

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 547.022.1

СИНТЕЗ АЦИКЛИЧЕСКИХ ГЕМИНАЛЬНЫХ БИСПЕРОКСИДОВ

© 2021 г. О. В. Битюков, В. А. Виль*, А. О. Терентьев**

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
Россия, 142432 Москва, Ленинский просп., 47
e-mail: *vil@ioc.ac.ru; **terentev@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 23.03.2021 г.

Принята к публикации 24.03.2021 г.

Обзор освещает современный уровень развития методов синтеза ациклических геминальных биспероксидов, таких как геминальные бисгидропероксиды, биспероксиды, 1,1'-бис(гидроперокси)бис(алкил)пероксиды и 1-гидроперокси-1'-гидроксибис(алкил)пероксиды. Наибольшее внимание уделено анализу литературы с 2000-х годов по настоящее время. Указанный период характеризуется исследованиями механизмов образования пероксидов и, как следствие, разработкой эффективных и масштабируемых методов получения ациклических геминальных биспероксидов, основанных на взаимодействии карбонильных соединений, кеталей и эфиров енолов с H_2O_2 и гидропероксидами в новаторских для этой области химии средах. Создание этих методов позволило более широко применить эти соединения в химии материалов в качестве инициаторов свободнорадикальной полимеризации и сшивки.

Ключевые слова: органические пероксиды, карбонильные соединения, кетали, гидропероксиды, пероксид водорода

DOI: 10.31857/S051474922106001X

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	758
1. ГЕМИНАЛЬНЫЕ БИСГИДРОПЕРОКСИДЫ	759
1.1. КОНДЕНСАЦИЯ КЕТАЛЕЙ И ЭФИРОВ ЕНОЛОВ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА	760
1.2. КОНДЕНСАЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА	761
1.3. РЕАКЦИИ ТОЗИЛГИДРАЗОНОВ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА	768
1.4. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ БЕНЗИЛОВЫХ СПИРТОВ	768
1.5. РЕАКЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ α,β -ЭПОКСИ КЕТОНОВ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА	769
1.6. ОЗОНОЛИЗ ЕНОЛ ЭФИРОВ И АЛКЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА	769
2. ГЕМИНАЛЬНЫЕ БИСПЕРОКСИДЫ	771
2.1. КИСЛОТНО КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГИДРОПЕРОКСИДАМИ	772
2.2. КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ С <i>трет</i> -БУТИЛТРИМЕТИЛСИЛИЛПЕРОКСИДОМ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ТРИТИЛПЕРХЛОРАТОМ	773

2.3. АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ ГЕМИНАЛЬНЫХ БИСГИДРОПЕРОКСИДОВ	773
2.4. СИЛИЛИРОВАНИЕ БИСГИДРОПЕРОКСИДОВ	774
2.5. ДРУГИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГЕМИНАЛЬНЫХ БИСПЕРОКСИДОВ	774
3. 1-ГИДРОПЕРОКСИАЛКИЛ-1-ГИДРОКСИАЛКИЛПЕРОКСИДЫ	774
3.1. СИНТЕЗ ИЗ КЕТОНОВ	774
3.2. СИНТЕЗ ИЗ ГЕМИНАЛЬНЫХ БИСГИДРОПЕРОКСИДОВ	775
4. БИС(1-ГИДРОПЕРОКСИАЛКИЛ)ПЕРОКСИДЫ	776
4.1. СИНТЕЗ БИС(1-ГИДРОПЕРОКСИАЛКИЛ)ПЕРОКСИДОВ ИЗ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	776
4.2. КОНДЕНСАЦИЯ ГЕМИНАЛЬНЫХ БИСГИДРОПЕРОКСИДОВ	777
4.3. ЗАМЕЩЕНИЕ ГИДРОКСИ ГРУППЫ НА ГИДРОПЕРОКСИ ГРУППУ	780
4.4. ДРУГИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА БИС(1-ГИДРОПЕРОКСИАЛКИЛ)ПЕРОКСИДОВ	780
ВЫВОДЫ	780
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	781

ВВЕДЕНИЕ

Более чем вековая история химии органических пероксидов тесно связана с производством широкого ряда практически ценных молекул и материалов: противомаларийных (артеролан и артемизинин) [1–9], противоопухолевых [10–16], антигельминтных [17–21], противовирусных [22–25], фунгицидных [26, 27] и противомикробных [28–33] препаратов, окислителей [34–39], инициаторов полимеризации и вулканизирующих веществ [40–43], а также взрывчатых соединений [25, 44]. Несмотря на долгую историю развития химии пероксидов, их селективный синтез и труднодоступность как определенных классов пероксидов, так и отдельных структур остаются фундаментальной проблемой [45–52].

Обозреваемый промежуток времени, с 1940-х по настоящее время, в целом характеризуется разработкой новых, эффективных, промышленных методов получения соединений, содержащих пе-

роксидный фрагмент. Такие органические пероксиды как, алкил- и арилгидропероксиды, диалкил- и диацилпероксиды, пероксиэфиры, пероксидкарбонаты, пероксиацетали и неорганические пероксиды, являются наиболее важными классами радикальных инициаторов в промышленных процессах для производства полимеров из ненасыщенных мономеров [53–57]. Большое химическое и структурное разнообразие промышленных мономеров и их составов требует использования различных классов пероксидов в качестве инициаторов. Такие химические гиганты как Akzo Nobel Polymer Chemicals и Arkema в промышленном масштабе производят широкий спектр органических пероксидов, большинство из которых являются геминальными биспероксидами (схема 1).

Инициирование радикальных процессов осуществляется, как правило, термическим методом (в интервале температур от 25 до 250°C), в некоторых случаях с использованием добавок со-

Схема 1. Радикальные инициаторы на основе биспероксидов

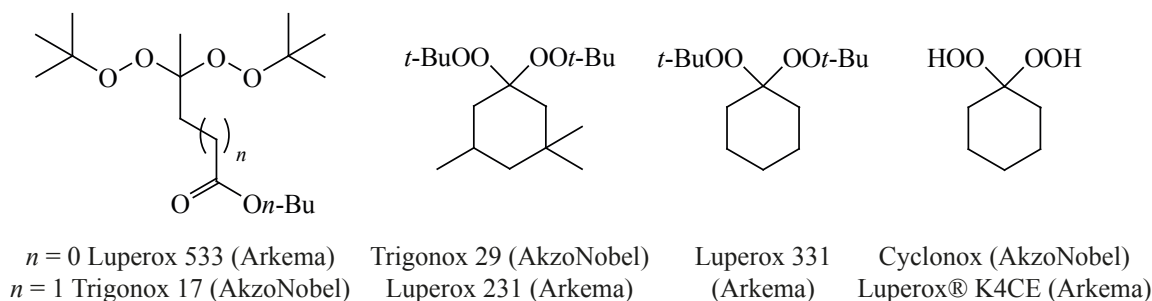
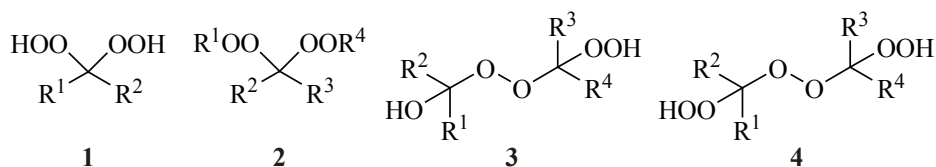


Схема 2. Представленные в обзоре ациклические геминальные биспероксиды


единений переходных металлов. Органические пероксиды применяются при полимеризации стирола, бутадиена, винилхлорида, акрилатов, этилена и тетрафторэтилена, а также в процессах получения силиконового, акрилонитрил-бутадиенового и фторированного каучука, полиэтилена и этилен-пропиленовых сополимеров [58–61]. Растущий спрос на огромный спектр полимерных материалов требует быстрого расширения ассортимента инициаторов полимеризации, которые имеют различную структуру и свойства.

В настоящем обзоре обобщены и описаны известные на сегодняшний день подходы к синтезу ациклических геминальных биспероксидов, таких как геминальные бисгидропероксиды **1**, геминальные биспероксиды **2**, 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксиды **3** и бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды **4** (схема 2).

В предыдущих обзорах по синтезу и свойствам геминальных бисгидропероксидов [62–64] и α -замещенных гидропероксидов [65] обсуждался в основном общий прогресс в химии ациклических пероксидов [66], без существенного акцента на конкретные синтетические методы их получения. В настоящем обзоре систематизирован материал по синтезу ациклических геминальных биспероксидов. Поскольку подходы к синтезу различных классов органических пероксидов часто зависят

от их конкретной структуры, построение этого обзора основано на типах пероксидных фрагментов, представленных на схеме 2. В обзоре обсуждается получение геминальных бисгидропероксидов **1**, геминальных биспероксидов **2**, 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкил пероксидов **3** и бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **4**. К настоящему времени известен довольно широкий спектр подходов к синтезу геминальных биспероксидов. Главным образом эти методы основаны на реакциях карбонильных соединений с пероксидом водорода, алкилгидропероксидами и геминальными бисгидропероксидами, а также на озоноллизе ненасыщенных соединений в присутствии пероксида водорода. Большинство описанных методов требуют использования кислот Льюиса (Lewis) и Бренстеда (Bronsted) в качестве катализаторов.

1. ГЕМИНАЛЬНЫЕ БИСГИДРОПЕРОКСИДЫ

Наиболее распространенные подходы к синтезу геминальных бисгидропероксидов основаны на кислотно-катализируемом взаимодействии пероксида водорода с ацетальем, эфирами енолов или карбонильным соединениям и озоноллизе эфиров енолов или геминальных дизамещенных алкенов в присутствии пероксида водорода (схема 3).

С практической точки зрения наиболее привлекательным подходом для получения геминальных

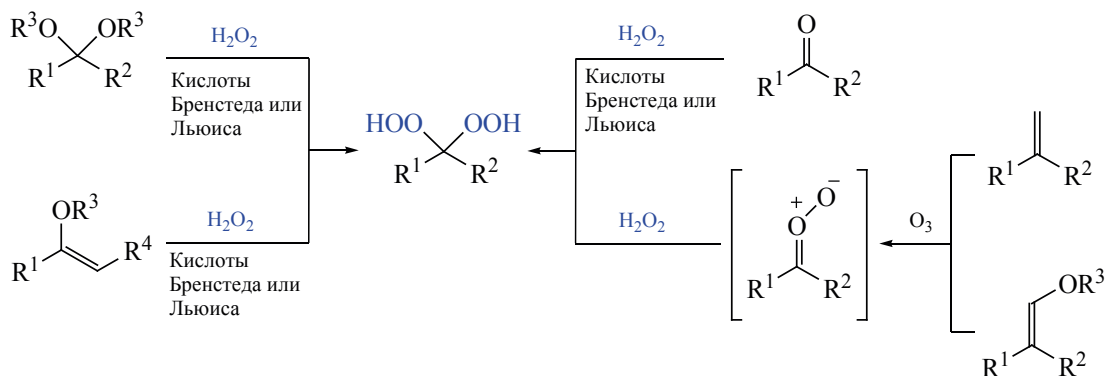
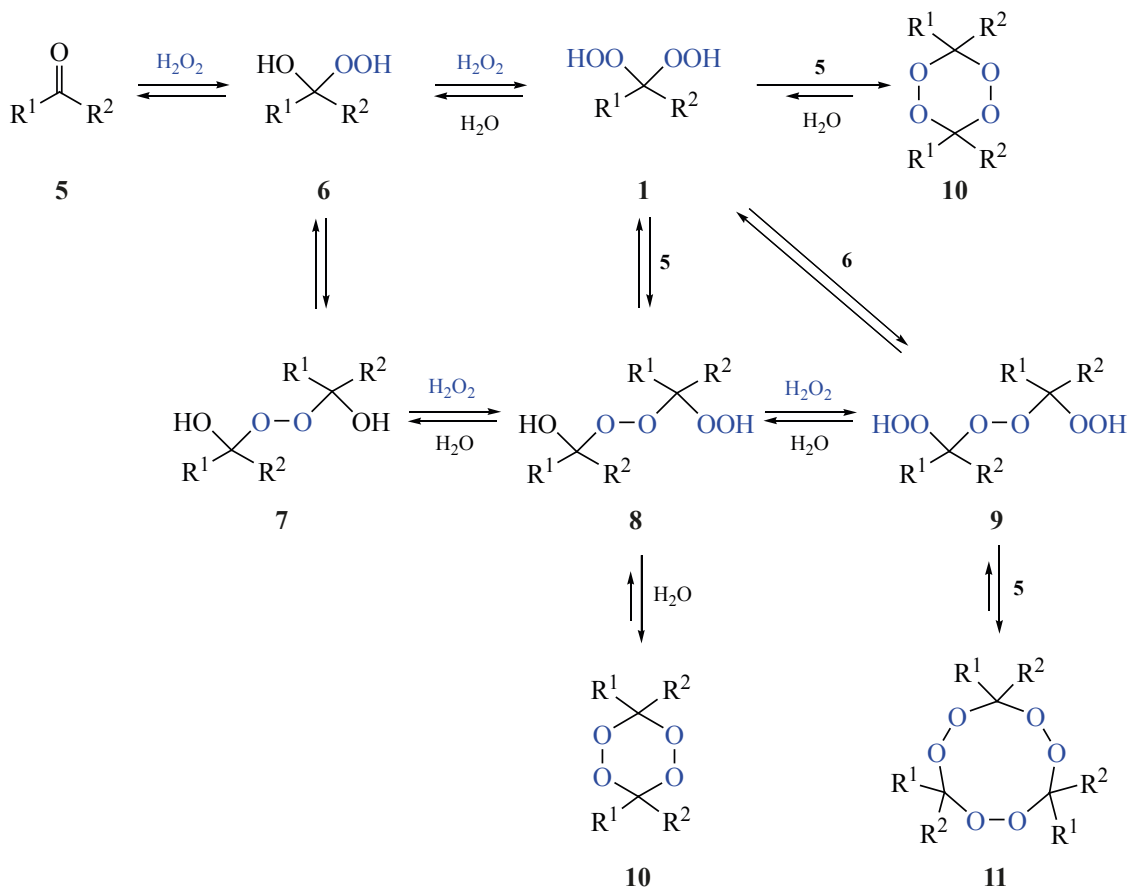
Схема 3. Подходы к синтезу геминальных бисгидропероксидов


Схема 4. Продукты пероксидирования карбонильных соединений пероксидом водорода



бисгидропероксидов является реакция карбонильных соединений с пероксидом водорода. Однако, данное взаимодействие может приводить к образованию многокомпонентных смесей различных продуктов, содержащих пероксидный фрагмент. Добиться селективного образования геминальных бисгидропероксидов **1** трудно, поскольку они легко реагируют с исходным карбонильным соединением **5** или с промежуточными гидросигидроперокси соединениями **6** с образованием бис(1-гидроксиалкил)пероксидов **7**, 1 гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксидов **8**, бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **9**, 1,2,4,5-тетраоксанов **10**, 1,2,4,5,7,8-гексаоксанов **11** и линейных олигомеров (схема 4). Соотношение продуктов зависит от субстрата, катализатора, количества H₂O₂ и условий реакции [67, 68].

1.1. КОНДЕНСАЦИЯ КЕТАЛЕЙ И ЭФИРОВ ЕНОЛОВ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

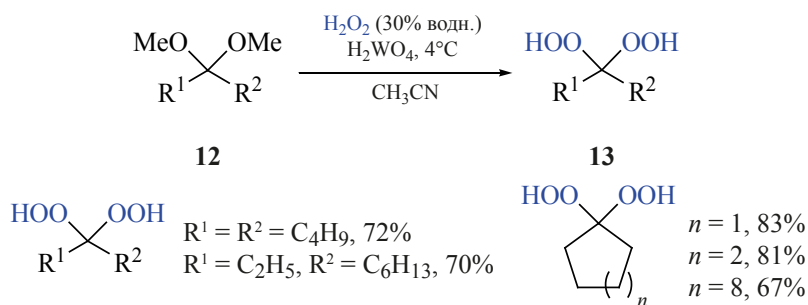
Проблему селективного образования геминальных бисгидропероксидов удалось решить, исполь-

зуя в качестве исходных реагентов кетали и эфиры енолов в реакциях с H₂O₂. Описан подход [69] к получению геминальных бисгидропероксидов **13** из кеталей **12** и 30%-го водн. H₂O₂ с использованием вольфрамовой кислоты (H₂WO₄) в качестве катализатора (схема 5). Целевые геминальные бисгидропероксиды **13** получены с выходом 67–83%.

Взаимодействие циклических кеталей **14** с эфирным раствором H₂O₂ в присутствии фосфорномолибденовой кислоты [H₃Mo₁₂O₄₀·nH₂O] приводит к геминальным бисгидропероксидам **15** с высокими выходами (схема 6) [70].

Использование комплексов трифторида бора в качестве катализатора пероксидирования кеталей **16** позволяет получать геминальные бисгидропероксиды **17** как циклического, так и линейного строения с выходом 48–91% (схема 7) [71, 72]. Данный метод может считаться наиболее надежным для синтеза геминальных бисгидропероксидов различного строения.

Схема 5. Катализируемый H_2WO_4 синтез геминальных бисгидропероксидов **13** из кеталей **12** и H_2O_2



Реакция кеталей с H_2O_2 , катализируемая комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, вероятно протекает по механизму, изображенному на схеме 8. На первой стадии происходит образование аддукта **18**. Далее нуклеофильная атака пероксида водорода на **18** приводит к алкоксигидропероксиду **19**, который образует комплекс с трифторидом бора **20**. Реакция комплекса **20** с H_2O_2 приводит к геминальному бисгидропероксиду **17** (схема 8) [72].

При взаимодействии циклических эфиров енолов **21** с H_2O_2 , катализируемом комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, с хорошими выходами образуются геминальные бисгидропероксиды **22** (схема 9) [72].

1.2. КОНДЕНСАЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

В 1940 г. Виттиг (Wittig) и Пайпер (Pieper) впервые синтезировали геминальный бисгидропе-

роксид **24** из флуорен-9-она **23** (схема 10) [73]. На основе данных элементного анализа и криоскопического метода (оценка молекулярной массы), для установления структуры, им не удалось правильно определить структуру полученного соединения, вместо этого они предположили образование оксониевой соли **25**. Истинная структура полученного соединения была установлена Криге (Criegee) в 1949 г. [74]. На основании результатов дополнительных экспериментов по взаимодействию полученного соединения с ацетатом свинца (IV) и бензоилхлоридом Криге (Criegee) предположил, что соединение, полученное Виттигом (Wittig) и Пайпером (Pieper), содержало гидропероксигруппу. Значение молекулярной массы, диапазон температуры плавления, содержание активного кислорода и водорода указывали на то, что полученное соединение **24** представляет собой смесь двух моле-

Схема 6. Катализируемый фосфорномолибденовой кислотой синтез геминальных бисгидропероксидов **15** из кеталей **14** и H_2O_2

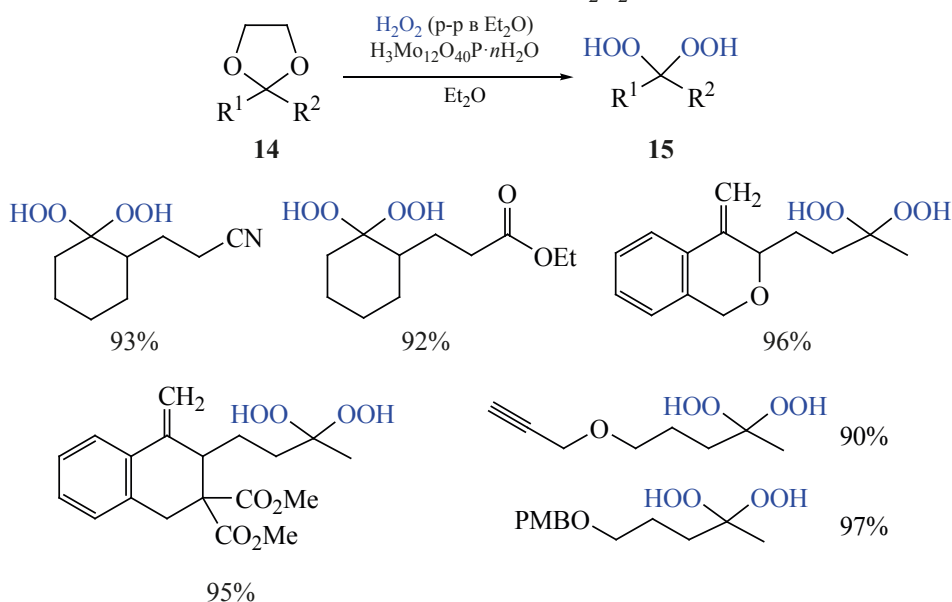


Схема 7. Катализируемый BF_3 синтез геминальных бисгидропероксидов **17** из кеталей **16** и H_2O_2

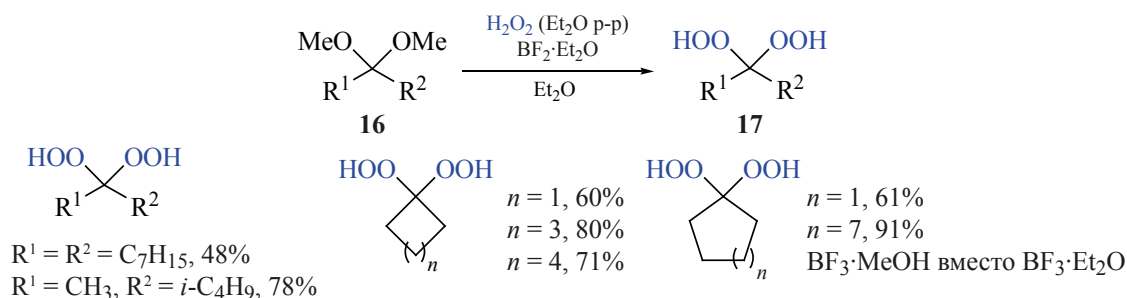
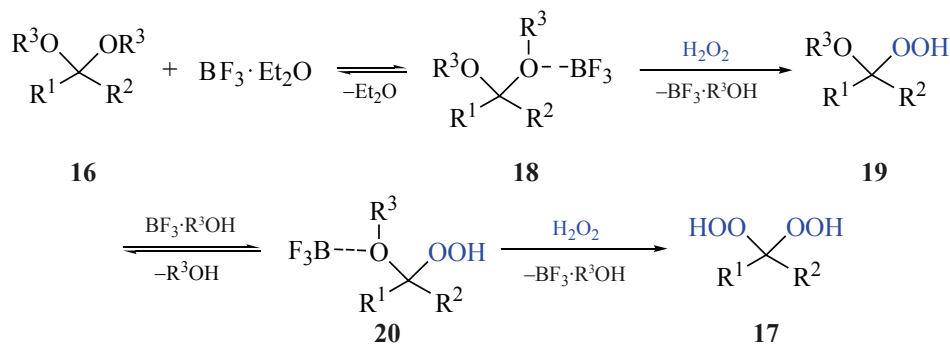


Схема 8. Предполагаемый механизм взаимодействия кеталей **16** и H_2O_2 , катализируемого комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$



кул флуорен-9-она **23** с одной молекулой бисгидропероксида.

В течение длительного периода времени химия геминальных бисгидропероксидов развивалась медленно [75]. Основными сдерживающими факторами являлись: нестабильность полученных соединений, отсутствие техники их выделения, а главное – недостаточно развитые методы физико-химического анализа.

В 1948 г. Криге (Criegee) и Дитрих (Dietrich) сообщили о методе синтеза циклического геминального бисгидропероксида **27** с четырьмя гидропероксигруппами из циклического дикетона **26** с использованием 92% водного раствора H_2O_2 (схема 11) [76]. Предположение о структуре продукта было основано на данных элементного анализа и молекулярной массе, полученной криоскопическим методом.

Образование геминального бисгидропероксида **29** в реакции циклогексанона **28** с H_2O_2 предполагалось в нескольких исследованиях [74, 77–80] на основании аналогичных реакций с соответствующими производными других кетонных [74, 76, 81–83]. В 1968 г. Cosijn и Ossewold сообщили о получении бисгидропероксида **29** в граммовых количествах (схема 12) [84].

В 1957 г. Веллуз (Velluz) и его коллеги сообщили о синтезе стероидного геминального бисгидропероксида **31** из соответствующего кетона **30** и пероксида водорода (схема 13) [82, 83].

Получение геминальных бисгидропероксидов **32** и **33** из ацетона и бутан-2-она, соответственно, было описано в 1959 г. Миласом (Milas) и Голубовичем (Golubović) (схема 14) [85, 86]. Спустя три года компания J.R. Short Milling Company закрепила за собой патентное право на

Схема 9. Синтез геминальных бисгидропероксидов **21** из эфиров енолов **22** и H_2O_2

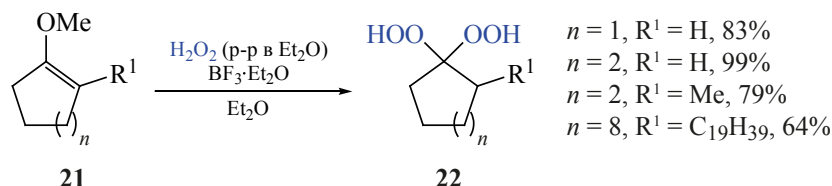


Схема 10. Синтез первого геминального биспероксида

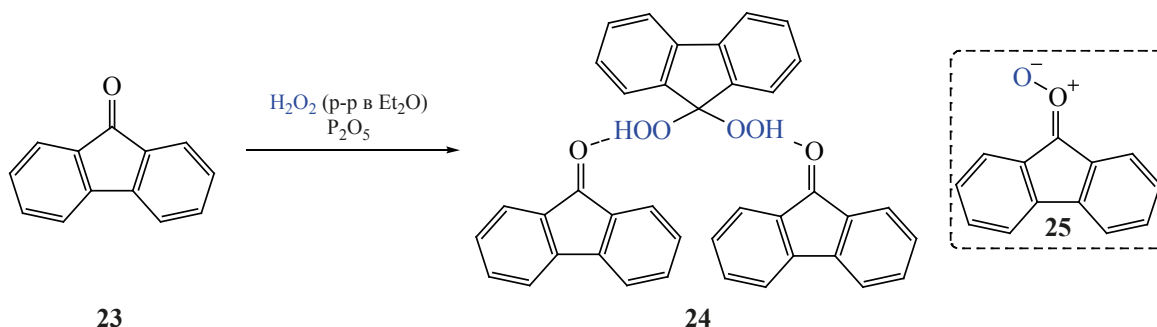


Схема 11. Синтез 1,1,6,6-тетрагидроперокси циклододекана 27

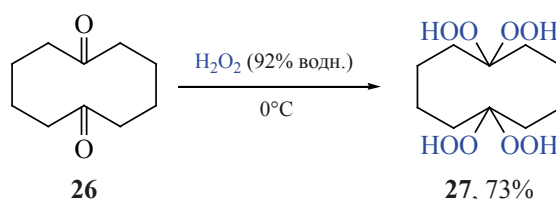
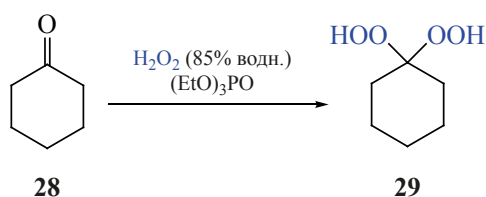


Схема 12. Первый синтез 1,1-дигидропероксициклогексана 29



отбеливающие композиции для муки, включающие в свой состав 2,2-бис(гидроперокси)бутан **33** [87].

В 1975 г. структура геминального бисгидропероксидного фрагмента была впервые подтверждена методом рентгеноструктурного анализа на примере 1,1-бис(гидроперокси)циклододекана [88].

В последующие десятилетия удалось достигнуть прогресса в селективном синтезе геминальных бисгидропероксидов непосредственно из ке-

тонов или альдегидов и пероксида водорода, используя в качестве катализаторов широкий спектр кислот Бренстеда и Льюиса. Было установлено, что в значительной степени важна природа растворителя, в котором идут эти реакции. Также большое внимание было уделено созданию гетерогенных катализаторов, на основе кислот Бренстеда и Льюиса нанесенных на твердую подложку, для селективного синтеза геминальных бисгидропероксидов.

Схема 13. Синтез стероидного геминального бисгидропероксида 31

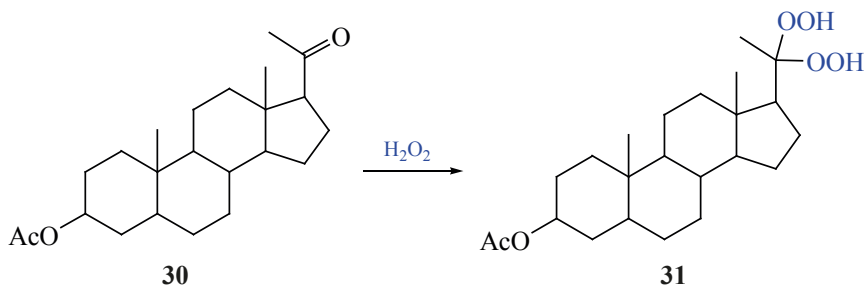


Схема 14. Синтез геминальных бисгидропероксидов **32** и **33** из ацетона и метилэтил кетона

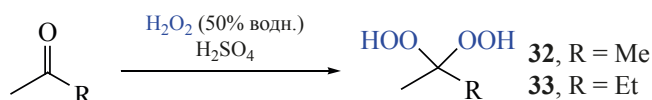
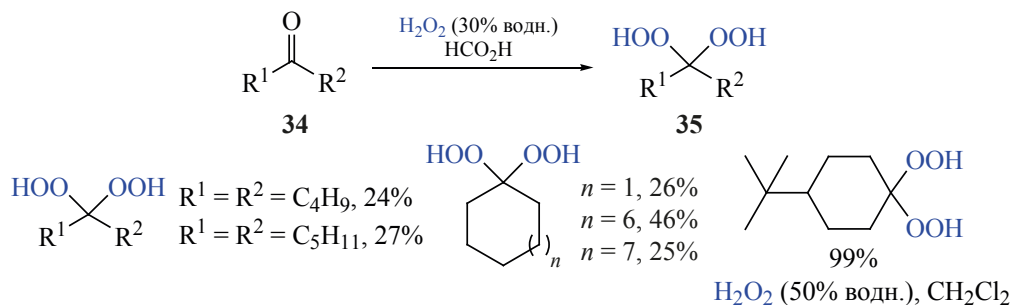


Схема 15. Катализируемый муравьиной кислотой синтез геминальных бисгидропероксидов **35** из карбонильных соединений **34** и H_2O



1.2.1. КОНДЕНСАЦИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ КИСЛОТАМИ БРЕНСТЕДА

Геминальные бисгидропероксиды **35** получены в результате взаимодействия кетонов **34** с водным раствором H_2O_2 в присутствии муравьиной (схема 15) [89–92] и уксусной [93] кислот с выходами 24–46%. Известен метод синтеза геминальных бисгидропероксидов циклоалканонов с использованием системы $\text{HClO}_4\text{--CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ в качестве катализатора [90].

Использование минеральных кислот приводит к более высоким выходам целевых бисгидропероксидов. Так, пероксидирование кетонов **36** водным раствором пероксида водорода в присутствии серной кислоты в ТГФ приводит к геминальным бисгидропероксидам **37** с выходом 43–90% (схема 16) [94]. Также хорошие результаты показывает катализ соляной [95–97], $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ [98] и камфорсульфоновой кислотами [99]. Стоит отме-

тить, что при этом не наблюдается процессов распада с разрывом связи C–C [100–103].

Существующие подходы к получению геминальных бисгидропероксидов основаны не только на использовании гомогенных катализаторов, также разработаны более технологичные и удобные методики с применением гетерогенного катализа. Кроме того, гетерогенный катализ часто в большей степени удовлетворяет общим принципам «зеленой» химии: катализаторы можно регенерировать и использовать в нескольких последовательных циклах без потери эффективности. Принимая во внимание большое значение геминальных бисгидропероксидов для полимерной промышленности, были разработаны метод синтеза геминальных бисгидропероксидов **40** с использованием гетерогенных катализаторов, нанесенных на подложку – гидросульфат натрия на силикагеле [104], а также силикагель, пропитанный серной кислотой

Схема 16. H_2SO_4 -катализируемый синтез геминальных бисгидропероксидов **37** из карбонильных соединений **36** и H_2O_2

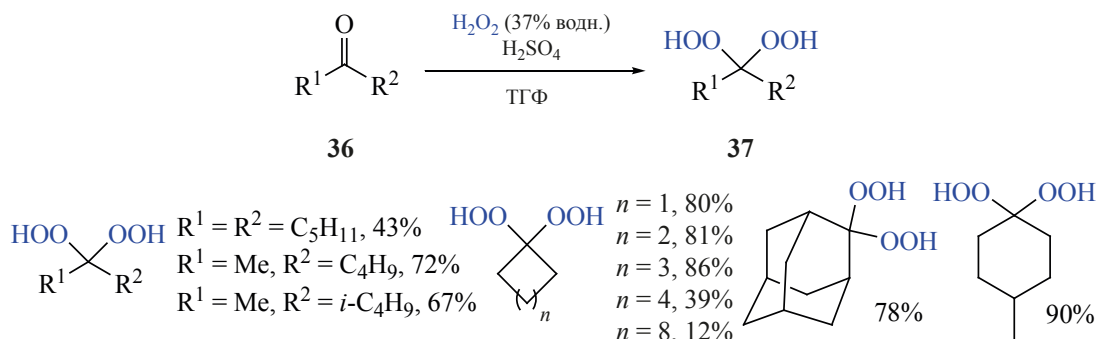


Схема 17. Катализируемый $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ синтез геминальных бисгидропероксидов **40** из карбонильных соединений **39** и H_2O_2

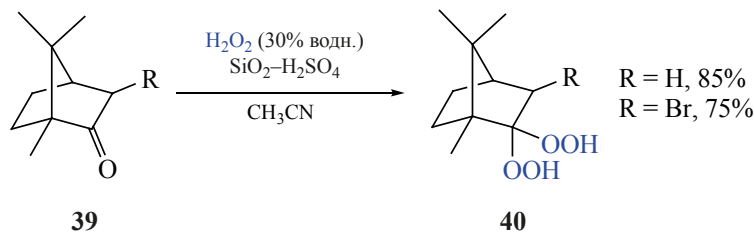
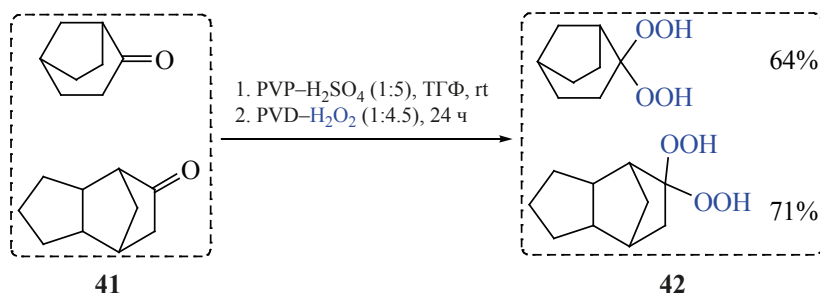


Схема 18. Катализируемый комплексом поли-4-винилпиридина с H_2SO_4 синтез геминальных бисгидропероксидов **42** из карбонильных соединений **41** и H_2O_2



(схема 17) [105]. Геминальные бисгидропероксиды **40** из карбонильных производных камфоры **39** получены с высокими выходами в присутствии $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ (схема 17) [105].

В качестве пероксилирующего агента может быть использован не только водный раствор пероксида водорода, но и комплекс поли(*N*-винилпирролидона) с пероксидом водорода ($\text{PVD}/\text{H}_2\text{O}_2$) [106]. Описан метод синтеза геминальных бисгидропероксидов **42** из кетонов **41** под действием $\text{PVD}/\text{H}_2\text{O}_2$ и комплекса поли-4-винилпиридина с серной кислотой ($\text{PVP}/\text{H}_2\text{SO}_4$) (схема 18) [106].

1.2.2. КОНДЕНСАЦИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

Для синтеза геминальных бисгидропероксидов путем пероксидирования карбонильных соединений может быть использован широкий ряд кислот Льюиса. К ним относятся соединения щелочноземельных металлов – хлорид стронция (II) [107],

переходных металлов – фосфорномолибденовая кислота [70, 108], хлорид цинка (II) [109], метилтриоксорений (VII) (MeReO_3) [110], оксид рения (VII) [111, 112], пост-переходных металлов – хлорид олова (II) [113], трихлорид алюминия [114], трифторметансульфонат висмута (III) [115], соединения неметаллов – молекулярный йод [116, 117], и комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [118] а также аммоний-церий (IV) нитрат [119]. Эти катализаторы обеспечивают высокие выходы геминальных бисгидропероксидов из циклоалканонов или алкилкетонов, но пероксидирование альдегидов или арилметилкетонов в большинстве случаев дает низкие или умеренные выходы.

Предложен оригинальный метод синтеза геминальных бисгидропероксидов **44** из кетонов **43** с использованием хлорида стронция (II) (схема 19) [107]. Процесс протекал в ацетонитриле под действием 30%-го водн. H_2O_2 .

Использование переходных металлов в синтезе органических пероксидов является нетривиальной

Схема 19. Катализируемый $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ синтез геминальных бисгидропероксидов **44** из карбонильных соединений **43** и H_2O_2

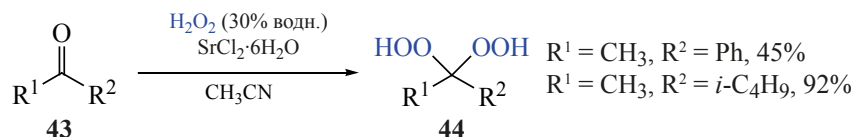
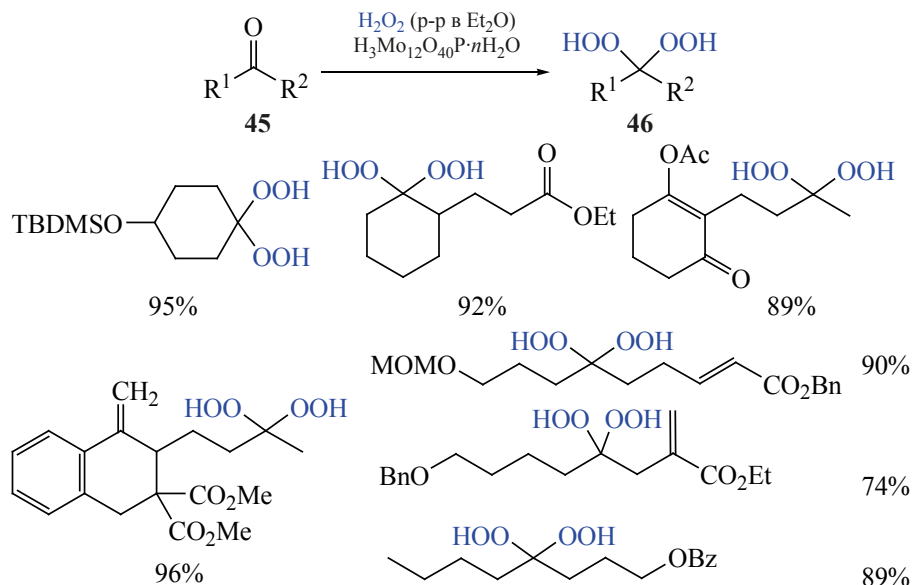


Схема 20. Катализируемый PMA синтез геминальных бисгидропероксидов **46** из карбонильных соединений **45** и H_2O_2



задачей, поскольку пероксиды склонны к распаду и перегруппировкам в присутствии металл-содержащих соединений [120]. Широко известная реакция Фентона, применяемая для окисления загрязнителей в сточных водах, основана на разложении пероксида водорода переходным металлом (ионом железа). Несмотря на нестабильность пероксидов в присутствии металлов, были открыты методы получения геминальных бисгидропероксидов **46** из кетонов **45** с использованием соединений переходных металлов – фосфорномолибденовой кислоты (схема 20) [70, 108], хлорида цинка (II) [109], метилтриоксорения (VII) ($MeReO_3$) [110], оксида рения (VII) [111, 112], и церий-аммоний (IV) нитрата [119]. Катализ фосфорномолибденовой кислотой позволяет получать геминальные бисгидро-

пероксиды **46** с различными функциональными группами с выходом 74–96% (схема 20).

Было показано, что фосфорновольфрамная кислота, нанесенная на цеолит, катализирует превращение карбонильных соединений в геминальные бисгидропероксиды [121]. Следует отметить, что селективное образование желаемых продуктов пероксидирования в гетерогенных условиях являются скорее исключением из практики химии пероксидов [122–124], поскольку подавляющее большинство превращений пероксидов в присутствии твердой поверхности или солей переходных металлов происходит с разрывом связи O–O [125–130].

Функционализированные трифторметансульфоновой кислотой магнитные наночастицы

Схема 21. Катализируемый $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2\text{-TfOH}$ синтез геминальных бисгидропероксидов **48** из карбонильных соединений **47** и H_2O_2

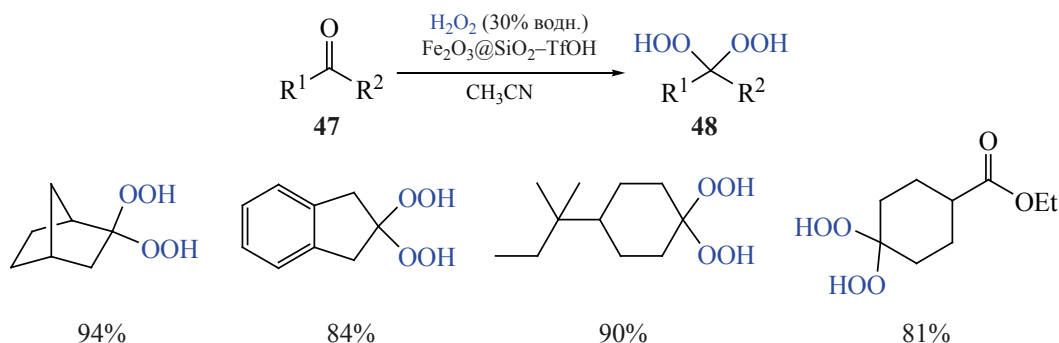
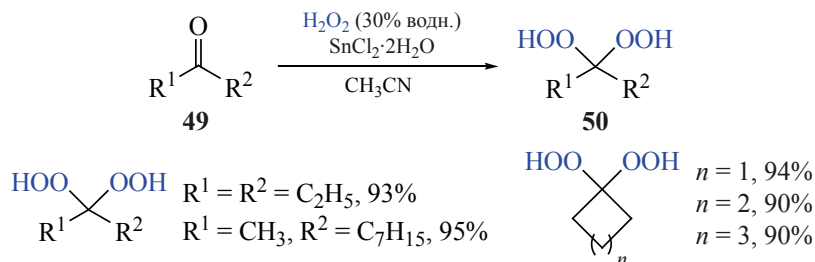
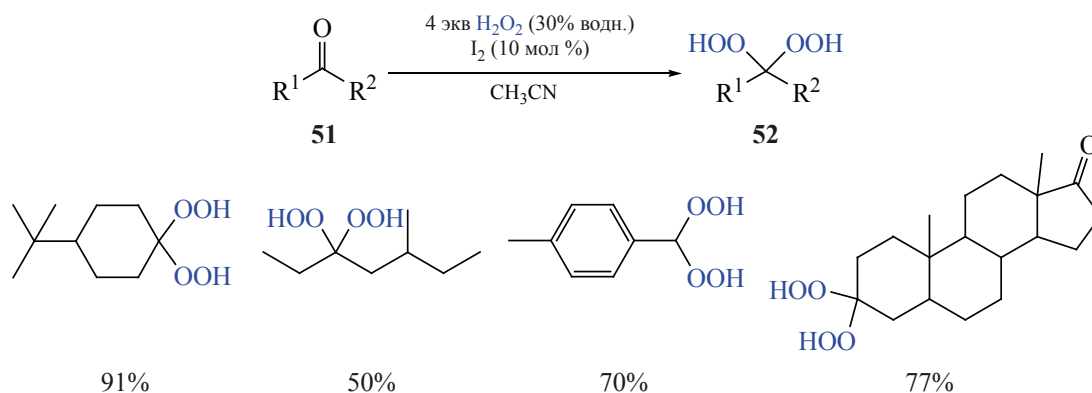


Схема 22. Катализируемый $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтез геминальных бисгидропероксидов **50** из карбонильных соединений **49** и H_2O_2

Схема 23. Катализируемый йодом синтез геминальных бисгидропероксидов **52** из карбонильных соединений **51** и пероксида водорода


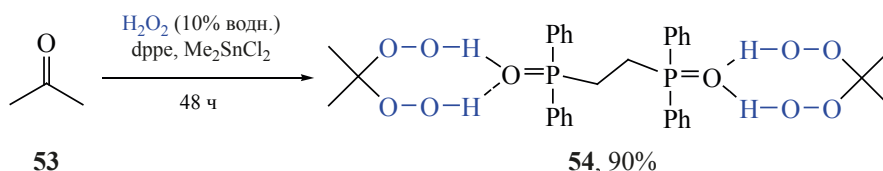
($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2\text{-TfOH}$) (схема 21) [131] показали себя эффективными катализаторами для синтеза геминальных бисгидропероксидов **48** из карбонильных соединений **47** с использованием водного раствора пероксида водорода.

Геминальные бисгидропероксиды **50** были получены с высокими выходами из алифатических кетонов **49** и 30%-го водн. H_2O_2 с применением хлорид олова (II) в качестве катализатора (схема 22) [113]. Также среди соединений переходных металлов для синтеза геминальных бисгидропероксидов **50** применялись трихлорид алюминия [114] и трифторметансульфонат висмута (III) [115].

Использование в качестве катализатора молекулярного йода приводит к образованию геминальных бисгидропероксидов **52** как из кетонов, так и

из альдегидов **51** с хорошим выходом (схема 23) [116, 117]. Образование галогенидов [132–134] не наблюдается предположительно из-за использования избытка пероксида водорода и каталитических количеств йода. Комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ также применяли для синтеза геминальных бисгидропероксидов [118].

Реакция пероксида водорода и 1,2-бис(дифенилфосфино)этана в ацетоне **53**, катализируемая дихлордиметилстанным, приводит к образованию аддукта 1,2-бис(дифенилфосфорил)этана и 2,2-бис(гидроперокси)пропана **54** в соотношении 1:2, стабилизированному водородными связями между гидропероксидными группами и атомами кислорода фосфорильных групп (схема 24) [135]. Это единственный пример, когда бисгидропероксид образуется селективно из низкомолекулярного кетона с высоким выходом.

Схема 24. Образование аддукта из 1,2-бис(дифенилфосфорил)этана и 2,2-бис(гидроперокси)пропана **54**


1.2.3. СИНТЕЗ ГЕМИНАЛЬНЫХ БИСГИДРО- ПЕРОКСИДОВ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА

Ито (Itoh) и его коллеги сообщили о фотокаталитическом методе пероксидирования карбонильных соединений **55** с использованием молекулярного кислорода, пропанола-2 и антрацена [136] или антрахинона-9,10 (схема 25) [137] в качестве фотосенсибилизатора.

Авторы предполагают, что образовавшийся при поглощении видимого света антрахинон-9,10 в возбужденном состоянии отрывает атом водорода от пропанола-2 с образованием радикальной частицы **57**, которая перехватывается молекулярным кислородом (схема 26) [136]. Гидроксигидропероксид **59** образуется через пероксирадикал **58**. Гидроксигидропероксид **59** (или пероксид водорода, генерируемый *in situ*) реагирует с карбонильным соединением **55** с образованием геминального бисгидропероксидного продукта **56** через гидроксигидропероксид **60**.

Геминальные бисгидропероксиды **62** были успешно получены из карбонильных соединений и 30–35% водного раствора пероксида водорода, методом азеотропной отгонки воды из реакционной смеси (схема 27) [138, 139]. В работах Ито (Itoh) [138], азеотропная отгонка воды отдельно не обсуждалась, но были приведены выходы ге-

минальных бисгидропероксидов **62**, полученных таким способом. Более подробно этот процесс изучался группой Искры (Iskra) [139]. Используя метод азеотропной отгонки воды, удалось селективно и с высокими выходами (72–99%) получить соответствующие геминальные бисгидропероксиды **62** из циклических и ациклических кетонов **61** (схема 27).

1.3. РЕАКЦИИ ТОЗИЛГИДРАЗОНОВ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Образование геминальных бисгидропероксидов **66** при окислении тозилгидразонов **63** пероксидом водорода в присутствии пероксида натрия происходит в результате присоединения пероксида водорода по C=N связи. Последующее окисление аддукта **64** пероксидом водорода и разложение получающейся геминальной гидропероксидазониевой соли **65** под действием пероксида водорода приводит к геминальному бисгидропероксиду **66** (схема 28) [140].

1.4. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ БЕНЗИЛОВЫХ СПИРТОВ

Геминальные бисгидропероксиды **69** с выходом до 42% могут быть получены в результате окислительного превращения соответствующих бензиловых спиртов **67** через стадию образования бензильных гидропероксидов **68**. Реакцию проводят при комнатной температуре в течение 3 дней (схема 29) [141].

Схема 25. Фотокатализируемый синтез геминальных бисгидропероксидов **56** из карбонильных соединений **55** при облучении светом

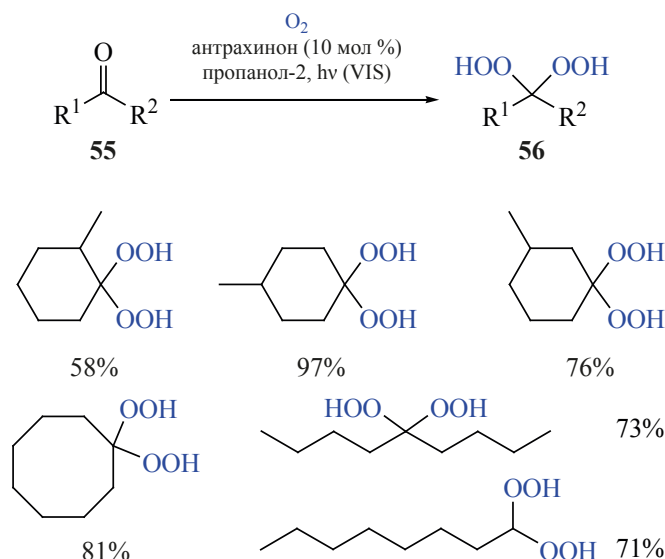
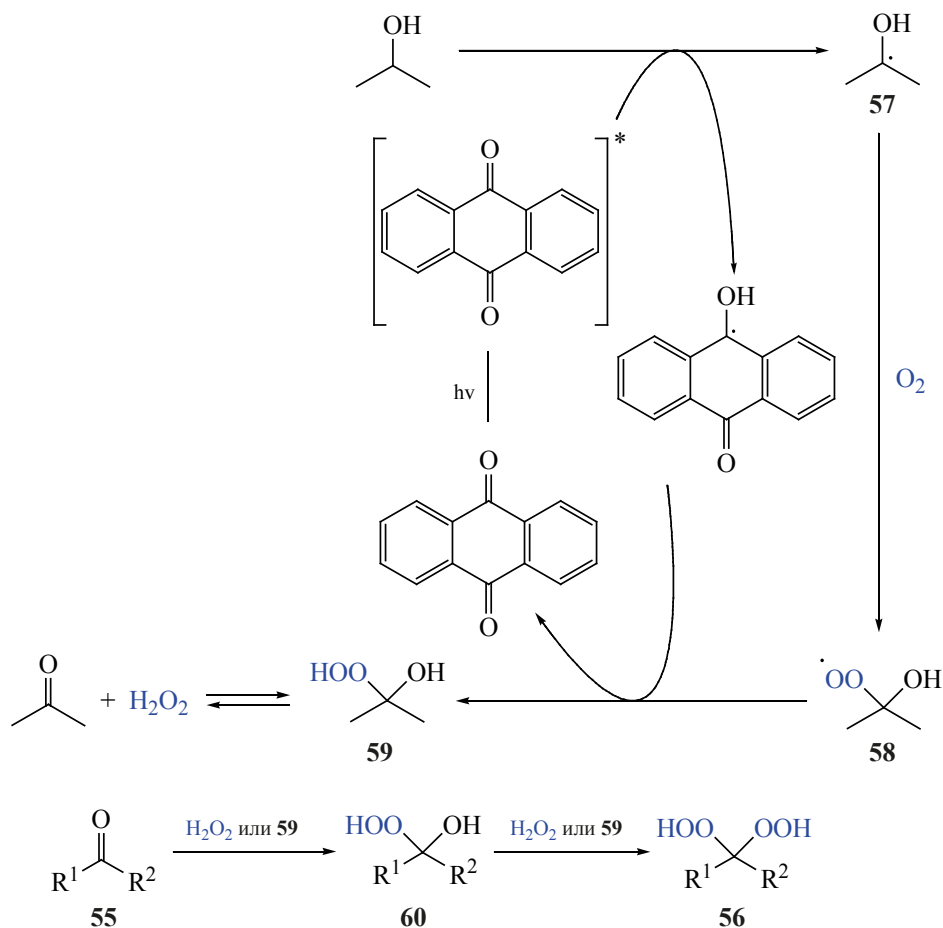


Схема 26. Предполагаемый механизм *in situ* генерации пероксида водорода с последующим синтезом геминальных бисгидропероксидов **56**


1.5. РЕАКЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ α,β -ЭПОКСИ КЕТОНОВ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

При взаимодействии циклических α,β -эпокси кетонов **70** с пероксидом водорода, катализируемом (+)-камфорсульфоновой кислотой (схема 30) из смеси продуктов реакции удается выделить геминальные бисгидропероксиды **71** [142].

1.6. ОЗОНОЛИЗ ЕНОЛ ЭФИРОВ И АЛКЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Озонолиз циклических енол эфиров **72** при температуре -70°C в диэтиловом эфире в присутствии избытка пероксида водорода приводит к образованию геминальных бисгидропероксидов **73** с выходом 33–47% (схема 31) [143].

При озонолизе тетрафенилэтилена **74** вместо ожидаемого метоксигидропероксидного производного был получен бис(гидроперокси)дифенилметан **75** с выходом 50% (схема 32) [144].

Существенным недостатком использования озона для синтеза геминальных бисгидропероксидов **83** из енол эфиров **76** ($X = \text{OMe}$) является низкая селективность и ограниченная применимость для субстратов, в структуре которых содержатся заместители, чувствительные к высокоактивному озону.

Ключевой стадией превращения енол эфиров **76** или алкенов **77** в геминальные бисгидропероксиды **83** является разложение образующегося на первой стадии озонида **78** на карбонилксид **79** и метилформиат (**80**, $X = \text{OMe}$) или формальдегид (**81**, $X = \text{H}$). Геминальный бисгидропероксид **83** образуется в результате атаки H_2O_2 по пероксикарбониевому катиону **79** с последующим переносом протона от пероксида водорода к промежуточному соединению **82** (схема 33) [145, 146].

Схема 27. Синтез геминальных бисгидропероксидов **62** из карбонильных соединений **61** и H_2O_2 методом азеотропной отгонки воды

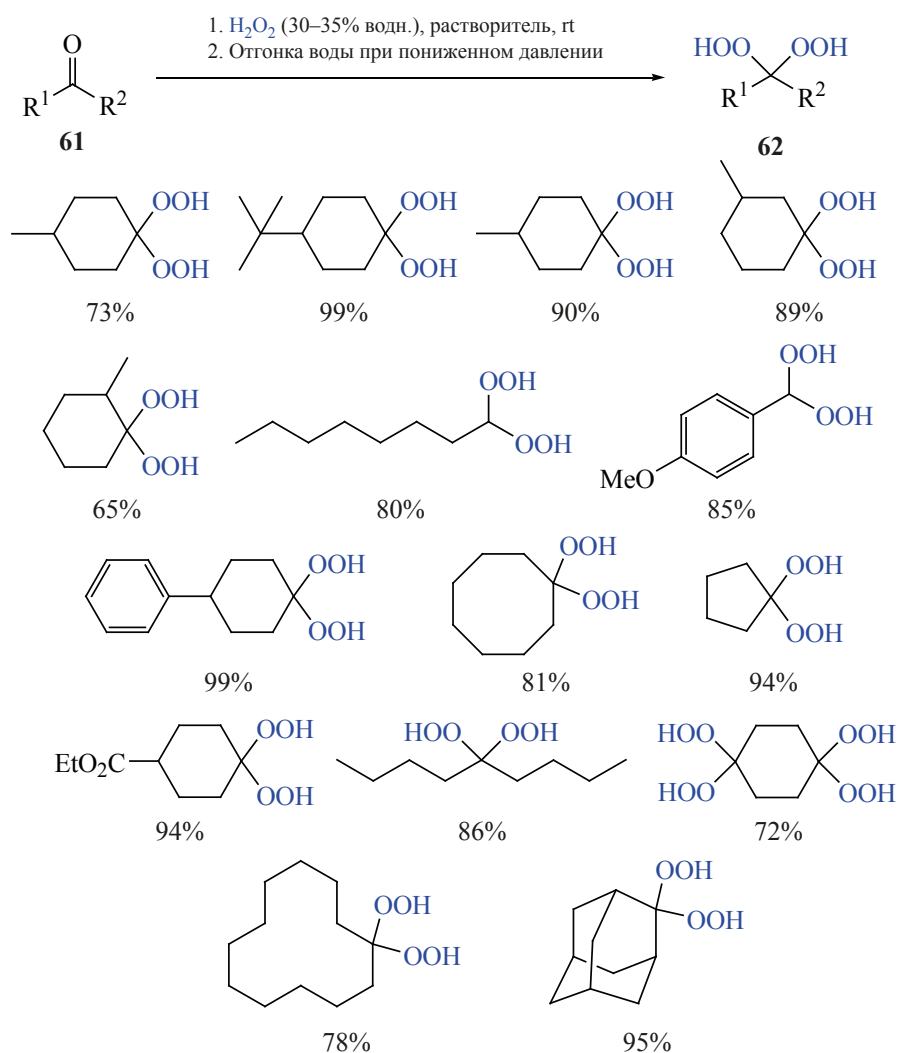


Схема 28. Окисление тозилгидразонов **63** с образованием геминальных бисгидропероксидов **66**

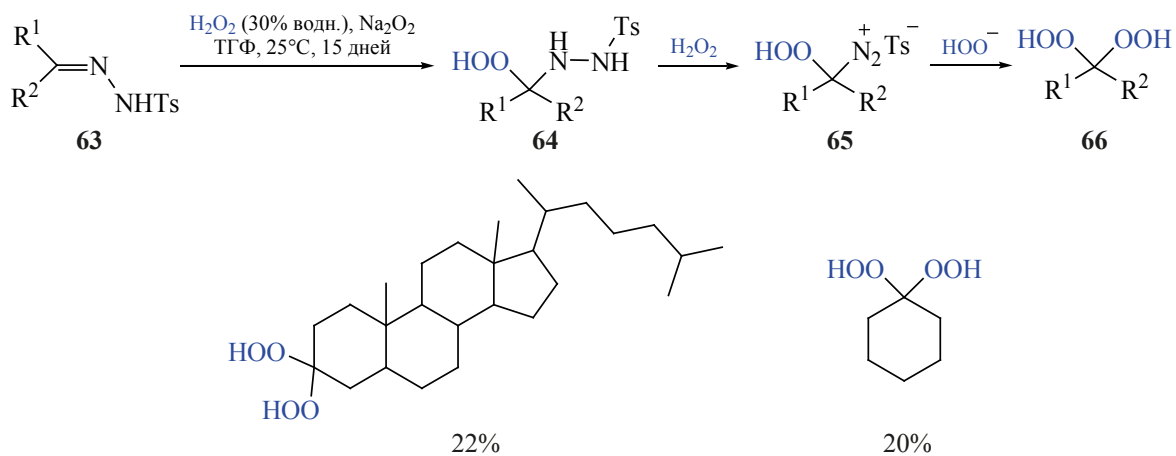


Схема 29. Синтез геминальных бисгидропероксидов **69** путем окислительной трансформации гидропероксидов **67**

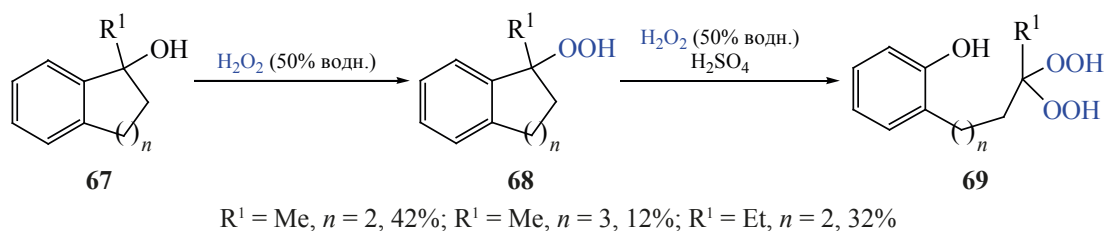


Схема 30. Синтез геминальных бисгидропероксидов **71** путем окислительной трансформации циклических α,β -эпокси кетонов **70**

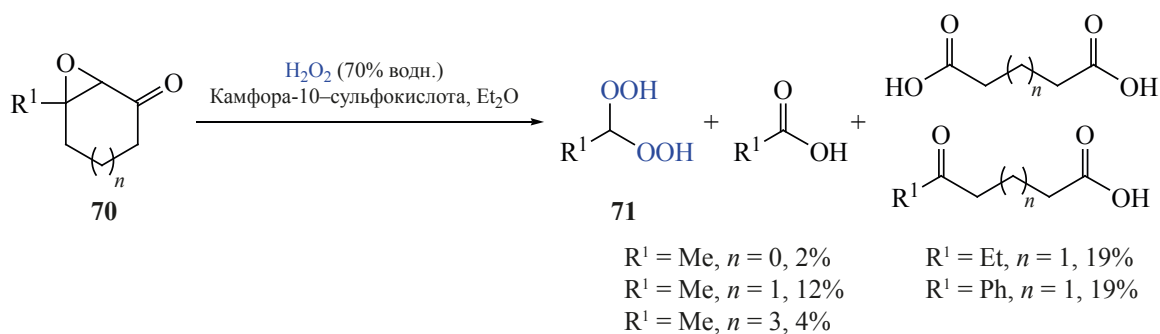
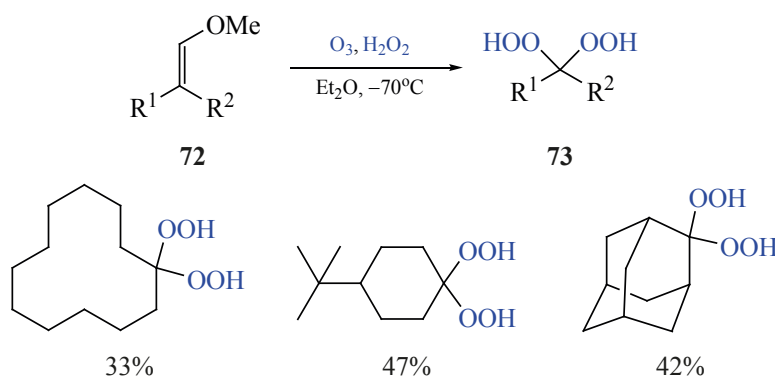


Схема 31. Синтез геминальных бисгидропероксидов **73** озонлизом циклических енол эфиров **72** в присутствии H_2O_2



2. ГЕМИНАЛЬНЫЕ БИСПЕРОКСИДЫ

Основные подходы к синтезу геминальных биспероксидов основаны на кислотнo-катализируемых реакциях карбонильных соединений или кеталей с гидропероксидами, тритилперхлорат-катализируемой конденсации карбонильных соеди-

нений с *трет*-бутилтриметилсилилпероксидом и алкилированием геминальных бисгидропероксидов алкилиодидами (схема 34). Первая группа этих реакций была подробно рассмотрена в монографиях и обзорах [46–50, 147–149], поэтому в данном обзоре обсуждаются только наиболее значимые и интересные работы.

Схема 32. Синтез бис(гидроперокси)дифенилметана **75** озонлизом тетрафенилэтилена **74**

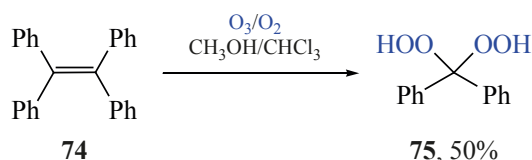
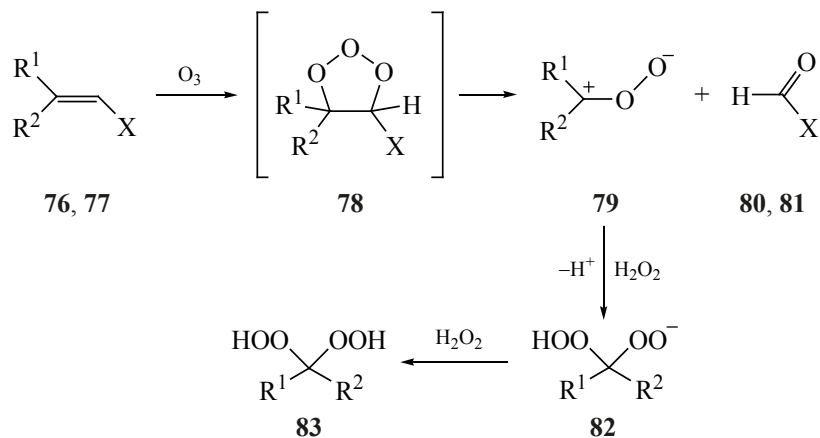
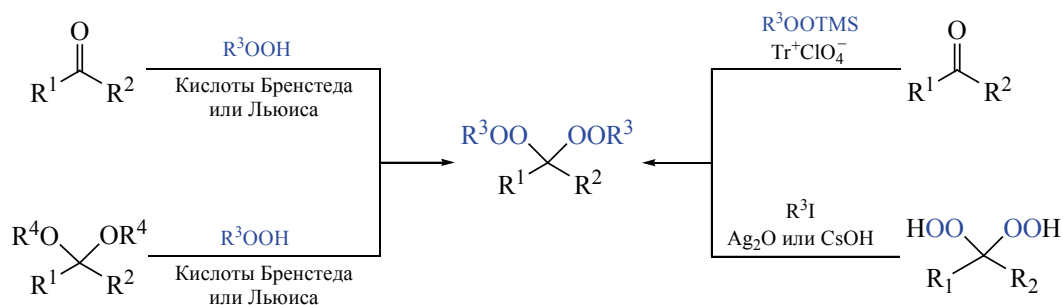


Схема 33. Ключевые стадии озонлиза енолэфиров **76** и алкенов **77** в механизме образования геминальных бисгидропероксидов **83**



X = OMe (**76**, **80**), H (**77**, **81**).

Схема 34. Основные подходы к синтезу геминальных биспероксидов



2.1. КИСЛОТНО КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГИДРОПЕРОКСИДАМИ

Реакция карбонильных соединений **84** с *трет*-бутилгидропероксидом приводит к образованию геминальных ди-*трет*-бутилпероксидов **85**. Синтез протекает в присутствии серной (схема 35)

[150–153], соляной [154–158], хлорной [155, 159–164], 4-толуолсульфоновой [165] и других кислот, как правило, с использованием водоотнимающих агентов (CaCl₂, Na₂SO₄, B₂O₃ и т.д.). При катализе серной кислотой геминальные ди-*трет*-бутилпероксиды **85** были получены с выходами от средних до высоких (схема 35) [150–153].

Схема 35. Катализируемый серной кислотой синтез геминальных биспероксидов **85** из карбонильных соединений **84** и *трет*-бутилгидропероксида

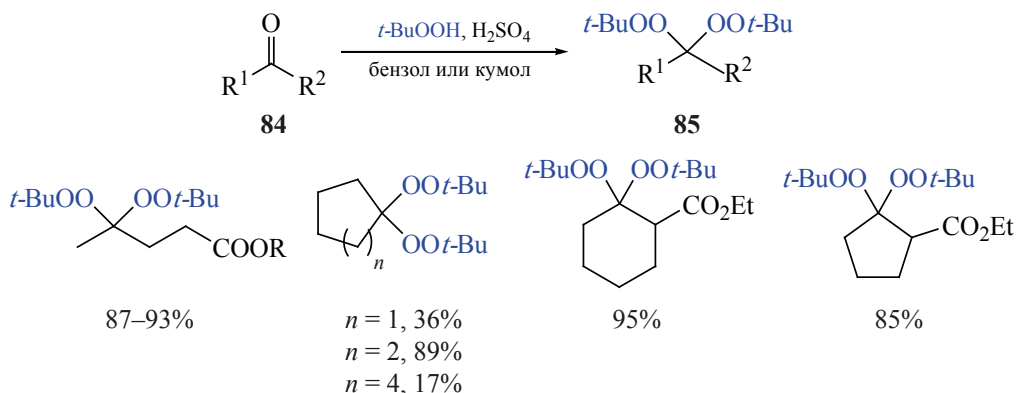


Схема 36. Катализируемый йодом синтез геминального биспероксида **87** из карбонильного соединения **86** и *tert*-бутилгидропероксида

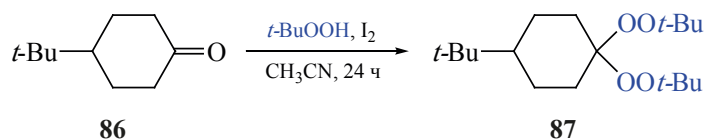
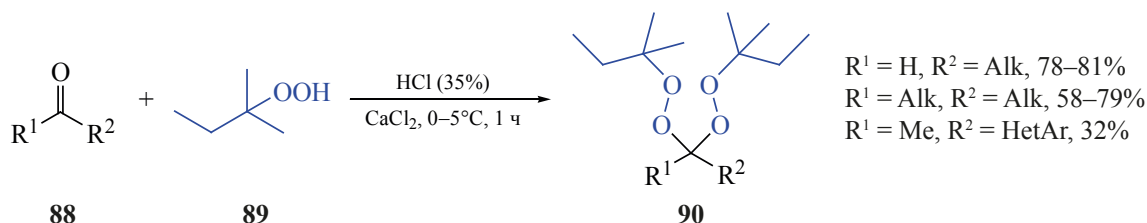


Схема 37. Кислотно-катализируемый синтез геминальных биспероксидов **90** из карбонильных соединений **88** и алкилгидропероксида **89**



Молекулярный йод также был использован в качестве катализатора превращения кетона **86** в геминальные ди-*tert*-бутилпероксид **87** (схема 36) [117].

Кислотно-катализируемое взаимодействие карбонильных соединений **88** с алкилгидропероксидом **89** приводит к образованию геминальных диалкилпероксидов **90**, распространенным катализатором такого превращения является соляная кислота (схема 37) [155, 157]. Также возможно использование хлорной кислоты [159, 162, 163] и катионообменной смолы KRS-40t [166].

Катализ тетрафторборной кислотой позволил получать геминальные биспероксиды **92** из различных алифатических кеталей **91** (схема 38) [167, 168]. Также синтез геминальных биспероксидов **92** из кеталей **91** был выполнен с использованием 4-толуолсульфонокислоты [169]. Достоинством данного метода является его универсальность и применимость к кеталам различного строения.

2.2. КОНДЕНСАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ С *tert*-БУТИЛТРИМЕТИЛСИЛИЛПЕРОКСИДОМ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ТРИТИЛПЕРХЛОРАТОМ

Катализируемая тритилперхлоратом реакция альдегидов **93** с *tert*-бутилтриметилсилилпероксидом приводит к образованию геминальных ди-*tert*-бутилпероксидов **94** с высокими выходами (схема 39) [170]. *tert*-Бутилтриметилсилилпероксид используют в виде раствора в толуоле с концентрацией 4 моль×кг⁻¹ [171], а тритилперхло-

рат получают из трифенилметанола с хлорной кислотой в уксусном ангидриде [172].

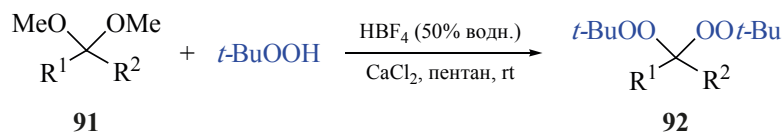
2.3. АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ ГЕМИНАЛЬНЫХ БИСГИДРОПЕРОКСИДОВ

Геминальные биспероксиды могут быть получены путем алкилирования или ацилирования бисгидропероксидов с использованием алкилгалогенидов, алкилтрифторметансульфонатов или ацилхлоридов. Синтез симметричных геминальных биспероксидов **96** из соответствующих бисгидропероксидов **95** достигается с помощью широкого спектра алкилгалогенидов: иодидов или бромидов или алкилтрифторметансульфонатов в присутствии различных оснований: Ag₂O (схема 40) [89, 173–176], CsOH [89, 143, 173, 175], Cs₂CO₃ [175], *t*-BuOK [175], KOH [175].

Моноалкилированные геминальные биспероксиды **98** получают из 1,1-бис(гидроперокси)циклоундекана **97** путем взаимодействия с 1 эквивалентом йодистого алкила. Последующее алкилирование **98** приводит к образованию несимметричных 1,1-бис(алкилперокси) соединений **99** (схема 41) [173, 176].

Описанные в схемах 40 и 41 подходы ограничены необходимостью использования первичных галогеналканов для алкилирования геминальных бисгидропероксидов. Вторичные алкильные заместители могут быть введены только при использовании производных трифторметансульфоната и *tert*-бутоксиды калия в качестве алкилирующего агента и основания, соответственно [175].

Схема 38. Кислотно-катализируемый синтез геминальных биспероксидов **92** из кеталей **91** и *tert*-бутилгидропероксида



Внутримолекулярная циклизация моноалкилзамещенных биспероксидов **100**, катализируемая бис(2,4,6-триметилпиридин)иод (I) гексафторфосфатом, позволяет получать циклические геминальные биспероксиды **101** (схема 42) [176].

Моноацилированные геминальные биспероксиды **103** получают из геминальных бисгидропероксидов **102** с выходами от умеренных до хороших путем ацилирования уксусным ангидридом или ацилхлоридами в присутствии DMAP и пиридина в хлористом метиле (схема 43) [112, 177].

Несимметричные геминальные биспероксиды **105** были получены с хорошими выходами из моноацилированных геминальных биспероксидов **104** путем силилирования триэтилхлорсиланом (схема 44) [112].

2.4. СИЛИЛИРОВАНИЕ БИСГИДРОПЕРОКСИДОВ

Геминальные бис-силилпероксиды **107** были получены из кетонов **106** с выходом 48–75% путем превращения в соответствующие бисгидропероксиды с использованием системы пероксид водорода

да-муравьиная кислота с последующим силилированием триэтилхлорсиланом или триэтилсилилтрифторметансульфонатом (схема 45) [92].

2.5. ДРУГИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГЕМИНАЛЬНЫХ БИСПЕРОКСИДОВ

При взаимодействии аллилтриметилсилана с 2-метокси-2-(октилперокси)пропаном **108** в присутствии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ с выходом 60% образуется 2,2-бис(октилперокси)пропан **109** (схема 46) [178].

При нагревании фталоилхлорида **110** с *tert*-бутилгидропероксидом в пиридине нуклеофильное замещение атомов хлора *tert*-бутилгидропероксидом приводит к образованию 3,3-бис(*tert*-бутилперокси)изобензофуран-1(3*H*)-она **111** (схема 47) [179].

3. 1-ГИДРОПЕРОКСИАЛКИЛ-1-ГИДРОКСИАЛКИЛПЕРОКСИДЫ

3.1. СИНТЕЗ ИЗ КЕТОНОВ

1-Гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксиды [1-гидроперокси-1'-гидроксибис(алкил)пе-

Схема 39. Синтез геминальных ди-*tert*-бутилпероксидов **94** из альдегидов **93**

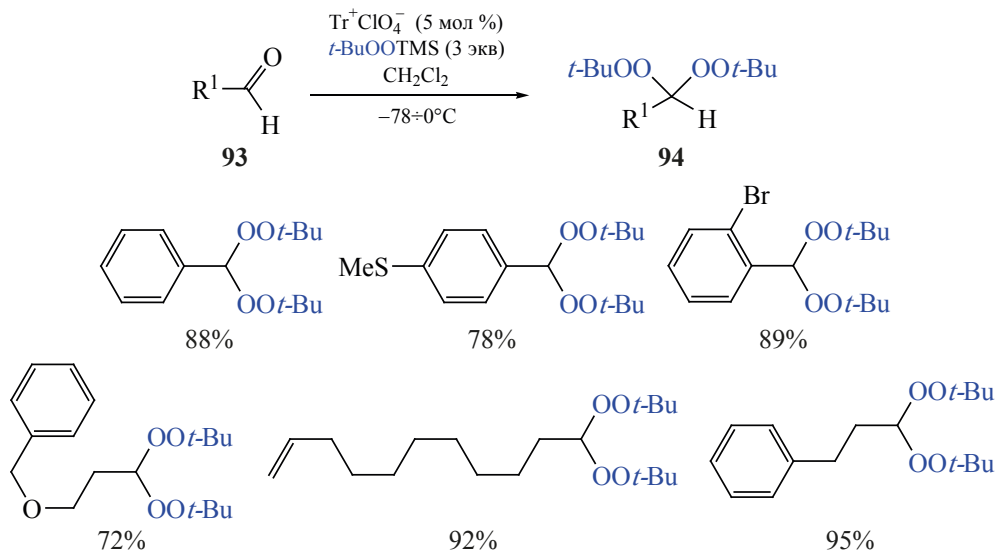


Схема 40. Синтез симметричных биспероксидов **96** алкилированием бисгидропероксидов **95** алкилгалогенидами

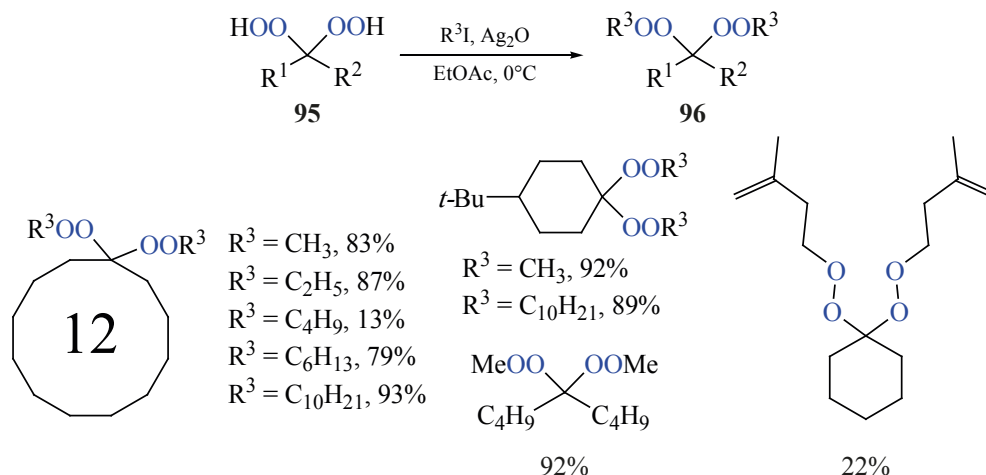
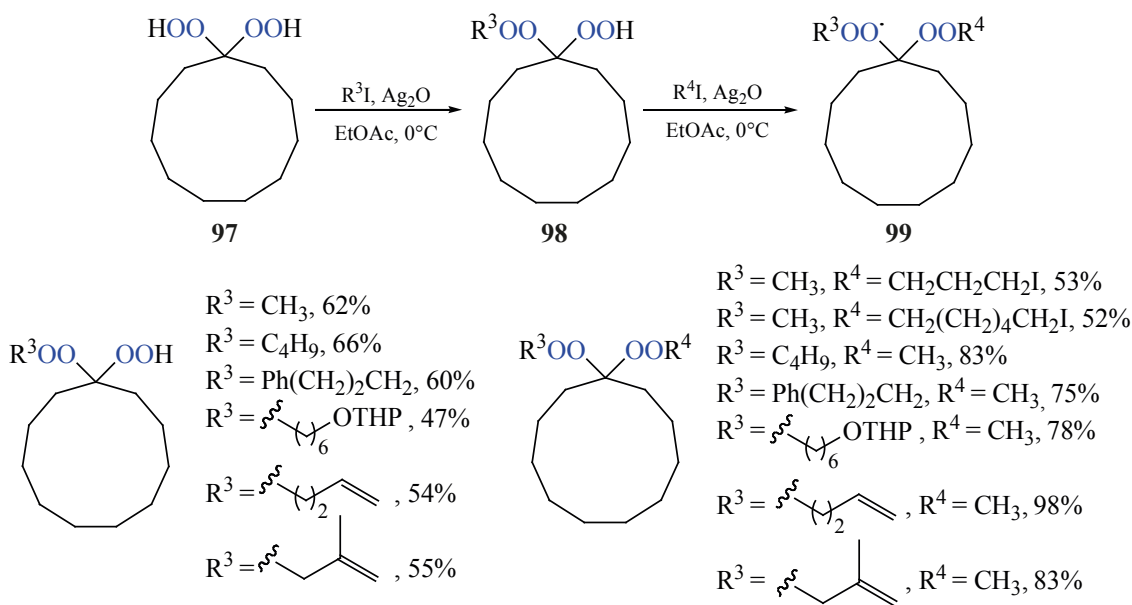


Схема 41. Синтез несимметричных биспероксидов **98** и **99** последовательным алкилированием 1,1-бис(гидроперокси)циклоундеканана **97** алкил йодидами



роксида] можно получить из циклических кетон и пероксида водорода в присутствии кислоты: серной [67], соляной [74, 78, 180–183], азотной [184] или хлорной [185] с хорошими выходами.

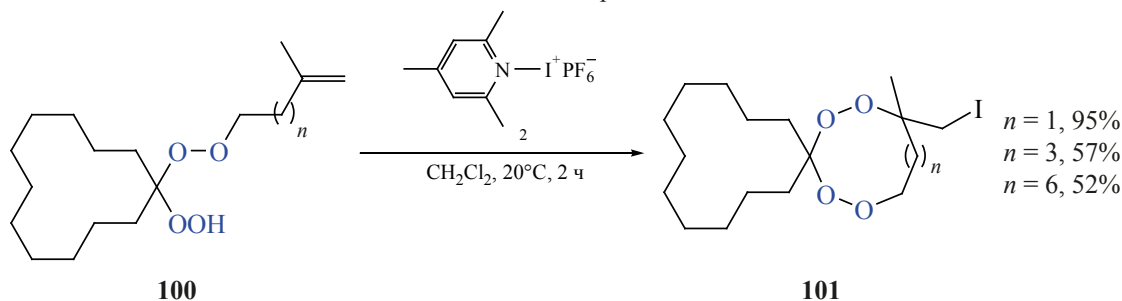
Взаимодействие циклогексанона **112** с 86%-ным водным раствором H_2O_2 в присутствии серной кислоты приводит к 1-гидропероксициклогексил-1-гидроксициклогексилпероксиду **113** с выходом 84% (схема 48) [67]. Важным условием достижения высокого выхода **113** является порядок и скорость прибавления реагентов.

3.2. СИНТЕЗ ИЗ ГЕМИНАЛЬНЫХ БИСГИДРОПЕРОКСИДОВ

Несимметричный 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксид **115** может быть получен из геминального бисгидропероксида **114** при взаимодействии с формальдегидом в присутствии анилина с выходом 60% (схема 49) [186].

Было установлено, что катализируемое йодом взаимодействие геминальных бисгидропероксидов с ацетальдами протекает с заменой только одной алкокси группы на пероксидную с образованием

Схема 42. Синтез циклических геминальных биспероксидов **101** внутримолекулярной циклизацией моноалкилбиспероксидов **100**



1-гидроперокси-1'-алкоксипероксидов с выходами до 64% [187]. Эти же соединения образуются в катализируемых йодом реакциях геминальных бисгидропероксидов с эфирами енолов [187].

4. БИС(1-ГИДРОПЕРОКСИАЛКИЛ)-ПЕРОКСИДЫ

Бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды [1,1'-бис(гидроперокси)бис(алкил)пероксиды] могут быть получены из карбонильных соединений, кеталей или бисгидропероксидов при взаимодействии с пероксидом водорода, катализируемом различными кислотами (схема 50). Замена гидроксигруппы на гидропероксигруппу в 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксидах также приводит к образованию бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов (схема 50). Другие подходы к синтезу бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов включают озонлиз эфиров енолов или алкенов.

4.1. СИНТЕЗ БИС(1-ГИДРОПЕРОКСИАЛКИЛ)-ПЕРОКСИДОВ ИЗ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды **117** были получены с выходами от хороших до высоких при взаимодействии карбонильных соединений **116** с пероксидом водорода [188] или его растворами [74, 180, 189, 190] в присутствии серной кислоты в различных растворителях (схема 51) [67, 86, 191, 192]. В качестве катализатора также могут быть использованы различные кислоты Бренстеда: хлорная [193], соляная [57, 191, 194, 195], 10-камфосульфоновая [189, 190], а также кислоты Льюиса: метилтриоксорений (VII) (MeReO_3) [196] и оксид рения (VII) [111].

Альтернативный метод синтеза бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **119** основан на реакции кеталей **118** с пероксидом водорода, катали-

Схема 43. Синтез моноацилированных геминальных биспероксидов **103** из геминальных бисгидропероксидов **102**

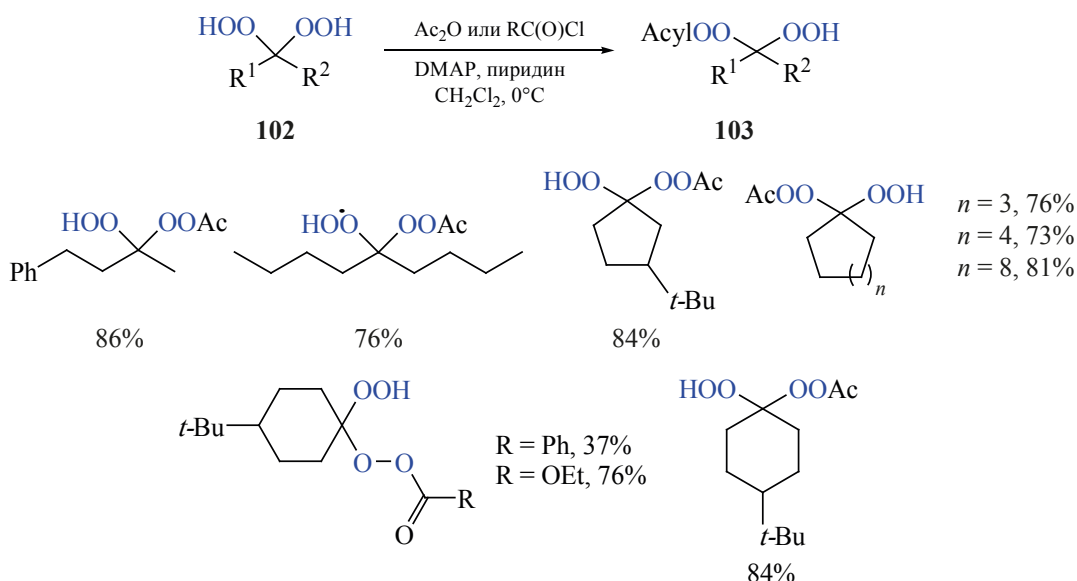


Схема 44. Синтез несимметричных геминальных биспероксидов **105** из моноацилированных геминальных биспероксидов **104**

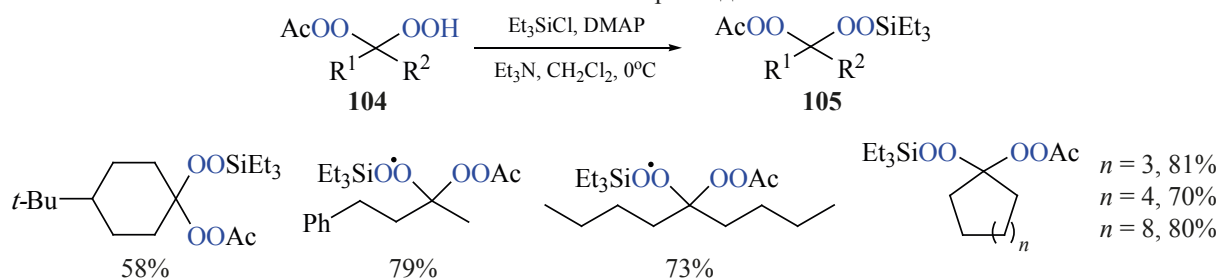
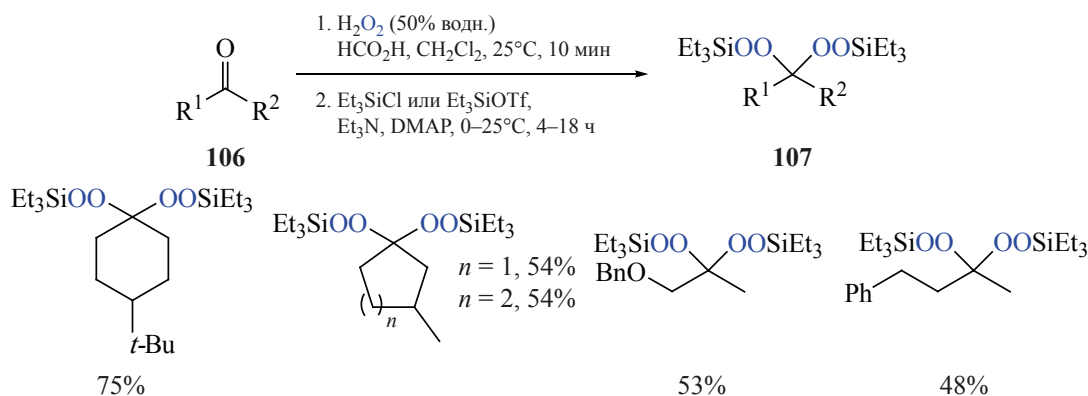


Схема 45. Синтез геминальных бисилилпероксидов **107** из кетонов **106**



зируемой комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ или $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (схема 52) [71].

Известно, что взаимодействие эфиров енолов **120** и **122** с пероксидом водорода в кислой среде приводит к образованию симметричных бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **121** и **123**, соответственно (схема 53) [188, 197].

Установлено, что бис(1-гидропероксиалкил)-пероксиды **125** являются одним из продуктов в ре-

акции эфиров енолов **124** с H_2O_2 (схема 54) [72], но труднодоступность исходных эфиров енолов ограничивает практическое использование этого метода.

4.2. КОНДЕНСАЦИЯ ГЕМИНАЛЬНЫХ БИСГИДРОПЕРОКСИДОВ

Гомоконденсация геминальных бисгидропероксидов **126** и **128** в присутствии кислот приводит к получению бисгидропероксидных произво-

Схема 46. Синтез 2,2-бис(октилперокси)пропана **109**

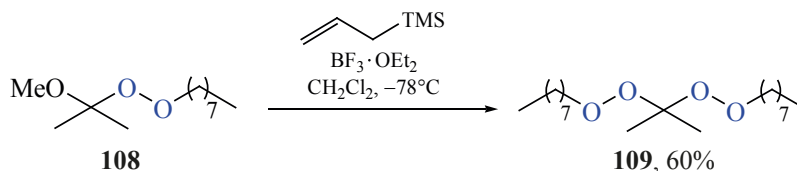


Схема 47. Синтез 3,3-бис(*tert*-бутилперокси)изобензофуран-1(3*H*)-она **111**

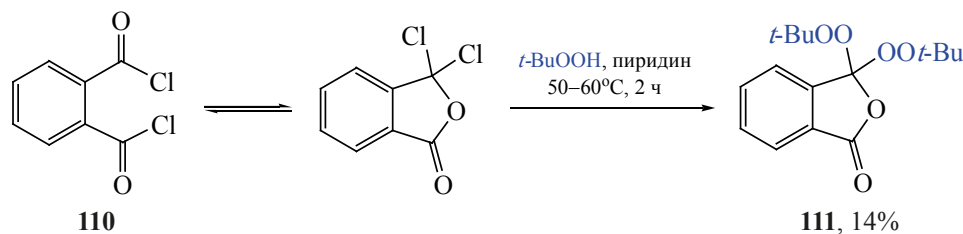
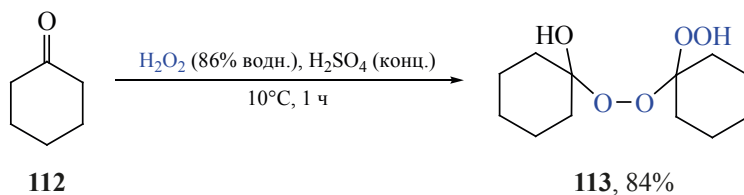
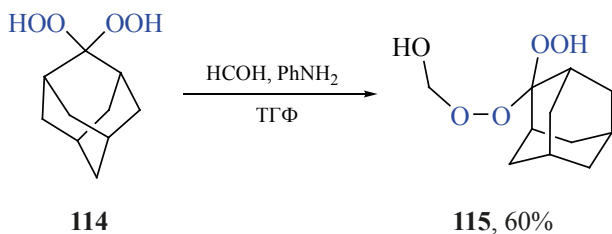
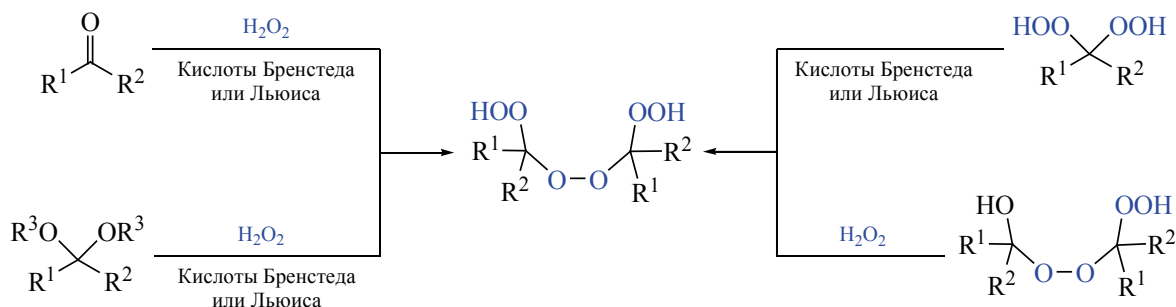


Схема 48. Синтез 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксидов **113** из циклических кетонов **112****Схема 49.** Синтез 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксида **115** из геминального бисгидропероксида **114****Схема 50.** Основные подходы к синтезу бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов

дных циклододеканона **127** и фенолсодержащего кетона **129** с умеренным выходом (схема 55) [85, 141, 198].

Конденсация 1,1-бис(гидроперокси)циклоалканов **130** в присутствии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ позволяет получать бис(1-гидропероксициклоалкил)

пероксиды **131** с выходами от умеренным до хороших (схема 56) [199, 200]. Благодаря широкому спектру подходов к получению исходных геминальных бисгидропероксидов этот метод является наиболее перспективным для получения бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов.

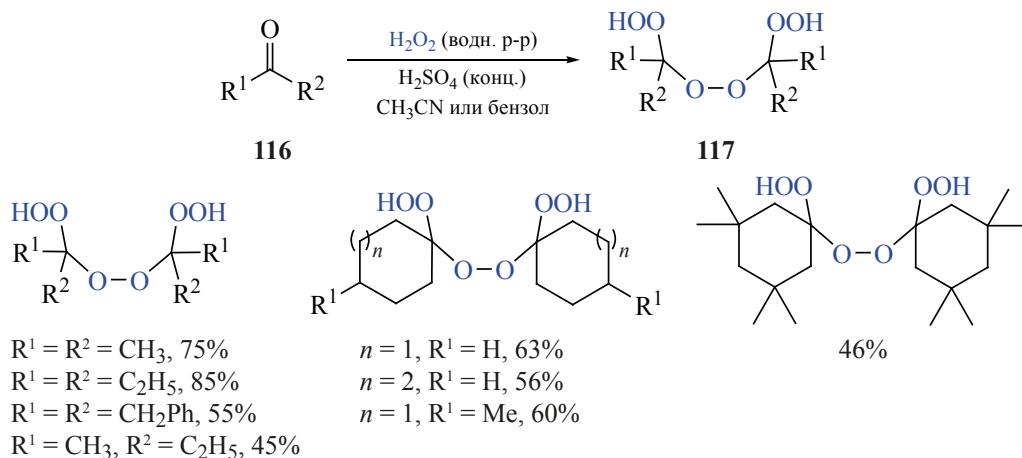
Схема 51. Синтез бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **117** из кетонов **116**

Схема 52. Синтез бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **119** из кеталей **118**

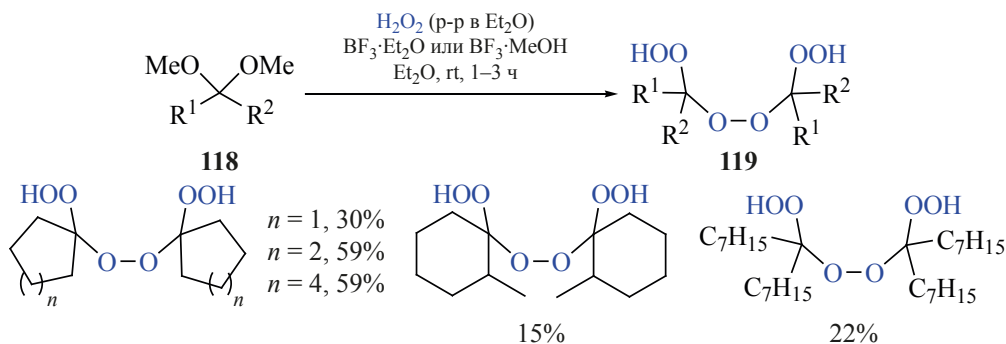


Схема 53. Синтез симметричных бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **121** и **123** из эфиров енолов **120** и **122**, соответственно

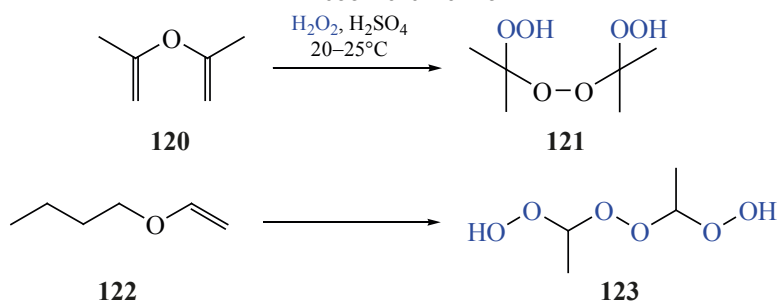


Схема 54. Синтез бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **125** из енол эфиров **124**

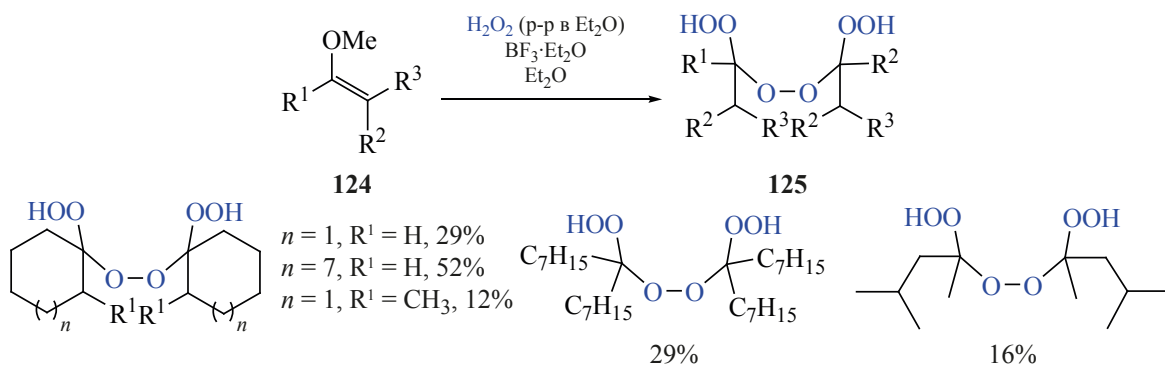


Схема 55. Синтез симметричных бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **127** и **129** из бисгидропероксидов **126** и **128**

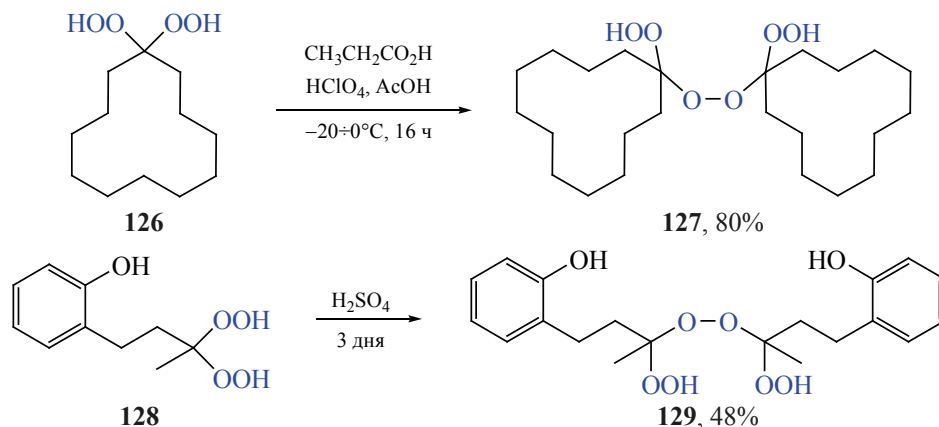


Схема 56. Конденсация 1,1-бис(гидроперокси)циклоалканов **130** катализируемая $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

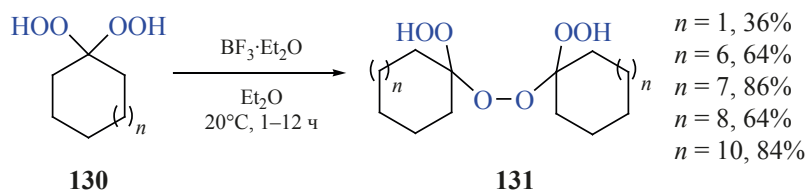


Схема 57. Синтез бис(1-гидропероксициклогексил)пероксида **133**

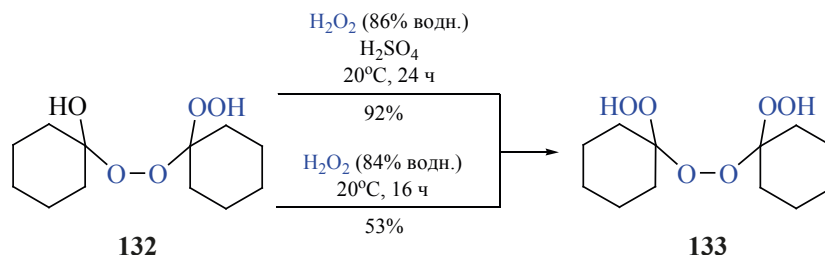
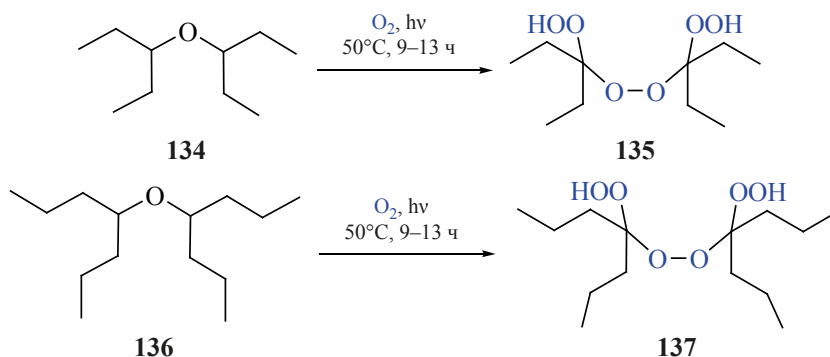


Схема 58. Синтез бис(1-гидропероксиалкил)пероксидов **135** и **137** из простых эфиров **134** и **136**



4.3. ЗАМЕЩЕНИЕ ГИДРОКСИ ГРУППЫ НА ГИДРОПЕРОКСИ ГРУППУ

В нейтральной или кислой среде геминальная гидроксигруппа 1-гидропероксиалкил-1-гидроксиалкилпероксида может быть заменена гидропероксидной группой. Так, бис(1-гидропероксициклогексил)пероксид **133** может быть получен из гидрокси-аналога **132** с хорошим выходом (схема 57) [67, 74].

4.4. ДРУГИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА БИС(1-ГИДРОПЕРОКСИАЛКИЛ)- ПЕРОКСИДОВ

Бис(1-гидропероксиалкил)пероксиды могут быть получены из простых эфиров при облучении в атмосфере кислорода. При мощном облучении (500 Вт) в кварцевом реакторе эфиры **134** и **136** окисляются до соответствующих гидропероксидов **135** и **137** (схема 58) [201]. Фактически, эта

реакция моделирует хорошо известные процессы автоокисления простых эфиров (например, диэтилового эфира или тетрагидрофурана) молекулярным кислородом [202, 203].

ВЫВОДЫ

Анализ литературных данных показал, что к настоящему моменту известен достаточно широкий спектр подходов к синтезу геминальных биспероксидов. Главным образом эти методы основаны на реакциях карбонильных соединений с пероксидом водорода, алкилгидропероксидами и геминальными бисгидропероксидами, а также на озонлизе ненасыщенных соединений в присутствии H_2O_2 . Большинство описанных методов синтеза требуют использования катализаторов на основе кислот Льюиса и Бренстеда. Ограничением большинства известных методов синтеза геминальных биспероксидов является крайне низкая селективность синтеза целевого пероксида. Как правило, в реак-

циях образуется смесь близких по строению пероксидных соединений. Проблему селективного образования геминальных бисгидропероксидов удалось решить путем использования в качестве исходных реагентов кеталей и эфиров енолов в реакциях с H_2O_2 и гидропероксидами.

Прогресс в химии геминальных биспероксидных соединений был и остается тесно связанным с использованием кеталей, карбонильных соединений, эфиров енолов и алкенов в качестве исходных субстратов. Дальнейшее развитие методов синтеза геминальных бисгидропероксидов, биспероксидов, 1,1'-бис(гидроперокси)бис(алкил)пероксидов, 1-гидроперокси-1'-гидроксибис(алкил)пероксидов и аналогичных структур основывается на поиске новых ненасыщенных и геминальных дизамещенных исходных соединений, которые могут реагировать с гидропероксидами.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-43-04417).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhou W.-S., Xu X.-X. *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 211–216. doi 10.1021/ar00043a005
- White N.J. *Science*. **2008**, *320*, 330–334. doi 10.1126/science.1155165
- Haynes R.K., Vonwiller S.C. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 73–79. doi 10.1021/ar950058w
- Kumar V., Mahajan A., Chibale K. *Biorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 2236–2275. doi 10.1016/j.bmc.2008.10.072
- Meshnick S.R., Jefford C.W., Posner G.H., Avery M.A., Peters W. *Parasitol. Today*. **1996**, *12*, 79–82. doi 10.1016/0169-4758(96)80660-0
- Vil' V.A., Yaremenko I.A., Plovaisky A.I., Terent'ev A.O. *Molecules*. **2017**, *22*, 117. doi 10.3390/molecules22010117
- Tang Y., Dong Y., Vennerstrom J.L. *Med. Res. Rev.* **2004**, *24*, 425–448. doi 10.1002/med.10066
- Jefford C.W. *Drug Discov. Today*. **2007**, *12*, 487–495. doi 10.1016/j.drudis.2007.04.009
- Opsenica D.M., Šolaja B.A. *J. Serb. Chem. Soc.* **2009**, *74*, 1155–1193. doi 10.2298/JSC09111550
- Dembitsky V.M. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 223–251. doi 10.1016/j.ejmech.2007.04.019
- Chaturvedi D., Goswami A., Pratim Saikia P., Barua N.C., Rao P.G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 435–454. doi 10.1039/B816679J
- Liu D.-Z., Liu J.-K. *Nat. Prod. Bioprospect.* **2013**, *3*, 161–206. doi 10.1007/s13659-013-0042-7
- Yaremenko I.A., Coghi P., Prommana P., Qiu C., Radulov P.S., Qu Y., Belyakova Y.Y., Zanforlin E., Kokorekin V.A., Wu Y.Y.J., Fleury F., Uthaiipibull C., Wong V.K.W., Terent'ev A.O. *ChemMedChem*. **2020**, *15*, 1118–1127. doi 10.1002/cmcd.202000042
- Vil' V.A., Yaremenko I.A., Fomenkov D.I., Levitsky D.O., Fleury F., Terent'ev A.O. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 722–726. doi 10.1007/s10593-020-02722-4
- Coghi P., Yaremenko I.A., Prommana P., Radulov P.S., Syroeshkin M.A., Wu Y.J., Gao J.Y., Gordillo F.M., Mok S., Wong V.K.W., Uthaiipibull C., Terent'ev A.O. *ChemMedChem*. **2018**, *13*, 902–908. doi 10.1002/cmcd.201700804
- Yaremenko I.A., Syroeshkin M.A., Levitsky D.O., Fleury F., Terent'ev A.O. *Med. Chem. Res.* **2017**, *26*, 170–179. doi 10.1007/s00044-016-1736-2
- Keiser J., Utzinger J. *Trends Parasitol.* **2007**, *23*, 555–562. doi 10.1016/j.pt.2007.07.012
- Muraleedharan K.M., Avery M.A. *Drug Discov. Today*. **2009**, *14*, 793–803. doi 10.1016/j.drudis.2009.05.008
- Panic G., Duthaler U., Speich B., Keiser J. *Int. J. Parasitol. Drugs Drug Resist.* **2014**, *4*, 185–200. doi 10.1016/j.ijpddr.2014.07.002
- Cowan N., Yaremenko I.A., Krylov I.B., Terent'ev A.O., Keiser J. *Biorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 5175–5181. doi 10.1016/j.bmc.2015.02.010
- Ingram K., Yaremenko I.A., Krylov I.B., Hofer L., Terent'ev A.O., Keiser J. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 8700–8711. doi 10.1021/jm3009184
- Efferth T., Marschall M., Wang X., Huang S.-M., Hauber I., Olbrich A., Kronschnabl M., Stamminger T., Huang E.-S. *J. Mol. Med.* **2002**, *80*, 233–242. doi 10.1007/s00109-001-0300-8
- Efferth T., Romero M.R., Wolf D.G., Stamminger T., Marin J.J.G., Marschall M. *Clin. Infect. Dis.* **2008**, *47*, 804–811. doi 10.1086/591195
- Jia M., Zhao R., Xu B., Yan W., Chu F., Gu H., Xie T., Xiang H., Ren J., Chen D., Wang P., Lei H. *MedChemComm.* **2017**, *8*, 148–151. doi 10.1039/C6MD00344C

25. Vil' A.V., Yaremenko A.I., Povaisky I.A., Terent'ev A.O. *Molecules*. **2017**, *22*, 1881. doi 10.3390/molecules22111881
26. Yaremenko I.A., Radulov P.S., Belyakova Y.Y., Demina A.A., Fomenkov D.I., Barsukov D.V., Subbotina I.R., Fleury F., Terent'ev A.O. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4734–4751. doi 10.1002/chem.201904555
27. Yaremenko I.A., Syromyatnikov M.Y., Radulov P.S., Belyakova Y.Y., Fomenkov D.I., Popov V.N., Terent'ev A.O. *Molecules*. **2020**, *25*, 1954. doi 10.3390/molecules25081954
28. Kitis M. *Environ. Int.* **2004**, *30*, 47–55. doi 10.1016/S0160-4120(03)00147-8
29. Chassot A.L.C., Poisl M.I.P., Samuel S.M.W. *Braz. Dent. J.* **2006**, *17*, 117–121. doi 10.1590/S0103-64402006000200006
30. Baldry M.G.C., French M.S. *Water Sci. Technol.* **1989**, *21*, 203–206. doi 10.2166/wst.1989.0100
31. Alvaro J.E., Moreno S., Dianez F., Santos M., Carrasco G., Urrestarazu M. *J. Food Eng.* **2009**, *95*, 11–15. doi 10.1016/j.jfoodeng.2009.05.003
32. Luukkonen T., Pehkonen S.O. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **2017**, *47*, 1–39. doi 10.1080/10643389.2016.1272343
33. Tropina V.I., Krivykh O.V., Sadchikova N.P., Terent'ev A.O., Krylov I.B. *Pharm. Chem. J.* **2010**, *44*, 248–250. doi 10.1007/s11094-010-0441-6
34. Wu X.-F., Gong J.-L., Qi X. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 5807–5817. doi 10.1039/C4OB00276H
35. Schmidt R.J. *Appl. Catal., A.* **2005**, *280*, 89–103. doi 10.1016/j.apcata.2004.08.030
36. Zhu Y., Wang Q., Cornwall R.G., Shi Y. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8199–8256. doi 10.1021/cr500064w
37. Fisher T.J., Dussault P.H. *Tetrahedron*. **2017**, *73*, 4233–4258. doi 10.1016/j.tet.2017.03.039
38. Vil' V.A., Gorlov E.S., Bityukov O.V., Barsegyan Y.A., Romanova Y.E., Merkulova V.M., Terent'ev A.O. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 3173–3181. doi 10.1002/adsc.201900271
39. Barsegyan Y.A., Vil' V.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 1035–1037. doi 10.1007/s10593-019-02572-9
40. Gaylord N.G., Mandal B.M., Martan M. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 555–559. doi 10.1002/pol.1976.130140908
41. Emami S.H., Salovey R., Hogen-Esch T.E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3021–3026. doi 10.1002/pola.10367
42. Russell K.E. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1007–1038. doi 10.1016/S0079-6700(02)00007-2
43. Islamova R.M., Ishkinina O.I., Nazarova S.V., Chupakhin O.N., Utepova I.A., Andriyashina N.M., Terent'ev A.O. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *62*, 1282–1285. doi 10.1007/s11172-013-0177-z
44. Klapötke T.M., Wloka T. *Patai'S Chemistry of Functional Groups*. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd. **2009**, 1–28. doi 10.1002/9780470682531.pat0879
45. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press, **1953**.
46. Антоновский В.Л. *Органические перекисные инициаторы*. М.: Химия, **1972**.
47. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. *Физическая химия органических пероксидов*. М.: Академкнига, **2003**.
48. Рахимов А.И. *Химия и технология органических перекисных соединений*. М.: Химия, **1979**.
49. Swern D. *Organic peroxides*. New York: Wiley-Interscience, **1970**.
50. *The Chemistry of Peroxides*. Ed. F. Liebman, A. Greer, Z. Rappoport, I. Marek, S. Patai. Hoboken: John Wiley & Sons. **2015**, 3.
51. Schulz M. *Peroxide Chemistry: Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen Transfer*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. **2005**, 1–38. doi 10.1002/3527600396.ch1
52. Vil' V.A., Gomes G.d.P., Ekimova M.V., Lyssenko K.A., Syroeshkin M.A., Nikishin G.I., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13427–13445. doi 10.1021/acs.joc.8b02218
53. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. *Handbook of Free Radical Initiators*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. **2005**, 61–127. doi 10.1002/0471721476.ch4
54. Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S. *Handbook of Free Radical Initiators*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. **2005**, 129–282. doi 10.1002/0471721476.ch5
55. Sheppard C.S., Kamath V.R. *Polym. Eng. Sci.* **1979**, *19*, 597–606. doi 10.1002/pen.760190902
56. *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology*. 2nd Edn. Eds. M. Mishra, Y. Yagci. Boca Raton: CRC Press, **2016**.
57. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Tursina A.I., Chernyshev V.V., Nikishin G.I. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3169–3174. doi 10.1021/jo7027213
58. Luft G., Bitsch H., Seidl H. *J. Macromol. Sci. A.* **1977**, *11*, 1089–1112. doi 10.1080/00222337708061313
59. Lowell A.I., Price J.R. *J. Polym. Sci.* **1960**, *43*, 1–12. doi 10.1002/pol.1960.1204314101

60. Li X., Koseki H., Iwata Y., Mok Y.-S. *J. Loss Prev. Process Ind.* **2004**, *17*, 23–28. doi 10.1016/j.jlp.2003.08.003
61. Adam W. *Peroxide Chemistry: Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen Transfer*. Weinheim: Wiley-VCH. **2000**.
62. Schwartz C., Dussault P.H. *Patai's Chemistry of Functional Groups*. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd. **2009**, 1–38. doi 10.1002/9780470682531.pat0871
63. van Tonder J.H. *Synlett.* **2014**, *25*, 1629–1630. doi 10.1055/s-0034-1378210
64. Kropf H. *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*. **1988**.
65. Zmitek K., Zupan M., Iskra J. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3895–3908. doi 10.1039/B711647K
66. Gandhi H., O'Reilly K., Gupta M.K., Horgan C., O'Leary E.M., O'Sullivan T.P. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 19506–19556. doi 10.1039/C6RA28489B
67. McCullough K.J., Morgan A.R., Nonhebel D.C., Pauson P.L., White G.J. *J. Chem. Res. (M)*. **1980**, 601–628.
68. Cubbon R.C.P., Hewlett C. *J. Chem. Soc. C. Org.* **1968**, 2986–2988. doi 10.1039/J39680002986
69. Jefford C.W., Li Y., Jaber A., Boukouvalas J. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 2589–2596. doi 10.1080/00397919008051466
70. Li Y., Hao H.-D., Zhang Q., Wu Y. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1615–1618. doi 10.1021/ol900262t
71. Terent'ev A.O., Kutkin A.V., Platonov M.M., Ogibin Y.N., Nikishin G.I. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7359–7363. doi 10.1016/S0040-4039(03)01844-6
72. Terent'ev A.O., Kutkin A.V., Platonov M.M., Vorontsov I.I., Antipin M.Y., Ogibin Y.N., Nikishin G.I. *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 681–687. doi 10.1023/B:RUCB.0000035657.58776.cc
73. Wittig G., Pieper G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, *73*, 295–297. doi 10.1002/cber.19400730402
74. Criegee R., Schnorrenberg W., Becke J. *Liebigs Ann.* **1949**, *565*, 7–21. doi 10.1002/jlac.19495650103
75. Criegee R., Pilz H., Flygare H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, *72*, 1799–1804. doi 10.1002/cber.19390720926
76. Criegee R., Dietrich H. *Liebigs Ann.* **1948**, *560*, 135–141. doi 10.1002/jlac.19485600107
77. Wooding N.S., Higginson W.C.E., Cooper W., Davison W.H.T., Cocker W., Cross B.E., McCormick J., Pelletier S.W., Josey A.D., Bauer L., Baxter J.N., Cymerman J., Sheldon W.J., Dawson J.K., Astell-Burt A., Hammick D.L., Curtis R.G., Silberman H., Bryan J.D. *J. Chem. Soc.* **1952**, 1178–1189. doi 10.1039/JR9520001178
78. Kharasch M.S., Sosnovsky G. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1322–1326. doi 10.1021/jo01103a021
79. Brown N., Hartig M.J., Roedel M.J., Anderson A.W., Schweitzer C.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1756–1759. doi 10.1021/ja01612a010
80. Zorn H., Till H., Mitterhofer F. *Monatsh Chem. Verw. Teile Anderer Wiss.* **1965**, *96*, 430–442. doi 10.1007/BF00909451
81. Milas N.A., Belič I. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3358–3361. doi 10.1021/ja01522a050
82. Warnant J., Jofy R., Muthieu J., Velluz L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1957**, 331.
83. Velluz L., Amiard G., Martel J., Warnant J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1957**, 879.
84. Cosijn A.H.M., Ossewold M.G.J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1968**, *87*, 1264–1271. doi 10.1002/recl.19680871108
85. Milas N.A., Golubovic A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6461–6462. doi 10.1021/ja01533a033
86. Milas N.A., Golubović A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5824–5826. doi 10.1021/ja01530a068
87. Ferrari C.G., Kazuo H. Пат. US3047406A (1962). США.
88. Groth P. *Acta Chem. Scand.* **1975**, *29a*, 840–842. doi 10.3891/acta.chem.scand.29a-0840
89. Kim H.-S., Nagai Y., Ono K., Begum K., Wataya Y., Hamada Y., Tsuchiya K., Masuyama A., Nojima M., McCullough K.J. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 2357–2361. doi 10.1021/jm010026g
90. Ledaal T. S.T. *Acta Chem. Scand.* **1967**, 1658–1659. doi 10.3891/acta.chem.scand.21-1658
91. Dāshes T L.T. *Acta Chem. Scand.* **1971**, 1906–1908. doi 10.3891/acta.chem.scand.25-1906
92. Ramirez A., Woerpel K.A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4617–4620. doi 10.1021/ol051703u
93. Nagahama S., Kobayashi H., Akiyoshi S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 366–370. doi 10.1246/bcsj.32.366
94. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Ogibin Y.N., Nikishin G.I. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 1281–1287. doi 10.1080/00397910701226384
95. Todorović N.M., Stefanovic M., Tinant B., Declercq J.-P., Makler M.T., Solaja B.A. *Steroids.* **1996**, *61*, 688–696. doi 10.1016/S0039-128X(96)00203-6
96. Šolaja B.A., Terzić N., Pocsfalvi G., Gerena L., Tinant B., Opsenica D., Milhous W.K. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 3331–3336. doi 10.1021/jm020891g

97. Kumawat M.K., Parida P., Chetia D. *Med. Chem. Res.* **2016**, *25*, 1993–2004. doi 10.1007/s00044-016-1644-5
98. Khosravi K., Pirbodaghi F., Kazemi S., Asgari A. *J. Iran. Chem. Soc.* **2015**, *12*, 1333–1337. doi 10.1007/s13738-015-0598-8
99. Bunge A., Hamann H.-J., Liebscher J. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 524–526. doi 10.1016/j.tetlet.2008.11.055
100. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Kashin A.S., Nikishin G.I. *Tetrahedron.* **2008**, *64*, 7944–7948. doi 10.1016/j.tet.2008.06.027
101. Vil' V.A., Gomes G.d.P., Bityukov O.V., Lyssenko K.A., Nikishin G.I., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3372–3376. doi 10.1002/anie.201712651
102. Terent'ev A., Platonov M., Kutkin A. *Open Chem.* **2006**, *4*, 207–215. doi 10.2478/s11532-006-0012-6
103. Vil' V.A., Barsegyan Y.A., Kuhn L., Ekimova M.V., Semenov E.A., Korlyukov A.A., Terent'ev A.O., Alabugin I.V. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5313–5322. doi 10.1039/D0SC01025A
104. Das B., Veeranjanyulu B., Krishnaiah M., Balasubramanyam P. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *284*, 116–119. doi 10.1016/j.molcata.2008.01.016
105. Azarifar D., Najminejad Z., Khosravi K. *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 826–836. doi 10.1080/00397911.2011.610549
106. Surya Prakash G.K., Shakhmin A., Grinton K.E., Rao S., Mathew T., Olah G.A. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3616–3622. doi 10.1039/C4GC00586D
107. Azarifar D., Khosravi K., Soleimanei F. *Molecules.* **2010**, *15*, 1433. doi 10.3390/molecules15031433
108. Yan X., Chen J., Zhu Y.-T., Qiao C. *Synlett.* **2011**, *2011*, 2827–2830. doi 10.1055/s-0031-1289864
109. Khosravi K., Kazemi S. *J. Chin. Chem. Soc.* **2012**, *59*, 641–644. doi 10.1002/jccs.201100605
110. Iskra J., Bonnet-Delpon D., Bégué J.-P. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6309–6312. doi 10.1016/S0040-4039(03)01472-2
111. Ghorai P., Dussault P.H. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4577–4579. doi 10.1021/ol801859c
112. Hang J., Ghorai P., Finkenstaedt-Quinn S.A., Findik I., Sliz E., Kuwata K.T., Dussault P.H. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1233–1243. doi 10.1021/jo202265j
113. Azarifar D., Khosravi K., Soleimanei F. *Synthesis.* **2009**, *2009*, 2553–2556. doi 10.1055/s-0029-1217394
114. Azarifar D., Khosravi K. *J. Iran. Chem. Soc.* **2011**, *8*, 1006–1013. doi 10.1007/BF03246556
115. Sashidhara K.V., Avula S.R., Ravithej Singh L., Palnati G.R. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4880–4884. doi 10.1016/j.tetlet.2012.07.001
116. Žmitek K., Zupan M., Stavber S., Iskra J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2491–2494. doi 10.1021/ol060590r
117. Žmitek K., Zupan M., Stavber S., Iskra J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6534–6540. doi 10.1021/jo0708745
118. Zhang Q., Li Y., Wu Y.-K. *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 1304–1308. doi 10.1002/cjoc.200790242
119. Das B., Krishnaiah M., Veeranjanyulu B., Ravikanth B. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6286–6289. doi 10.1016/j.tetlet.2007.07.012
120. Radulov P.S., Vil' V.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 299–301. doi 10.1007/s10593-020-02657-w
121. Khosravi K., Zendehtel M., Naserifar S., Tavakoli F., Khalaji K., Asgari A. *J. Chem. Res.* **2016**, *40*, 744–749. doi 10.3184/174751916X14792244600532
122. Do S.-H., Batchelor B., Lee H.-K., Kong S.-H. *Chemosphere.* **2009**, *75*, 8–12. doi 10.1016/j.chemosphere.2008.11.075
123. Hasan M.A., Zaki M.I., Pasupulety L., Kumari K. *Appl. Catal., A.* **1999**, *181*, 171–179. doi 10.1016/S0926-860X(98)00430-X
124. Yang Y., Tseung A.C.C., Lin Z.G. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *370*, 159–164. doi 10.1016/0022-0728(94)03201-7
125. Masuyama A., Sugawara T., Nojima M., McCullough K.J. *Tetrahedron.* **2003**, *59*, 353–366. doi 10.1016/S0040-4020(02)01522-3
126. Lempers H.E.B., Sheldon R.A., Swift K.A.D. *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 830–831. doi 10.1246/cl.2002.830
127. Ogibin Y.N., Terent'ev A.O., Ananikov V.P., Nikishin G.I. *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 2149–2155. doi 10.1023/A:1015009603719
128. Blank O., Raschke N., Heinrich M.R. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1758–1760. doi 10.1016/j.tetlet.2010.01.098
129. Prechter A., Heinrich M.R. *Synthesis.* **2011**, *2011*, 1515–1525. doi 10.1055/s-0030-1260006
130. Ogibin Y.N., Starostin E.K., Aleksandrov A.V., Pivnitsky K.K., Nikishin G.I. *Synthesis.* **1994**, *1994*, 901–903. doi 10.1055/s-1994-25596
131. Liu Y.-H., Deng J., Gao J.-W., Zhang Z.-H. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 441–447. doi 10.1002/adsc.201100561
132. Terent'ev A.O., Khodykin S.V., Krylov I.B., Ogibin Y.N., Nikishin G.I. *Synthesis.* **2006**, *2006*, 1087–1092. doi 10.1055/s-2006-926386

133. Terent'ev A.O., Borisov D.A., Krylov I.B., Nikishin G.I. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 3151–3164. doi 10.1080/00397910701545171
134. Nikishin G.I., Kapustina N.I., Sokova L.L., Bitukov O.V., Terent'ev A.O. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152154. doi 10.1016/j.tetlet.2020.152154
135. Pettinari C., Marchetti F., Cingolani A., Drozdov A., Troyanov S. *Chem. Commun.* **2000**, 1901–1902. doi 10.1039/B005221N
136. Tada N., Cui L., Okubo H., Miura T., Itoh A. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2383–2386. doi 10.1002/adsc.201000357
137. Cui L., Tada N., Okubo H., Miura T., Itoh A. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2347–2350. doi 10.1039/C1GC15437K
138. Tada N., Cui L., Okubo H., Miura T., Itoh A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1772–1774. doi 10.1039/B917056A
139. Starkl Renar K., Pecar S., Iskra J. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9369–9372. doi 10.1039/C5OB01503K
140. Cagliion L., Gasparini F., Misiti D., Palmieri G. *Tetrahedron.* **1978**, *34*, 135–139. doi 10.1016/0040-4020(78)88048-X
141. Hamann H.-J., Liebscher J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1873–1876. doi 10.1021/jo991457y
142. Hamann H.-J., Bunge A., Liebscher J. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6849–6851. doi 10.1002/chem.200800932
143. Tsuchiya K., Hamada Y., Masuyama A., Nojima M., McCullough K.J., Kim H.-S., Shibata Y., Wataya Y. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4077–4080. doi 10.1016/S0040-4039(99)00653-X
144. Robertson J.C., Verzino W.J. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 545–547. doi 10.1021/jo00827a068
145. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. *Озон и его реакции с органическими соединениями*. М.: Наука, **1974**.
146. Bailey P.S. *Ozonation in Organic Chemistry*. New York: Academic Press, **1978**, 25–43.
147. Эмануэль Н.М. *Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления*. М.: Химия, **1969**.
148. Adam W. *Four-membered Ring Peroxides: 1,2-Dioxetanes and α -Peroxylactones*. Ed. S. Patai. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. **1983**, 829–920. doi 10.1002/9780470771730.ch24
149. *Organic Peroxides*. Ed. W. Ando. Chichester: Wiley. **1992**.
150. Maltha P.R.A., Tijssen S.B. Пат. US3409600A (**1968**). США.
151. Matsuyama K., Kumura H. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1766–1770. doi 10.1021/jo00059a029
152. Yasushi S., Yasumasa W., Hiromi K., Tomoyuki N., Shuji S., Yasuhiko S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 664–667. doi 10.1246/bcsj.65.664
153. Nwoko D., Wells M.O., Bock L.A. Пат. WO/2003/000655 (**2003**).
154. Rieche A., Bischoff C., Dietrich P. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2932–2936. doi 10.1002/cber.19610941115
155. Nazarova Z.F., Bocharova Y.E., Batog A.E., Romancevich M.K. *Russ. J. Org. Chem.* **1966**, *2*, 249–251.
156. Augusto P., Giuliano B., Carlo B., Augusto P.C., Spartaco F. Пат. US3296184A (**1967**). США.
157. Yurzhenko T.I., Elagin G.I., Karpenko A.N., Mamchur L.P. *Izv. Vuzov, Ser. Khim. Khim. Tekhnol.* **1970**, *13*, 1457–1460.
158. Schweitzer-Chaput B., Boess E., Klusmann M. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4944–4947. doi 10.1021/acs.orglett.6b02419
159. Oldekop Y.A., Moiseichuk K.L., Yuvchenko A.P., Isahanyan A.L. *Vestsi Akad. Navuk BSSR, Ser. Khim. Navuk.* **1976**, *2*, 105–108.
160. Bloodworth A.J., Bunce R.J. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, 11–18. doi 10.1016/S0022-328X(00)85432-7
161. Chapurkin V.V., Drevin V.E. *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, *35*, 1551–1551.
162. Sorokina A.N., Batog A.E., Romancevich M.K. *Russ. J. Org. Chem.* **1967**, *3*, 827.
163. Mashnenko O.M., Sorokina A.N., Batog A.E., Mironenko N.I., Romancevich M.K. *Sov. Prog. Chem. (Engl. Transl.)*. **1971**, *37*, 97–99.
164. Schulz M., Likowski K. *Z. Chem.* **1980**, *20*, 53–53. doi 10.1002/zfch.19800200205
165. Wang X., Pan Y., Huang K.-W., Lai Z. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5630–5633. doi 10.1021/acs.orglett.5b02881
166. Yuvchenko A.P., Beresnevich L.B., Zhukovskaya N.A., Kozlov N.G., Moiseichuk K.L., Oldekop Y.A. *Russ. J. Org. Chem.* **1988**, *24*, 1703–1706.
167. Terent'ev A.O., Kutkin A.V., Troizky N.A., Ogibin Y.N., Nikishin G.I. *Synthesis.* **2005**, *2005*, 2215–2219. doi 10.1055/s-2005-872093
168. Schweitzer-Chaput B., Sud A., Pintér Á., Dehn S., Schulze P., Klusmann M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13228–13232. doi 10.1002/anie.201306752
169. Matsuyama K., Sugiura T., Minoshima Y. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5520–5525. doi 10.1021/jo00122a035

170. Mukaiyama T., Miyoshi N., Kato J.-I., Ohshima M. *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 1385–1388. doi 10.1246/cl.1986.1385
171. Buncel E., Davies A.G. *J. Chem. Soc.* **1958**, 1550–1556. doi 10.1039/JR9580001550
172. Dauben J.H., Honnen L., Harmon K. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1442–1445. doi 10.1021/jo01078a608
173. Hamada Y., Tokuhara H., Masuyama A., Nojima M., Kim H.-S., Ono K., Ogura N., Wataya Y. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 1374–1378. doi 10.1021/jm010473w
174. McCullough K.J., Ito T., Tokuyasu T., Masuyama A., Nojima M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5529–5532. doi 10.1016/S0040-4039(01)01015-2
175. Kyasa S., Puffer B.W., Dussault P.H. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3452–3456. doi 10.1021/jo4001564
176. Ito T., Tokuyasu T., Masuyama A., Nojima M., McCullough K.J. *Tetrahedron.* **2003**, *59*, 525–536. doi 10.1016/S0040-4020(02)01556-9
177. Ghorai P., Dussault P.H. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4572–4575. doi 10.1021/ol9018216
178. Dussault P.H., Lee I.Q., Lee H.-J., Lee R.J., Niu Q.J., Schultz J.A., Zope U.R. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8407–8414. doi 10.1021/jo991714z
179. Milas N.A., Klein R.J. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 848–851. doi 10.1021/jo01266a084
180. Kropf H., Bernert C.R., Dahlenburg L. *Tetrahedron.* **1970**, *26*, 3279–3287. doi 10.1016/S0040-4020(01)92907-2
181. Cardinale G., Laan J.A.M., Ward J.P. *Tetrahedron.* **1985**, *41*, 2899–2902. doi 10.1016/S0040-4020(01)96613-X
182. Cooper W., Davison W.H.T. *J. Chem. Soc.* **1952**, 1180–1182. doi 10.1039/JR9520001178
183. Kerur D.R., Diaper D.G.M. *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 3110–3113. doi 10.1139/v73-463
184. Zang N., Qian X.-M., Liu Z.-Y., Shu C.-M. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *124*, 1131–1139. doi 10.1007/s10973-015-5209-5
185. Lee B., Story P.R., Sanderson J.R. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2314–2315. doi 10.1021/jo00875a021
186. Tyumkina T.V., Makhmudiyarova N.N., Kiyamudinova G.M., Meshcheryakova E.S., Bismukhmetov K.S., Abdullin M.F., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron.* **2018**, *74*, 1749–1758. doi 10.1016/j.tet.2018.01.045
187. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Krylov I.B., Chernyshev V.V., Nikishin G.I. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 4435–4441. doi 10.1039/B809661A
188. Criegee R., Metz K. *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1714–1718. doi 10.1002/cber.19560890720
189. Bunge A., Hamann H.-J., Dietz D., Liebscher J. *Tetrahedron.* **2013**, *69*, 2446–2450. doi 10.1016/j.tet.2013.01.032
190. Bunge A., Hamann H.-J., McCalmont E., Liebscher J. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4629–4632. doi 10.1016/j.tetlet.2009.05.096
191. Milas N.A., Golubović A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3361–3364. doi 10.1021/ja01522a051
192. Sanderson J.R., Zeiler A.G. *Synthesis.* **1975**, *1975*, 388–390. doi 10.1055/s-1975-23765
193. Busch P., Story P.R. *Synthesis.* **1970**, *1970*, 181–183. doi 10.1055/s-1970-21592
194. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Sonneveld E.J., Peschar R., Chernyshev V.V., Starikova Z.A., Nikishin G.I. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7237–7243. doi 10.1021/jo071072c
195. Hawkins E.G.E. *J. Chem. Soc. C. Org.* **1969**, 2671–2677. doi 10.1039/J39690002671
196. Franco L.L., de Almeida M.V., e Silva L.F.R., Vieira P.P.R., Pohlit A.M., Valle M.S. *Chem. Biol. Drug. Des.* **2012**, *79*, 790–797. doi 10.1111/j.1747-0285.2012.01345.x
197. McCapra F., Leeson P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 1037–1038. doi 10.1039/C39760001037
198. Paul K., Story P.R., Busch P., Sanderson J.R. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1283–1285. doi 10.1021/jo00869a054
199. Terent'ev A.O., Kutkin A.V., Platonov M.M., Starikova Z.A., Ogibin Y.N., Nikishina G.I. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 1214–1218. doi 10.1007/s11172-005-0383-4
200. Arzumanyan A.V., Terent'ev A.O., Novikov R.A., Lakhtin V.G., Chernyshev V.V., Fitch A.N., Nikishin G.I. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 6877–6883. doi 10.1002/ejoc.201402895
201. Belič I., Kastelic-Suhadolc T., Kavčič R., Marsel J., Kramer V., Kralj B. *Tetrahedron.* **1976**, *32*, 3045–3049. doi 10.1016/0040-4020(76)80164-0
202. Clover A.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 419–430. doi 10.1021/ja01667a017
203. Milas N.A. *Chem. Rev.* **1932**, *10*, 295–364. doi 10.1021/cr60036a002

Acyclic Geminal Bisperoxides Synthesis

O. V. Bityukov, V. A. Vil’*, and A. O. Terent’ev**

*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp., 47, Moscow, 119991 Russia
e-mail: *vil@ioc.ac.ru; **terentev@ioc.ac.ru*

Received March 15, 2021; revised March 23, 2021; accepted March 24, 2021

The review highlights the current level of development of the synthesis of acyclic geminal bisperoxides, such as geminal bishydroperoxides, bisperoxides, 1,1'-bis(hydroperoxy)bis(alkyl)peroxides, and 1-hydroperoxy-1'-hydroxybis(alkyl)peroxides. Most attention is paid to the literature analysis from the 2000s to the present. The above period is characterized by studies on the mechanisms of peroxide formation and, as a consequence, the development of effective and scalable methods for the preparation of acyclic geminal bisperoxides based on the reactions of carbonyl compounds, ketals and enol ethers with H₂O₂ and hydroperoxides in media, which are innovative for this area of chemistry. The discovery of these methods made it possible to apply acyclic geminal bisperoxides more widely in material chemistry as initiators of free-radical polymerization and crosslinking.

Keywords: organic peroxides, carbonyl compounds, hydrogen peroxide