

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЛИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ДИОКСАНА

© 2020 г. М. И. Шатинова*, Л. Й. Гаджиева

*Институт полимерных материалов Национальной академии наук Азербайджана,
ул. С. Вургуна 124, Сумгайыт, AZ 5004 Азербайджан
e-mail: mshatirova@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 февраля 2020 г.
После доработки 27 февраля 2020 г.
Принято к печати 28 февраля 2020 г.

Предложен метод синтеза аллилацетиленовых производных 1,3-диоксана конденсацией аллилацетиленовых гликолей с формальдегидом в присутствии 40%-ной серной кислоты. Полученные аллилацетиленовые производные 1,3-диоксана вступают в реакции гидросилилирования, [2+1]- и [4+2]-циклоприсоединения, дегидрогалогенирования, аминотилирования и конденсации с образованием новых производных 1,3-диоксана.

Ключевые слова: 1,3-диоксаны, аллилацетиленовые гликоли, эпоксиды, циклоприсоединение, диацетиленовые производные

DOI: 10.31857/S0044460X20060025

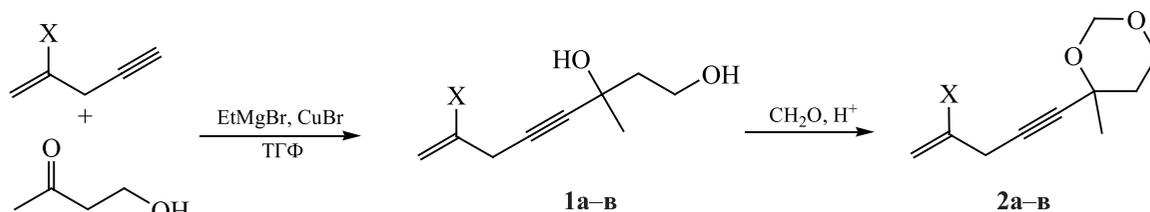
Кислородсодержащие гетероциклические соединения с кратными связями, благодаря высокой реакционной способности, широко используются для получения новых производных с практически полезными свойствами и открывают новые перспективы для применения этих соединений в органическом синтезе [1–4]. Среди таких соединений представляют интерес диоксаны, которые широко используются в органической химии, обладают ценными свойствами и применяются в качестве ингибиторов коррозии, биологически активных препаратов, обладают значительной противовирусной активностью и открывают широкие возможности для синтеза изостеров углеводов и биологически активных веществ [5–7].

В связи с вышеизложенным и в продолжение наших ранних исследований [8–11] в данной работе представлен удобный подход к синтезу аллилацетиленовых производных 1,3-диоксана и изучены их некоторые химические превращения. Установлено, что при взаимодействии метил-β-оксипропанона с 2-замещенными аллилацетиленами в присутствии EtMgBr–CuCl в тетрагидрофуране

образуются соответствующие гликоли аллилацетиленового ряда **1a–в**, которые при последующей конденсации с формальдегидом в присутствии 40%-ной серной кислоты при температуре 60–80°C дают 1,3-диоксаны **2a–в**, содержащие 1,4-ениновые фрагменты (схема 1).

Строение синтезированных соединений **1a–в** и **2a–в** подтверждено данными ИК и ЯМР ¹H спектроскопии. В ИК спектрах соединений **1a–в** присутствуют полосы поглощения, характерные для связей O–H (3360–3460 см⁻¹), C≡C (2190–2250 см⁻¹) и C=CH₂ (1640–1660 см⁻¹), но при этом отсутствуют полосы поглощения терминальной ацетиленовой связи (3250–3340, 2100–2160 см⁻¹) и карбонильной группы (1650–1775 см⁻¹). В спектрах ЯМР ¹H соединений **1a–в** также отсутствуют сигналы в области 2.4–3.1 м. д., характерные для протона терминальной ацетиленовой связи. В ИК спектрах соединений **2a–в** отсутствуют полосы поглощения гидроксильной группы и, наряду с этим, обнаружены полосы, характерные для 1,3-диоксанового цикла (1126 см⁻¹), метиленовых групп и скелетных колебаний кольца (1020–

Схема 1.



X = H (а), CH₃ (б), Cl (в).

1140 см⁻¹), а также полосы поглощения двойной (1640–1665 см⁻¹) и тройной (2190–2250 см⁻¹) связей. Характерной чертой образования 1,3-диоксанового цикла также является наличие в спектрах ЯМР ¹H соединений **2а–в** мультиплетных сигналов при 2.46–2.75 (2H, OCH₂O в цикле), 3.45–3.75 м. д. (4H, OCH₂CH₂O в цикле), а также сигналов в при 94.8 м. д. в спектрах ЯМР ¹³C (OCH₂O) [12].

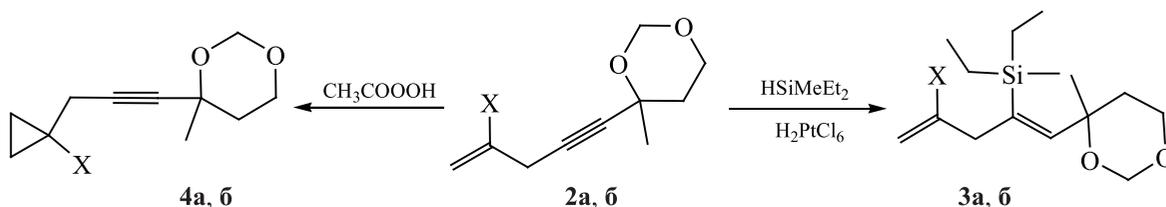
Синтезированные 1,3-диоксаны аллилацетиленового ряда **2а–в**, благодаря присутствию в молекулах реакционноспособных центров, вступают в реакции с различными реагентами. В частности, при гидросилилировании 1,3-диоксанов аллилацетиленового ряда **2а, б** метилдиэтилсианом в присутствии платинохлористоводородной кислоты образуются кремнийсодержащие β-изомеры (относительно диоксоланового цикла) 1,3-диоксоланов **3а, б** с выходами 74.8 и 76.5% соответственно (схема 2). В ИК спектрах кремнийсодержащих 1,3-диоксанов **3а, б** наличие диеновой системы связей подтверждено полосами поглощения при 1670, 1645, 1615, 1250–1260 и 860–700 см⁻¹, характерными для групп SiC=CH, CH₂=C и связи C–Si. В ИК спектрах отсутствуют полосы в области 2190–2250 см⁻¹, характерные для дизамещенной связи C≡C. В спектре ЯМР ¹H синтезированных

соединений **3а, б** сигнал протона группы SiC=CH регистрируется в виде уширенного синглета при 5.83 м. д., что подтверждает протекание реакции присоединения по β-положению. Наряду с этим, в спектрах ЯМР ¹³C отсутствуют сигналы при 80.2 и 86.5, характерные для *sp*-гибридизованного углерода.

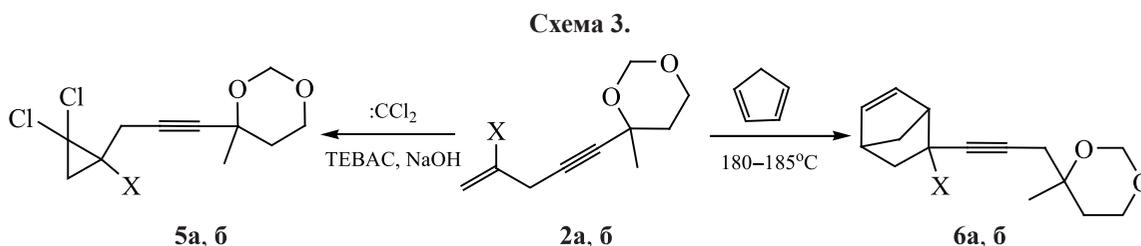
Напротив, при эпексидировании 1,3-диоксанов аллилацетиленового ряда **2а, б** с помощью надуксусной кислоты реакция протекает по двойной связи с образованием эпоксидов **4а, б** с выходами 80.7 и 76.5% соответственно (схема 2). В ИК спектрах соединений **4а, б** имеются полосы при 3065, 1260–1245 и 915 см⁻¹, обусловленные колебаниями связей C–H метиновой и метиленовой групп оксиранового цикла, и полосы в области 2190–2250 см⁻¹, характерные для связей C≡C. Наряду с этим отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний связи C=C в области 1640–1660 см⁻¹.

1,3-Диоксаны **2а, б** вступают также в реакции [2+1]- и [4+2]-циклоприсоединения с дихлоркарбеном и циклопентадиеном соответственно с участием исключительно двойной связи (схема 3). Реакция [2+1]-циклоприсоединения с дихлоркарбеном протекает в условиях межфазного катализа (триэтилбензиламмоний хлористый, 50% NaOH, хлороформ, 20–25°C), с образованием произво-

Схема 2.



X = H (а), CH₃ (б).



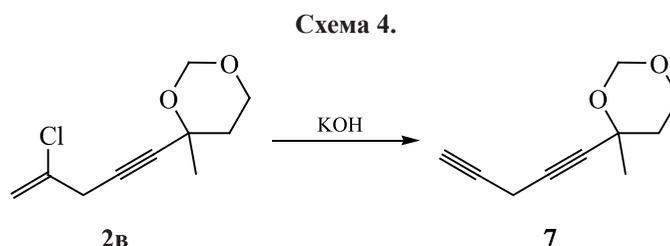
дных дихлорциклопропана **5а, б** с выходами 65.4 и 61.3% соответственно. В ИК спектрах синтезированных соединений **5а, б** отсутствуют полосы поглощения двойной связи C=C и присутствуют полосы поглощения при 600–760 (CCl₂), 1025 (циклопропановое кольцо), 3095–3100 и 2230–2260 см⁻¹, характерные для валентных колебаний метиленовых групп трехчленного цикла и внутренней тройной связи соответственно. Характерной чертой спектров ЯМР ¹H соединений **5а, б** является наличие дублета в сильном поле, принадлежащего циклопропановым протонам. Сигналы в спектрах соединения **5б** наблюдаются при 1.26 и 1.33 м. д. (³J = 6.6 Гц), что свидетельствует об участии двойной связи в реакции [2+1]-циклоприсоединения.

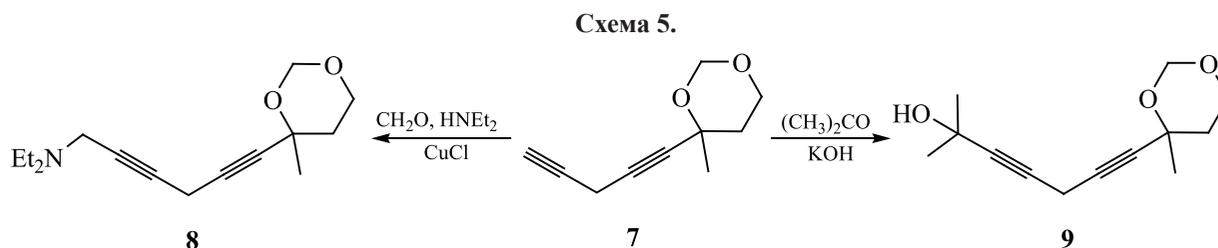
Диеновый синтез с циклопентадиеном проходит при 180–185°C с образованием норборненов **6а, б**, содержащих в боковой цепи ацетиленовую связь и 1,3-диоксанный фрагмент, с выходами 60.7 и 56.4% соответственно. В ИК спектрах соединений **6а, б** имеются полосы в области 1610–1645 см⁻¹, характерные для двойной связи норборненового фрагмента. В спектрах ЯМР ¹H отсутствуют сигналы протонов аллильной группы и имеются сигналы протонов, принадлежащих норборненовому каркасу. В области сильного поля в виде дублета и квартета квартетов частично накладываются друг на друга сигналы Н⁷_{анти} и Н⁷_{син} мостиковых протонов с химическим сдвигом 1.44

и 1.25 м. д. соответственно ($J_{7,7'} = 8.0$ Гц). Сигналы протонов при атомах C² и C³ проявляются в виде мультиплета в области 5.87–6.12 м. д., а протоны атомах C¹ и C⁴ резонируют сигналами при 2.40–2.90 м. д. В области сильного поля в виде мультиплета проявляется сигнал протона C⁶H_{эндо} с δ 0.56 м. д., а в более слабом поле с химическим сдвигом 1.80 м. д. резонируют протоны C⁶H_{экзо}. Протоны C⁵H_{экзо} соединения **6а** резонируют мультиплетным сигналом при 2.15 м. д., с помощью которого на основании значений констант спин-спиновой взаимодействия ($J_{6,6'эндо} = 11.6$ и $J_{5,6эндо} = 5.6$ Гц) можно сделать вывод об эндо-конфигурации полученных соединений.

Синтезированный хлорзамещенный аллилацетиленовый 1,3-диоксан **2в** в присутствии избытка щелочи в изоамиловом спирте дегидрохлорируется с образованием 1,3-диоксана **7** с 1,4-диацетиленовым фрагментом с выходом 80.5% (схема 4). В ИК спектре соединения **7** присутствуют полосы поглощения при 3300, 2230 и 2135 см⁻¹, обусловленные присутствием моно- и дизамещенных ацетиленовых фрагментов. В спектре ЯМР ¹H появляется триплет при 2.26 м. д. и дублет при 2.15 м. д., относящиеся к протонам фрагментов C≡CH и CH₂C≡CH, значение КССВ равно 2.4 Гц.

1,3-Диоксан диацетиленового ряда **7** был введен в реакцию Манниха с формальдегидом и диэтиламино в присутствии соли однохлористой меди, что и привело к образованию аминокон-





щего 1,3-диоксана **8** с выходом 84.6% (схема 5). В ИК спектре этого соединения отсутствуют интенсивные полосы поглощения, характерные для терминальной ацетиленовой связи. При этом в спектре ЯМР ^1H 1,3-диоксана **8** обнаружен синглет с химическим сдвигом 3.21 м. д., соответствующий протонам фрагмента $\equiv\text{CCH}_2\text{N}$.

Конденсация 1,3-диоксана **7** с ацетоном в присутствии порошкообразного едкого калия приводит к образованию третичного диацетиленового спирта 1,3-диоксанового ряда **9** с выходом 77.6% (схема 5). В спектре ЯМР ^1H 1,3-диоксана **9** наблюдаются синглеты при 1.35 и 3.20 м. д., характерные для протонов *гем*-диметильной и гидроксильной групп соответственно. При этом в спектрах ЯМР ^{13}C 1,3-диоксанов **4–9** отсутствуют сигналы при 117.7 ($\text{CH}_2=$) и 126.5 м. д. ($=\text{CX}$), что также доказывает протекание реакции по двойной связи $\text{CX}=\text{CH}_2$.

Таким образом, конденсация аллилацетиленовых гликолей, полученных взаимодействием метил- β -оксиэтилкетонов с 2-замещенными аллилацетиленами в присутствии $\text{EtMgBr}-\text{CuCl}$, с формальдегидом в присутствии 40%-ной серной кислоты приводит к образованию аллилацетиленовых производных 1,3-диоксана с высокими выходами. Эти соединения вступают в реакции гидросилилирования по тройной связи, эпоксицирования и циклоприсоединения по двойной связи с образованием новых производных 1,3-диоксана. Дегидрохлорированием галогенсодержащего 1,3-диоксоланилина синтезирован соответствующий 1,3-диоксоланилдиацетилен, терминальный ацетиленовый фрагмент которого вступает в реакции Манниха и Фаворского. Таким образом, синтезированные 1,3-диоксаны аллилацетиленового ряда являются весьма реакционноспособными соединениями и открывают широкие возможности для синтеза различных классов органических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на ИК Фурье-спектрометре Alpha FT-IR Bruker на кристалле ZnSe в диапазоне волновых чисел 600–4000 cm^{-1} . Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker FT-300 (300.13 и 75.45 МГц). Химические сдвиги определены относительно ТМС, в качестве растворителя использован дейтерохлороформ.

3-Метилокт-7-ен-4-ин-1,3-диол (1а). К смеси реактиву Гриньяра, полученному из 4.80 г (200 ммоль) магния и 10.90 г (100 ммоль) бромистого этила в 80 мл тетрагидрофурана, добавляли 6.60 г (100 ммоль) аллилацетилена и 0.5 г CuCl . Смесь перемешивали при кипячении в течение 3 ч, затем при охлаждении льдом добавляли 7.0 г (100 ммоль) метил- β -оксиэтилкетона и после завершения подачи кетоспирта смесь кипятили еще 6 ч. При охлаждении смеси льдом разлагали реакционную массу подкисленной водой, нейтрализовали, экстрагировали диэтиловым эфиром и сушили MgSO_4 . После отгонки растворителей остаток перегоняли в вакууме. Выход 10.43 г (85.14%), т. кип. 112–113°C (11 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4881, d_4^{20} 1.0223 g/cm^3 . ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3450, 3095, 2235, 1645. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.90 с (3H, CH_3), 2.75–3.00 д (2H, CH_2), 3.50–3.75 м (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.86 с (1H, OH), 3.95 с (1H, OH), 4.95–5.46 м (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.59–6.00 м (1H, $=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 22.7 (CH_3), 28.4 (CH_2), 36.8 (CH_2), 63.5 (CH_2O), 68.8 ($>\text{COH}$), 83.4, 89.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 118.6 ($\text{CH}_2=$), 136.4 ($=\text{CH}$). Найдено, %: C 70.10; H 9.75. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 69.84; H 10.10.

3,7-Диметилокт-7-ен-4-ин-1,3-диол (1б) получали аналогично. Выход 9.56 г (78.0%), т. кип. 101–102°C (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4910, d_4^{20} 1.0064. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1646, 2230, 3090, 3446. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.84 с (3H, CH_3), 1.95 с (3H, CH_3), 2.85 с (2H, CH_2), 3.56–3.82 м (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.90 с (1H, OH), 4.02 с (1H, OH), 4.70 с и 4.90 с

(2H, CH₂=C). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 22.4 (CH₃), 25.8 (CH₃), 28.6 (CH₂), 35.7 (CH₂), 66.5 (>COH), 69.9 (CH₂O), 80.3, 84.2 (C≡C), 113.0 (CH₂=), 140.1 (=C<). Найдено, %: C 70.39; H 9.59. C₁₀H₁₆O₂. Вычислено, %: C 70.84; H 10.02.

3-Метил-7-хлорокт-7-ен-4-ин-1,3-диол (1в) получали аналогично. Выход 9.83 г (80.25%), т. кип. 115–116°C (0.5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5055, d_4^{20} 1.1653. ИК спектр, ν, см⁻¹: 650, 1651, 2226, 3088, 3452. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.93 с (3H, CH₃), 2.90 с (2H, CH₂), 3.55–3.80 м (4H, OCH₂CH₂O), 3.95 с (1H, OH), 4.05 с (1H, OH), 5.21 с и 5.55 с (2H, CH₂=C). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 24.1 (CH₃), 28.8 (CH₂), 34.3 (CH₂), 62.6 (>COH), 64.6 (CH₂O), 83.9, 87.2 (C≡C), 114.4 (CH₂=), 143.7 (=C). Найдено, %: C 57.30; H 6.94; Cl 18.79. C₉H₁₃O₂Cl. Вычислено, %: C 57.84; H 7.10; Cl 18.16.

Конденсация 3-метилокт-7-ен-4-ин-1,3-диолов 1а–в с формальдегидом. Смесь 52.95 ммоль соединения **1**, 4.0 г (133 ммоль) формальдегида и 10 г 40%-ной серной кислоты нагревали при 70–80°C в течение 5 ч. После охлаждения реакционную массу нейтрализовали, многократно экстрагировали диэтиловым эфиром, сушили MgSO₄ и перегоняли в вакууме.

4-Метил-4-(3-метилпент-4-ен-1-инил)-1,3-диоксан (2а). Выход 5.59 г (64.8%), т. кип. 90–91°C (9 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4658, d_4^{20} 1.0131. ИК спектр, ν, см⁻¹: 865, 1030, 1150, 1260, 1650, 2225. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.45 с (3H, CH₃), 2.46–2.75 м (2H, OCH₂O в цикле), 3.10 д (2H, CH₂), 3.45–3.75 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле), 4.93–5.45 м (2H, CH₂=C), 5.55–5.95 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 23.1 (CH₃), 30.7 (CH₂), 32.9 (CH₂), 67.6 (OCH₂), 75.4 (>CO), 83.4, 89.6 (C≡C), 94.8 (OCH₂O), 116.8 (CH₂=), 133.9 (=CH). Найдено, %: C 72.26; H 8.49. C₁₀H₁₄O₂. Вычислено, %: C 72.83; H 8.61.

4-Метил-4-(3,4-диметилпент-4-ен-1-инил)-1,3-диоксан (2б). Выход 5.75 г (60.3%), т. кип. 94–95°C (4 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4687, d_4^{20} 0.9976, 65.4. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2230, 1656, 1250, 1185, 1025, 862. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.40 с (3H, CH₃), 1.90 с (3H, CH₃), 2.48–2.76 м (2H, OCH₂O в цикле), 3.05 с (2H, CH₂), 3.47–3.73 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле), 4.75 с и 4.95 с (2H, CH₂=C). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 22.8 (CH₃), 25.4 (CH₃), 28.5 (CH₂), 28.5 и 31.1 (2CH₂), 64.2 (OCH₂), 78.9 (>CO), 80.2 и 86.5 (C≡C),

90.6 (OCH₂O), 119.4 (CH₂=), 140.7 (=C). Найдено, %: C 73.30; H 8.95. C₁₁H₁₆O₂. Вычислено, %: C 73.86; H 8.61.

4-Метил-4-(3-метил-4-хлорпент-4-ен-1-инил)-1,3-диоксан (2в). Выход 6.11 г (57.5%), т. кип. 111–112°C (10 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4833, d_4^{20} 1.1562. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2234, 1654, 1255, 1190, 860, 650. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.39 с (3H, CH₃), 2.45–2.70 м (2H, OCH₂O в цикле), 2.90 с (2H, CH₂), 3.55–3.84 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле), 5.19 с и 5.50 с (2H, CH₂=C). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 27.7 (CH₃), 29.9 (CH₂), 34.0 (CH₂), 66.2 (OCH₂), 78.8 (>CO), 81.3 и 88.9 (C≡C), 91.4 (OCH₂O), 117.7 (CH₂=), 126.5 (=C). Найдено, %: C 59.86; H 6.53; Cl 17.67. C₁₀H₁₃O₂Cl. Вычислено, %: C 59.61; H 6.71; Cl 17.42.

4-Метил-4-(2-метилдиэтилсилепента-1,4-диенил)-1,3-диоксан (3а). Смесь 6.40 г (50 ммоль) соединения **2а** и 5.10 г (50 ммоль) метилдиэтилсилана кипятили 14 ч в присутствии 0.1 мл 0.1 н. раствора платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте в 30 мл бензола. После отгонки растворителя перегонкой в вакууме выделили 8.62 г (74.8%) соединения **3а** с т. кип. 102–103°C (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4773, d_4^{20} 0.9921. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1646, 1620, 1278, 1126, 1090, 966, 868. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.30–1.05 м [13H, (C₂H₅)₂CH₃], 1.34 с (3H, CH₃), 2.43–2.66 м (2H, OCH₂O в цикле), 3.10 д (2H, CH₂), 3.52–3.83 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле), 4.92–5.43 м (2H, CH₂=C), 5.55–6.05 м (1H, =CH), 5.64 с (1H, CH=CSi). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 4.2 (SiCH₃), 16.3 (SiCH₂), 23.5 (CH₃), 25.6 (SiCH₂CH₃), 27.7 (CH₂), 30.9 (CH₂), 66.8 (OCH₂), 74.4 (>CO), 93.2 (OCH₂O), 110.9 (CH₂=), 126.4 (CH=CSi), 138.6 (=CSi), 142.0 (=CH). Найдено, %: C 65.22; H 9.68; Si 11.73. C₁₈H₂₃O₂Si. Вычислено, %: C 65.54; H 9.81; Si 11.56.

4-Метил-4-(4-метил-2-метилдиэтилсилепента-1,4-диенил)-1,3-диоксан (3б) получали аналогично. Выход 9.69 г (76.5%), т. кип. 118–119°C (1.5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4802, d_4^{20} 0.9766. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1654, 1625, 1265, 1120, 1085, 965, 862. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.35–1.10 м [13H, (C₂H₅)₂CH₃], 1.36 с (3H, CH₃), 2.46–2.72 м (2H, OCH₂O в цикле), 2.90 с (2H, CH₂), 3.43–3.70 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле), 5.21 с и 5.55 с (2H, CH₂=C), 5.61 с (1H, CH=CSi). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 4.0 (SiCH₃), 15.8 (SiCH₂), 22.4 (CH₃), 23.8 (CH₃), 26.2

(SiCH₂CH₃), 26.5 (CH₂), 68.4 (OCH₂), 76.0 (>CO), 95.1 (OCH₂O), 113.1 (CH₂=), 124.1 (CH=CSi), 136.9 (=CSi), 140.6 (=C). Найдено, %: С 66.35; Н 9.94; Si 11.08. C₁₄H₂₅O₂Si. Вычислено, %: С 66.64; Н 9.16; Si 11.26.

4-Метил-4-(4,5-эпоксицент-1-енил)-1,3-диоксан (4а). К раствору 2.49 г (15 ммоль) соединения **2а** в 25 мл абс. диэтилового эфира при 15–20°C добавляли при перемешивании 2.17 мл 45%-ной надуксусной кислоты. Через 3 ч к реакционной смеси добавляли 5 мл 5%-ного водного раствора бикарбоната натрия, затем промывали водой, сушили сульфатом натрия и отгоняли растворитель. Остаток перегоняли в вакууме. Выход 2.20 г (80.7%), т. кип. 95–96°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4560, d_4^{20} 1.1191. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3065, 2226, 1258, 1126, 1074, 960, 855. Спектр ЯМР ¹H (J , Гц), δ , м. д.: 1.35 с (3H, CH₃), 2.20–2.39 м (2H, C≡CCH₂), 2.48–2.76 м (2H, OCH₂O в цикле), 2.65 д. д (1H, CH₂эпокси, J = 4.8), 2.85 т (1H, CH₂эпокси, J = 4.8), 3.16–3.26 м (1H, CH₂эпокси), 3.47–3.73 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 24.1 (CH₃), 26.6 (CH₂), 32.7 (CH₂), 36.8 (OCH), 39.5 (OCH₂), 66.9 (OCH₂), 73.2 (>CO), 83.9 и 89.8 (C≡C), 93.2 (OCH₂O). Найдено, %: С 65.91; Н 7.74. C₁₀H₁₄O₃. Вычислено, %: С 65.80; Н 7.91.

4-Метил-4-(4-метил-4,5-эпоксицент-1-енил)-1,3-диоксан (4б) получали аналогично. Выход 2.25 г (76.5%), т. кип. 116–117°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4586, d_4^{20} 1.1041. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3060, 2223, 1256, 1136, 1078, 965, 860. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.73 с (3H, CH₃), 1.90 с (3H, CH₃), 2.19 с (2H, C≡CCH₂), 2.44–2.73 м (2H, OCH₂O в цикле), 2.66 с (2H, CH₂эпокси), 3.45–3.71 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 21.4 (CH₃), 25.0 (CH₃), 30.9 (CH₂), 36.3 (OCH), 40.1 (OCH₂), 68.0 (OCH₂), 70.4 (>CO), 79.2 и 81.4 (C≡C), 94.3 (OCH₂O). Найдено, %: С 67.32; Н 8.22. C₁₁H₁₆O₃. Вычислено, %: С 67.78; Н 8.01.

4-Метил-4-[3-(1,1-дихлорциклопропил)проп-1-инил]-1,3-диоксан (5а). К смеси 50 мл 50%-ного водного раствора едкого натра и 0.5 г триэтилбензиламмонийхлорида при перемешивании в течение 4 ч прибавляли раствор 5.0 г (30 ммоль) 1,3-диоксана **2а** в 70 мл хлороформа. Температуру реакции поддерживали в интервале 25–27°C. Смесь перемешивали еще 1 ч при 40°C, затем добавляли 200 мл воды и экстрагировали ди-

этиловым эфиром. Органический слой отделяли, сушили MgSO₄ и концентрировали. Остаток перегоняли в вакууме. Выход 4.90 г (65.4%), т. кип. 103–104°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5111, d_4^{20} 1.3771. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3080, 2236, 1140, 1025, 700. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 1.25 т (2H, C≡CCH₂, 3J = 6.6), 1.41 с (3H, CH₃), 1.75–1.89 м (1H, CH), 2,39 д. д (1H, CH₂, 3J = 6.6, 2J = 17.3), 2.58 д. д (1H, CH₂, 3J = 6.6, 2J = 17.3), 2.60–2.88 м (2H, OCH₂O в цикле), 3.42–3.70 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 20.1 (CH₃), 23.6 (CH₂), 45.8 (CH), 28.7 (CH₂), 30.5 (>CH₂), 65.3 (CCl₂), 66.9 (OCH₂), 70.2 (>CO), 83.9, 77.8 (C≡C), 93.2 (OCH₂O). Найдено, %: С 53.03; Н 5.66; Cl 28.46. C₁₁H₁₄O₂Cl₂. Вычислено, %: С 53.24; Н 5.81; Cl 28.21.

4-Метил-4-[3-метил-3-(1,1-дихлорциклопропил)проп-1-инил]-1,3-диоксан (5б) получали аналогично. Выход 4.19 г (61.3%), т. кип. 124–125°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5137, d_4^{20} 1.3623. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3075, 2240, 1130, 1023, 650. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 1.26 д (1H, CH₂, 3J = 6.6 Гц), 1.33 д (1H, CH₂, 3J = 6.6 Гц), 1.40 с (3H, CH₃), 1.57 с (3H, CH₃), 2.15 с (2H, C≡CCH₂), 2.47–2.75 м (2H, OCH₂O в цикле), 3.45–3.71 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 21.4 (CH₃), 24.8 (CH₃), 27.9 (CH₂), 29.3 (CH₂), 33.4 (>CH₂), 39.6 (>C<), 64.9 (CCl₂), 68.0 (OCH₂), 69.4 (>CO), 82.6, 86.5 (C≡C), 92.3 (OCH₂O). Найдено, %: С 54.75; Н 6.13; Cl 26.95. C₁₂H₁₆O₂Cl₂. Вычислено, %: С 54.88; Н 6.00; Cl 26.76.

4-Метил-4-{3-(бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-6-ил)проп-1-инил}-1,3-диоксан (6а). Смесь 4.10 г (24.70 ммоль) 1,3-диоксана **2а** и 1.60 г (24.24 ммоль) циклопентадиена нагревали в присутствии 0.05 г гидрохинона в запаянной ампуле в течение 8–10 часов при 175–180°C. По окончании реакции смесь перегоняли в вакууме. Выход 3.49 г (60.7%), т. кип. 91–92°C (1.5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4768, d_4^{20} 1.2141. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2236, 1623, 1270, 1170, 1015, 850. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.56 м (1H, CH₆^{endo}), 1.17–1.52 м (2H, CH₂^{7,7} в мостике), 1.38 с (3H, CH₃), 1.78–1.84 м (1H, CH₆^{экзо}), 2.05 м (2H, C≡CCH₂), 2.15 м (1H, CH⁵ в цикле), 2.43–2.89 м (4H, CH^{1,4} в голове мостика + OCH₂O в цикле), 2.48–2.76 м (2H, OCH₂O в цикле), 3.47–3.73 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле), 5.87–6.12 м (2H, CH=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 22.5 (CH₃), 24.1, 27.6 (CH₂), 45.1 (C⁵, CH), 31.4 (C^{7,7}, >CH), 37.3, 42.0 (C^{1,4}, >CH), 48.8 (C^{6,6}, CH₂), 67.1 (OCH₂), 70.1

(>CO), 82.6, 86.5 (C≡C), 92.6 (OCH₂O), 131.7, 136.7 (C^{2,3}, CH=CH). Найдено, %: С 77.21; Н 9.07. C₁₅H₂₁O₂. Вычислено, %: С 77.58; Н 9.21.

4-Метил-4-{3-метил-3-(бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-6-ил)проп-1-инил}-1,3-диоксан (6б) получали аналогично. Выход 3.44 г (56.4%), т. кип. 119–120°C (1.5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4793, d_4^{20} 1.2291. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2235, 1620, 1265, 1178, 1020, 855. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.53 м (1H, CH^{6'}_{эндо}), 1.10–1.50 м (2H, CH₂ в мостике), 1.36 с (3H, CH₃), 1.68–1.95 м (1H, CH^{6'}_{экзо}), 1.71 с (3H, CH₃), 2.15 с (2H, C≡CCH₂), 2.40–2.85 м и 2.50–2.81 м (2H, CH₂), м (4H, CH^{1,4} в мостике + OCH₂O в цикле), 3.48–3.79 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле), 5.90–6.15 м (2H, CH=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 21.8 и 23.9 (2CH₃), 26.9 и 32.6 (2CH₂), 37.9 и 42.8 (C^{1,4}, >CH), 48.8 (C^{6,6'}, CH₂), 66.8 (OCH₂), 70.1 (>CO), 80.7 и 82.6 (C≡C), 91.7 (OCH₂O), 131.2 (C^{2,3}, CH=CH). Найдено, %: С 77.69; Н 9.37. C₁₆H₂₃O₂. Вычислено, %: С 77.84; Н 9.11.

4-Метил-4-(пента-1,4-диинил)-1,3-диоксан (7). К смеси 35 мл абсолютного этанола и 2.0 г (35.71 ммоль) КОН при интенсивном перемешивании в течение 30 мин добавляли 9.60 г (48.00 ммоль) соединения **2в**. После кипячения в течение 6 ч реакционную смесь обрабатывали водой и экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирный слой сушили безводным сульфатом магния, остаток перегоняли. Выход 1.32 г (80.5%), т. кип. 93–94°C (9 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4609, d_4^{20} 1.0105. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3300, 2233, 2125, 1235, 1085, 846. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 1.39 с (3H, CH₃), 2.15 д (2H, C≡CCH₂, $J = 2.4$), 2.26 т (1H, ≡CH, $J = 2.4$), 2.48–2.76 м (2H, OCH₂O в цикле), 3.47–3.73 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 20.6 (CH₃), 24.6, 26.9 (2CH₂), 67.2 (OCH₂), 70.2 (>CO), 79.9, 83.1 (C≡C), 76.4 и 88.8 (C≡CH), 90.8 (OCH₂O). Найдено, %: С 73.14; Н 7.37. C₁₀H₁₂O₂. Вычислено, %: С 73.31; Н 7.06.

4-Метил-4-(6-диэтиламиногекса-1,4-диинил)-1,3-диоксан (8). Смесь 5.60 г (34 ммоль) соединения **7**, 1.25 г (41.67 ммоль) формальдегида, 1.20 г (12.25 ммоль) однохлористой меди, 2.50 г (34.25 ммоль) диэтиламина и 30 мл диоксана нагревали при 40°C в течение 2 ч. Реакционную смесь после охлаждения разбавляли небольшим количеством воды, отделяли органический слой, водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром.

Объединенные органические слои встряхивали с 20 мл 5 н. HCl, эфирный слой отделяли, кислый раствор нейтрализовали при охлаждении 7 мл концентрированного NH₄OH и экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили K₂CO₃. После отгонки эфира и перегонки в вакууме получено 6.35 г (84.6%) соединения **8** с т. кип. 104–105°C (1.5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4445, d_4^{20} 0.9675. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2785, 2230, 1255, 1120, 1076, 858. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): 0.90 т (6H, NCH₂CH₃, $J = 6.5$), 1.90 с (3H, CH₃), 2.30 к (4H, NCH₂CH₃, $J = 6.5$), 3.21 с (2H, C≡CCH₂), 2.40–2.70 м (2H, OCH₂O в цикле), 3.49–3.70 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 12.4 и 14.6 (2NCH₂CH₃), 22.0 (CH₃), 26.9 и 28.3 (2CH₂), 49.8 и 51.4 (2NCH₂CH₃), 67.1 (OCH₂), 70.2 (>CO); 75.4, 77.0, 82.4 и 88.6 (2C≡C), 94.0 (OCH₂O). Найдено, %: С 70.88; Н 8.23, N 6.36. C₁₃H₁₈NO₂. Вычислено, %: С 70.64; Н 8.10; N 6.16.

4-Метил-4-(6-гидрокси-6-метилгепта-1,4-диинил)-1,3-диоксан (9). К смеси 3.00 г (53.57 ммоль) порошкообразного едкого кали и 20 мл абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении по каплям добавляли раствор 6.0 г (40 ммоль) соединения **7**, 4.50 г (77.60 ммоль) ацетона и 10 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь перемешивали 10 ч при комнатной температуре, затем обрабатывали водой и экстрагировали эфиром. Экстракт нейтрализовали разбавленной соляной кислотой (10%) и сушили MgSO₄. Выход 3.15 г (77.6%), т. кип. 103–104°C (1 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4440, d_4^{20} 1.0445. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3450, 2240, 1245, 1132, 1070, 865. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1.35 с [6H, C(CH₃)₂], 1.37 с (3H, CH₃), 2.28 с (2H, C≡CCH₂), 2.46–2.71 м (2H, OCH₂O в цикле), 3.20 с (1H, OH), 3.51–3.77 м (4H, OCH₂CH₂O в цикле). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м. д.: 24.3 (CH₃), 25.3, 28.7 (2CH₂), 30.4 (2CH₃), 66.2 (OCH₂), 68.8 (>CONH), 69.7 (>CO); 74.5, 77.8, 82.3 и 86.9 (2C≡C), 92.7 (OCH₂O). Найдено, %: С 70.24; Н 8.16. C₁₃H₁₈O₃. Вычислено, %: С 70.48; Н 8.31.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.:

- Новая волна, 2012. 1209 с.
2. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004. 728 с.
 3. Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. Новые поли-функциональные мономеры, реагенты и полупродукты. М.: Наука, 1981. 319 с.
 4. Райфельд Ю.Е., Вайсман А.М. // Усп. хим. 1991. Т. 60. № 3. С. 241; *Raifel'd Yu.E., Vaisman A.M.* // Russ. Chem. Rev. 1991. Vol. 60. N 2. P. 123. doi 10.1070/RC1991v060n02ABEH001035
 5. Швехгеймер М.-Г.А. // Усп. хим. 1997. Т. 66. № 2. С. 151; *Shvikhgeimer M.-G.A.* // Russ. Chem. Rev. 1997. Vol. 66. N 2. P. 139. doi 10.1070/RC1997v066n02ABEH000220
 6. Домбровский А.В. 1,4-Диоксаны. Киев: Наукова думка, 1984. 138 с.
 7. Караев С.Ф., Гараев Ш.В., Мамедов Ф.В. Химия гетероатомных пропаргильных соединений. М.: Химия, 1993. 150 с.
 8. Велиев М.Г., Шатинова М.И., Аскеров О.В. // ХГС. 2009. № 10. С. 1485; *Askerov O.V, Veliev M.G, Shatirova M.I.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2009. Vol. 45. N 10. P. 1190. doi 10.1007/s10593-010-0406-4
 9. Велиев М.Г., Шатинова М.И., Нуязова Н.К., Ибрагимова А.И. // Азерб. хим. ж. 2010. Вып. 2. С. 86.
 10. *Veliyev M., Shatirova M., Mamedova A.* // XX Ulusal Kimya Kongresi. Turkiye, 2006. ОКР-239.
 11. Шатинова М.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Баку, 1999. 23 с.
 12. *Pretsch E., Bühlmann P., Badertscher M.* Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. 473 p.

Synthesis and Some Transformations of Allylacetylene 1,3-Dioxane Derivatives

M. I. Shatirova* and L. I. Gadzhiyeva

Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait, AZ5004 Azerbaijan
*e-mail: mshatirova@mail.ru

Received February 6, 2020; revised February 27, 2020; accepted February 28, 2020

A method was proposed for the synthesis of allyl acetylene derivatives of 1,3-dioxane by condensation of allyl acetylene glycols with formaldehyde in the presence of 40% sulfuric acid. The obtained allylacetylene derivatives of 1,3-dioxane undergo hydrosilylation, [2+1] and [4+2] cycloaddition, dehydrohalogenation, aminomethylation and condensation reactions to form new 1,3-dioxane derivatives.

Keywords: 1,3-dioxanes, allylacetylene glycols, epoxides, cycloaddition, diacetylene derivatives