

Ю. Г. Борисова (к.х.н., преп.), Ш. Ш. Джумаев (асп.), А. А. Исламутдинова (к.т.н., доц.) *,
Э. Г. Валитова (преп.) *, Т. П. Мудрик (к.х.н., доц.) *

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ АЦЕТАЛЕЙ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра общей, аналитической и прикладной химии,
*кафедра общей химической технологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Yu. G. Borisova, Sh. Sh. Dzhumaev, A. A. Islamutdinova, E. G. Valitova, T. P. Mudrik

PREPARATION OF LINEAR CARBO- AND HETEROCYCLIC ALCOHOLS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Получены с высокими выходами симметричные и несимметричные линейные ацетали ацетальдегида, являющиеся производными тетрагидрофурфурилового спирта, оксиметил-*гем*-дихлорциклопропана и 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана. Для синтеза этих соединений осуществлена конденсация винилэтилового эфира с аллиловым и гетероциклическими спиртами. Определены условия дихлорциклопропанирования несимметричных алкилаллиловых ацеталей уксусного альдегида.

Ключевые слова: 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан; аллиловый спирт ацетализация; винилэтиловый эфир; карбенирование; линейные ацетали.

Производные гетероциклических спиртов и оксиметил-*гем*-дихлорциклопропанов обладают широкой биологической активностью и используются в различных областях науки и техники ¹⁻³. Для получения их симметричных и несимметричных линейных ацеталей мы использовали хорошо известную в органическом синтезе реакцию присоединения спиртов к алкилвиниловым эфирам ⁴⁻⁸.

В связи с этим мы осуществили синтез несимметричных и симметричных ацеталей тетрагидрофурфурилового спирта, 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана и оксиметил-*гем*-дихлорциклопропана.

Присоединением к винилэтиловому эфиру **1** тетрагидрофурфурилового спирта **2** и 2,2-

Symmetrical and unsymmetrical linear acetaldehyde acetals were obtained in high yields, which are derivatives of tetrahydrofurfuryl alcohol, oxymethyl-*gem*-dichlorocyclopropane and 2,2-dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane. For the synthesis of these compounds, the condensation of vinyl ethyl ether with allyl and heterocyclic alcohols was carried out. The conditions for dichlorocyclopropanation of unsymmetrical alkylallyl acetals of acetaldehyde were determined.

Key words: acetalization; allyl alcohol; carbeneation; 2,2-dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane; linear acetals; vinyl ethyl ether.

диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана **3** нами были впервые получены соответствующие несимметричные **4**, **5** и симметричные **6**, **7** ацетали (схема 1).

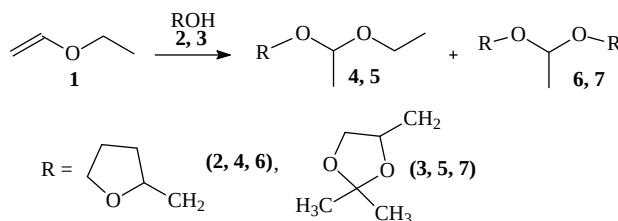


Схема 1

При 10-кратном избытке спиртов **2**, **3** наблюдается практически полное замещение этокси группы и выход симметричных ацеталей **6**, **7** составляет более 70%. При недостатке

Дата поступления 01.11.21

Основные типы ионов и их относительная интенсивность (e , % от максимального) для соединений 4–7 и 11, 12

Соединение	Тип иона, e (%)						
	$[M^+]$						
4	1	5	20	10	-	-	100
5	5	7	-	15	100	-	-
6	1	30	70	45	-	-	100
7	5	55	-	60	100	-	-
11	15	80/65/28	-	100/70/35	-	60/20	70
12	5	90/60/35	-	100/60/25	35	40/15	-

Анализ масс-спектров соединений **4–7** и **11, 12** показывает, что молекулярный ион-радикал был зарегистрирован с интенсивностью 1% для ацеталей **4, 6** и 5–15 % — для молекул **5, 7, 11, 12**. Исходя из частоты встречаемости и интенсивности пиков, наиболее стабильными в молекулах **4–7** являются гетероциклические фрагменты, тогда как для исследуемых соединений **11, 12** наиболее стабильным при распаде является *гем*-дихлорциклопропановый заместитель. В табл. 2 представлены основные типы ионов и их относительная интенсивность (e , % от максимального) для соединений **4–7** и **11, 12**.

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGS 5300 Mega Series Carlo Erba с пламенно-ионизационным детектором (50–280 °С). Хромато-масс-спектры записывали на приборе Хроматэк-кристалл 5000.2 (80–260 °С). Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE-500 (500 мГц) в $CDCl_3$.

В работе использованы: винилэтиловый эфир, аллиловый и тетрагидрофурфуриловый спирты. Все реагенты произведены под маркой Aldrich. 2,2-Диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолан был получен по методике ⁹.

Методика получения ацеталей 4–7, 10, 11. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, при $t=0$ °С загружали 0.1 моль соединения 1 или 9, 0.3 моль спиртов **2, 3** и 0.1 г серной кислоты (плотность 1.84 г/см³). Реакцию вели при температуре 5–7 °С до полной конверсии исходного соединения 1 или 9. По окончании реакции смесь промывали водой до нейтральной реакции, осушали хлоридом кальция, отфильтровывали соль и упаривали с помощью роторного испарителя. Целевые продукты выделяли при пониженном давлении.

По данной методике получены:

2-(1-Этокс)метил-тетрагидрофуран (**4**).

Выход 50%. $T_{кип} = 138$ °С. Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.18 т (3H, CH₃, J 7), 1.33 т (3H, CH₃, J 4), 1.62–1.69 м (2H, CH₂), 1.83–1.89 м (2H, CH₂), 3.25 д (1H, CH_a, J 10 Гц), 3.49 т (1H, CH₆, J 8 Гц), 3.59 т (1H, CH_a, J 6 Гц), 3.77 д (1H, CH₆, J 6 Гц), 3.88 кв (2H, CH₂, J 7 Гц), 4.00–4.06 м (1H, CH), 4.61 кв (1H, CH, J 5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 16.04 (C¹⁰), 17.94 (C⁸), 24.93 (C⁴), 28.47 (C⁵), 62.03 (C⁹), 67.51 (C³), 67.66 (C⁶), 68.44 (C¹), 96.55 (C⁷).

Масс-спектр m/e , ($I_{отн}$, %): 174/1, 159/5, 129/20, 99/10, 71/100.

4-(1-Этокс)метил-2,2-диметил-1,3-диоксолан (5**).** Выход 65%. $T_{кип} = 103$ °С (2 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.16 т (3H, C¹⁰H₃, J 7), 1.28 т (6H, 2 C^{2''}H₃, J 9), 1.37 т (3H, C⁸H₃, J 4), 3.69 т (1H, C⁶H_a, J 6 Гц), 3.88 д (1H, C⁶H₆, J 8 Гц), 3.90 кв (2H, C⁹H₂, J 7 Гц), 4.02 т (1H, C⁵H_a, J 6 Гц), 4.16 д (1H, C⁵H₆, J 8 Гц), 4.28–4.52 м (1H, C⁴H), 4.66 кв (1H, C⁷H, J 7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 15.83 (C¹⁰), 18.24 (C⁸), 23.85 (C^{2''}), 61.10 (C⁹), 67.28 (C⁵), 69.88 (C⁶), 72.59 (C⁴), 98.29 (C⁷), 108.04 (C²).

Масс-спектр m/e , ($I_{отн}$, %): 204/5, 189/7, 129/15, 73/100.

2,2-(Этан-1,1-диилбис-оксиметил)дитетрагидрофуран (6**).** Выход 75%. $T_{кип} = 144$ °С (3 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.47 т (3H, C⁸H₃, J 8), 1.64–1.69 м (4H, C^{4+4''}H₂), 1.83–1.87 м (4H, C^{5+5''}H₂), 3.95–4.00 м (4H, C^{6+6''}H₂), 3.69 т (2H, C^{3+3''}H_a, J 6 Гц), 3.82 д (2H, C^{3+3''}H₆, J 6 Гц), 4.00–4.04 м (2H, C^{1+1''}H), 4.83 кв (1H, C⁷H, J 8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 18.74 (C⁸), 24.98 (C^{4+4''}), 28.59 (C^{5+5''}), 67.51 (C^{3+3''}), 69.01 (C^{6+6''}), 71.87 (C^{1+1''}), 98.29 (C⁷).

Масс-спектр m/e , ($I_{отн}$, %): 230/1, 159/30, 129/70, 115/10, 101/40, 99/45, 71/100.

4,4-(Этан-1,1-диилбис-оксиметил)бис-2,2-диметил-1,3-диоксолан (7). Выход 80%. $T_{кип} = 112$ °С (5 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.25 т (6H, $\text{C}^{2''}\text{H}_3$, J 9 Гц), 1.55 т (3H, C^8H_3 , J 8), 3.76 т (2H, $\text{C}^{6+6''}\text{H}_a$, J 6 Гц), 3.86 д (2H, $\text{C}^{6+6''}\text{H}_b$, J 7 Гц), 4.07 т (2H, $\text{C}^{5+5''}\text{H}_a$, J 6 Гц), 4.22 д (2H, $\text{C}^{5+5''}\text{H}_b$, J 7 Гц), 4.30-4.45 м (2H, $\text{C}^{4+4''}\text{H}$), 4.72 кв (1H, C^7H , J 5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 18.74 (C^8), 25.30 ($\text{C}^{2''}$), 67.37 ($\text{C}^{5+5''}$), 69.32 ($\text{C}^{6+6''}$), 73.94 ($\text{C}^{4+4''}$), 98.33 (C^7), 108.46 (C^2).

Масс-спектр m/e , ($I_{отн}$, %): 290/5, 275/30, 129/30, 73/100.

2-(1-(2,2-Дихлорциклопропил)метокси)-этокситетрагидрофуран (11). Выход 70%. Вязкая жидкость слабо-желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.98-1.01 м (1H, C^{10}H), 1.23 т (1H, C^{11}H_a , J 8), 1.38 д (1H, C^{11}H_b , J 7 Гц), 1.45 т (3H, C^8H_3 , $J = 4$ Гц), 1.66-1.69 м (2H, C^4H_2), 1.80-1.84 м (2H, C^5H_2), 3.78 т (1H, C^6H_a , J 6 Гц), 3.86 д (1H, $\text{C}^{6+6''}\text{H}_b$, J 7 Гц), 3.71 т (1H, C^3H_a , J 6 Гц), 3.80 д (1H, C^3H_b , J 6 Гц), 3.85 т (1H, C^9H_a , J 9 Гц), 3.97 д (1H, C^9H_b , J 9 Гц), 4.02-4.06 м (2H, C^1H), 466 кв (1H, C^7H , J 6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 18.92 (C^8), 24.20 (C^4), 25.10 (C^{11}), 28.60 (C^5), 31.89 (C^{10}), 66.34 (C^9), 67.83 (C^6), 58.53 (C^{12}), 69.58 (C^3), 71.87 (C^1), 97.29 (C^7).

Масс-спектр m/e , ($I_{отн}$, %): (269/271/273)/(15/7/3), (232/234)/(50/20), (197/199/201)/(80/65/28), (154/156/158)/(100/70/35), (87/89)/(60/20), 71/100.

2-(1-(2,2-Дихлорциклопропил)метокси)-2,2-диметил-1,3-диоксолан (12). Выход 80%. Вязкая жидкость слабо-желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.98-1.00 м (1H, C^{10}H), 1.25 т (1H, C^{11}H_a , J 9), 1.36 д (1H, C^{11}H_b , J 8), 1.37 т (6H, $\text{C}^{2''}\text{H}_3$, J 9 Гц), 1.44 т (3H, C^8H_3 , J 5), 3.78 т (2H, $\text{C}^{6+6''}\text{H}_a$, J 6 Гц), 3.83 д (1H, $\text{C}^{6+6''}\text{H}_b$, J 6 Гц), 3.88 т (2H, C^9H_a , J 9 Гц), 3.94 д (2H, C^9H_b , J 9 Гц), 4.07 т (2H,

$\text{C}^{5+5''}\text{H}_a$, J 7 Гц), 4.18 д (2H, $\text{C}^{5+5''}\text{H}_b$, J 8 Гц), 4.32-4.52 м (1H, $\text{C}^{4+4''}\text{H}$), 4.66 кв (1H, C^7H , J 5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 18.38 (C^8), 25.32 (2 $\text{C}^{2''}$), 24.55 (C^{11}), 32.49 (C^{10}), 58.53 (C^{12}), 65.49 (C^9), 68.37 (C^5), 69.32 (C^6), 73.29 (C^4), 97.29 (C^7), 108.44 (C^2).

Масс-спектр m/e , ($I_{отн}$, %): (299/301/303)/(5/3/1), (261/263/265)/(40/30/15), (284/286/288)/(60/42/18), (198/200/202)/(80/65/28), (154/156/158)/(40/20/5), (137/139/141)/(100/60/25), (87/89)/(40/15), 73/100.

Синтез ацетала 9

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 7.1 г (0.05 моль) соединения 8×150 мл хлороформа, 160 г 50%-ного р-ра NaOH. Реакцию вели при температуре 5–7 °С до полной конверсии исходного соединения. По окончании реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, промывали водой до нейтральной реакции, осушали хлоридом кальция, отфильтровывали соль и упаривали с помощью ротационного испарителя. Целевые продукты выделяли в вакууме.

1,1-Дихлор-2-((1,1-диэтокси)метил)-дихлорциклопропан (10). Выход 80% $T_{кип} = 138$ °С (2 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.98-1.00 м (1H, C^3H), 1.25 т (1H, C^2H_a , J 8 Гц), 1.25 т (3H, C^{10}H_3 , J 8 Гц), 1.38 д (1H, C^2H_b , J 8 Гц), 1.43 т (3H, C^7H_3 , J 5 Гц), 3.69 т (2H, C^9H_a , J 6 Гц), 3.71 д (1H, C^9H_b , J 6 Гц), 3.83 т (1H, C^4H_a , J 7 Гц), 3.94 д (1H, C^4H_b , J 7 Гц), 4.64 кв (1H, C^6H , J 5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 13.05 (C^{10}), 19.98 (C^7), 24.39 (C^2), 32.48 (C^3), 65.49 (C^9), 66.49 (C^1), 68.37 (C^5), 69.51 (C^4), 97.47 (C^7).

Масс-спектр m/e , ($I_{отн}$, %): (213/215/217)/(7/6/1), (176/178/180)/(60/40/25), (198/200/202)/(70/55/25), (137/139/141)/(100/80/55), (87/89)/(60/35).

Литература

1. Yakovenko Eu.A., Raskil'dina G.Z., Mryasova L.M., Zlotsky S.S. Synthesis and herbicidal activity of some esters and amides that include saturated oxygen-containing heterocycles // *Chemistry and Technology of Organic Substances*.— 2019.— V.3, №11.— Pp.4-13.
2. Yakovenko E.A., Baimurzina Y.L., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and herbicidal and antioxidant activity of a series of hetero- and carbocyclic derivatives of monochloroacetic acid // *Russian Journal of Applied Chemistry*.— 2020.— V.93, №5.— Pp.712-720.
3. Raskil'dina G.Z., Kuz'mina U.S., Borisova Y.G., Zlotskii S.S. Biological activity of some heterocyclic compounds based on polyol acetals

References

1. Yakovenko Eu.A., Raskil'dina G.Z., Mryasova L.M., Zlotsky S.S. [Synthesis and herbicidal activity of some esters and amides that include saturated oxygen-containing heterocycles] *Chemistry and Technology of Organic Substances*, 2019, vol.3, no.11, pp.4-13.
2. Yakovenko E.A., Baimurzina Y.L., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. [Synthesis and herbicidal and antioxidant activity of a series of hetero- and carbocyclic derivatives of monochloroacetic acid] *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol.93, no.5, pp.712-720.
3. Raskil'dina G.Z., Kuz'mina U.S., Borisova Y.G., Zlotskii S.S. [Biological activity of some heterocyclic compounds based on polyol acetals

and their derivatives // *Pharm. Chem.*— 2020.— №54.— Pp.909-913.

4. Oparina L.A., Vysotskaya O.V., Stepanov A.V., Gusarova, N.K., Trofimov B. A. Chemo- and regioselective reaction of vinyl furfuryl ethers with alcohols // *Russian Journal of Organic Chemistry.*— 2012.— V.48, №9.— Pp.1162-1167.
5. Crucho C., Petrova K., Pinto R., Barros M. Novel unsaturated sucrose ethers and their application as monomers // *Molecules.*— 2008.— V.13, №4.— Pp.762-770.
6. Oparina L.A., Kolyvanova N.A., Ganina A.A., D'yachkova S.G. Aryl butyl acetals as oxygenate octane-enhancing additives for motor fuels // *Petroleum Chemistry.*— 2020.— V.60, №1.— Pp.134-139
7. Ramazanov D.N., Dzhumbe A., Nekhaev A.I., Samoilov V.O., Maximov A.L., Egorova E.V. Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol // *Petroleum Chemistry.*— 2015.— V.55, №2.— Pp.140-145.
8. Varfolomeev S.D., Vol'eva V.B., Komissarova N.L., Kurkovskaya L.N., Malkova A.V., Ovsyannikova M.N., Usmanov R.A. New possibilities in the synthesis of fuel oxygenates from renewable sources // *Russian Chemical Bulletin.*— 2019.— V.68, №4.— Pp.717-724.
9. Raskil'dina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. Selective functionalization of the primary hydroxy group in triols // *Russian Journal of Applied Chemistry.*— 2015.— V.88, №10.— Pp.1414-1419.

and their derivatives]. *Pharm. Chem.* 2020, no.54, pp.909-913.

4. Oparina L.A., Vysotskaya O.V., Stepanov A.V., Gusarova, N.K., Trofimov B. A. [Chemo- and regioselective reaction of vinyl furfuryl ethers with alcohols] *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2012, vol.48, no.9, pp.1162-1167.
5. Crucho C., Petrova K., Pinto R., Barros M. [Novel unsaturated sucrose ethers and their application as monomers]. *Molecules*, 2008, vol.13, no.4, pp.762-770.
6. Oparina L.A., Kolyvanova N.A., Ganina A.A., D'yachkova S.G. [Aryl butyl acetals as oxygenate octane-enhancing additives for motor fuels]. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol.60, no.1. pp.134-139
7. Ramazanov D.N., Dzhumbe A., Nekhaev A.I., Samoilov V.O., Maximov A.L., Egorova E.V. [Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol]. *Petroleum Chemistry*, 2015, vol.55, no.2. pp.140-145.
8. Varfolomeev S.D., Vol'eva V.B., Komissarova N.L., Kurkovskaya L.N., Malkova A.V., Ovsyannikova M.N., Usmanov R.A. [New possibilities in the synthesis of fuel oxygenates from renewable sources]. *Russian Chemical Bulletin*, 2019, vol.68, no.4, pp.717-724.
9. Raskil'dina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. [Selective functionalization of the primary hydroxy group in triols]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol.88, no.10, pp.1414-1419.