

Для цитирования:

Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Алиева Р.М., Зорин В.В. Стереонаправленный синтез (E)- и (Z)-изомеров 8-хлороокт-7-ен-4-она. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 40–44.

For citation:

Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Alieva R.M., Zorin V.V. Stereodirected synthesis of (E)- and (Z)-isomers of 8-chlorooct-7-en-4-one. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 40–44.

УДК: 547.322

Р.Н. Шахмаев, А.Ш. Сунагатуллина, Р.М. Алиева, В.В. Зорин

Регина Михайловна Алиева, Алиса Шамилевна Сунагатуллина, Ринат Нажибуллович Шахмаев (✉), Владимир Викторович Зорин

Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: biochem@rusoil.net (✉)

СТЕРЕОНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ (E)- И (Z)-ИЗОМЕРОВ 8-ХЛОРООКТ-7-ЕН-4-ОНА

С использованием селективного твердофазного моноалкилирования этил-3-оксогексаноата индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена и последующего декарбалкокислирования образующихся хлорвинилпроизводных в оптимизированных условиях Крапчо разработан эффективный метод синтеза изомерно чистых (E)- и (Z)-8-хлороокт-7-ен-4-онов.

Ключевые слова: винилхлориды, 1,3-дихлорпропен, этил-3-оксогексаноат, декарбалкокислирование, 8-хлороокт-7-ен-4-он

UDC: 547.322

R.N. Shakhmaev, A.Sh. Sunagatullina, R.M. Alieva, V.V. Zorin

Regina M. Alieva, Alisa Sh. Sunagatullina, Rinat N. Shakhmaev (✉), Vladimir V. Zorin

Department of Biochemistry and Technology of Microbiological Productions, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia

E-mail: biochem@rusoil.net (✉)

STEREODIRECTED SYNTHESIS OF (E)- AND (Z)-ISOMERS OF 8-CHLOROOCCT-7-EN-4-ONE

*Reaction of ethyl 3-oxohexanoate with equimolar amounts of (E)- or (Z)-1,3-dichloropropene under phase transfer catalysis conditions in the presence of K_2CO_3 afforded the corresponding monosubstituted (E)- or (Z)-isomers of ethyl 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)-3-oxohexanoate and considerable amount of disubstituted derivatives (30-40%). In order to increase yields of monosubstituted derivatives we carried out research to test the known methods of selective monoalkylation of β -dicarbonyl compounds with respect to test substrates. Alkylation of ethyl 3-oxohexanoate in the presence of tetrabutylammonium fluoride and cobalt salts have not led to a significant increase in reaction selectivity, but in the reaction in solid in the absence of solvent the formation of disubstituted products is not practically observed. In the reaction of ethyl 3-oxohexanoate with (E)- or (Z)-isomers of 1,3-dichloropropene on the surface of Al_2O_3 impregnated with *t*-BuOK monosubstituted products are formed with the yields of 81 and 79%, respectively.*

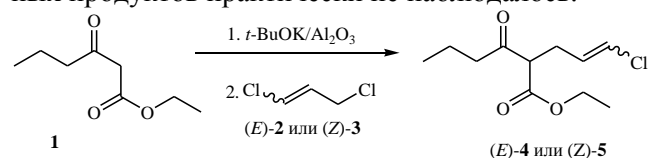
Solid phase alkylation proceeds with high stereoselectivity, isomeric purity of target products are greater than 99%. Standard methods of monoalkylated ketoesters decarboxylation under acidic or basic conditions lead to low yields of the corresponding chlorovinyl ketones, best results are obtained at decarboxylation of (E)- or (Z)-isomers of ethyl 2-(3-chloroprop-2-en-1-yl)-3-oxohexanoate in slightly modified Krapcho conditions. Carrying out the reaction in N-methylpyrrolidinone at a temperature of 130-140 °C in the presence of 3 eq. LiCl leads to (E)- and (Z)-isomers of 8-chlorooct-7-ene-4-one with 81 and 77% yields, respectively, and an isomeric purity of ~99%.

Key words: vinyl chlorides, 1,3-dichloropropene, ethyl-3-oxohexanoate, decarboxylation, 8-chlorooct-7-en-4-one

Кросс-сочетание стереохимически чистых винилгалогенидов с металлоорганическими соединениями (реакции Сузуки, Стилле, Негиси, Кумада и др.), алкенами (реакция Мизороки-Хека) и алкинами (реакция Соногашира) относится к наиболее эффективным и широко используемым методам стереоселективного создания Csp^2-Csp^3 , Csp^2-Csp^2 и Csp^2-Csp -связи [1-4]. В качестве электрофильных партнеров в основном используются дорогостоящие винилиодиды и винилбромиды [5-8], в то время как применение более дешевых винилхлоридов в кросс-сочетании ограничено отсутствием надежных методов их синтеза с приемлемой изомерной чистотой. Ранее нами сообщалось о разработке новых подходов к получению изомерно чистых (E)- и (Z)-винилхлоридов и их успешном использовании в синтезе лекарственных препаратов и феромонов насекомых [9-12]. В продолжение этих исследований нами изучена возможность получения новых перспективных винилхлоридов на основе моноалкилирования этил-3-оксогексаноата индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена – доступного крупнотоннажного побочного продукта хлорирования пропилена. (E)- и (Z)-изомеры 1,3-дихлорпропена имеют значительную разницу в температурах кипения и эффективно разделяются ректификацией. Индивидуальные стереоизомеры 1,3-дихлорпропена обладают высокой реакционной способностью и легко вступают в реакцию нуклеофильного замещения с сильными СН-кислотами по аллильному положению [13].

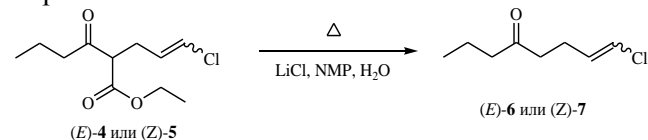
При взаимодействии этил-3-оксогексаноата (1) с эквимолярным количеством (E)- или (Z)-1,3-дихлорпропена (2 или 3) в условиях межфазного катализа в присутствии K_2CO_3 [14] образуются монозамещенные (E)- или (Z)-изомеры этил-2-(3-хлорпроп-2-ен-1-ил)-3-оксогексаноата (4 или 5) и в значительном количестве их дизамещенные производные (до 30-40 %). С целью повышения выхода целевых продуктов 4 и 5 нами были апробированы известные методы селективного мо-

ноалкилирования β -дикарбонильных соединений применительно к исследуемым субстратам. Алкилирование этил-3-оксогексаноата (1) в присутствии солей кобальта [15] и тетрабутиламмонийфторида [16] не привели к существенному повышению селективности реакции, однако при осуществлении реакции в твердой фазе [17] в отсутствие растворителя образование дизамещенных продуктов практически не наблюдалось.



При взаимодействии этил-3-оксогексаноата (1) с (E)- или (Z)-изомерами 1,3-дихлорпропена (2 или 3) на поверхности Al_2O_3 , импрегнированной *t*-BuOK, образуются монозамещенные продукты 4 и 5 с выходами 81 и 79% соответственно. Твердофазное алкилирование протекает с высокой стереоселективностью, изомерная чистота продуктов 4 и 5 превышает 99%.

Стандартные методы декарбокислирования моноалкилированных кетоэфиров (4 и 5) в кислотных или щелочных условиях приводят к весьма посредственным выходам соответствующих хлорвиниловых кетонов, лучшие результаты получены при декарбалкоксилровании 4 и 5 в незначительно модернизированных условиях Крапчо. Проведение реакции в NMP при температуре 130-140 °C в присутствии 3 экв. LiCl приводит к (E)- и (Z)-изомерам 8-хлорокт-7-ен-4-она (6 и 7) с выходами 81 и 77 % соответственно и изомерной чистотой ~99%.



Структура, изомерная чистота и конфигурация заместителей винильной группировки полученных соединений была подтверждена высокоэффективным ГЖХ-анализом, данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Надеж-

ным доказательством пространственной конфигурации заместителей при двойной связи служит КССВ винильных атомов водорода, равная 13,2 Гц для (*E*)-соединений (**4**, **6**) и 7-7,2 Гц для (*Z*)-аналогов (**5**, **7**), а также смещение сигналов аллильных С-атомов *транс*-винилхлоридов **4** и **6** примерно на 4 м.д. в более слабое поле по сравнению с *цис*-винилхлоридами **5** и **7**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на приборе Bruker AM-300 (рабочая частота 300 и 75,47 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС. Хроматографический и масс-спектральный анализ проводили на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010S SHIMADZU (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33-500 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м×0,25 мм×0,25 мкм), температура испарителя 280 °С, температура ионизационной камеры 200 °С. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 280 °С со скоростью 10 °С/мин, газ-носитель – гелий (1,1 мл/мин).

Этил-2-[(2*E*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]-3-оксогексаноат (4). Активированный Al_2O_3 (9,4 г) перемешивали с раствором 0,561 г (5 ммоль) *t*-BuOK в 10 мл *трет*-бутилового спирта в атмосфере аргона в течение 20 мин. Растворитель полностью удаляли под вакуумом. К сухому остатку добавляли 0,78 г (5 ммоль) этил-3-оксогексаноата (**1**) и интенсивно перемешивали 1 ч в атмосфере аргона. Затем добавляли 0,55 г (5 ммоль) (*E*)-1,3-дихлорпропена (**2**) и интенсивно перемешивали до завершения реакции (8-10 ч, контроль методом ГЖХ). Твердую массу промывали этилацетатом (150 мл) на короткой колонке, растворитель удаляли под вакуумом. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO_2 , гексан – этилацетат, 9:1). Выход 0,94 г (81%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,91 т (3H, CH_3 , J 7,3 Гц), 1,27 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7,2 Гц), 1,62 к (2H, CH_2 , J 7,3 Гц), 2,40-2,63 м (4H, CH_2 , $=\text{CHCH}_2$), 3,51 т (1H, $\text{CHC}=\text{O}$, J 7,3 Гц), 4,20 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7,2 Гц), 5,82 д.т (1H, $=\text{CHCH}_2$, $J_{\text{транс}}$ 13,2, 7,5 Гц), 6,05 д (1H, $=\text{CHCl}$, $J_{\text{транс}}$ 13,2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 13,43 (CH_3), 14,00 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 16,79 (CH_2), 29,16 ($=\text{CHCH}_2$), 44,17 (CH_2CO), 58,01 ($\text{CHC}=\text{O}$), 61,48 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 119,96 ($=\text{CHCl}$), 129,46 ($=\text{CHCH}_2$), 168,70 ($\text{OC}=\text{O}$), 203,78 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 163(12), 161(38), 133(19), 81(9), 75(10), 71(100), 53(13), 43(88), 41(23), 39(10).

Этил-2-[(2*Z*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]-3-оксогексаноат (5). Получен из этил-3-оксогексаноата (**1**) и (*Z*)-1,3-дихлорпропена (**3**) аналогично соединению (**4**). Выход 0,92 г (79%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,92 т (3H, CH_3 , J 7,2 Гц), 1,28 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7,2 Гц), 1,63 к (2H, CH_2 , J 7,2 Гц), 2,43-2,64 м (2H, CH_2), 2,75 т (2H, $=\text{CHCH}_2$, J 7,3 Гц), 3,57 т (1H, $\text{CHC}=\text{O}$, J 7,3 Гц), 4,20 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7,2 Гц), 5,77 к (1H, $=\text{CHCH}_2$, $J_{\text{цис}}$ 7,2 Гц), 6,11 д (1H, $=\text{CHCl}$, $J_{\text{цис}}$ 7,2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 13,43 (CH_3), 13,97 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 16,85 (CH_2), 25,47 ($=\text{CHCH}_2$), 43,81 (CH_2CO), 57,41 ($\text{CHC}=\text{O}$), 61,45 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 120,50 ($=\text{CHCl}$), 127,57 ($=\text{CHCH}_2$), 168,97 ($\text{OC}=\text{O}$), 204,17 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 161(23), 133(11), 127(8), 99(8), 81(8), 71(100), 53(10), 43(83), 41(18), 32(18).

(7*E*)-8-хлорокт-7-ен-4-он (6). Смесь 0,233 г (1 ммоль) **4**, 36 мг (2 ммоль) H_2O , 0,127 г (3 ммоль) LiCl в 2 мл *N*-метилпирролидона перемешивали при 140-150 °С до полной конверсии субстрата (4-6 ч, контроль методом ГЖХ). Затем добавили 10 мл воды и 15 мл этилацетата, органический слой отделяли, водный слой обрабатывали этилацетатом (2×10 мл). Объединенные органические слои промывали водой, сушили MgSO_4 и концентрировали при атмосферном давлении. Сырой продукт очищали методом колоночной хроматографии (SiO_2 , гексан – этилацетат, 9:1). Выход 0,130 г (81%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,91 т (3H, C^1H_3 , J 7,3 Гц), 1,54-1,67 м (2H, C^2H_2), 2,29-2,41 м (4H, CH_2), 2,48-2,52 м (2H, CH_2), 5,68 д.т (1H, C^7H_2 , $J_{\text{транс}}$ 13,2, 7 Гц), 6,00 д (1H, C^8HCl , $J_{\text{транс}}$ 13,2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 13,64 (C^1), 17,14 (C^2), 24,84 (C^6), 41,44 (C^5), 44,79 (C^3), 118,01 (C^8), 132,24 (C^7), 209,47 (C^4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 160(1) [M] $^+$, 125(41), 117(15), 91(17), 89(50), 75(22), 71(88), 53(38), 43(100), 41(31), 39(27).

(7*Z*)-8-хлорокт-7-ен-4-он (7). Получен из **5** аналогично **6**. Выход 0,124 г (77%), бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,92 т (3H, C^1H_3 , J 7,3 Гц), 1,55-1,67 м (2H, C^2H_2), 2,37-2,55 м (6H, CH_2), 5,79 к (1H, C^7H_2 , $J_{\text{цис}}$ 7 Гц), 6,04 д (1H, C^8HCl , $J_{\text{цис}}$ 7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 13,63 (C^1), 17,17 (C^2), 21,24 (C^6), 40,90 (C^5), 44,55 (C^3), 118,91 (C^8), 130,12 (C^7), 209,93 (C^4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 160(1) [M] $^+$, 125(42), 117(17), 91(19), 89(58), 75(13), 71(95), 53(45), 43(100), 41(32), 39(28).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения базовой части госзадания (проект №49).

ЛИТЕРАТУРА

1. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Ed. de Meijere A., Diederich F. N.-Y.: Wiley-VCH. 2004. 916 p.
2. **Jeffery T.** Recent Improvements and Developments in Heck Type Reactions and Their Potential in Organic Synthesis. *Advances in Metal-Organic Chemistry*. 1996. V. 5. P. 153-260.
3. **Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В.** Pd-катализируемый синтез 1-[(2E,4E)-додека-2,4-диеноил]пиперидина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 97-99
4. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Новый подход к синтезу этил-(4E)-алкеноатов. *ЖОХ*. 2013. Т. 83. Вып. 11. С. 1819-1821.
5. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. E. Negishi. N.- Y.: Wiley interscience. 2002. 3424 p.
6. **Избаева А.У., Шахмаев Р.Н., Спирихин Л.В., Зорин В.В.** Синтез метилового эфира 2(E),4(E)-додекадиеновой кислоты на основе реакции Хека. *Баш. хим. ж.* 2009. Т. 16. Вып. 1. С. 30-31.
7. **Negishi E., Huang Z., Wang G., Mohan S., Wang C., Hattori H.** Recent advances in efficient and selective synthesis of di-, tri-, and tetrasubstituted alkenes via Pd-catalyzed alkenylation-carbonyl olefination synergy. *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. N 11. P. 1474-1485. DOI: 10.1021/ar800038e.
8. **Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Стереонаправленный синтез 1-[(2E,4E)-дека-2,4-диеноил]пиперидина. *Баш. хим. ж.* 2010. Т. 17. Вып. 3. С. 53-55.
9. **Тахаутдинова А.У., Миндиярова Э.Р., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Реакции (E)- и (Z)-1,3-дихлорпропенов с вторичными аминами. *ЖПХ*. 2011. Т. 84. Вып. 3. С. 513-515.
10. **Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Синтез этил-(4E)-тридец-4-ен-6-иноата. *ЖОХ*. 2013. Т. 83. Вып. 1. С. 156-157.
11. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Стереонаправленный синтез аллиламинов на основе Fe-катализируемого кросс-сочетания 3-хлорпроп-2-ен-1-иламинов с реактивами Гриньяра. Синтез нафтифин. *ЖОрХ*. 2014. Т. 50. Вып. 3. С. 334-343.
12. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.** Fe-катализируемый синтез циннаризина. *ЖОрХ*. 2015. Т. 51. Вып. 1. С. 98-100.
13. **Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.** Алкилирование малонового эфира индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена в условиях межфазного катализа. *Баш. хим. ж.* 2012. Т. 19. Вып. 2. С. 5-7.
14. **Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Филиппова Е.А., Зорин В.В.** Алкилирование ацетоуксусного эфира индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена в условиях межфазного катализа. *Баш. хим. ж.* 2013. Т. 20. Вып. 1. С. 45-47.
15. **Gonzalez A., Guell F., Marquet J., Moreno-Manas M.** Alkylation of β -diketones through their Co(II), Co(III) and Zn(II) complexes. 1-Bromoadamantane as alkylating agent. *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 3735-3738. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)89236-9.

REFERENCES

1. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Ed. de Meijere A., Diederich F. N.-Y.: Wiley-VCH. 2004. 916 p.
2. **Jeffery T.** Recent Improvements and Developments in Heck Type Reactions and Their Potential in Organic Synthesis. *Advances in Metal-Organic Chemistry*. 1996. V. 5. P. 153-260.
3. **Shakhmaev R.N., Ishbaeva A.U., Zorin V.V.** Pd-Catalyzed synthesis of 1-[(2E,4E)-dodeca-2,4-dienoyl]piperidine. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 10. P. 97-99 (in Russian).
4. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V.** A new approach to the synthesis of ethyl (4E)-alkenoates. *Zhurn. Obshcheiy Khimii*. 2013. V. 83. N 11. P. 2018-2020. DOI: 10.1134/S1070363213110078.
5. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. E. Negishi. N.- Y.: Wiley interscience. 2002. 3424 p.
6. **Izbaeva A.U., Shakhmaev R.N., Spirikhin L.V., Zorin V.V.** Synthesis of methyl ester 2(E), 4(E)-dodecadienoic acid based on Heck reaction. *Bash. Khim. Zhurn.* 2009. V. 16. N 1. P. 30-31 (in Russian).
7. **Negishi E., Huang Z., Wang G., Mohan S., Wang C., Hattori H.** Recent Advances in Efficient and Selective Synthesis of Di-, Tri-, and Tetrasubstituted Alkenes via Pd-Catalyzed Alkenylation-Carbonyl Olefination Synergy. *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. N 11. P. 1474-1485. DOI: 10.1021/ar800038e.
8. **Ishbaeva A.U., Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Stereoselective synthesis of 1-[(2E,4E)-deca-2,4-dienoyl]piperidine. *Bash. Khim. Zhurn.* 2010. V. 17. N 3. P. 53-55 (in Russian).
9. **Takhautdinova A.U., Mindiyarova E.R., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Reactions of (E)- and (Z)-1,3-dichloropropenes with secondary amines. *Russ.J.Appl. Chem.* 2011. V. 84. N 3. P. 504-506. DOI: 10.1134/S1070427211030293.
10. **Sunagatullina A.Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Synthesis of ethyl (4E)-tridec-4-ene-6-ynoate. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. N 1. P. 148-149. DOI: 10.1134/S1070363213010313.
11. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V.** Stereoselective synthesis of allylamines by iron-catalyzed cross-coupling of 3-chloroprop-2-en-1-amines with Grignard reagents. Synthesis of naftifine. *Russ. J. Org. Chem.* 2014. V. 50. N 3. P. 322-331. DOI: 10.1134/S1070428014030038.
12. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Zorin V.V.** Iron-catalyzed synthesis of cinnarizine. *Russ.J. Org. Chem.* 2015. V. 51. N 1. P. 95-97. DOI: 10.1134/S1070428015010169.
13. **Sunagatullina A. Sh., Shakhmaev R.N., Zorin V.V.** Alkylation of diethylmalonate by individual isomers of 1,3-dichloropropene in phase-transfer catalysis conditions. *Bash. khim. zh.* 2012. V. 19. N 2. P. 5-7 (in Russian).
14. **Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Filippova E.A., Zorin V.V.** Alkylation of ethyl 3-oxobutanoate by individual isomers of 1,3-dichloropropene in phase-transfer catalysis conditions. *Bash. Khim. Zhurn.* 2013. V. 20. N 1. P. 45-47 (in Russian).

16. **Clark J. H., Miller J. M.** Hydrogen bonding in organic synthesis. Part 6. C-Alkylation of β -dicarbonyl compounds using tetra-alkylammonium fluorides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1977. P. 1743-1745. DOI: 10.1039/P19770001743.
17. **Ranu B. C., Bhar S.** Surface-mediated solid-phase reaction. Part 2. Highly selective mono- and di-C-alkylation of 1,3-dicarbonyl compounds on the surface of alumina. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1992. P. 365-368. DOI: 10.1039/P19920000365.
15. **Gonzalez A., Guell F., Marquet J., Moreno-Manas M.** Alkylation of β -diketones through their Co(II), Co(III) and Zn(II) complexes. 1-Bromoadamantane as alkylating agent *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 3735-3738. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)89236-9.
16. **Clark J. H., Miller J. M.** Hydrogen bonding in organic synthesis. Part 6. C-Alkylation of β -dicarbonyl compounds using tetra-alkylammonium fluorides. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1977. P. 1743-1745. DOI: 10.1039/P19770001743.
17. **Ranu B. C., Bhar S.** Surface-mediated solid-phase reaction. Part 2. Highly selective mono- and di-C-alkylation of 1,3-dicarbonyl compounds on the surface of alumina. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1992. P. 365-368. DOI: 10.1039/P19920000365.

*Поступила в редакцию 21.03.2016
Принята к опубликованию 18.11.2016*

*Received 21.03.2016
Accepted 18.11.2016*