

ЩЕЛОЧНОЙ АЛКОГОЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ гем-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНА

© 2021 г. Г. З. Раскильдина*, Г. Н. Сахабутдинова, А. И. Мусин, С. С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, 450062 Россия

*e-mail: graskildina444@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 января 2021 г.

После доработки 30 января 2021 г.

Принято к печати 7 февраля 2021 г.

Реакцией дихлоркарбенирования получены производные гем-дихлорциклопропана: (3-метил-2,2-дихлорциклопропил)бензол, 2-(3-фенил-2,2-дихлорциклопропил)-1,3-диоксолан, 5,5-диметил-2-(3-фенил-2,2-дихлорциклопропил)-1,3-диоксан. Исследовано их расщепление щелочью в присутствии этанола и бутан-1-ола. Методами ЯМР и хромато-масс-спектрометрии установлено строение полученных ацеталей.

Ключевые слова: гем-дихлорциклопропан, алкоголиз, (2,2-дихлорциклопропил)бензол, ацетали

DOI: 10.31857/S0044460X2104003X

Полифункциональные производные циклопропана применяются при получении ингибиторов коррозии, биопрепаратов, добавок к топливу, маслам и полимерам [1–4]. гем-Дигалогеноциклопропаны подвергаются расщеплению с образованием различных соединений [5], например, дибромиды разрушаются спиртовым раствором щелочи до замещенных алкинов [6]. В ряде случаев реакция протекает неселективно, и наряду с алкинами образуются производные карбонильных соединений [7–13].

Ранее нами был описан синтез ацеталей 2-фенил-лакролеина щелочным алкоголизом (2,2-дихлорциклопропил)бензола [9, 14]. Продолжая эти исследования, мы получили на основе (1*E*)-проп-1-ен-1-илбензола **1а** и циклических ацеталей коричневого альдегида **1б, в** соответствующие производные гем-дихлорциклопропана **2а–в** и изучили их алкоголиз в щелочной среде. Нагревание соединений **2б, в** в этаноле (80°C, 20 ч) в присутствии NaOH (0.02 г/моль) привело к *Z*-ацеталам **3б, в** с сохранением *транс*-положения заместителей при двойной связи (схема 1).

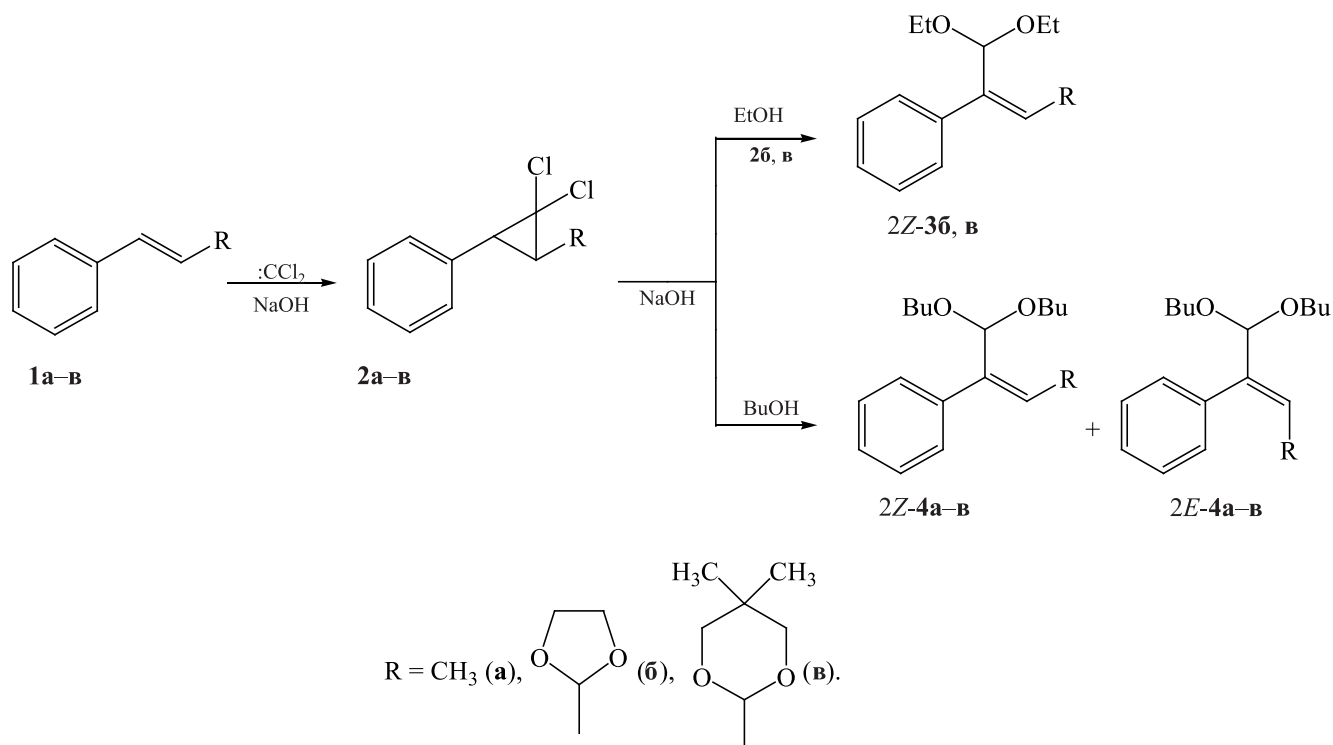
В этих условиях (3-метил-2,2-дихлорциклопропил)бензол **2а** оказался устойчив. Для расщепле-

ния соединения **2а** потребовалось заменить этанол на бутан-1-ол и увеличить температуру до 120°C (8 ч). В этих условиях выходы ацеталей **4а–в**, представляющих собой смесь *Z*- и *E*-изомеров, составили 63, 86 и 81% соответственно. В случае ацеталей **4б, в** преобладают *Z*-изомеры (*Z*:*E* = 3:1). Расщепление соединения **2а** происходит не стереоселективно: *Z*- и *E*-изомеры **4а** образуются в одинаковых количествах (табл. 1). Вероятно, при расщеплении трехчленного цикла по связи Cl₂C–CHCH₃ метильная группа не препятствует вращению вокруг связи PhCH–CHCH₃.

Методом конкурентных реакций найдено, что в условиях бутанолиза циклические ацетали **2б, в** по активности близки между собой и с (2,2-дихлорциклопропил)бензолом, в то время как (3-метил-2,2-дихлорциклопропил)бензол **2а** по сравнению с (2,2-дихлорциклопропил)бензолом в 5 раз менее активен (табл. 2). Очевидно, метильная группа в (3-метил-2,2-дихлорциклопропил)бензоле **2а** увеличивает прочность трехчленного цикла и снижает его способность к перегруппировке.

1,1'-(3,3-Дихлорциклопропан-1,2-диил)добензол в 8 раз активнее (2,2-дихлорциклопропил)бензола, что обусловлено присутствием в молекуле

Схема 1.



дифенилзамещенного *гем*-дихлорциклопропана двух способных к миграции бензильных атомов водорода [14].

Строение соединений **3а-в** и **4а-в** установлено на основании данных ЯМР ^1H , ^{13}C и хромато-масс-спектрометрии. Характерный протон группы CH при двойной связи в спектре ЯМР ^1H *Z*-изомера соединения **4б** проявляется в более сильном поле в виде дублета дублетов в области 5.80 м. д. в отличие от аналогичного протона в *E*-изомере соединения **4б** (5.99 м. д.).

В спектре ЯМР ^{13}C *E*-изомера соединения **4в** сигналы углеродных атомов при двойной связи проявляются в более слабом поле (126.97 и 137.03 м. д.) по сравнению с сигналами аналогичных атомов *Z*-изомера (125.97 и 136.25 м. д.). Согласно величинам интегральной интенсивности протонов при двойной связи в спектрах ЯМР ^1H , соотношение *Z*- и *E*- изомеров соединений **4б, в** составляет 3:1.

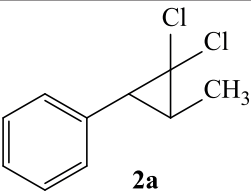
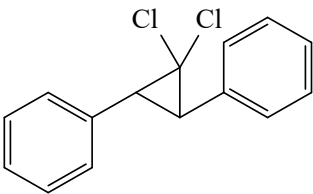
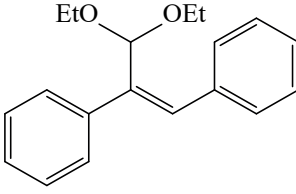
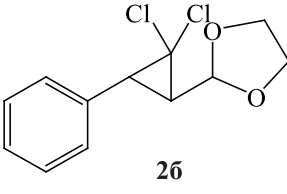
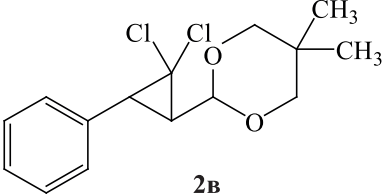
Таким образом, реакцией дихлоркарбенирования получены производные *гем*-дихлорцикло-

пропана и исследовано их расщепление щелочью в присутствии алифатических спиртов с образованием карбонильных соединений с выходами 56–86%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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, 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 записывали 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; повышение температуры со скоростью 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 соответ-

Таблица 1. Щелочной алкоголиз производных (2,2-дихлорциклопропил)бензола

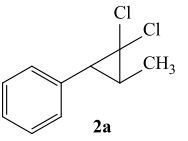
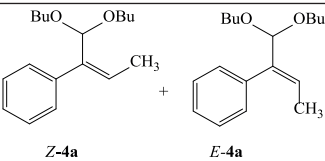
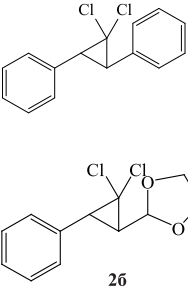
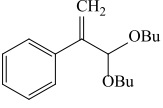
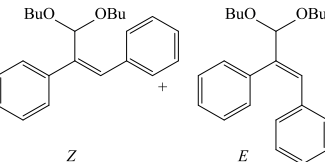
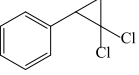
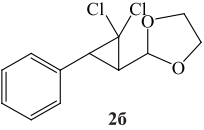
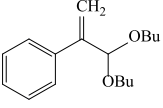
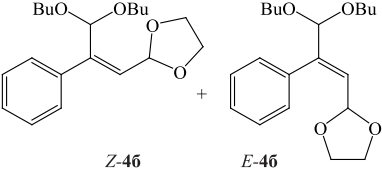
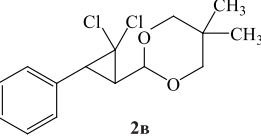
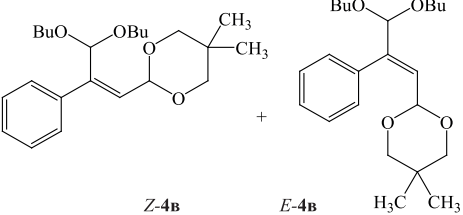
Соединение	Спирт	Условия реакции		Продукт реакции (выход, %; соотношение <i>Z</i> - и <i>E</i> -изомеров)
		<i>T</i> , °C	время, ч	
 2a	EtOH	80	20	– 4a (63%, 1:1)
	BuOH	120	8	
 [14]	EtOH	80	20	 (56%, <i>Z</i> -изомер)
	BuOH	120	8	
 2b	EtOH	80	20	3b (73%, <i>Z</i> -изомер)
	BuOH	120	8	
 2v	EtOH	80	20	3v (73%, <i>Z</i> -изомер)
	BuOH	120	8	

ственно, растворитель – CDCl₃, внутренний стандарт – SiMe₄.

Производные гем-дихлорциклопропана (2а–в).
К смеси 2.4 г (0.02 моль) (*E*)-проп-1-ен-1-ил-

бензола **1a**, либо 3.5 г (0.02 моль) 2-[(*E*)-2-фенилэтенил]-1,3-диоксолана **1b**, либо 4.5 г (0.02 моль) 5,5-диметил-2-[(*E*)-2-фенилэтенил]-1,3-диоксана **1v**, 60 мл CHCl₃ и 0.1 г бензилтриэтиламмонийхлор-

Таблица 2. Относительная активность производных *гем*-дихлорциклопропана **A** и **B** (1:1, моль) в реакции щелочно-го расщепления в бутан-1-оле (120°C, 3 ч)

Реагенты		Продукты реакции		Относительная активность соединений А/Б
А	Б	В	Г	
	 2a		 Z-4a + E-4a	5:1
	 26		 Z + E	1:8 [14]
	 2b		 Z-4b + E-4b	1:1
	 2в		 Z-4в + E-4в	1:1

рида при энергичном перемешивании в течение 30 мин прибавляли 64 г 50%-ного раствора NaOH при температуре реакционной смеси, не превышающей 0°C. После окончания прибавления NaOH смесь перемешивали 30 мин и выливали в 250 мл холодной воды. Органический слой отделяли, из водного слоя продукты реакции экстрагировали CHCl_3 (2×25 мл). Органические вытяжки сушили CaCl_2 . Растворитель отгоняли, остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент – гексан).

(3-Метил-2,2-дихлорциклопропил)бензол (2a). Выход 3.3 г (83%), желтая жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.49 д (3H, CH_3 , J 6.3 Гц), 1.97–2.03 м (1H, CH), 2.44 д (1H, CHPh , J 8.3 Гц), 7.27 д (2H_{Ar}), 7.33 т (1H_{Ar}, J 7.1 Гц), 7.38 т (2H_{Ar}, J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 14.94 (CH_3), 29.83 (CH), 41.75 (CHPh), 66.67 (CCl_2), 127.48 (C_{Ar}), 128.29 (2C_{Ar}), 128.75 (2C_{Ar}), 135.09 (C^i). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 202 (2) [M]⁺, 185 (4), 165 (60), 149 (26),

129 (100), 115 (24), 102 (4), 89 (8), 77 (6), 63 (9), 51 (10), 39 (4).

2-(3-Фенил-2,2-дихлорциклопропил)-1,3-диоксолан (26). Выход 3.8 г (74%), желтая жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.18 к (1H, CHCCl_2 , J 6.3 Гц), 2.91 д (1H, CHCHCCl_2 , J 7.1 Гц), 3.92 т (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 7.1 Гц), 3.98 д (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 7.1 Гц), 4.02 д (1H, OCH_2CH_2 , J 7.1 Гц), 4.10 т (1H, OCH_2CH_2 , J 7.1 Гц), 4.99 д (1H, OCHO , J 6.1 Гц), 7.28 д (2H_{Ar}, J 7.0 Гц), 7.35 т (2H_{Ar}, J 7.0 Гц), 7.43 т (1H_{Ar}, J 7.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 36.87 (CHCHCCl_2), 37.96 (CHCCl_2), 65.38 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 66.25 (CCl_2), 104.01 (OCHO), 128.32 (2C_{Ar}), 128.61 (2C_{Ar}), 128.88 (C_{Ar}), 133.59 (C^i). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 260 (1) [M]⁺, 252 (2), 219 (4), 147 (12), 114 (20), 101 (8), 77 (10), 73 (96), 63 (5), 46 (30)

5,5-Диметил-2-(3-фенил-2,2-дихлорциклопропил)-1,3-диоксан (2в). Выход 4.7 г (78%), желтая жидкость. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.84 с

(3H, CH₃), 0.88 с (3H, CH₃), 2.32 т (1H, CH₂CCl₂, *J* 8.1 Гц), 2.71 д (1H, CH₂CH₂CCl₂, *J* 8.1 Гц), 3.33 д (4H, OCH₂C, *J* 11.0 Гц), 5.28 д (1H, OCHO, *J* 8.1 Гц), 7.20 д (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.23 т (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.47 т (1H_{Ar}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 21.90 (CH₃), 23.10 (CH₃), 30.16 (CCH₃), 41.09 (CH₂CH₂CCl₂), 44.10 (CH₂CCl₂), 63.05 (CCl₂), 80.99 (OCH₂C), 107.33 (OCHO), 126.58 (2C_{Ar}), 128.30 (2C_{Ar}), 128.42 (C_{Ar}), 132.64 (Cⁱ). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 377 (1) [M]⁺, 299 (2), 185 (10), 149 (16), 115 (100), 69 (80), 45 (30), 41 (24).

Щелочной алкоголиз производных гем-дихлорциклопропана. К раствору 4.1 г (0.02 моль) (3-метил-2,2-дихлорциклопропил)бензола **2а**, либо 5.0 г (0.02 моль) 2-(3-фенил-2,2-дихлорциклопропил)-1,3-диоксолана **2б**, либо 6.0 г (0.02 моль) 5,5-диметил-2-(3-фенил-2,2-дихлорциклопропил)-1,3-диоксана **2в** в этаноле или в бутан-1-оле (150 мл) добавляли 0.8 г (0.02 моль) NaOH и кипятили соответственно 20 или 8 ч. Через каждые 3 ч отбирали пробы по 10 мл реакционной массы для определения образования продукта реакции. По окончании реакции реакционную массу охлаждали, добавляли 10 мл бензола, промывали насыщенным раствором Na₂SO₄, осушали, растворитель удаляли.

2-[(1Z)-3,3-Диэтокси-2-фенилпроп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксолан (3б). Выход 3.9 г (72%), желтое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.24 т (6H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 3.57 к (4H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 3.70 т (1H, CH₂CH₂O, *J* 6.8 Гц), 3.85 д (1H, CH₂CH₂O, *J* 6.8 Гц), 3.94 т (1H, OCH₂CH₂, *J* 6.8 Гц), 4.02 д (1H, OCH₂CH₂, *J* 6.8 Гц), 4.61 д (1H, OCHO, *J* 7.1 Гц), 5.44 с [1H, CH(OEt)₂], 5.80 д. д (1H, =CH, *J* 4.8, 7.1 Гц), 7.35 д (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.50 т (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.59 т (1H_{Ar}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 15.13 (2CH₂CH₃), 62.54 (2CH₂CH₃), 65.07 (OCH₂CH₂O), 99.09 (OCHO), 100.91 (CH(OEt)₂), 126.44 (=CH), 127.69 (2C_{Ar}), 127.82 (2C_{Ar}), 128.01 (C_{Ar}), 133.15 (Cⁱ), 143.83 (C=). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 279 (3) [M]⁺, 232 (14), 203 (20), 175 (6), 161 (12), 131 (20), 115 (28), 103 (100), 89 (14), 77 (38), 73 (36), 47 (20), 31 (6).

5,5-Диметил-2-[(1Z)-2-фенил-3,3-диэтоксипроп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксан (3в). Выход 4.7 г (73%), желтое масло. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.72 с (3H, CH₃), 1.26 с (3H, CH₃), 1.33 т (6H, CH₂CH₃,

J 7.1 Гц), 3.47 д (4H, OCH₂C, *J* 11.0 Гц), 3.71 к (4H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 4.38 д (1H, OCHO, *J* 4.4 Гц), 5.09 с [1H, CH(OEt)₂], 5.87 д. д (1H, =CH, *J* 4.7, 7.1 Гц), 7.34 д (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.45 т (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.53 т (1H_{Ar}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 15.41 (2CH₂CH₃), 21.93 (CH₃), 23.04 (CH₃), 31.49 [C(CH₃)₂], 62.32 (2CH₂CH₃), 62.46 (2OCH₂C), 98.93 (OCHO), 104.63 [CH(OEt)₂], 126.23 (=CH), 127.83 (C_{Ar}), 128.01 (2C_{Ar}), 128.41 (2C_{Ar}), 133.10 (Cⁱ), 136.30 (C=). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 321 (2) [M]⁺, 275 (4), 245 (3), 207 (2), 159 (8), 144 (4), 131 (10), 115 (16), 103 (100), 77 (8), 75 (34), 69 (16), 47 (10), 41 (4).

Выход смеси *Z*- и *E*-изомеров **4а** (1:1) 3.5 г (63%), желтое масло.

[(2Z)-1,1-Дибутоксибут-2-ен-2-ил]бензол (Z-4а). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.86 т (6H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 1.34 к (4H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 1.50–1.56 м (4H, CH₂CH₂), 1.66 д (3H, CH₃), 3.50–3.59 м (4H, 2OCH₂), 5.08 с [1H, CH(OBu)₂], 5.35 к (1H, =CH, *J* 7.1 Гц), 7.21 т (1H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.29 т (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.54 д (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 11.54 (2CH₂CH₃), 12.46 (CH₃), 18.33 (2CH₂CH₃), 31.38 (2CH₂CH₂), 65.87 (2OCH₂), 100.08 [CH(OBu)₂], 118.79 (=CH), 127.86 (C_{Ar}), 129.30 (2C_{Ar}), 129.59 (2C_{Ar}), 134.74 (Cⁱ), 134.99 (C=). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 277 (6) [M]⁺, 208 (42), 180 (77), 165 (19), 131 (16), 107 (42), 91 (20), 79 (18), 57 (33), 40 (100).

[(2E)-1,1-Дибутоксибут-2-ен-2-ил]бензол (E-4а). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.80 т (6H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 1.36 к (4H, CH₂CH₃, *J* 7.1 Гц), 1.52–1.57 м (4H, CH₂CH₂), 1.70 д (3H, CH₃, *J* 7.1 Гц), 3.46–3.50 м (4H, OCH₂), 5.15 с [1H, CH(OBu)₂], 5.29 к (1H, =CH, *J* 7.1 Гц), 7.18 т (1H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.27 т (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц), 7.56 д (2H_{Ar}, *J* 7.1 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 10.98 (2CH₂CH₃), 11.86 (CH₃), 18.30 (2CH₂CH₃), 31.22 (2CH₂CH₂), 65.92 (2OCH₂), 100.06 [CH(OBu)₂], 118.85 (=CH), 127.82 (C_{Ar}), 129.26 (2C_{Ar}), 129.66 (2C_{Ar}), 134.70 (Cⁱ), 135.04 (C=). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 277 (4) [M]⁺, 208 (39), 180 (70), 165 (25), 131 (21), 107 (40), 91 (20), 79 (26), 57 (30), 40 (90).

Выход смеси *Z*- и *E*-изомеров **4б** (3:1) 5.8 г (86%), желтое масло.

2-[(1Z)-3,3-Дибутокси-2-фенилпроп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксолан (Z-4б). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.:

0.95 т (6H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 1.37 м (4H, CH_2CH_3), 1.41 м (4H, CH_2CH_2), 1.46 м (4H, OCH_2), 3.35 т (1H, OCH_2CH_2 , J 6.8 Гц), 3.48 д (1H, OCH_2CH_2 , J 6.8 Гц), 3.64 т (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 6.8 Гц), 3.68 д (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 6.8 Гц), 5.16 д (1H, OCHO , J 7.1 Гц), 5.42 с [1H, $\text{CH}(\text{OBU})_2$], 5.80 д. д (1H, =CH, J 7.1, 4.7 Гц), 7.30 д (2H_{Ar} , J 7.1 Гц), 7.35 т (2H_{Ar} , J 7.1 Гц), 7.50 т (1H_{Ar} , J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.71 ($2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.36 ($2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.76 ($2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 62.67 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 66.84 (2OCH_2), 104.03 (OCHO), 110.80 [$\text{CH}(\text{OBU})_2$], 116.55 (=CH), 127.92 (2C_{Ar}), 127.96 (2C_{Ar}), 129.11 (C_{Ar}), 131.76 (C^i), 138.19 (C=). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 335 (2) [M]⁺, 255 (24), 200 (20), 157 (64), 131 (20), 114 (32), 102 (100), 89 (20), 77 (12), 73 (74), 57 (96), 42 (46), 30 (54).

2-[(1E)-3,3-Дибутокси-2-фенилпроп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксолан (E-4б). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.82 т (6H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 1.27 м (4H, CH_2CH_3), 1.39 м (4H, CH_2CH_2), 1.44 м (4H, OCH_2), 3.50 т (1H, OCH_2CH_2 , J 6.8 Гц), 3.55 д (1H, OCH_2CH_2 , J 6.8 Гц), 3.82 т (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 6.8 Гц), 3.86 д (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 6.8 Гц), 5.08 д (1H, OCHO , J 7.1 Гц), 5.40 с [1H, $\text{CH}(\text{OBU})_2$], 5.99 д. д (1H, =CH, J 7.1, 4.7 Гц), 7.23 д (2H_{Ar} , J 7.1 Гц), 7.28 т (2H_{Ar} , J 7.1 Гц), 7.32 т (1H_{Ar} , J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.85 ($2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.29 ($2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.24 ($2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 63.07 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 66.76 (2OCH_2), 104.10 (OCHO), 108.50 [$\text{CH}(\text{OBU})_2$], 118.32 (=CH), 127.77 (2C_{Ar}), 127.90 (2C_{Ar}), 129.17 (C_{Ar}), 131.92 (C^i), 138.23 (C=). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 335 (1) [M]⁺, 255 (20), 200 (6), 157 (78), 131 (12), 114 (30), 102 (90), 89 (12), 77 (14), 73 (62), 57 (98), 42 (38), 30 (48).

Выход смеси *Z*- и *E*-изомеров **4в** (3:1) 6.0 г (81%), желтое масло.

5,5-Диметил-2-[(1Z)-3,3-дибутоксид-2-фенилпроп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксан (Z-4в). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.67 с (3H, CH_3), 0.76 с (3H, CH_3), 0.93 т (6H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 1.25 м (4H, CH_2CH_3), 1.40 м (4H, CH_2CH_2), 3.35 д (4H, OCH_2C , J 11.0 Гц), 3.59 м (4H, OCH_2), 5.08 д (1H, OCHO , J 4.4 Гц), 5.38 с [1H, $\text{CH}(\text{OBU})_2$], 5.86 д. д (1H, =CH, J 4.7, 7.1 Гц), 7.24 т (2H_{Ar} , J 7.1 Гц), 7.38 д (2H_{Ar} , J 7.1 Гц), 7.44 т (1H_{Ar} , J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.85 ($2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.37 ($2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 22.00 (CH_3), 23.05 (CH_3), 27.77 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 31.57 ($2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 65.38

(2OCH_2), 66.71 ($2\text{OCH}_2\text{C}$), 99.04 (OCHO), 101.68 [$\text{CH}(\text{OBU})_2$], 125.97 (=CH), 127.79 (2C_{Ar}), 127.87 (2C_{Ar}), 127.90 (C_{Ar}), 136.25 (C^i), 142.72 (C=). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377 (2) [M]⁺, 303 (8), 246 (10), 207 (14), 159 (68), 144 (20), 131 (36), 115 (66), 103 (100), 77 (16), 69 (38), 57 (84), 44 (46), 41 (52).

5,5-Диметил-2-[(1E)-3,3-дибутоксид-2-фенилпроп-1-ен-1-ил]-1,3-диоксан (E-4в). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.65 с (3H, CH_3), 0.78 с (3H, CH_3), 0.97 т (6H, CH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 1.23 м (4H, CH_2CH_3), 1.45 м (4H, CH_2CH_2), 3.37 д (4H, OCH_2C , J 11.0 Гц), 3.63 м (4H, OCH_2), 5.14 д (1H, OCHO , J 4.4 Гц), 5.41 с [1H, $\text{CH}(\text{OBU})_2$], 6.06 д. д (1H, =CH, J 4.7, 7.1 Гц), 7.28 т (2H_{Ar} , J 7.1 Гц), 7.35 д (2H_{Ar} , J 7.1 Гц), 7.50 т (1H_{Ar} , J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.89 ($2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.90 ($2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 21.01 (CH_3), 22.69 (CH_3), 27.58 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 30.98 ($2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 66.17 (2OCH_2), 66.49 ($2\text{OCH}_2\text{C}$), 97.82 (OCHO), 102.80 [$\text{CH}(\text{OBU})_2$], 126.97 (=CH), 127.45 (2C_{Ar}), 127.57 (2C_{Ar}), 127.61 (C_{Ar}), 137.03 (C^i), 143.06 (C=). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 377 (3) [M]⁺, 303 (10), 246 (15), 207 (30), 159 (80), 144 (26), 131 (52), 115 (82), 103 (100), 77 (26), 69 (40), 57 (82), 44 (84), 41 (54).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены при государственной поддержке молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук (грант № 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. Сухонослова Е.В., Злотский С.С., Чанышев Р.Р. // Баш. хим. ж. 2017. Т. 24. № 1. С. 7.
4. Клеттер Е.А., Ганиуллина Э.Р., Мусавиров 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. Костиков Р.Р., Варакин Г.С., Молчанов А.П., Оглоблин К.А. // ЖОрХ. 1996. Т. 32. Вып. 1. С. 33; *Kostikov R.R., Varakin G.S., Molchanov A.P., Ogloblin K.A.* // Russ. J. Org. Chem. 1996. Vol. 32. N 1. P. 31. doi 10.1002/chin.199644086
7. Аминова Э.К., Злотский С.С., Казакова А.Н., Прокурнина М.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2013. Т. 56. № 6. С. 11.
8. Аминова Э.К., Казакова А.Н., Михайлова Н.Н., Нишаева Э.Р., Байбулатов В.Д., Злотский С.С. // Баш. хим. ж. 2013. Т. 20. № 1. С. 28.
9. *Yadav G.D., Krishnan M.S.* // Org. Proc. Res. Dev. 1998. Vol. 2. P. 86. doi 10.1021/op970047d
10. *Masuhara Y., Tanaka T., Takenaka H., Hayase S., Nokami T., Itoh T.* // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84. N 9. P. 5440. doi 10.1021/acs.joc.9b00415
11. *Song X., Xu C., Du D., Zhao Z., Zhu D., Wang M.* // Org. Lett. 2017. Vol. 19. N 24. P. 6542. doi 10.1021/acs.orglett.7b03254
12. *Grant T.N., West F.G.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 29. P. 9348. doi 10.1021/ja063421a
13. *Kagabu S., Mizoguchi S.* // Synthesis. 1995. P. 372. doi 10.1055/S-1996-4220
14. *Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S.* // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 9. С. 1456; *Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 9. P. 1750. doi 10.1134/S1070363220090248

Alkaline Alcoholysis of *gem*-Dichlorocyclopropane Derivatives

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

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450062 Russia

* e-mail: graskildina444@mail.ru

Received January 26, 2021; revised January 30, 2021; accepted February 7, 2021

The dichlorocarbonation reaction gave *gem*-dichlorocyclopropane derivatives: (3-methyl-2,2-dichlorocyclopropyl)benzene, 2-(3-phenyl-2,2-dichlorocyclopropyl)-1,3-dioxolane, and 5,5-dimethyl-2-(3-phenyl-2,2-dichlorocyclopropyl)-1,3-dioxane. Their cleavage with alkali in the presence of ethanol and butan-1-ol was studied. Structure of the obtained acetals was established by NMR and gas chromatography-mass spectrometry data.

Keywords: *gem*-dichlorocyclopropane, alcoholysis, (2,2-dichlorocyclopropyl)benzene, acetals