

УДК 547.327;547.512;542.943.5

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ ОЗОНОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЦИЛГИДРАЗОНОВ ИЗ 1-МЕТИЛ-2,2-ДИХЛОР-1-ЭТЕНИЛЦИКЛОПРОПАНА

© 2021 г. Ю. В. Мясоедова^{a,*}, Л. Р. Гарифуллина^a, Г. З. Раскильдина^b,
С. С. Злотский^b, Г. Ю. Ишмуратов^a

^a Уфимский институт химии, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук,
пр. Октября 71, Уфа, 450054 Россия

^b Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064 Россия
*e-mail: legostaevayuv@yandex.ru

Поступило в Редакцию 26 октября 2020 г.

После доработки 9 ноября 2020 г.

Принято к печати 17 ноября 2020 г.

Предложен одnoreакторный синтез ацилгидразонов, основанный на озонолитическом расщеплении 1-метил-2,2-дихлор-1-этиленциклопропана в метаноле и обработке промежуточно образующихся пероксидов двукратным избытком гидразидов ряда карбоновых кислот (декановой, циклогексановой, изоникотиновой, бензойной, *n*- и *o*-гидроксибензойных кислот).

Ключевые слова: 1-метил-2,2-дихлор-1-этиленциклопропан, озонлиз-восстановление, гидразиды карбоновых кислот, ацилгидразоны

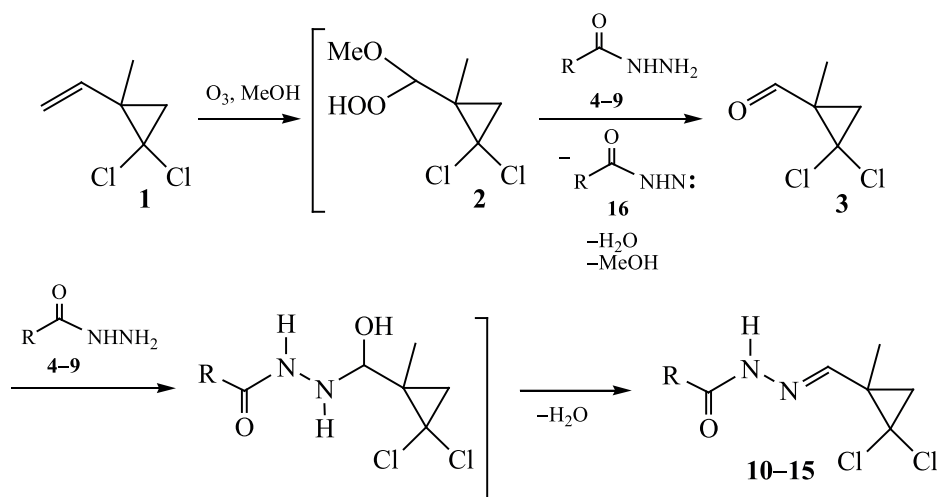
DOI: 10.31857/S0044460X21040211

Синтез, изучение свойств и применение производных циклопропана при получении гетеро-, карбо- и алициклических систем – одно из интенсивно развивающихся направлений органической химии [1–3]. Соединения с *гем*-дихлорциклопропановым фрагментом используются в качестве субстратов при синтезе веществ с различными полезными свойствами: пестицидными, ростстимулирующими, фармакологическими [4]. Комплексные ингибиторы на основе аминов с *гем*-дихлорциклопропановым фрагментом обладают степенью защиты до 85–95% [5]. Производные *гем*-дигалогенциклопропана с алкенильным заместителем могут служить мономерами и полупродуктами нефтехимического синтеза [4, 6]. Сообщалось о синтезе циклопропилацилгидразонов, проявляющих активность в отношении вируса простого герпеса (HSV-1) [7].

На большом количестве примеров показано, что соединения с гидразоновым фрагментом обладают различными видами биологической активности [8, 9] и комплексообразующими свойствами [10]. Гидразоны обычно получают конденсацией карбонильных соединений с гидразином или его производными в спиртовых растворителях в присутствии катализаторов [11]. Циклопропилгидразоны получали с высокими выходами обработкой этанольного раствора циклопропилкетонов гидразингидратом и ВаО в качестве катализатора [12].

Гидразиды карбоновых кислот также вступают в реакцию конденсации с карбонильными соединениями, приводя к ацилгидразонам, которые в последнее время приобрели большое значение из-за разнообразных биологических свойств, включая антибактериальную, противогрибковую, противосудорожную, противовоспалительную,

Схема 1.



R = CH₃(CH₂)₈ (**4**, **10**), цикло-C₆H₁₁ (**5**, **11**), C₆H₅ (**6**, **12**), 4-HOC₆H₄ (**7**, **13**), 2-HOC₆H₄ (**8**, **14**), пиридин-4-ил (**9**, **15**).

противомаларийную и противотуберкулезную активность [13, 14].

Ранее было показано, что при использовании избытка гидразидов карбоновых кислот в качестве восстановителей пероксидных продуктов озонирования алкенов в некоторых случаях, преимущественно при проведении реакций в метаноле, образуются ацилгидразоны [15]. В связи с этим нами разработан одnoreакторный синтез новых потенциально полезных соединений, сочетающих ацилгидразоновый и дихлорциклопропановый фрагменты, из этилциклопропана **1** с использованием метода озонолитического расщепления с применением двукратного избытка гидразидов карбоновых кислот, различающихся строением, наличием и положением функциональных групп: декановой (**4**), циклогексанкарбоновой (**5**), бензойной (**6**), *n*-гидрокси- (**7**) и *o*-гидрокси- (**8**) бензойных, а также изоникотиновой кислот **9** (схема 1).

Стратегия синтеза ацилгидразонов заключалась в низкотемпературном (–70°C) окислении двойной связи 1-метил-2,2-дихлор-1-этилциклопропана **1** озонем в метаноле и восстановлении гидразидами **4–9** промежуточно образующегося α-метоксигидропероксида **2** в 1-метил-2,2-дихлорциклопропанкарбальдегид **3**. Альдегид **3** из реакционной смеси не выделяли; его конденсация с гидразидами **4–9**, протекающая при перемешивании

при комнатной температуре, приводит к ацилгидразонам **10–15** с выходами от 63 до 81% (схема 1). Относительно низкие выходы (63–69%) получены в реакциях с аренкарбогидразидами **6–8**, высокие (74–81%) – с гидразидами **4**, **5** и **9**.

В спектрах ЯМР ¹³C соединений **10–15** присутствуют сигналы, характерные для групп CH=N (дублет в области 145–153 м. д.) и C=O (синглет при 162–176 м. д.). В спектрах ЯМР ¹H полученных соединений присутствует синглет протона группы CH=N при 7.0–7.5 м. д., а также уширенный синглет протона группы NH в области 10–12 м. д.

Два атома хлора в соединениях **1**, **10–15** легко детектируются в масс-спектрах по четкому триплету пиков, отстоящих друг от друга на 2 а. е. м.

Предполагаемый механизм протекающих реакций представлен на схеме 1. На первом этапе при окислении озонем соединения **1** в метаноле формируется метоксигидропероксид **2**, который, вступая в окислительно-восстановительную реакцию с гидразидом соответствующей кислоты, окисляет его, вероятно, до нитрена **16** [16], а сам восстанавливается до альдегида **3**. Нуклеофильное присоединение гидразидов **4–9** к альдегиду **3** с последующей дегидратацией приводит к гидразонам **10–15**. Скорость обеих реакций (окислительно-восстановительного взаимодействия с

пероксидом **2** и нуклеофильного присоединения к промежуточному альдегиду **3**) возрастает с увеличением нуклеофильности незамещенного атома азота гидразидов **4–9** в ряду: *o*-гидроксибензойной (**8**) < *n*-гидроксибензойной (**7**) < бензойной (**6**) < циклогексанкарбоновой (**5**) < изоникотиновой (**9**) < декановой (**4**) кислот.

Таким образом, одnoreакторный синтез ацилгидразонов озонолитическим расщеплением доступного 1-метил-2,2-дихлор-1-этиленциклопропана в метаноле и использованием в качестве реагента избытка гидразидов карбоновых кислот может быть предложен для получения потенциально полезных соединений с фрагментом 1-метил-2,2-дихлорциклопропана.

1-Метил-2,2-дихлор-1-этиленциклопропан **1** получали по известной методике [17].

Общая методика синтеза ацилгидразонов 10–15. Через раствор 1.0 г (6.6 ммоль) соединения **1** в 20 мл MeOH при -70°C барботировали озono-кислородную смесь до появления голубого окрашивания. Реакционную смесь продували аргоном, при 0°C добавляли 13.2 ммоль гидразида соответствующей кислоты **4–9**. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре до исчезновения перекисей (контроль – иод-крахмальная проба). Реакционную смесь упаривали, остаток растворяли в CHCl_3 (100 мл), промывали H_2O (до pH 7), сушили Na_2SO_4 и упаривали. Остаток гидразида удаляли при кристаллизации продукта реакции из *трет*-бутилметилового эфира.

***N'*-[(1-Метил-2,2-дихлорциклопропил)метилен]декангидразид (10).** При использовании гидразида декановой кислоты **4** (2.45 г) получили 1.70 г (81%) ацилгидразона **10**, т. пл. $119\text{--}120^{\circ}\text{C}$ (CHCl_3), R_f 0.5 (петролейный эфир–*трет*-бутилметиловый эфир, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3060 (NH), 1663 (C=N). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3\text{--MeOD}$), δ , м. д.: 0.65 с (3H, CH_3), 1.20 с (3H, CH_3), 1.40–1.60 м (12H, CH_2), 1.65 д (2H, C^3H_2 , J 7.3 Гц), 2.05–2.15 м (2H, CH_2), 2.45–2.55 м (2H, CH_2), 7.10 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 10.30 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CDCl}_3\text{--MeOD}$), δ_{C} , м. д.: 13.84 (CH_3), 17.67 (CH_3); 22.46, 24.69, 25.40, 29.04, 29.09, 29.16, 29.20, 29.27 (8 CH_2), 31.68 (CH_2), 32.45 (C), 65.39 (CCl_2), 146.11 ($\text{CH}=\text{N}$), 176.79 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 321 (100), 323 (62), 325 (12) [$M + \text{H}$] $^+$, 285 (51)

[$M - \text{Cl}$] $^+$, 319 [$M - \text{H}$] $^-$. Найдено, %: C 56.20; H 8.23; N 9.05. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 56.07; H 8.16; N 8.72.

***N'*-[(1-Метил-2,2-дихлорциклопропил)метилен]циклогексанкарбогидразид (11).** При использовании гидразида циклогексанкарбоновой кислоты **5** (1.87 г) получили 1.35 г (74%) ацилгидразона **11**, т. пл. $76\text{--}77^{\circ}\text{C}$ (CHCl_3), R_f 0.51 (петролейный эфир–*трет*-бутилметиловый эфир, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3062 (NH), 1665 (C=N). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3\text{--MeOD}$), δ , м. д.: 1.20–1.35 м (5H, CH_2), 1.38 с (3H, CH_3), 1.50–1.70 м (5H, CH_2), 1.73 д (1H, C^3H_2 , J 7.4 Гц), 1.75 д (1H, C^3H_2 , J 7.5 Гц), 2.85–2.95 м (1H, CH), 7.00 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 10.10 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CDCl}_3\text{--MeOD}$), δ_{C} , м. д.: 17.47 (CH_3), 25.27 (2 CH_2), 25.66 (CH_2), 29.03 (2 CH_2), 31.62 (CH_2), 32.40 (C), 43.49 (CH), 65.33 (CCl_2), 145.84 ($\text{CH}=\text{N}$), 173.66 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 277 (100), 279 (74), 281 (16) [$M + \text{H}$] $^+$, 241 (54) [$M - \text{Cl}$] $^+$. Найдено, %: C 52.15; H 6.72; N 10.03. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 52.00; H 6.55; N 10.11.

***N'*-[(1-Метил-2,2-дихлорциклопропил)метилен]бензогидразид (12).** При использовании гидразида бензойной кислоты **6** (1.79) получили 1.16 г (69%) ацилгидразона **12**, т. пл. $99\text{--}100^{\circ}\text{C}$ (CHCl_3), R_f 0.28 (петролейный эфир–*трет*-бутилметиловый эфир, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3065 (NH), 1665 (C=N). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3\text{--MeOD}$), δ , м. д.: 1.43 д (2H, CH_2 , J 7.7 Гц), 1.48 с (3H, CH_3), 1.88 д (2H, CH_2 , J 8.0 Гц), 7.30–7.35 м (1H, CH), 7.38–7.45 м (2H, CH), 7.55 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.80 д (2H, CH, J 7.7 Гц), 11.25 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CDCl}_3\text{--MeOD}$), δ_{C} , м. д.: 17.61 (CH_3), 31.83 (CH_2), 32.88 (C), 65.45 (CCl_2), 128.47 (2CH), 128.81 (2CH), 131.94 (CH), 132.58 (C), 151.86 ($\text{CH}=\text{N}$), 165.05 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 271 (10), 273 (60), 275 (12) [$M + \text{H}$] $^+$, 235 (45) [$M - \text{Cl}$] $^+$. Найдено, %: C 53.20; H 4.48; N 10.74. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 53.11; H 4.46; N 10.33.

***N'*-[(1-Метил-2,2-дихлорциклопропил)метилен]-4-гидроксибензогидразид (13).** При использовании гидразида *n*-гидроксибензойной кислоты **7** (2.0 г) получили 1.25 г (66%) ацилгидразона **13**, вязкое вещество, R_f 0.65 (петролейный эфир–*трет*-бутилметиловый эфир, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1662 (C=N), 3061 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.48 с (3H, CH_3), 1.88 д

(1H, CH₂, *J* 2.0 Гц), 1.91 д (1H, CH₂, *J* 2.0 Гц), 3.75 уш. с (1H, OH), 6.90 д (2H, CH, *J* 8.7 Гц), 7.75 с (1H, CH=N), 7.85 д (2H, CH, *J* 8.7 Гц), 9.25 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 17.67 (CH₃), 31.78 (CH₂), 32.52 (C), 65.45 (CCl₂), 115.36 (2CH), 121.65 (C), 131.82 (2CH), 160.92 (COH), 164.27 (CH=N), 167.50 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 287 [*M* + H]⁺, 285 [*M* – H][–]. Найдено, %: C 50.22; H 4.26; N 9.88. C₁₂H₁₂Cl₂N₂O₂. Вычислено, %: C 50.19; H 4.21; N 9.76.

N'-(1-Метил-2,2-дихлорциклопропил)метилен]-2-гидроксибензогидразид (14). При использовании гидразида *o*-гидроксибензойной кислоты **8** (2.0 г) получили 1.20 г (63%) ацилгидразона **14**, вязкое вещество, *R*_f 0.35 (петролейный эфир–*трет*-бутилметиловый эфир, 1:1). ИК спектр, ν, см^{–1}: 3065 (NH), 1663 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 1.43 с (3H, CH₃), 1.47 д (1H, CH₂, *J* 8.8 Гц), 1.83 д (1H, CH₂, *J* 7.4 Гц), 3.40 уш. с (1H, OH), 7.30–7.45 м (3H, CH), 7.73 с (1H, CH=N), 7.90 д (1H, CH, *J* 7.6 Гц), 11.45 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 17.75 (CH₃), 31.99 (CH₂), 32.73 (C), 65.44 (CCl₂), 113.87 (C), 117.99 (CH), 119.03 (CH), 128.66 (CH), 134.40 (CH), 152.24 (CH=N), 160.86 (COH), 164.89 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 287 [*M* + H]⁺, 285 [*M* – H][–]. Найдено, %: C 50.20; H 4.19; N 9.81. C₁₂H₁₂Cl₂N₂O₂. Вычислено, %: C 50.19; H 4.21; N 9.76.

N'-(1-Метил-2,2-дихлорциклопропил)метилен]пиридин-4-карбогидразид (15). При использовании изониазида **9** (1.8 г) после колоночной хроматографии на SiO₂ (петролейный эфир–*трет*-бутилметиловый эфир, 5:1→2:1, *трет*-бутилметиловый эфир, CHCl₃) выделили 1.42 г (79%) гидразона **15**, т. пл. 140°C (CHCl₃), *R*_f 0.13 (петролейный эфир–*трет*-бутилметиловый эфир, 1:1). ИК спектр, ν, см^{–1}: 3061 (NH), 1662 (C=N). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃–MeOD), δ, м. д.: 1.45 с (3H, CH₃), 1.50 д (1H, CH₂, *J* 7.7 Гц), 1.85 д (1H, CH₂, *J* 7.4 Гц), 7.51 с (1H, CH=N), 7.75 д (2H, CH, *J* 6.0 Гц), 8.55 д (2H, CH, *J* 6.0 Гц), 11.85 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃–MeOD), δ_C, м. д.: 17.49 (CH₃), 31.79 (CH₂), 32.65 (C), 65.31 (CCl₂), 121.81 (2CH), 140.66 (C), 149.53 (2CH), 153.66 (CH=N), 162.53 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 272 (100), 274 (68), 276 (11) [*M* + H]⁺,

270 (13) [*M* – H][–], 236 (65) [*M* – Cl]⁺, 200 (62) [*M* – Cl – HCl]⁺. Найдено, %: C 48.61; H 4.12; N 15.51. C₁₁H₁₁Cl₂N₃O. Вычислено, %: C 48.55; H 4.07; N 15.44.

ИК спектры записывали на приборе IR Prestige-21 Shimadzu в тонком слое. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500 [рабочие частоты 500.13 МГц (¹H), 125.76 МГц (¹³C)], внутренний стандарт – ТМС. ГЖХ-Анализ выполняли на приборе Chrom-5 [длина колонки 1.2 м, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на носителе Chromaton N-AW-DMCS (0.16–0.20 мм), рабочая температура 50–300°C], газ-носитель – гелий. Масс-спектры снимали на хромато-масс-спектрометре LCMS-2010 EV Shimadzu (ввод образца шприцем, элюент – ацетонитрил–вода, 95:5, скорость потока – 0.1 мл/мин) в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при потенциале капилляра 4.5 и –3.5 кВ. Температура интерфейса АРСІ – 250°C, нагревателя – 200°C, испарителя – 230°C. Скорость потока небулизирующего (распыляющего) газа (азот) – 2.5 л/мин. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Euro-3000 (Hekatech). Контроль методом ТСХ проводили на SiO₂ марки Sorbfil (Россия). Для колоночной хроматографии применяли SiO₂ (70–230) марки Lancaster (Великобритания). Производительность озонатора – 40 ммоль O₃/ч.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук в рамках программы «Фундаментальные основы химии» (тема № 8, «Хемо-, регио- и стереоселективные превращения терпеноидов, стероидов и липидов в направленном синтезе низкомолекулярных биорегуляторов», № госрегистрации АААА-А20-120012090023-8) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии РАН и Регионального центра коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анисимова Н.А., Беркова Г.А., Дейко Л.И.* // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 1. С. 86; *Anisimova N.A., Berkova G.A., Deiko L.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 1. P. 86. doi 10.1023/a:1015301513947
2. *Казакова А.Н., Спирихин Л.В., Злотский С.С.* // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 294; *Kazakova A.N., Spirikhin L.V., Zlotsky S.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 2. P. 348. doi 10.1134/s1070363213020187
3. *Талибов Г.М.* // ЖОРХ. 2018. Т. 54. Вып. 8. С. 1242; *Talybov G.M.* // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 8. P. 1256. doi 10.1134/S1070428018080225
4. *Клеттер Е.А., Козырева Ю.П., Кутуков Д.И., Злотский С.С.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. Вып. 1. С. 66; *Kletter E.A., Kozyreva Yu.P., Kutukov D.I., Zlotskii S.S.* // Petrol. Chem. 2010. Vol. 50. N 1. P. 65. doi 10.1134/S0965544110010093
5. *Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С.* // Изв. Уфимск. научн. центра РАН. 2019. Вып. 3. С. 5.
6. *Копсов С.В., Злотский С.С.* // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 3. С. 490; *Kopsov S.V., Zlotskii S.S.* // Russ. J. App. Chem. 2008. Vol. 81. N 3. P. 475. doi 10.1134/S1070427208030269
7. *McNulty J., Babu Dokuburra C., D'Aiuto L., Demers M., McClain L., Piazza P., Williamson K., Zheng W., Nimgaonkar V.L.* // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2020. doi 10.1016/j.bmcl.2020.127559
8. *Verma G., Marella A., Shaquiquzzaman M., Akhtar M., Ali M.R., Alam M.M.* // J. Pharm. Bioallied Sci. 2014. Vol. 6. N 2. P. 69. doi 10.4103/0975-7406.129170
9. *Khan M.S., Siddiqui S.P., Tarannum N.* // Hygeia: J. Drugs Med. 2017. Vol. 9. N 1. P. 61. doi 10.15254/H.J.D.Med.9.2017.165
10. *Коган В.А., Луков В.В., Щербаков И.Н.* // Коорд. хим. 2010. Т. 36. № 6. С. 403; *Kogan V.A., Lukov V.V., Shcherbakov I.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2010. Vol. 36. N 6. P. 401. doi 10.1134/S1070328410060011
11. *Loncle C., Brunel J.M., Vidal N., Dherbomez M., Letourneux Y.* // Eur. J. Med. Chem. 2004. Vol. 39. P. 1067. doi 10.1016/j.ejmech.2004.07.005
12. *Di Chenna P.H., Ferrara A., Ghini A.A., Burton G.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 2002. P. 227. doi 10.1039/b107258g
13. *Popiolek L.* // Med. Chem. Res. 2017. Vol. 26. P. 287. doi 10.1007/s00044-016-1756-y
14. *Mohareb R.M., Fleita D.H., Sakka O.K.* // Molecules. 2011. N 16. P. 16. doi 10.3390/molecules16010016
15. *Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Назаров И.С., Кравченко А.А., Ишмуратова Н.М., Ишмуратов Г.Ю.* // ХПС. 2017. Вып. 5. С. 758; *Legostaeva Yu.V., Garifullina L.R., Nazarov I.S., Kravchenko A.A., Ishmuratova N.M., Ishmuratov G.Yu.* // Chem. Nat. Compd. 2017. Vol. 53. N 5. P. 891. doi 10.1007/s10600-017-2149-2
16. *Мясоедова Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Нуриева Э.Р., Ишмуратова Н.М., Ишмуратов Г.Ю.* // ХПС. 2020. Вып. 2. С. 227; *Myasoedova Yu.V., Garifullina L.R., Nurieva E.R., Ishmuratova N.M., Ishmuratov G.Yu.* // Chem. Nat. Compd. 2020. Vol. 56. N 2. P. 259. doi 10.1007/s10600-020-03002-5
17. *Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Яныбин В.М., Злотский С.С.* // Нефтехимия. 2017. Т. 57. Вып. 2. С. 220; *Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Yanybin V.M., Zlotskii S.S.* // Petrol. Chem. 2017. Vol. 57. N 3. P. 278. doi 10.7868/S0028242117020149

One-Pot Ozonolytic Synthesis of Acylhydrazones from 1,1-Dichloro-2-ethenyl-2-methylcyclopropane

Yu. V. Myasoedova^{a,*}, L. R. Garifullina^a, G. Z. Raskil'dina^b,
S. S. Zlotskii^b, and G. Yu. Ishmuratov^a

^a Ufa Institute of Chemistry, Ufa Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

^b Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450062 Russia

*e-mail: legostaevayuv@yandex.ru

Received October 26, 2020; revised November 9, 2020; accepted November 17, 2020

A one-pot ozonolytic synthesis of acylhydrazones from 1,1-dichloro-2-ethenyl-2-methylcyclopropane was proposed based on ozonolytic cleavage of the substrate in methanol and the treatment of intermediate peroxides with a two-fold excess of hydrazides of capric, cyclohexanoic, isonicotinic, benzoic, *para*- and *ortho*-hydroxybenzoic acids.

Keywords: 1,1-dichloro-2-ethenyl-2-methylcyclopropane, ozonolysis, reduction, carboxylic acid hydrazides, acylhydrazones