в толуоле, и в среде ацетонитрил-метанол. Кипячение, вследствие летучести основания, было заменено на циклический нагрев-охлаждение под обратным холодильником, но, даже при использовании большого избытка, накопление продукта происходило очень медленно.

Таким образом, в данной статье мы на примере карбонильного соединения **1** описали стерео- и региоселективный вариант «карбанион-енолятного» окисления, протекающего при катализе ненуклеофильного основания, сопровождающееся сдвигом двойной связи в сопряжение и приводящее к  $\gamma$ -гидроксипроизводному.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрофотометре UR-20 в тонком слое или в виде суспензии в нуйоле. Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  записаны на спектрометре Bruker AM-300 [300 ( $^1H$ ) и 75.47 ( $^{13}C$ ) МГц] или Bruker Avance III [500 ( $^1H$ ) и 125 ( $^{13}C$ ) МГц]; для растворов в  $CDCl_3$  внутренний стандарт  $CHCl_3$  или TMC, для растворов в  $CH_3OD$  внутренний стандарт TMC. Масс-спектры сняты в этаноле на спектро-



метре Shimadzu LCMS-2010 EV. Для ТСХ анализа применяли хроматографические пластины Sorbfil. Углы вращения измерены на приборе Perkin-Elmer 241 MC. Элементный анализ выполнен на приборе EuroEA 3000 CHNS-analyzer. Чистоту исходных соединений контролировали методом ГЖХ на приборе CHROM 5.

**(1R,4R,5S)-5-{{(трет-Бутилдиметилсилил)окси}метил}-4-(триметилсилил)циклопент-2-ен-1-карбальдегид (1).** К перемешиваемому раствору 1.05 г (2.55 ммоль) реагента Десс–Мартина и 50 мл хлористого метилена при 0°C добавляли 0.53 г (1.7 ммоль) спирта **2** в 50 мл хлористого метилена. Температуру поднимали до комнатной и перемешивали 5 ч при этой температуре (контроль методом ТСХ), добавили 20 мл насыщенного раствора тиосульфата натрия, перемешивали еще 30 мин. Органический слой отделяли, водную часть экстрагировали хлористым метиленом 3×50 мл. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO<sub>4</sub>, упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. Получили 1.1 г сырого альдегида в виде оранжевой аморфной массы, содержащего около 50% примеси продукта разложения реагента Десс–Мартина (согласно ЯМР <sup>1</sup>H). В дальнейших превращениях сырой альдегид использовался без очистки. C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. R<sub>f</sub> (петролейный эфир–этилацетат, 40:1) 0.6. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup> (жидкая плёнка): 2954, 2855, 1723, 1700, 1683, 1465, 1249, 1173, 838, 775. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.03 с [9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si], 0.05 с [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si], 0.89 с [9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 1.83 квинт (1H, H<sup>d</sup>, J 2.6 Гц), 2.73–2.79 м (1H, H<sup>3</sup>), 3.45–3.50 м (1H, H<sup>1</sup>), 3.57 д.д (1H, CH<sup>α</sup>H<sup>β</sup>-O, J 5.2, 10.2 Гц), 3.65 д.д (1H, CH<sup>α</sup>H<sup>β</sup>-O, J 8.4, 10.0 Гц), 5.51 д.т (1H, H<sup>3</sup>, J 2.6, 5.7 Гц), 5.93 д.т (1H, H<sup>2</sup>, J 2.8, 5.7 Гц), 9.73 д (1H, CHO, J 3.0 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: -6.15 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si], -3.85 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si], 17.79 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 25.27 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 38.12 (C<sup>5</sup>), 45.63 (C<sup>4</sup>), 60.70 (C<sup>1</sup>), 63.49 (CH<sub>2</sub>O), 128.07 (C<sup>2</sup>), 135.93 (C<sup>3</sup>), 201.04 (CHO). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 313 (100) [M + H]<sup>+</sup>.

**(3S,4S,5S)-5-{{(трет-Бутилдиметилсилил)окси}метил}-3-гидрокси-4-(триметилсилил)циклопент-1-ен-1-карбальдегид (3).** К перемешиваемому раствору 0.55 г сырого альдегида **1** и 20 мл толуола при комнатной температуре добавляли 50 мг 1,8-диазабикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU) и полученную смесь кипятили 5 ч (контроль методом ТСХ). Органический растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток чистили колоночной хроматографией на силикагеле системой петролейный эфир–этилацетат (10:1) с полу-

чением 0.24 г (85% в расчете на спирт **2**) титульного соединения в виде прозрачной желтоватой маслообразной жидкости. R<sub>f</sub> (петролейный эфир–этилацетат, 5:1) 0.4. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +13.4 (с 0.85, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup> (жидкая плёнка): 3443, 2955, 2930, 2857, 1686, 1471, 1251, 1092, 837. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.00 с [9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si], 0.03 с [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si], 0.89 с [9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 1.29 т (1H, H<sup>d</sup>, J 2.7 Гц), 2.87 с (1H, OH), 2.92–2.96 м (1H, H<sup>5</sup>), 3.70 д.д (1H, J 3.1, 9.5 Гц, CH<sup>α</sup>H<sup>β</sup>-O), 3.86 д.д (1H, CH<sup>α</sup>H<sup>β</sup>-O, J 4.7, 9.5 Гц), 4.66 с (1H, H<sup>3</sup>), 6.91 с (1H, H<sup>2</sup>), 9.85 с (1H, CHO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: -6.16 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si], -3.94 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si], 18.12 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 25.45 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 37.52 (C<sup>4</sup>), 45.92 (C<sup>5</sup>), 64.45 (CH<sub>2</sub>O), 76.04 (C<sup>3</sup>), 146.83 (C<sup>1</sup>), 153.11 (C<sup>2</sup>), 190.38 (CHO). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 311 (100) [M – OH]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 58.31; H 9.75. C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 58.48; H 9.82.

**(1S,4S,5S)-4-{{(трет-Бутилдиметилсилил)окси}метил}-3-формил-5-(триметилсилил)циклопент-2-ен-1-ил ацетат (6).** К перемешиваемому раствору 0.2 г (0.6 ммоль) альдегида **3** и 3 мл пиридина при комнатной температуре добавляли 1 мл уксусного ангидрида. Полученную смесь перемешивали 6 ч (контроль методом ТСХ), органический растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток чистили колоночной хроматографией на силикагеле системой петролейный эфир–этилацетат (10:1) с получением 0.22 г (92%) титульного соединения в виде прозрачной желтоватой маслообразной жидкости. R<sub>f</sub> (петролейный эфир–этилацетат, 10:1) 0.4. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +47.2 (с 1.0, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup> (жидкая плёнка): 2955, 2930, 2857, 1739, 1693, 1252, 1237, 838, 776. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.03 с [9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si], 0.06 с [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si], 0.89 с [9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 1.58 т (1H, H<sup>5</sup>, J 3.1 Гц), 2.00 с (3H, OAc), 2.93–3.01 м (1H, H<sup>4</sup>), 3.65 д.д (1H, CH<sup>α</sup>H<sup>β</sup>-OSi, J 7.0, 9.4 Гц), 3.79 д.д (1H, CH<sup>α</sup>H<sup>β</sup>-OSi, J 3.7, 9.5 Гц), 5.68 т (1H, H<sup>1</sup>, J 2.7 Гц), 6.86–6.92 м (1H, H<sup>2</sup>), 9.88 с (1H, CHO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: -6.08 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si], -3.91 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si], 18.00 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 20.21 (CH<sub>3</sub>C=O), 25.40 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 33.06 (C<sup>5</sup>), 46.68 (C<sup>4</sup>), 64.97 (CH<sub>2</sub>OSi), 79.12 (C<sup>1</sup>), 147.45 (C<sup>3</sup>), 150.34 (C<sup>2</sup>), 169.68 (CH<sub>3</sub>C=O), 189.99 (CHO). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн</sub>, %): 311 (100) [M – CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 58.15; H 9.08. C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 58.33; H 9.25.

**(5-{{(трет-Бутилдиметилсилил)окси}метил}-циклопента-1,4-диен-1-ил)метил ацетат (11), (2-{{(трет-бутилдиметилсилил)окси}метил}-циклопента-1,4-диен-1-ил)метил ацетат (12) и (2-{{(трет-бутилдиметилсилил)окси}метил}-цикло-**

**пента-1,3-диен-1-ил)метил ацетат (13).** К перемешиваемому раствору 0.15 г (0.45 ммоль) альдегида **3** и 15 мл абсолютного метанола при 0°C добавляли 35 мг борогидрида натрия и полученную смесь перемешивали 15 мин (контроль методом ТСХ). Органический растворитель упаривали, к остатку добавляли 5 мл воды и экстрагировали этилацетатом (3×10 мл). Объединенные органические экстракты сушили над MgSO<sub>4</sub>, упаривали при пониженном давлении и вакуумировали. К полученному лабильному сырому спирту без выделения добавляли 4 мл смеси Ac<sub>2</sub>O–Py (1:3) и перемешивали при комнатной температуре 2 ч (контроль методом ТСХ). После этого органический растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток чистили колоночной хроматографией на силикагеле системой петролейный эфир–этилацетат (5:1) с получением 0.1 г (79%) 1.5:1.1:1-смеси (согласно ЯМР <sup>1</sup>H) соединений **7** + **8** + **9** в виде прозрачной желтоватой маслообразной жидкости. R<sub>f</sub> (петролейный эфир–этилацетат, 10:1) 0.7. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup> (жидкая плёнка): 2955, 2930, 2857, 1743, 1472, 1375, 1249, 1232, 1086, 838, 776. Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 283 (100) [M + H]<sup>+</sup>, 223 (80) [M – CH<sub>3</sub>COO]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 63.60; Н 9.17. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>Si. Вычислено, %: С 63.79; Н 9.28.

**Соединение 11.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.08 с [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si], 0.89 с [9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 2.03 с (3H, OAc), 2.90–2.94 м (2H, H<sup>3</sup>), 4.52–4.55 м (2H, CH<sub>2</sub>OSi), 4.89–4.91 м (2H, CH<sub>2</sub>OAc), 6.25–6.28 м (1H, H<sup>4</sup>), 6.32–6.36 м (1H, H<sup>2</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: –6.09 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si], 17.93 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 19.88 (CH<sub>3</sub>C=O), 25.35 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 39.08 (C<sup>3</sup>), 60.06 (CH<sub>2</sub>OSi), 60.68 (CH<sub>2</sub>OAc), 128.76 (C<sup>4</sup>), 131.20 (C<sup>2</sup>), 135.28 (C<sup>1</sup>), 142.38 (C<sup>5</sup>), 169.82 (CH<sub>3</sub>C=O).

**Соединение 12.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.08 с [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si], 0.89 с [9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 2.01 с (3H, OAc), 3.08–3.10 м (2H, H<sup>3</sup>), 4.58 уш.с (2H, CH<sub>2</sub>OSi), 4.86 уш.с (2H, CH<sub>2</sub>OAc), 6.32–6.36 м (1H, H<sup>4</sup>), 6.42–6.45 м (1H, H<sup>5</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: –6.09 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si], 17.93 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 19.83 (CH<sub>3</sub>C=O), 25.35 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 42.63 (C<sup>3</sup>), 58.57 (CH<sub>2</sub>OSi), 58.79 (CH<sub>2</sub>OAc), 132.74 (C<sup>4</sup>), 133.31 (C<sup>5</sup>), 134.97 (C<sup>1</sup>), 148.51 (C<sup>5</sup>), 170.03 (CH<sub>3</sub>C=O).

**Соединение 13.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 0.08 с [6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si], 0.89 с [9H, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 2.00 с (3H, OAc), 3.06–3.08 м (2H, H<sup>3</sup>), 4.55–4.57 м (2H, CH<sub>2</sub>OSi), 4.89–4.91 м (2H, CH<sub>2</sub>OAc), 6.37–6.40 м (1H, H<sup>4</sup>), 6.51–6.53 м (1H, H<sup>3</sup>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: –6.09

[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si], 17.93 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 19.83 (CH<sub>3</sub>C=O), 25.35 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C], 43.16 (C<sup>3</sup>), 58.48 (CH<sub>2</sub>OSi), 59.06 (CH<sub>2</sub>OAc), 131.20 (C<sup>4</sup>), 133.44 (C<sup>3</sup>), 144.73 (C<sup>1</sup>), 145.74 (C<sup>2</sup>), 171.91 (CH<sub>3</sub>C=O).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Спектральная часть исследования и теоретические вычисления проведены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по государственному заданию № АААА-А20-120012090021-4 (АААА-А17-117011910032-4) и при частичной финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты РФФИ №№ 17-43-020326-а и 18-53-00011-Бел\_а).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарибян О.А., Ованесян А.Л., Макарян Г.М., Петросян А.Л., Хобанян Ж.А. *ЖОрХ*. **2010**, *46*, 412–415. [Garibyan O.A., Ovanesyan A.L., Makaryan G.M., Petrosyan A.L., Chobanyan Zh.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 406–409.] doi 10.1134/S1070428010030188
2. Soulere L., Queneau Y., Doutheau A. *Chem. Phys. Lipids*. **2007**, *150*, 239–243. doi 10.1016/j.chemphyslip.2007.07.003
3. Tolstikov A.G., Prokopenko O.F., Yamilov R.Kh., Tolstikov G.A. *Mendeleev Commun.* **1991**, *2*, 64–65. doi 10.1070/MC1991v001n02ABEH000038
4. Yu L., Wang Z. *Chem. Commun.* **1993**, *3*, 232–234. doi 10.1039/C39930000232
5. Masao M., Kobayashi Y. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3906–3914. doi 10.1021/acs.joc.8b00256
6. White N.A., Rouis T., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14674–14677. doi 10.1021/ja5080739
7. Ho X.-H., Jung W.-J., Shyam P.K., Jang H.Y. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1914–1919. doi 10.1039/C4CY00271G
8. Chen J.S., Abeykoon G.A. *Org. Lett.* **2015**, *134*, 6050–6053. doi 10.1021/acs.orglett.5b03050
9. Mo J., Chen X., Chi Y.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8810–8813. doi 10.1021/ja303618z

10. Sun M., Salomon R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5699–5708. doi 10.1021/ja038756w
11. Гимазетдинов А.М., Альмухаметов А.З., Спирихин Л.В., Мифтахов М.С. *ЖОрХ.* **2017**, *53*, 821–829. [Gimazetdinov A.M., Al'mukhametov A.Z., Spirikhin L.V., Miftakhov M.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 836–845.] doi 10.1134/S1070428017060057
12. Gimazetdinov A.M., Al'mukhametov A.Z., Spirikhin L.V., Miftakhov M.S. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3242–3245. doi 10.1016/j.tetlet.2017.07.023
13. Clennan E.L. *Tetrahedron.* **2000**, *56*, 9151–9179. doi 10.1016/S0040-4020(00)00794-8
14. Weyerstahl P., Wahlburg H.-C., Kaul V.K., Lochynski S. *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 279–281. doi 10.1002/jlac.199219920148
15. Adam W., Saha-Möller C.R., Weichold O. *Monatshefte für Chemie.* **2000**, *131*, 697–705. doi 10.1007/s007060070098
16. Li M., Chen B., Monteiro S., Rustum A.M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4575–4581. doi 10.1016/j.tetlet.2009.05.074
17. Sugamoto K., Matsushita Y.-i., Yamamoto T., Matsui T. *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 1865–1874. doi 10.1081/SCC-200064901
18. Alberti M.N., Orfanopoulos M. *Synlett.* **2010**, *7*, 999–1026. doi 10.1055/s-0029-1219790
19. Park S., Yang D., Kim K.T., Jeon H.B. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6578–6580. doi 10.1016/j.tetlet.2011.09.127
20. Dussault P.H., Eary C.T., Lee R.J., Zope U.R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **1999**, 2189–2204. doi 10.1039/A901243E
21. Sucrow W. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 259–264. doi 10.1002/cber.19671000130
22. Frimer A.A., Hameiri-Buch J., Ripshtos S., Gilinsky-Sharon P. *Tetrahedron.* **1986**, *42*, 5693–5706. doi 10.1016/S0040-4020(01)88175-8
23. Coburn C.E., Anderson D.K., Swenton J.S. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1455–1461. doi 10.1021/jo00157a014
24. Griesbeck A.G., Goldfuss B., Leven M., de Kiff A. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2938–2941. doi 10.1016/j.tetlet.2013.03.099
25. Shimozu Y., Hirano K., Shibata T., Shibata N., Uchida K. *J. Biol. Chem.* **2011**, *286*, 29313–29324. doi 10.1074/jbc.M111.255737
26. Chan T.H., Wang D. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1279–1292. doi 10.1021/cr00037a007
27. Masse C.E., Panek J.S. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1293–1316. doi 10.1021/cr00037a008
28. Fleming I., Barbero A., Walter D. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2063–2192. doi 10.1021/cr941074u
29. Chabaud L., James P., Landais Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3173–3199. doi 10.1002/ejoc.200300789

## DBU-Promoted Oxidation by Atmospheric Oxygen Cyclopentanoic Allylsilane with $\gamma$ -Formyl Group

A. M. Gimazetdinov, A. Z. Al'mukhametov, and M. S. Miftakhov\*

*Ufa Institute of Chemistry UFRS RAS, 450054, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 71*

\*e-mail: bioreg@anrb.ru

Received August 21, 2019; revised October 10, 2019; accepted December 2, 2019

(1*R*,4*R*,5*S*-5-[[*tert*-Butyldimethylsilyl]oxy]methyl]-4-(trimethylsilyl)-cyclopent-2-en-1-carbaldehyde in toluene-DBU-O<sub>2</sub> medium undergoes a tandem-type transformation “isomerization/oxidation”, resulting in good yield to (3*S*,4*S*,5*S*)-5-[[*tert*-butyldimethylsilyl]oxy]methyl]-3-hydroxy-4-(trimethylsilyl)cyclopent-1-en-1-carbaldehyde. Possible way of formation of product by C<sup>3</sup>-oxidation of the starting allylsilane *via* the “carbanion-enolate” mechanism was proposed.

**Keywords:** diazabicycloundecene, “carbanion/enolate”-oxidation,  $\gamma$ -hydroxy- $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes,  $\beta,\gamma$ -unsaturated aldehydes, allylsilane