



На правах рукописи

ИВАНОВА ЛИДИЯ НИКОЛАЕВНА

**ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ,  
КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.03 – Органическая химия

02.00.13 – Нефтехимия

27 ЯНВ 2011

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа-2011

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Уфимская государственная академия экономики и сервиса» и в лаборатории металлоорганического синтеза и катализа Учреждения Российской академии наук «Институте органической химии Уфимского научного центра РАН»

Научные руководители: доктор химических наук, профессор  
**Злотский Семен Соломонович**,  
кандидат химических наук, доцент  
**Султанова Римма Марсельевна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Кантор Евгений Абрамович**,  
кандидат химических наук, доцент  
**Касрадзе Вахтанг Гайозович**

Ведущая организация **ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет»**

Защита состоится «26» января 2011 года в 12-00 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.212.289.01 при ГОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат диссертации разослан «23» декабря 2010 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Сыркин А.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Кислородсодержащие гетероциклические соединения, в частности циклические ацетали, обладают совокупностью ценных свойств и находят широкое применение в органическом синтезе как реагенты, полупродукты, исходные вещества в синтезе биологически активных препаратов. Использование ацетальной защиты приобрело особое значение в связи с тем, что работа с многофункциональными соединениями, как правило, требует селективного введения в реакцию той или иной функции. Различные превращения циклоацетального фрагмента открывают новые пути синтеза важных классов органических соединений.

Особенно интересными как для теоретических исследований, так и в синтетическом плане представляются каталитические реакции циклических ацеталей различного строения с алюминийорганическими и диазосоединениями, катализируемые комплексами переходных металлов. Применение катализатора определяет направление реакции и характер образующихся продуктов. Поэтому, с точки зрения получения полифункциональных гетероциклических соединений, изучение влияния природы катализатора, а также структуры циклических ацеталей на регио- и стереоселективность их взаимодействия с алюминийорганическими и диазокарбонильными соединениями является актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Учреждения Российской академии наук Института органической химии УНЦ РАН по теме: «Развитие новых методов синтеза гетероциклических систем» (номер государственной регистрации 0120.081444) при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов». Направление: «Развитие методологии органического синтеза и создание соединений с ценными прикладными свойствами».

### Цели работы.

-Исследование основных закономерностей каталитического взаимодействия алюминийорганических и диазокарбонильных соединений с 1,3-диоксациклоалканами – легкодоступных продуктов нефтехимического синтеза, в присутствии солей имидазолия с целью создания новых методов функционализации кислородсодержащих гетероциклических соединений.

-Определение условий реакции, обеспечивающих высокую регио- и стереоселективность образования продуктов.

**Научная новизна.** Изучено влияние солей имидазолия ( $[\text{bmim}]^+\text{Cl}^-$ ,  $[\text{bmim}]^+\text{BF}_4^-$ ,  $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$ ) на протекание, катализируемой соединениями меди и родия, реакции 1,3-дигетероциклоалканов с метилдиазоацетатом. На примере взаимодействия 2-фенил-1,3-диоксолана с метилдиазоацетатом показано, что при использовании имидазолиевых солей катализатор не теряет своей активности при пятикратном использовании. Установлено, что в ходе реакции селективно образуются продукты внедрения метоксикарбонилкарбена по связи  $\text{O}(1)-\text{C}(2)$  1,3-диоксациклоалканов.

Показано, что взаимодействие 1,3-диоксанов, имеющих аллилокси- заместитель в 5 положении, с метилдиазоацетатом в присутствии  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  и имидазолиевых солей протекает хемоселективно по двойной связи с образованием метиловых эфиров циклопропанкарбоновых кислот, содержащих 1,3-диоксанный заместитель.

Впервые изучено каталитическое взаимодействие 2-дихлорметил-1,3-диоксоланов с  $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$  в присутствии Ti и Zr-катализаторов. Обнаружено, что реакция протекает с восстановлением одного атома хлора без разрушения циклоацетального фрагмента.

**Практическая ценность работы.** Подобраны условия реакции диазоуксусного эфира с 1,3-диоксациклоалканами, обеспечивающие высокую регио- и стереоселективность образования продуктов внедрения алкоксикарбонилкарбена по связи углерод-гетероатом циклических ацеталей. Предложенный метод функционализации гетероциклов является оригинальным и обладает новизной. С помощью метилдиазоацетата и производных 1,3-диоксанных спиртов, побочных продуктов при производстве изопрена, получены *транс*- и *цис*-метиловые эфиры 2-[(5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метоксиметил]- и 2-[(5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метокси]метил-2-метил- циклопропанкарбоновой кислоты, которые являются реакционноспособными строительными блоками и представляют интерес для получения разнообразных веществ, обладающих высокой биологической активностью.

На основе взаимодействия  $\text{CH}_2\text{N}_2$  с производными коричневого альдегида, содержащими гомохиральные защитные группы на основе *L*- или *D*-дибутилтарتراتов, предложен способ получения метиловых эфиров (1*R*,2*R*)- и (1*S*,2*S*)-*транс*-2-фенилциклопропановой кислоты.

**Апробация результатов работы.** Результаты исследований были представлены на VI Республиканской студенческой научно-практической конференции «Научное и экологическое обеспечение современных технологий» (Уфа, 2009), II и III Международных научно-технических конференциях «Китайско-Российское научно-техническое сотрудничество. Наука-Образование-Инновации» (КНР, Урумчи, 2009, Харбин, 2010), Всероссийской конференции по органической химии (RCOC) (Москва, 2009), VII Всероссийской конференции с международным участием «Химия и медицина» (Уфа, 2010).

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликованы 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 5 докладов в сборниках научных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 110 страницах и состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), выводов, списка литературы и приложения. Список цитируемой литературы включает 132 наименования.

*Автор выражает глубокую благодарность член-корр. АН РБ Р.В. Кунаковой, д.х.н., проф.*

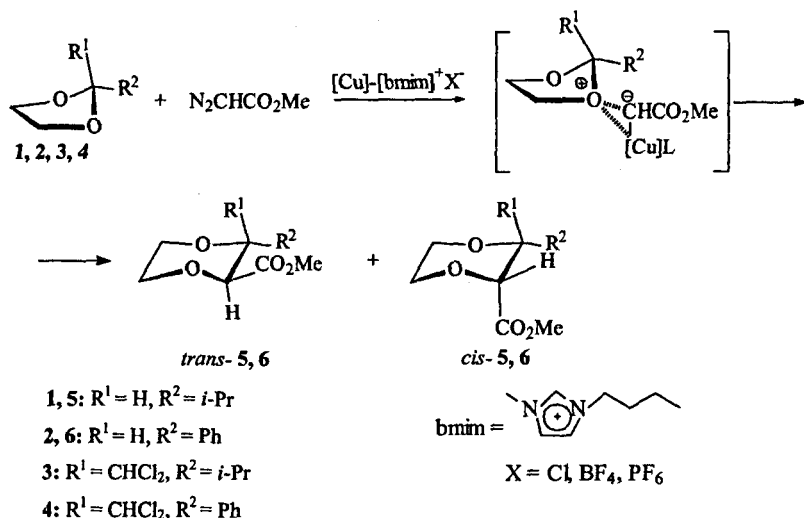
*В. А. Докичеву и к.х.н., с.н.с. О. С. Востриковой за внимание и помощь, оказанные при выполнении работы.*

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Взаимодействие 1,3-дигетероциклоалканов с метилдиазоацетатом под действием соединений меди в присутствии солей имидазолия

Способность алкилдиазоацетатов реагировать с  $s$ -связями с образованием продуктов внедрения обуславливает широкие возможности карбофункционализации соединений, не содержащих кратных связей. Например, взаимодействие гомологов и гетероаналогов 1,3-диоксоланов – 1,3-диоксанов, 1,3-оксазолидинов и 1,3-оксатиоланов с метилдиазоацетатом (МДА) в присутствии  $Rh_2(OAc)_4$  приводит к образованию продуктов формального внедрения метоксикарбонилкарбена по связи углерод–гетероатом. Использование в данной реакции соединений меди, таких как  $Cu(OTf)_2$ ,  $CuSO_4$  дает менее удовлетворительные результаты. В то же время в литературе отмечается, что применение ионных жидкостей на основе солей имидазолия промотирует протекание реакций, катализируемых кислотами Льюиса, металлокомплексными катализаторами.

На примере каталитического взаимодействия 2-изопропил- **1** и 2-фенил-1,3-диоксолана **2** с МДА показано, что применение имидазолиевых солей в качестве сокатализатора позволяет увеличить выход метиловых эфиров 1,4-диоксан-2-карбоновой кислоты до 54% (схема 1, табл. 1). Реакция проводится при температуре от 25 до 75°C путем прибавления раствора МДА в  $CH_2Cl_2$  или  $ClCH_2CH_2Cl$  к 1,3-диоксолану, содержащему катализатор, при мольном соотношении 1,3-диоксолан:МДА:катализатор:[bmim]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, равном 100:100:1:1.



Соотношение и выход 1,4-диоксанов 5, 6 определяли на основании интегральных интенсивностей сигналов протонов при C(2) и C(3) углеродных атомах в спектре ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ). Так, для *транс*-изомера 1,4-диоксана 6 дублетные сигналы при 4.59 м.д. и 4.62 м.д. относятся к протонам при углеродных атомах C(2) и C(3), связанных с метоксикарбонильной и фенильной группами соответственно. Величина вицинальной КССВ  $^3J_{H(2a)H(3a)} = 8,8$  Гц также указывает на диаксиальную ориентацию протонов H(2a) и H(3a) и, соответственно, диэкваториальное расположение метоксикарбонильной и фенильной групп. Дублетные сигналы 4.56 и 4.57 м.д. относятся к протонам при C(2) и C(3) атомах углерода в *цис*-изомере. Величина вицинальной КССВ  $^3J_{H(2a)H(3a)} = 4.2$ .

Образование *транс*- изомера является более предпочтительным. Аналогичная закономерность наблюдается и для 1,4-диоксана 5. Протоны соединения *транс*-5 при углеродных атомах C(2) и C(3), связанных с метоксикарбонильной и изопропилльной группами соответственно, резонируют в виде мультиплетов при 3.75 м.д. и 3.2 м.д. Мультиплетные сигналы 3.7 и 3.23 м.д. относятся к протонам при C(2) и C(3) атомах углерода в *цис*-изомере.

Изучение влияния имидазолиевых солей ( $[bmim]^+Cl^-$ ,  $[bmim]^+BF_4^-$ ,  $[bmim]^+PF_6^-$ ) и различных соединений меди, родия и рутения ( $Cu(OAc)_2$ ,  $[CuOTf]-C_6H_6$ ,  $Cu(OTf)_2$ ,  $Rh_2(CF_3CO_2)_4$ ,  $Rh_2(OAc)_4$ ,  $Ru_2(OAc)_4Cl$ ) на направление реакции показало, что в присутствии  $[bmim]^+PF_6^-$  наиболее эффективными оказались катализаторы  $Cu(OTf)_2$  и  $Cu(acac)_2$ . В отсутствие хотя бы одного из компонентов этой системы взаимодействие МДА с 1,3-

диоксоланами **1**, **2** не происходит. Необходимо отметить, что продуктов внедрения метоксикарбонилкарбена по С-Н- и O(3)-C(4)- связям 1,3-диоксоланов в реакционной массе обнаружено не было.

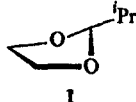
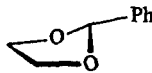
Взаимодействие 2-фенил-1,3-диоксолана **2** с метилдиазоацетатом в присутствии  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  и  $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$  при 40°C приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров метилового эфира 3-фенил-1,4-диоксан-2-карбоновой кислоты **6** с выходом 30% в соотношении 1:6. Лучшие результаты достигаются при температуре 40°C. При 25°C выход стереоизомерных эфиров **6** не превышает 25% (соотношение *транс*-:*цис*- = 2:1), а при 75°C доминирует разложение исходного ацетата **2** до бензальдегида. Ионные жидкости  $[\text{bmim}]^+\text{BF}_4^-$  и  $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$  обеспечивают максимальную стереоселективность внедрения метоксикарбонилкарбена по связи C(2)-O(1) (соотношение *транс*-:*цис*- = 6:1). Отметим, что согласно литературным данным, реакция ацетата **2** с  $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$  в присутствии  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  приводит только к *транс*- изомеру **6**. В изученных нами условиях образуются как *цис*-, так и *транс*- формы, причем их выход и соотношение определяется типом ионной жидкости.

Взаимодействие метилдиазоацетата с ацеталем **1** удалось осуществить только в присутствии  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  при температурах 40 и 75°C. В качестве ионной жидкости наиболее эффективной оказался  $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$ , при использовании которого образуется смесь *транс*- и *цис*- эфиров **5** с выходом 42% в соотношении 6:1. Вероятно, катализатор при 75°C в первую очередь способствует димеризации алкоксикарбонилкарбенов, тогда как их внедрение с образованием стереоизомерных эфиров **5** протекает с низким выходом (6-13%). Полученные результаты хорошо согласуются с механизмом 1,2-анионной перегруппировки. Согласно известному механизму, мигрирующая группа в переходном состоянии представляет собой свободный радикал и наличие заместителей, стабилизирующих его благодаря сопряжению, способствует протеканию процесса. По этой же причине, по-видимому, введение атома хлора ведёт к снижению реакционной способности 1,3-диоксоланов. В выбранных нами условиях с метилдиазоацетатом не реагировали 2-дихлорметил-2-изопропропил- **3**, 2-дихлорметил-2-фенил-1,3-диоксолан **4**.

Полученная каталитическая система представляет собой маслообразное вещество темно-коричневого цвета, растворимое в хлористом метиле и не растворимое в петролейном эфире, что позволяет легко выделять катализатор из реакционной смеси и повторно использовать его в реакции с метилдиазоацетатом. При этом каталитическая система не теряет своей активности при пятикратном ее применении. Более того, оказалось, что неоднократное использование катализатора приводит к повышению выхода метилового эфира 3-фенил-1,4-диоксан-2-карбоновой кислоты **6** до 40%.

Влияние природы катализатора и температуры на выход продуктов взаимодействия 1,3-диоксоланов 1, 2 с метилдиазоацетатом

(мольное соотношение диоксолан 1, 2 :  $N_2CHCO_2Me$  :  $[Cu] : bmimX = 100:100:1:1$ )

Исходный диоксолан	Катализатор	T, °C	Выход, % ( <i>транс:цис</i> )
 <p>1</p>	$Cu(OTf)_2-[bmim]^+PF_6^-$	40	-
	$Cu(acac)_2-[bmim]^+Cl^-$	40	-
	$Cu(acac)_2-[bmim]^+BF_4^-$	40	5 (1:1)
	$Cu(acac)_2-[bmim]^+PF_6^-$	40	42 (6:1)
	$Cu(acac)_2-[bmim]^+Cl^-$	75	-
	$Cu(acac)_2-[bmim]^+BF_4^-$	75	13 (3:1)
	$Cu(acac)_2-[bmim]^+PF_6^-$	75	6 (2:1)
 <p>2</p>	$Cu(OTf)_2-[bmim]^+Cl^-$	25	9 (2:1)
	$Cu(OTf)_2-[bmim]^+BF_4^-$	25	25 (2:1)
	$Cu(OTf)_2-[bmim]^+PF_6^-$	25	7 (2:1)
	$Cu(OTf)_2-[bmim]^+Cl^-$	40	14 (2:1)
	$Cu(OTf)_2-[bmim]^+BF_4^-$	40	25 (6:1)
	$Cu(OTf)_2-[bmim]^+PF_6^-$	40	30 (6:1)
	$Cu(OTf)_2-[bmim]^+PF_6^{2-}$	40	40 (6:1)
	$Cu(OTf)_2-[bmim]^+Cl^-$	75	19 (6:1)
	$Cu(OTf)_2-[bmim]^+BF_4^-$	75	24 (4:1)

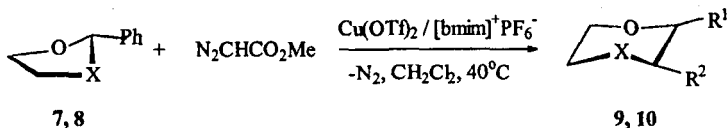
\* после двукратного использования.

Гетероаналоги 1,3-диоксолана 2, 3-этил-2-фенил-1,3-оксазолидин 7 и 2-фенил-1,3-оксатиолан 8 реагируют с МДА в среде метилхлорида при 40°C в присутствии  $Cu(OTf)_2-[bmim]^+PF_6^-$  (схема 2). Взаимодействие 1,3-оксазолидина 7 приводит к метиловому эфиру 4-этил-3-фенилморфолин-2-карбоновой кислоты 9 с низким выходом 12%. При этом наблюдается расширение гетероцикла за счет внедрения карбенового фрагмента по связи C-O с образованием *транс*-изомера 9. 2-Фенил-1,3-оксатиолан 8 в аналогичных условиях реагирует с  $N_2CHCO_2Me$  с образованием метилового эфира 2-фенил-1,4-оксатиан-3-карбоновой кислоты 10 с выходом 33%. В данном случае, в отличие от 1,3-оксазолидинов, внедрение карбенового фрагмента происходит по связи C-S гетероцикла, и оксатиан 10 образуется в виде смеси *транс*- и *цис*-изомеров в соотношении 2 : 1. Следует отметить, что в



отсутствии хотя бы одного их компонентов катализатора гетероциклы 7 и 8 в реакцию с  $N_2CHCO_2Me$  не вступают.

Схема 2

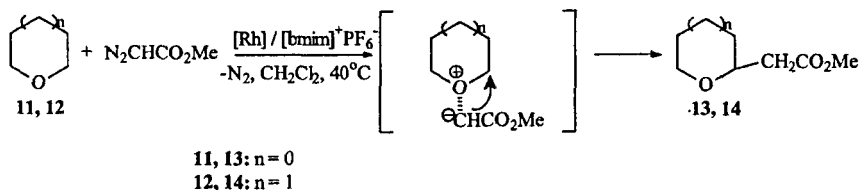


7, 9: X = NEt, R<sup>1</sup> = CO<sub>2</sub>Me, R<sup>2</sup> = Ph

8, 10: X = S, R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>Me

В отличие от 1,3-диоксоланов, гетероциклические соединения, содержащие один атом кислорода – тетрагидрофуран 11 и тетрагидропиран 12 реагируют с метилдизаоацетатом с образованием продуктов внедрения метоксикарбонилкарбена по связи C-H с образованием соответствующих метиловых эфиров тетрагидрофуранил- 13 и тетрагидропиранил-14 уксусных кислот (схема 3). Продуктов внедрения по связи C-O не обнаружено.

Схема 3



11, 13: n = 0

12, 14: n = 1

Использование ионных жидкостей практически не оказывает влияние на выходы продуктов реакции (табл. 2).  $\gamma$ -Бутиролактон в данных условиях в реакцию с МДА не вступает.

Таблица 2

Взаимодействие соединений 11, 12 с МДА

(мольное соотношение эфир 11, 12 :  $N_2CHCO_2Me$  : [Rh] : [bmim]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> = 100:100:1:1)

Исходное соединение	Катализатор	Продукт реакции (выход) %
11	Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub>	13 (35)
11	Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> -[bmim] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	13 (40)
12	Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub>	14 (15)
12	Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> -[bmim] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	14 (18)

Таким образом, метилдиазоацетат взаимодействует с 2-замещёнными 1,3-диоксоланами в присутствии  $Rh_2(OAc)_4$ ,  $Cu(OTf)_2$  и имидазольных солей ( $[bmim]^+Cl^-$ ,  $[bmim]^+BF_4^-$ ,  $[bmim]^+PF_6^-$ ) с образованием соответствующих 1,4-диоксанов. Реакция протекает селективно по связи C(2)-O(1) гетероцикла с преимущественным образованием *транс*-изомера. Применение солей имидазолия позволяет использовать каталитическую систему до 5 раз.

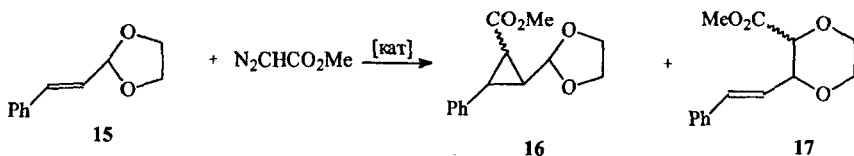
## 2. Каталитическое взаимодействие 1,3-диоксацикланов, содержащих непредельные заместители, с метилдиазоацетатом

Продукты каталитического взаимодействия 1,3-диоксацикланов, содержащих непредельные заместители, с метилдиазоацетатом представляют интерес в плане синтеза как функционально замещенных циклопропанов, так и полифункциональных гетероциклических соединений. В связи с этим представлялось целесообразным изучить каталитическое взаимодействие как 1,3-диоксоланов, полученных на основе непредельных карбонильных соединений, а так и 5-аллилокси-1,3-диоксанов, полученных на основе диоксановых спиртов – крупнотоннажных отходов производства изопрена, с метилдиазоацетатом в присутствии соединений меди и родия и солей имидазолия.

Известно, что взаимодействие непредельных циклических ацеталей в эквимольных количествах с МДА в присутствии  $Rh_2(OAc)_4$  протекает селективно с образованием продуктов C-O внедрения и [2,3]-сигматропной перегруппировки.

Нами было обнаружено, что использование имидазольных солей в качестве сокатализаторов взаимодействия 2-(*транс*-2-фенилэтинил)-1,3-диоксолана **15**, полученного из коричневого альдегида, и  $N_2CHCO_2Me$  в присутствии  $Rh_2(OAc)_4$  или  $Cu(OTf)_2$  приводит к образованию как продуктов [1+2]-циклоприсоединения по C=C-связи **16**, так и продуктов внедрения по C-O-связи **17** метоксикарбонилкарбена с умеренными выходами (схема 4, табл. 3). Необходимо отметить, что двойная C=C связь исходного коричневого альдегида не подвергается циклопропанированию  $N_2CHCO_2Me$  в выбранных условиях.

Схема 4



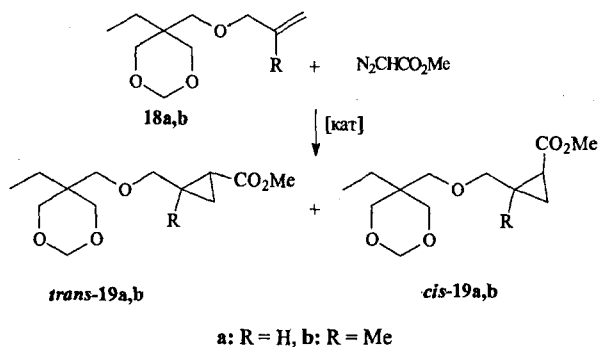
Влияние природы катализатора и имидазольных солей на взаимодействие

2-(*транс*-2-фенилэтил)-1,3-диоксолана **15** с МДА

(мольное соотношение **15** : N<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>Me : [кат] : bmimX = 100:100:1:1)

Катализатор	Температура, °С	Выход, % ( <i>транс</i> -: <i>цис</i> -)	
		16	17
Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub>	40	-	30
Rh <sub>2</sub> (oAc) <sub>4</sub> -[bmim] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	40	18 (2:1)	58 (4:1)
Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> -[bmim] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	40	15 (4:1)	60 (4:1)
Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> -[bmim] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	40	14 (2:1)	50 (4:1)
Cu(OTf) <sub>2</sub> -[bmim] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	40	23 (1:1)	58 (2:1)
Cu(OTf) <sub>2</sub> -[bmim] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	40	15 (2:1)	42 (3:1)
Cu(OTf) <sub>2</sub> -[bmim] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	40	10 (2:1)	35 (3:1)
Cu(OTf) <sub>2</sub> -[bmim] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	75	10(3:1)	26 (2:1)
Cu(OTf) <sub>2</sub> -[bmim] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	75	15 (2:1)	24 (2:1)
Cu(OTf) <sub>2</sub> -[bmim] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	75	8 (1:1)	15 (2:1)

При переходе к гомологам 1,3-диоксоланов – 1,3-диоксанам, имеющим аллилокси-заместитель в пятом положении было установлено, что использование Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> или Cu(OTf)<sub>2</sub> в реакции 5-[(аллилокси)метил]-5-этил-1,3-диоксана **18a** с метилдиазоацетатом (схема 5) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (мольное соотношение 1,3-диоксан:N<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>Me:катализатор 1:1:0.01) мало эффективно и образование метиловых эфиров циклопропанкарбоновых кислот **19a** наблюдается с выходом всего 5% при соотношении *транс*- и *цис*- изомеров равном 1:1 (табл. 4). В то же время добавление 1 мольн.% [bmim]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub>, приводит к увеличению общего выхода эфиров **19a** до 57% и изменению соотношения *транс*- и *цис*- изомеров (2.5:1). Следует отметить, что 1,3-диоксаны **18a,b**, содержащие в своей структуре несколько реакционных центров, взаимодействуют с метилдиазоацетатом в присутствии катализаторов хемоселективно по С=C связи с образованием соответствующих метиловых эфиров 2-{{{5-этил-1,3-диоксан-5-ил}метокси}метил}-циклопропан- **19a** и 2-{{{5-этил-1,3-диоксан-5-ил}метокси}метил}-2-метилциклопропан- **19b** карбоновых кислот. Продуктов формального внедрения метоксикарбонилкарбена по *эндо*- или *экзо*-циклическим связям С-О соединений **18a,b** в реакционной массе не обнаружено. Это, вероятнее всего, обусловлено влиянием 1,3-диоксанового фрагмента.



Применение трифлата Cu(II) или модифицированного солями имидазолия для циклопропанирования непредельных 1,3-диоксанов **18a,b** менее эффективно и по сравнению с  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  дает соответствующие циклопропаны с меньшими выходами.

Таблица 4

Выход и соотношение *транс*- и *цис*- изомеров продуктов взаимодействия 1,3-диоксанов **18a,b** с метилдiazоацетатом  
(мольное соотношение **18a,b** :  $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$  : [кат] : bmimX = 100:100:1:1)

Катализатор	Температура, °C	Выход, %	
		(транс-: цис-)	
		19a	19b
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	40	5 (1:1)	44 (1:1)
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4\text{-[bmim]}^+\text{PF}_6^-$	40	47 (2:1)	54 (1:1)
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4\text{-[bmim]}^+\text{BF}_4^-$	40	57 (2,5:1)	62 (1:1)
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4\text{-[bmim]}^+\text{Cl}^-$	40	32 (1:1)	20 (1:1)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$	40	-	5 (1:1)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-[bmim]}^+\text{PF}_6^-$	40	10 (2:1)	10 (1:1)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-[bmim]}^+\text{BF}_4^-$	40	12 (2:1)	15 (1:1)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-[bmim]}^+\text{Cl}^-$	40	8 (2:1)	5 (1:1)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$	75	5 (2:1)	5 (1:1)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-[bmim]}^+\text{PF}_6^-$	75	20 (2:1)	11 (1:1)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-[bmim]}^+\text{BF}_4^-$	75	15 (2:1)	20 (1:1)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-[bmim]}^+\text{Cl}^-$	75	15 (2:1)	20 (1:1)

Синтезированные 1,3-диоксаны **19a,b**, содержащие циклопропановый фрагмент, выделены с помощью колоночной хроматографии и охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . С использованием одномерного разностного  $^1\text{H}$  NOE-эксперимента установлено, что гетероциклы **18a,b** и **19a,b** при комнатной температуре в растворе находятся преимущественно в конформации «кресло». Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  1,3-диоксанов **18a,b** и **19a,b** упрощены наличием двух атомов кислорода в цикле. Спин-спиновое взаимодействие между метиленовыми протонами C(2) и C(4) отсутствует. Структуры самих гетероциклических фрагментов являются симметричными, что приводит к вырождению резонансных сигналов протонов  $\text{CH}_2$  групп при атомах C(4) и C(6). Например, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  1,3-диоксана **19b** сигналы протонов  $\text{CH}_2$  группы при атомах C(4) и C(6) проявляются в виде двух дублетов при  $\delta = 3.48$  и  $3.81$  м.д соответственно с удвоенной интенсивностью и геминальной  $\text{KCCB}^2J$  равной  $-10.5$  Гц. Расположение этильной и циклопропилоксиметильной групп при C(5) гетероцикла **19b** доказано на основании наличия NOE-эффектов между сигналом аксиальных протонов при атомах C(2) и C(4, 6) диоксанового кольца. При облучении атома  $\text{H}^a(2)$  на протонах  $\text{H}^b(4, 6)$  наблюдается NOE-эффект, равный  $\eta = 2\%$ . Наличие эффекта Оверхаузера ( $\eta = 1.9\%$ ) между метиленовыми протонами циклопропилоксиметильного заместителя при C(5) и экваториальными протонами  $\text{H}^c(4,6)$  свидетельствует о *цис*-конфигурации протонов  $\text{H}^c(4,6)$  и циклопропилоксиметильного заместителя и, следовательно, преимущественно аксиальной ориентации этого заместителя.

Изомерный состав синтезированных 1,3-диоксанов **19a,b** установлен на основании анализа величин химических сдвигов и  $\text{KCCB}$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  изомерных *транс*- и *цис*-метиловых эфиров 2-[(5-этил-1,3-диоксан-5-ил)метоксиметил]циклопропанкарбоновой кислоты **19a** протоны циклопропанового кольца характеристичны и резонируют в сильном поле. Так, протоны H(1) *транс*-изомера проявляются в области  $\delta 1.65$ - $1.75$  м.д с вицинальной  $\text{KCCB}^3J$  равной  $4.6$  Гц и *цис*-изомер резонирует в области  $\delta 1.75$ - $1.85$  м.д с  $\text{KCCB}^3J$  равной  $8.3$  Гц. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  атомы углерода метокси-групп резонируют при  $\delta 51.34$  и  $51.67$  м.д. *транс*- и *цис*-изомеры соответственно.

Масс-спектры (ЭУ) полученных гетероциклов **19a,b** содержат пики молекулярных ионов менее  $1\%$ , что характерно для циклических ацеталей. Наиболее интенсивными являются пики ионов, содержащие циклопропановый фрагмент.

Для подтверждения влияния гетероциклического фрагмента на селективность реакции аллиловых эфиров с метилдиазоацетатом было изучено взаимодействие аллилбутилового **20a**, *транс*- **20b** и *цис*- **20c** хлораллилбутиловых эфиров с метилдиазоацетатом в аналогичных для 1,3-диоксанов **18a,b** условиях (схема 6, табл. 5,6).

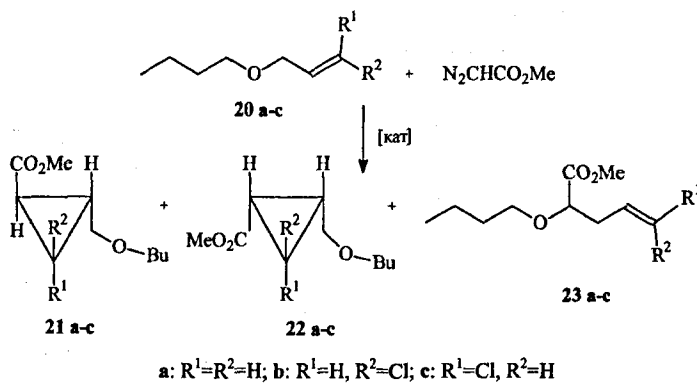


Таблица 5

Выход и соотношение продуктов взаимодействия аллилбутилового эфира **20a** с метилдiazоацетатом

(мольное соотношение **20a** :  $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$  : [кат] : bmimX = 100:100:1:1)

Катализатор	Температура, °C	Выход, %	
		21a:22a	23a
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	40	47 (1:1)	4
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4\text{-[bmim]}^+\text{PF}_6^-$	40	62 (1:1)	5
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4\text{-[bmim]}^+\text{BF}_4^-$	40	57 (1:1)	19
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4\text{-[bmim]}^+\text{Cl}^-$	40	41 (1:1)	8
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$	40	-	45
$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-[bmim]}^+\text{PF}_6^-$	40	5 (1:1)	18
$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-[bmim]}^+\text{BF}_4^-$	40	5 (1:1)	18
$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-[bmim]}^+\text{Cl}^-$	40	3 (1:1)	15
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$	75	-	38
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	75	-	27
$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	75	-	20
$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-[bmim]}^+\text{PF}_6^-$	75	5 (1:1)	32
$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-[bmim]}^+\text{BF}_4^-$	75	6 (1:1)	35
$\text{Cu}(\text{OTf})_2\text{-[bmim]}^+\text{Cl}^-$	75	3 (1:1)	31

Эксперименты показали, что в отличие от 1,3-диоксанов в присутствии  $Rh_2(OAc)_4$ , независимо от наличия и типа имидазолиевых солей, образуются как продукты [2+1] присоединения – метиловые эфиры *транс*-2-(бутоксиметил)циклопропанкарбоновой кислоты **21a** и *цис*-2-(бутоксиметил)циклопропанкарбоновой кислоты **22a** в соотношении 1:1, так и продукт внедрения метоксикарбонилкарбена по связи С-О – метиловый эфир 2-бутоксн-4-бутенкарбоновой кислоты **23a** (табл.5). Применение имидазолиевых солей позволяет увеличить общий выход продуктов реакции, однако соотношение *транс*- и *цис*-изомеров эфиров **21a** и **22a** остается неизменным.

Как и в случае диоксанов **18a,b**, использование катализаторов на основе меди для циклопропанирования аллилбутилового эфира метилдиазоацетатом не эффективно (табл.5). Выход эфиров **21a** и **22a** не превышает 6%, в то время как метиловый эфир 2-бутоксн-4-бутенкарбоновой кислоты **23a** в присутствии  $Cu(OTf)_2$  образуется с выходом 45%.

Взаимодействие *транс*- **20b** и *цис*- **20c** хлораллилбутиловых эфиров с метилдиазоацетатом при 40°C в среде хлористого метилена в присутствии  $Rh_2(OAc)_4$  и  $[bmim]^+PF_6^-$  приводит как к продуктам циклопропанирования **21b,c** и **22b,c**, так и к эфирам **23b,c** за счет внедрения метоксикарбонилкарбена по аллильным С-О связям (схема б) с низкими выходами (табл.6).

Таблица 6

Выход продуктов взаимодействия олефинов **20b** и **20c** с метилдиазоацетатом  
(мольное соотношение эфир :  $N_2CHCO_2Me$  : катализатор :  $[bmim]^+PF_6^-$  – 100:100:1:1,  
время реакции – 3 ч.)

Катализатор	Т, °С	Выход, %			
		<b>20b</b>		<b>20c</b>	
		<b>21b:22b</b>	<b>23b</b>	<b>21c:22c</b>	<b>23c</b>
$Cu(OTf)_2$	40	-	-	-	-
$Cu(OTf)_2-[bmim]^+PF_6^-$	40	-	-	-	-
$Cu(OTf)_2$	75	20 (3:1)	5	10 (5:1)	5
$Cu(OTf)_2-[bmim]^+PF_6^-$	75	20 (2:1)	5	21 (5:1)	10
$Cu(acac)_2$	75	25 (2:1)	5	15 ( <b>21c</b> )	5
$Cu(acac)_2-[bmim]^+PF_6^-$	75	25 (2:1)	5	23 ( <b>21c</b> )	13
$Rh_2(OAc)_4$	40	10 (3:1)	5	10 (5:1)	5
$Rh_2(OAc)_4-[bmim]^+PF_6^-$	40	18 (3:1)	10	15 (5:1)	10

В ходе проведенных исследований установлено, что при температуре 75°C и использовании катализаторов на основе меди наблюдается повышение выхода метиловых эфиров циклопропанкарбоновой кислоты **21b,c** и **22b,c** до 25%. Соотношение *транс*- и *цис*-

изомеров **21b,c** и **22b,c** зависит от лигандного окружения атома металла. Повышенная нуклеофильность двойной связи хлораллилбутиловых эфиров **20b** и **20c** приводит к тому, что в реакции с метилдiazоацетатом преимущественно образуются продукты [1+2]-циклоприсоединения метоксикарбонилкарбена по C=C связи.

### 3. Новый метод синтеза метилового эфира *транс*-2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты

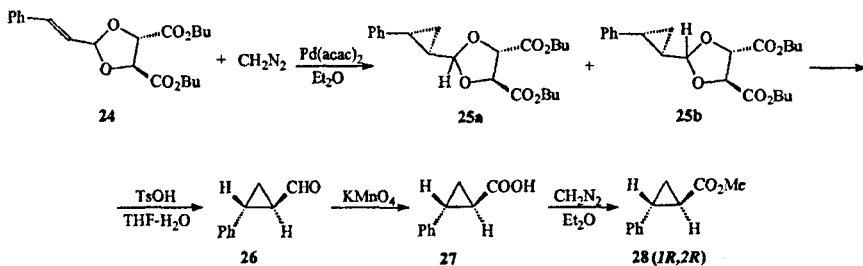
Циклические ацетали широко применяются как защитные группы в химии углеводов, стероидов, природных соединений. Использование ацеталей  $\alpha,\beta$ -снелей, полученных на основе эфиров винной кислоты, представляется весьма перспективным для получения оптически активных замещенных формилциклопропанов – ценных полупродуктов в синтезе природных циклопропанов. Ранее было показано, что введение ацетальных заместителей в  $\alpha$ -положение к связи C=C оказывает активирующее влияние на циклопропанирование непредельных соединений diaзометаном в присутствии  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ . Циклопропанирование ацетала, полученного из коричневого альдегида и дибутил-(*L*)-тартрата, протекает с высокой степенью диастереоселективности, дальнейшие химические трансформации приводят к метиловому эфиру 2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты с энантиомерным избытком (*ee*) равным 82%.

С целью выяснения влияния гомохиральных защитных групп на основе *L* (+) – и *D* (-) – форм винных кислот на наведение оптической активности вновь возникающих хиральных центров циклопропанового кольца, исследовано асимметрическое циклопропанирование diaзометаном дибутилового эфира 2-(*транс*-2-фенилвинил)-1,3-диоксолан-*транс*-4,5-дикарбоновой кислоты **24** в присутствии  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (схема 7). Исходный диоксолан **24** синтезирован из дибутил-(*D*)-тартрата и *транс*-коричневого альдегида в две стадии с выходом 52%.

Реакцию diaзометана с соединением **24** проводили в присутствии  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , так как именно этот катализатор показал себя наиболее эффективным при каталитическом циклопропанировании двойных связей непредельных соединений, содержащих 1,3-диоксолановый фрагмент; так, циклопропанирование 2-(*транс*-2-фенилвинил)-1,3-диоксолана в присутствии  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  протекает с выходами 99%.

Выделенные методом колоночной хроматографии циклопропаны представляют собой смесь диастереомеров **25a** и **25b**, незначительно различающихся положением сигналов в спектрах ЯМР.





Так, при регистрации спектра в  $\text{CDCl}_3$  образующиеся диастереомеры **25a** и **25b** различаются только сигналами протонов диоксоланового кольца Н(2)  $\delta_{\text{д}}$  5.08 и 5.12 м.д.  $^3J = 5.2$  Гц. В то же время, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  записанном в бензоле- $\text{D}_6$ , в результате анизохронии между диастереомерами диоксолана **25a** и **25b**, наблюдается двойной набор сигналов. На основе анализа кросс-корреляционных пиков в спектре COSY-45 сделаны точные отнесения сигналов протонов циклопропанового и диоксоланового колец. Протон диоксоланового кольца Н(2) и протоны циклопропанового кольца образуют пятиспиновую систему, в которой протон Н(2) резонирует в области  $\delta_{\text{д}}$  5.35 м.д.  $^3J = 5.2$  Гц, а протоны при углеродном атоме С(2r) проявляются в виде дублет дублет дублетов  $\delta_{\text{д}}$  2.11 и 2.19 м.д.  $^3J = 4.8, 5.3$  и 9.5 Гц соответственно. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **25a** и **25b** наблюдаются удвоенные наборы сигналов при  $\delta_{\text{с}}$  19.3 и 19.7, 24.2 и 24.5 м.д., соответствующие атомам С(2r) и С(1r).

Гидролиз циклопропансодержащих диоксоланов **25a,b** в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, последующие окисление перманганатом калия в воде и метилирование образующейся кислоты диазометаном приводит к оптически активному метиловому эфиру (1*R*,2*R*)-*транс*-2-фенилциклопропановой кислоты **28** с выходом 85%. Для определения энантиомерного избытка (*ee*) соединения **28** использовался метод ЯМР-спектроскопии с применением шифт-реагента  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ . В спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , записанном с добавлением 10% мол.  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  в  $\text{CDCl}_3$  не наблюдалось появление сигнала группы  $-\text{OCH}_3$ , соответствующего второму энантиомеру **28**. Угол вращения записанный в этаноле, составляет  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -280^\circ$  (*c* 1.24), что соответствует литературным данным соединения **28**.

Таким образом, на примере взаимодействия  $\text{CH}_2\text{N}_2$  с ацеталем **24**, содержащим гомохиральную защитную группу на основе дибутил-(*D*)-тартрата, предложен способ получения метилового эфира (1*R*,2*R*)-*транс*-2-фенилциклопропановой кислоты. Наблюдаемая оптическая индукция контролируется конфигурацией заместителей в эфире винной кислоты.

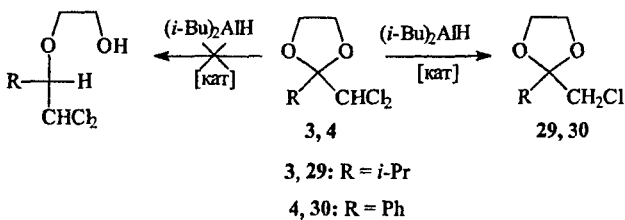
#### 4. Каталитическое восстановление 2-дихлорметил-1,3-диоксоланов $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$

Циклические ацетали и кетали легко восстанавливаются под действием диалкилалюминийгидридов с раскрытием цикла, приводя к соответствующим моноэфирам гликолей. Соединения ряда переходных металлов, особенно циркония, способны катализировать многие реакции с участием алюминийорганических соединений (АОС), что позволяет осуществлять их в более мягких условиях, с лучшими выходами целевых продуктов. Однако какие-либо сведения о возможности использования низковалентных комплексов титана и циркония для каталитических реакций хлорсодержащих циклических ацеталей с АОС к моменту начала наших исследований отсутствовали.

Проведено детальное изучение влияния природы металлокомплексных катализаторов на восстановление дихлорзамещенных 1,3-диоксоланов АОС. В качестве катализаторов использовались алкоксиды и комплексы Ti и Zr:  $\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

В качестве модельной реакции было выбрано взаимодействие 2-дихлорметил-2-изопропил-1,3-диоксолана **3** и 2-дихлорметил-2-фенил-1,3-диоксолана **4** с  $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$  (ДИБАГ) в присутствии каталитических количеств комплексов Ti и Zr, которое в среде 1,4-диоксана приводит к соответствующим 2-хлорметилпроизводным **29**, **30** (схема 9). Следует отметить, что в отсутствии указанных катализаторов исходные диоксоланы **3**, **4** возвращаются из реакционной массы без изменения. Продуктов раскрытия диоксоланового цикла – моноэфиров гликоля обнаружено не было.

Схема 9



Условия проведения реакции оказывают существенное влияние на взаимодействие дихлорзамещенных 1,3-диоксоланов **3**, **4** с АОС (табл. 7).

Так, взаимодействие 2-дихлорметил-2-фенил-1,3-диоксолана **4** с ДИБАГ в присутствии  $\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$  при  $75^\circ\text{C}$  в среде 1,4-диоксана и мольном соотношении реагентов Ti:ДИБАГ:4 равном 1:50:25 за 6 ч приводит к 2-хлорметил-2-фенил-1,3-диоксолану **30** с выходом 99%. При увеличении в реакционной смеси концентрации ДИБАГ до его мольного

отношения к соединению 4 1:5 при 75°C в среде 1,4-диоксана наблюдается образование продукта 30 с выходом 99% в течение 2 ч. Эквимолярное соотношение ДИБАГ и диоксолана 4 приводит к снижению выхода продуктов реакции. Повышение температуры до 90°C и продолжительности реакции до 8 ч приводит к образованию диоксолана 30 с выходом 65%, а также к его частичному разрушению до фенилхлорметилкетона, выход которого составляет не более 5%.

При проведении реакции 1,3-диоксолана 4 с  $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$  в присутствии  $\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$  при 75°C и мольном соотношении реагентов  $\text{Ti}:\text{ДИБАГ}:4$  равном 1:50:25 в течение 2 ч выход соответствующего ацетала 30 заметно снижается и составляет 15%, в течение 4 ч выход продуктов реакции не превышает 48%.

Таблица 7

Влияние природы катализатора, температуры и продолжительности реакции на выход 2-хлорметил-1,3-диоксоланов 3, 4

(мольное соотношение 3, 4 :  $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$  : катализатор 25:50:1, 1,4-диоксан)

Исходное соединение	Катализатор	T, °C	Время, ч.	Выход, %
4	ZrCl <sub>4</sub>	75	6	72
3	ZrCl <sub>4</sub>	90	8	-
4	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	75	6	≥99
3	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	90	8	-
4	Ti( <i>n</i> -BuO) <sub>4</sub>	75	2	15
4	Ti( <i>n</i> -BuO) <sub>4</sub>	75	4	48
4	Ti( <i>n</i> -BuO) <sub>4</sub>	75	6	≥99
4	Ti( <i>n</i> -BuO) <sub>4</sub>	75	2	≥99*
4	Ti( <i>n</i> -BuO) <sub>4</sub>	90	8	65**
3	Ti( <i>n</i> -BuO) <sub>4</sub>	75	6	-
3	Ti( <i>n</i> -BuO) <sub>4</sub>	90	8	-
3	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	90	8	4
3	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	90	12	11
3	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	90	16	20
3	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	90	20	22
4	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	90	8	4*
4	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	75	6	20**

\* Соотношение 3, 4 :  $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$  – 1:5

\*\* Кроме основного продукта 30 в реакционной массе методом хроматомасс-спектрометрии обнаружен фенилхлорметилкетон (не более 5%).

Применение в качестве катализатора  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  при  $75^\circ\text{C}$  в среде 1,4-диоксана в течение 6 ч снижает выход продукта реакции **30** до 20% и также осложняется образованием фенолхлорметилкетона.

Исследование взаимодействия 2-дихлорметил-2-фенил-1,3-диоксолана **4** с  $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$  в присутствии соединений циркония  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  показало, что наиболее активным катализатором восстановления оказался  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ , в присутствии которого выход соответствующего ацетала составил 99% при  $75^\circ\text{C}$  в среде 1,4-диоксана в течение 6 ч при мольном соотношении реагентов  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ :ДИБАГ:4 равном 1:50:25. При использовании в качестве катализатора  $\text{ZrCl}_4$  наблюдается снижение выхода до 72%.

Таким образом, оптимальными условиями взаимодействия 2-дихлорметил-2-фенил-1,3-диоксолана **4** с  $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$  являются использование в качестве катализатора  $\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$  или  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  при  $75^\circ\text{C}$  в среде 1,4-диоксана и мольном соотношении реагентов катализатор:ДИБАГ:4 равном 1:50:25 за 6 ч, что приводит к образованию 2-хлорметил-2-фенил-1,3-диоксолана **30** с выходом 99%.

При взаимодействии 2-дихлорметил-2-изопропил-1,3-диоксолана **3** с ДИБАГ в присутствии  $\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$  при  $75^\circ\text{C}$  в среде 1,4-диоксана и мольном соотношении реагентов  $\text{Ti}$ :ДИБАГ:3 равном 1:50:25 за 6 ч продуктов восстановления не было обнаружено.

Исследование взаимодействия 2-дихлорметил-2-изопропил-1,3-диоксолана **3** с ДИБАГ показало, что восстановление кетала **3** проходит значительно труднее и в зависимости от условий проведения реакции выход соединения **29** изменяется в интервале от 4 до 22%. При этом каталитическую активность проявляет только  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ . В присутствии  $\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$ , а также соединений циркония  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  превращение не наблюдается.

Так, катализируемое  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  взаимодействие 2-дихлорметил-2-изопропил-1,3-диоксолана **3** с  $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$  протекает при  $90^\circ\text{C}$  в 1,4-диоксане и мольном соотношении реагентов  $\text{Ti}$ :ДИБАГ:3 равном 1:50:25 за 8 ч с низким выходом (4%). При увеличении времени реакции наблюдается увеличение выхода ацетала **29**. Так, при  $90^\circ\text{C}$  в течение 20 ч при мольном соотношении реагентов  $\text{Ti}$ :ДИБАГ:3 равном 1:50:25 выход продукта реакции **29** составляет 22%.

Следует отметить, что нам также не удалось осуществить восстановление 2-дихлорметил-2-изопропил-1,3-диоксолана **3** в ацеталь **29** с помощью таких реагентов, как  $\text{LiAlH}_4$  и цинковая пыль.

Методом конкурентных реакций исследовано взаимодействие 2-дихлорметил-2-изопропил-**3** и 2-дихлорметил-2-фенил-1,3-диоксолана **4** с  $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$  в присутствии  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ . Относительную реакционную способность определяли при  $75^\circ\text{C}$  путем прибавления раствора ДИБАГ в 1,4-диоксане к смеси, содержащей диоксоланы **3** и **4** при

мольном соотношении 3:4:ДИБАГ:Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> = 5:5:20:1. Ацеталь бензальдегида 4 оказалась в 4 раза активнее, чем производное изомасляного альдегида 3, что хорошо согласуется с приведенными выше результатами.

Таким образом, селективность восстановления 1,3-диоксоланов АОС определяется природой гетероцикла и катализатора, а выход целевых продуктов зависит от условий проведения процесса.

### 5. Возможные области применения полученных соединений

Известно, что гетероатомные соединения, в частности, 1,4-диоксаны и 1,3-диоксоланы, входят в состав ингибиторов сероводородной коррозии низколегированной стали и систем оборотного водоснабжения. Была изучена защитная способность соединений 3,4,29,30 в модельной среде NACE и оборотной воде (табл. 8).

Испытания проводили методом поляризационного сопротивления с помощью прибора «Монитор-1М». Использовали образцы из стали 20. Концентрация соединения в коррозионной среде 100 мг/л.

Для сравнения защитной способности исследованных соединений приведены характеристики ингибитора коррозионно-механического разрушения стали 4-аллилоксиметил-1,3-диоксолана (А.с. № 1476956 от 16.01.90).\*

Таблица 8

Соединение	Результаты характеристики индивидуальных соединений			
	Скорость коррозии		Степень защиты, %	
	Оборотная вода	Среда NACE	Оборотная вода	Среда NACE
5	0,203	2,32	26,71	нет
6	0,170	2,53	38,60	нет
29	0,126	2,46	54,59	нет
30	0,206	2,08	25,60	нет
эталон*	0,260	0,160	5,11	90,7

По данным проведенных исследований можно заключить, что испытанные соединения в системах оборотного водоснабжения имеют степень защиты от 25 до 55%. Соединения 6 и 29 могут быть рекомендованы для проведения дополнительных испытаний в соответствии с разработанной методологией с целью создания эффективных ингибирующих композиций.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые изучено влияние имидазольных солей на катализируемое комплексами переходных металлов взаимодействие 1,3-дигетероциклоалканов с метилдиазоацетатом. На примере каталитического взаимодействия 2-изопропил- и 2-фенил-1,3-диоксоланов с МДА показано, что применение  $[\text{bmim}]^+\text{Cl}^-$ ,  $[\text{bmim}]^+\text{BF}_4^-$ ,  $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$  в качестве сокатализатора позволяет увеличить выход метиловых эфиров 1,4-диоксан-2-карбоновой кислоты.

2. Установлено, что взаимодействие циклических оксоединений – тетрагидрофурана и тетрагидропирана, с метилдиазоацетатом в присутствии тетраацетата родия и солей имидазолия протекает как реакция внедрения метоксикарбонилкарбена по связи С-Н, с образованием метиловых эфиров тетрагидрофуранил- и тетрагидропиранил-уксусных кислот.

3. Показано, что взаимодействие непредельных соединений содержащих 1,3-диоксолановый или 1,3-диоксановый фрагменты с МДА в присутствии  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  и имидазольных солей приводит к образованию функциональнозамещенных циклопропанов.

4. Предложен метод получения метилового эфира (1*R*,2*R*)- транс-2-фенилциклопропановой кислоты на основе взаимодействия  $\text{CH}_2\text{N}_2$  с 2-(транс-2-фенилвинил)-1,3-диоксолан-транс-4,5-дикарбоновой кислоты, содержащим гомохиральную защитную группу на основе дибутил-(*D*)-тартрата. Наблюдаемая оптическая индукция контролируется конфигурацией заместителей в эфире винной кислоты.

5. Найдено, что реакция дихлорзамещенных 1,3-диоксоланов с (*i*-Bu)<sub>2</sub>AlH в присутствии комплексов Ti и Zr протекает с восстановлением одного атома хлора без разрушения циклоацетального фрагмента.

6. Синтезированные метиловый эфир 3-фенил-1,4-диоксан-2-карбоновой кислоты и 2-фенил-2-хлорметил-1,3-диоксолан способны ингибировать коррозию металла в системах обратного водоснабжения.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Иванова Л.Н., Вострикова О.С., Злотский С.С. Каталитическое восстановление 2-дихлорметил-1,3-диоксоланов (*i*-Bu)<sub>2</sub>AlH. // Докл. АН. – 2009. – Т. 428. – № 6. – С. 765-766.

2. Иванова Л.Н., Султанова Р.М., Злотский С.С. Влияние имидазольных солей на каталитическое взаимодействие 1,3-диоксоланов с метилдиазоацетатом. // Журн. общ. химии. – 2011. – Т. 81. – Вып. 1. – С. 110-112.

3. Иванова Л.Н., Вострикова О.С. Каталитическое восстановление 2-дихлорметил-1,3-диоксоланов (*i*-Bu)<sub>2</sub>AlH. // Тезисы докладов VI Республиканской студенческой научно-практической конференции «Научное и экологическое обеспечение современных технологий». – Уфа. – 2009. – С. 57-58.

4. Ivanova L.N., Sultanova R.M., Dokichev V.A., Zlotsky S.S. The influence of imidazolium salts on the catalytic interaction of 1,3-dioxolanes with methyl diazoacetate. // Тезисы докладов II Международной научно-технической конференции «Китайско-Российское научно-техническое сотрудничество. Наука-Образование-Инновации». – Урумчи (КНР). – 2009. – С. 49.

5. Иванова Л.Н., Султанова Р.М., Злотский С.С. Влияние имидзольных солей на каталитическое взаимодействие 1,3-диоксоланов с метилдiazоацетатом. // Тезисы докладов Всероссийской конференции по органической химии (RCOC). – Москва. – 2009. – С. 199.

6. Иванова Л.Н., Султанова Р.М., Докичев В.А., Томилов Ю.В. Синтез метиловых эфиров (1*S*,2*S*)- и (1*R*,2*R*)- *транс*-2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты. // Тезисы докладов VII Всероссийской конференции с международным участием «Химия и медицина». – Уфа. – 2010. – С. 182.

7. Ханова М.Д., Иванова Л.Н., Султанова Р.М., Злотский С.С., Томилов Ю.В. Новый метод асимметрического синтеза метиловых эфиров (1*S*,2*S*)- и (1*R*,2*R*)-*транс*-2-фенилциклопропанкарбоновых кислот. // Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции «Китайско-Российское научно-техническое сотрудничество. Наука-Образование-Инновации». – Харбин (КНР). – 2010. – С. 108.

Подписано в печать 21.12.2010. Формат 60x84 1/16.  
Бумага писчая. Гарнитура «Таймс».  
Усл. печ. л. 1,34. Уч.-изд. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 189.

Отпечатано с готовых авторских оригиналов  
на ризографе в издательском отделе  
Уфимской государственной академии экономики и сервиса  
450078, г. Уфа, ул. Чернышевского, 145, к. 227; тел. (347) 241-69-85.