

УДК 547-31/-39:547.422

СИНТЕЗ АЦЕТАЛЕЙ 2,3-ДИФЕНИЛАКРОЛЕИНА

© 2020 г. Г. Н. Сахабутдинова, Г. З. Раскильдина*, С. С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, 450062 Россия
*e-mail: graskildina444@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2020 г.

После доработки 23 апреля 2020 г.

Принято к печати 30 апреля 2020 г.

Синтезированы линейные карбонильные соединения при разложении *транс*- и *цис*-2,3-дифенил-1,1-дихлорциклопропанов в присутствии алифатических спиртов (этанола и бутанола). Сопоставлена активность индивидуальных *транс*- и *цис*-стильбенов в сравнении со стиролом в реакции дихлоркарбенирования. Методами ЯМР и хромато-масс-спектрометрии установлено строение полученных соединений.

Ключевые слова: *транс*- и *цис*-стильбены, дихлоркарбенирование, анионит, *гем*-дихлорциклопропан

DOI: 10.31857/S0044460X20090188

Соединения, включающие *гем*-дихлорциклопропановый фрагмент, широко используются в синтезе полифункциональных непредельных соединений, применяемых при создании ингибиторов, биопрепаратов, добавок к топливам, маслам и полимерам [1–7].

Алкоголиз арил-*гем*-дихлорциклопропанов в щелочной среде приводит к ацеталам арилакroleинов и их производным [8, 9]. Дихлоркарбенированием [10] индивидуальных *транс*- и *цис*-стильбенов **1a**, **б** с количественными выходами нами

получены соответствующие *транс*- и *цис*-2,3-дифенил-1,1-дихлорциклопропаны **2a**, **б** (схема 1).

Методом конкурентных реакций найдено, что в изученных условиях по активности *транс*- и *цис*-изомеры **1a**, **б** близки друг к другу и на порядок инертнее стирола. Полагаем, что это связано с затруднением подхода карбена :CCl₂ к двойной связи HC=CH, соединяющей объемные фенильные группы.

Расщепление индивидуальных изомеров 2,3-дифенил-1,1-дихлорциклопропана **2a**, **б** в кипящем

Схема 1.

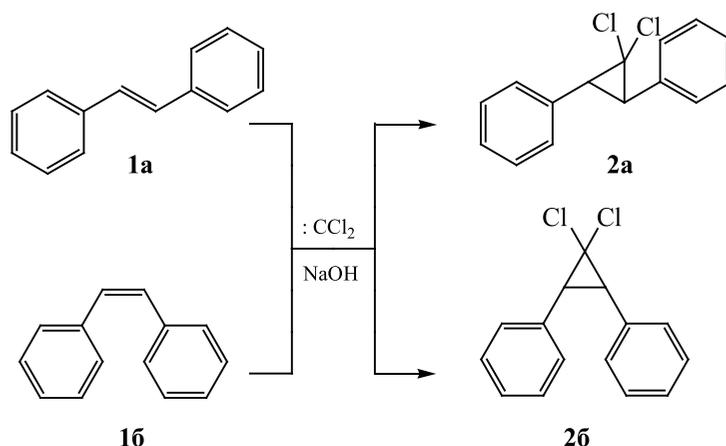
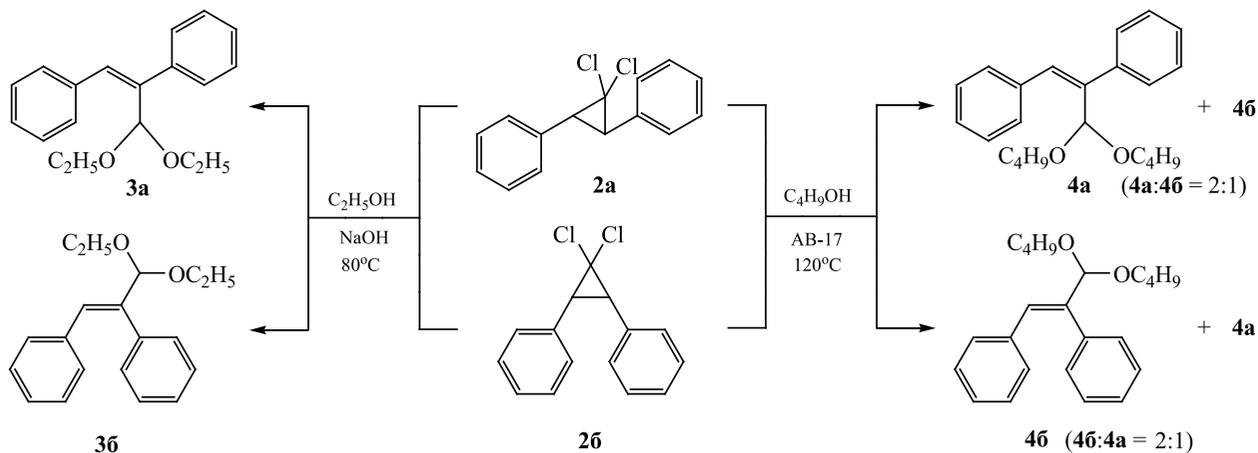


Схема 2.



этанол (75–80°C) в присутствии NaOH протекало за 20 ч на 56% и приводило к соответствующим индивидуальным ацеталам **3а**, **б**. Активность изомеров 2,3-дифенил-1,1-дихлорциклопропана **2а**, **б** в реакции разложения одинакова, и они в 8 раз активнее 2-фенил-1,1-дихлорциклопропана. Вероятно, это связано с присутствием в молекулах соединений **2а**, **б** двух способных к 1,2-миграции бензильных атомов водорода в положениях 2 и 3. К недостаткам данного метода получения ацеталей **3а**, **б** относятся высокий расход щелочи (молярное соотношение NaOH–*гем*-дихлорциклопропан = 1:1) и длительное время реакции (> 20 ч).

Мы изменили условия реакции и вместо легкокипящего этанола использовали бутан-1-ол, а в качестве щелочного катализатора – промышленный анионит АВ-17. При 115–120°C в этих условиях конверсия изомеров **2а**, **б** за 8 ч составила более 80%, а выход соединений **4а**, **б** – 87%. Но при температуре реакции выше 100°C нарушалась стереоселективность расщепления циклопропанов **2а**, **б**, и в продуктах разложения присутствовали оба изомера **4а**, **б** (схема 2).

Строение соединений **3а**, **б** и **4а**, **б** установлено на основании данных ЯМР ¹H, ¹³C и хромато-масс-спектрометрии. Характерными сигналами для индивидуальных соединений **4а** и **4б** являются протоны группы ОСНО в виде синглета с химическими сдвигами 5.77 и 4.94 м. д. соответственно. Протоны эфирной группы СН₂О в спектре ацетала **4а** резонируют при 3.67 м. д., а в изомере **4б** – при 3.69 м. д. Сигналы протонов группы =СН наблюдаются при 6.58 (**4а**) и 5.98 м. д. (**4б**). В спектре

ЯМР ¹³C ацетала **4а** сигналы углеродных атомов С=С проявляются в более слабом поле (114.97–141.16 м. д.) по сравнению с сигналами аналогичных атомов его изомера **4б** (114.45 и 141.12 м. д.). Химические сдвиги углерода в группе ОСО различаются и составляют 111.31 (**4а**) и 110.29 м. д. (**4б**).

Таким образом, разложением *транс*- и *цис*-2,3-дифенил-1,1-дихлорциклопропанов алифатическими спиртами синтезированы линейные карбонильные соединения с выходами 50–84%.

Общая методика синтеза ацеталей 2,3-дифенилакролеина 3а, б и 4а, б. К раствору 10 г (0.04 моль) 2,3-дифенил-1,1-дихлорциклопропана **2а**, **б** в спирте (этанол или бутанол) (300 мл) добавляли 1 г (0.004 моль) анионита АВ-17 или 1.6 г (0.04 моль) NaOH и кипятили 20 ч при 80°C (в этаноле) и 8 ч при 120°C в бутаноле (температура бани). Пробу отбирали через каждые 3 ч по 10 мл реакционной массы для определения образования продукта реакции. По окончании реакции реакционную массу охлаждали, добавляли 10 мл бензола, промывали насыщенным раствором соли (Na₂SO₄), осушали и растворитель удаляли. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии, элюент – гексан–этилацетат (9.5:0.5)

1,1'-[(1*Z*)-3,3-Диэтоксипроп-1-ен-1,2-диил]-дифенил (3а). Выход 5.8 г (56%), R_f 0.52, желтое масло. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.26 т (6H, CH₃, J = 7.1 Гц), 3.63 к (2H, CH₂, J = 7.1 Гц), 3.75 к (2H, CH₂CH₃, J = 7.1 Гц), 5.21 с (1H, CH), 6.88 с (1H, CH=), 7.04 т (2H, CH, Ph, J = 7.1 Гц), 7.12 д (2H, CH, Ph, J = 7.1 Гц), 7.24 т (1H, CH, Ph, J = 7.1 Гц), 7.32 т (2H, CH, Ph, J = 7.1 Гц), 7.38 т (1H,

СН, Ph, $J = 7.1$ Гц), 7.63 д (2Н, СН, Ph, $J = 7.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 15.12 (2CH_3), 61.94 (CH_2CH_3), 104.41 (СН), 111.47 (СН=), 127.12 (2СН, Ph), 127.39 (СН, Ph), 127.53 (СН, Ph), 128.44 (2СН, Ph), 128.91 (2СН, Ph), 129.71 (2СН, Ph), 136.13 (С), 138.05 (С), 138.76 (С). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 283 (22) [M] $^+$, 237 (28), 227 (42), 207 (36), 191 (76), 191 (94), 165 (42), 149 (100), 135 (46), 105 (80), 79 (74), 44 (32). Найдено, %: С 80.79; Н 7.84. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 80.82; Н 7.85.

1,1'-[(1E)-3,3-Диэтоксипроп-1-ен-1,2-диил]-добензол (3б). Выход 5.2 г (50%), R_f 0.46, желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.37 т (6Н, CH_3 , $J = 7.1$ Гц), 3.90 к (2Н, CH_2 , $J = 7.1$ Гц), 3.99 к (2Н, CH_2 , $J = 7.1$ Гц), 4.94 с (1Н, СН), 5.88 с (1Н, СН=), 7.02 т (2Н, СН, Ph, $J = 7.1$ Гц), 7.13 д (2Н, СН, Ph, $J = 7.1$ Гц), 7.17 т (1Н, СН, Ph, $J = 7.1$ Гц), 7.29 т (2Н, СН, Ph, $J = 7.1$ Гц), 7.41 т (1Н, СН, Ph, $J = 7.1$ Гц), 7.67 д (2Н, СН, Ph, $J = 7.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 15.49 (2CH_3), 67.05 (2CH_2), 103.88 (СН), 114.87 (СН=), 127.01 (2СН, Ph), 127.46 (СН, Ph), 127.62 (СН, Ph), 128.30 (2СН, Ph), 128.95 (2СН, Ph), 129.98 (2СН, Ph), 135.75 (С), 139.59 (С), 144.84 (С). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 283 (26) [M] $^+$, 237 (25), 227 (43), 207 (39), 191 (66), 191 (99), 165 (32), 149 (86), 135 (42), 105 (74), 79 (68), 44 (34). Найдено, %: С 80.79; Н 7.84. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 80.82; Н 7.85.

1,1'-[(1Z)-3,3-Дибутоксипроп-1-ен-1,2-диил]-добензол (4а). Выход 11.4 г (84%), R_f 0.48, желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.99 т (6Н, CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.36 к (4Н, CH_2CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.44 к (2Н, CH_2CH_2 , $J = 7.3$ Гц), 1.59 к (2Н, CH_2CH_2 , $J = 7.3$ Гц), 3.67 к (4Н, OCH_2 , $J = 7.3$ Гц), 5.77 с (1Н, СН), 6.58 с (1Н, СН=), 7.09 т (2Н, СН, Ph, $J = 7.3$ Гц), 7.22 т (1Н, СН, Ph, $J = 7.3$ Гц), 7.24 т (1Н, СН, Ph, $J = 7.3$ Гц), 7.31 д (2Н, СН, Ph, $J = 7.3$ Гц), 7.42 т (2Н, СН, Ph, $J = 7.3$ Гц), 7.73 д (2Н, СН, Ph, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.87 (2CH_3), 19.71 ($2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34.85 ($2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 62.56 (2OCH_2), 111.31 (ОСНО), 114.97 (СН=), 125.95 (СН, Ph), 126.17 (СН, Ph), 128.24 (2СН, Ph), 128.97 (2СН, Ph), 129.37 (2СН, Ph), 136.02 (С), 139.94 (С), 141.16 (С). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 339 (16) [M] $^+$, 281 (18), 266 (14), 208 (52), 180 (86), 165 (14), 131 (12), 107 (32), 91 (17), 79 (16), 57 (18), 40 (100). Найдено, %: С 81.58; Н 8.92. $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 81.61; Н 8.93.

1,1'-[(1E)-3,3-Дибутоксипроп-1-ен-1,2-диил]-добензол (4б). Выход 10.8 г (80%), R_f 0.44, желтое масло. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.27 т (6Н, CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.40 к (4Н, CH_2CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.52 к (2Н, CH_2CH_2 , $J = 7.3$ Гц), 1.56 к (2Н, CH_2CH_2 , $J = 7.3$ Гц), 3.69 к (4Н, OCH_2 , $J = 7.3$ Гц), 4.94 с (1Н, СН), 5.98 с (1Н, СН=), 7.12 т (2Н, СН, Ph, $J = 7.3$ Гц), 7.26 т (1Н, СН, Ph, $J = 7.3$ Гц), 7.33 т (1Н, СН, Ph, $J = 7.3$ Гц), 7.35 д (2Н, СН, Ph, $J = 7.3$ Гц), 7.47 т (2Н, СН, Ph, $J = 7.3$ Гц), 7.71 д (2Н, СН, Ph, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 13.87 (2CH_3), 19.82 ($2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.99 ($2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 69.11 (2OCH_2), 110.29 (ОСНО), 114.45 (СН=), 125.89 (СН, Ph), 126.99 (СН, Ph), 128.48 (2СН, Ph), 128.60 (2СН, Ph), 128.82 (2СН, Ph), 135.97 (С), 140.02 (С), 141.12 (С). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 339 (16) [M] $^+$, 281 (10), 266 (12), 208 (38), 180 (100), 165 (24), 131 (27), 107 (44), 91 (22), 79 (20), 57 (16), 40 (36). Найдено, %: С 81.58; Н 8.92. $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 81.61; Н 8.93.

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографе Кристалл-2000М (Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий марки А (колонка длиной 2 м и диаметром 5 мм с 5 % SE-30 на носителе Chromaton N-AW). Программированный температурный режим: термостат колонок 80–230°C, скорость увеличения температуры 20 град/мин, температура испарителя и детектора 250°C. Масс-спектры записали на приборе Кристалл-5000М. Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, температура колонки от 80 до 280°C, температура переходной линии 300°C, температура источника ионов 300°C, градиент температуры 20 град/мин; газ-носитель – гелий. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker AVANCE-500 с рабочими частотами 400.13 и 75.47 МГц соответственно, растворитель CDCl_3 , внутренний стандарт – SiMe_4 .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены при финансировании гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук (№ МК-1689.2020.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Яныбин В.М., Султанова Р.М., Спирихин Л.В., Злотский С.С. // Докл. АН. 2016. Т. 466. № 2. С. 174; Borisova Yu.G., Raskildina G.Z., Yanybin V.M., Sultanova R.M., Spirikhin L.V., Zlotsky S.S. // Doklady Chem. 2016. Vol. 466. N 2. P. 174. doi 10.1134/S0012500816010043
2. Валиев В.Ф., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. // ЖПХ. 2016. Т. 89. Вып. 5. С. 619; Valiev V.F., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. Vol. 89. N 5. P. 753. doi 10.1134/S1070427216050116
3. Сухоносова Е.В., Злотский С.С., Чанышев Р.Р. // Баш. хим. ж. 2017. Т. 24. № 1. С. 7.
4. Клеттер Е.А., Ганиуллина Э.Р., Мусавилов О.Р., Ширязданова А.Р., Злотский С.С. // Баш. хим. ж. 2009. Т. 16. № 1. С. 16.
5. Борисова Ю.Г. Раскильдина Г.З., Злотский С.С. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 9. С. 1564; Borisova Yu.G., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 9. P. 2126. doi 10.1134/S1070363216090255
6. Croteau R., Kutchan T.N., Lewis N.G. In: Biochemistry and Molecular Biology of Plants. ASPB, 2000. P. 1250.
7. Теплова В.В., Исакова Е.П., Кляйн О.И., Дергачева Д.И., Гесслер Н.Н., Дерябина Ю.И. // Прикл. биохим. микробиол. 2018. Т. 54. № 3. С. 215; Teplova V.V., Isakova E.P., Klein O.I., Dergachova D.I., Gessler N.N., Deryabina Y.I. // Appl. Biochem. Microbiol. Vol. 54. N. 3. P. 221. doi 10.1134/S0003683818030146
8. Kagabu S., Mizoguchi S. // Synthesis. 1995. P. 372. doi 10.1002/chin.199633159
9. Сахабутдинова Г.Н., Раскильдина Г.З., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. // Баш. хим. ж. 2020. Т. 27. № 1. С. 15.
10. Зефирова Н.С., Казимирчик И.В., Лукин К.А. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М.: Наука, 1985. С. 152.

Synthesis of 2,3-Diphenylacroleine Acetals

G. N. Sakhabutdinova, G. Z. Raskil'dina*, and S. S. Zlotskii

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450062 Russia

*e-mail: graskildina444@mail.ru

Received April 23, 2020; revised April 23, 2020; accepted April 30, 2020

Linear carbonyl compounds were synthesized by the decomposition of *trans*- and *cis*-2,3-diphenyl-1,1-dichlorocyclopropanes in the presence of aliphatic alcohols (ethanol and butanol). The activity of individual *trans*- and *cis*-stilbenes in comparison with styrene in the dichlorocarbenation reaction was compared. Structure of the obtained compounds was established by NMR and gas chromatography-mass spectrometry data.

Keywords: *trans*- and *cis*-stilbenes, dichlorocarbenation, anion exchanger, *gem*-dichlorocyclopropane