

## СИНТЕЗ 1,3-ДИОКСАЦИКЛОАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ АЗОКСИБЕНЗОЛОВ

© 2022 г. Е. С. Спесивая<sup>а</sup>, И. А. Лупанова<sup>а</sup>, Дж. Н. Коншина<sup>а</sup>, В. В. Коншин<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

\*e-mail: organotin@mail.ru

Поступило в редакцию 26 апреля 2022 г.

После доработки 8 мая 2022 г.

Принято к печати 10 мая 2022 г.

Взаимодействием нитроарилсодержащих 1,3-диоксоланов и 1,3-диоксанов с глюкозой в водно-этанольной среде в присутствии концентрированного раствора NaOH получен ряд 1,3-диоксациклоалкилсодержащих азоксиаренов с выходами 53–75%.

**Ключевые слова:** азоксиарены, циклические ацетали, восстановление, глюкоза

**DOI:** 10.31857/S0044460X22080029, **EDN:** INVVHI

Среди циклических ацеталей известно значительное количество веществ, проявляющих практически важные свойства и используемых как биологически активные соединения, ингибиторы коррозии, ПАВ и полупродукты для синтеза полимеров [1–5]. В числе видов биологической активности наиболее значимыми являются: способность стимулировать рост растений (препараты Фурулан **1** [6], Краснодар-1 **2** [7]), гербицидное (Диоксакарб **3** [8]) и антимикробное действие (Бронидокс **4** [9]), фармакологическая активность (диссоциативный анестетик Дексоксадрол **5** [10], антимигренозный препарат Дотаризин **6** [11]). В качестве нового стимулятора роста растений определен интерес представляет соединение **7** (схема 1), для которого показана эффективность на зерновых культурах, предположительно проявляющаяся за счет способности выступать экзогенным донором NO [12].

Соединение **7** впервые было синтезировано классическим для азоксисоединений методом – восстановлением 2-(4-нитрофенил)-1,3-диоксолана метоксидом натрия [12]. Однако этот метод имеет ряд ограничений, получаемый продукт, как правило, интенсивно окрашен, что говорит о присутствии трудноотделимой примеси соответствующего азосоединения. Недавно нами в предва-

рительном сообщении была предложена удобная препаративная методика синтеза **7** [13], основанная на способе восстановления ароматических нитросоединений под действием глюкозы в щелочной среде [14].

Цель данной работы заключалась в получении широкого ряда азоксибензолов с 1,3-диоксацикловыми заместителями путем восстановления соответствующих нитросоединений под действием глюкозы.

В качестве исходных соединений нами использовали циклические ацетали **8** – 1,3-диоксоланы и 1,3-диоксаны, получаемые на основе промышленно доступных диолов (этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,3-бутиленгликоль, неопентилгликоль, этриол) и 2-, 3- или 4-нитробензальдегида, 4-нитроацетофенона. Синтез этих соединений осуществляли в толуоле в присутствии *para*-толуолсульфокислоты с азеотропным водоотделением [15], все они были описаны ранее.

Как было показано нами для соединения **7**, наиболее оптимальным вариантом проведения восстановления нитроарилсодержащих циклических ацеталей является использование водно-этанольной среды и применение глюкозы в количестве 200 мол% (схема 2). Ход реакции хорошо кон-

Схема 1.

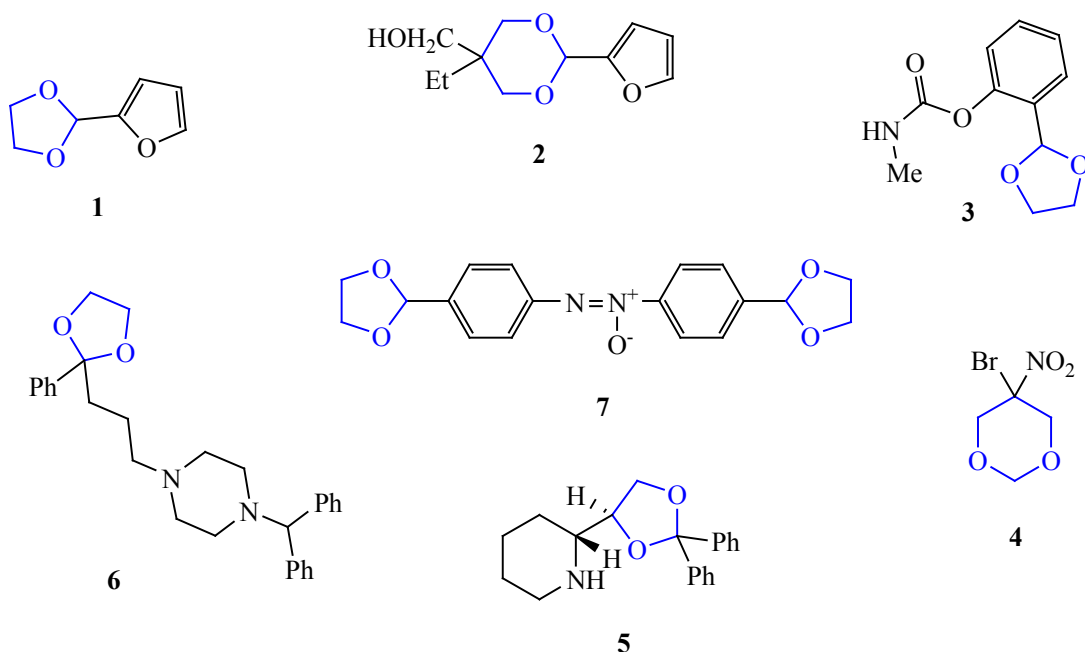
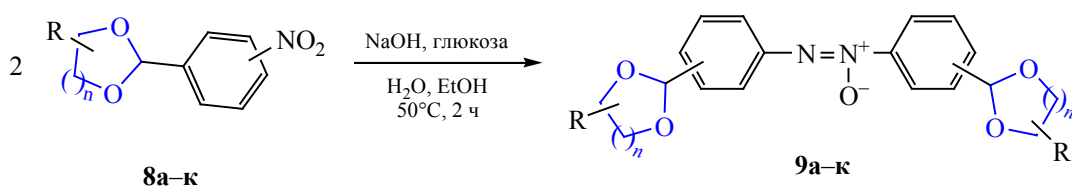


Схема 2.



$n = 1$ , R = H, 2-NO<sub>2</sub> (**8a**);  $n = 1$ , R = 2-Me, 4-NO<sub>2</sub> (**8б**);  $n = 2$ , R = H, 4-NO<sub>2</sub> (**8в**);  $n = 2$ , R = H, 2-NO<sub>2</sub> (**8г**);  $n = 2$ , R = 2-Me, 4-NO<sub>2</sub> (**8д**);  $n = 2$ , R = 4-Me, 4-NO<sub>2</sub> (**8е**);  $n = 2$ , R = 4-Me, 3-NO<sub>2</sub> (**8ж**);  $n = 2$ , R = 5,5-Me<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub> (**8з**);  $n = 2$ , R = 2,5,5-Me<sub>3</sub>, 4-NO<sub>2</sub> (**8и**);  $n = 2$ , R = 5-Et, 5-CH<sub>2</sub>OH, 4-NO<sub>2</sub> (**8к**).

тролируется тонкослойной или газо-жидкостной хроматографией, в большинстве случаев для максимальной конверсии исходного соединения достаточно нагревания реакционной массы при 50°C и интенсивном перемешивании в течение 2 ч.

В большинстве случаев реакция протекает гладко и в отличие от классического метода восстановления посредством алкоголята натрия не сопровождается образованием сильно окрашенного продукта и осмолением. Целевые продукты выделяются после нейтрализации реакционной массы в виде кристаллических соединений, за исключе-

нием азоксиарена **9ж**, и могут быть очищены перекристаллизацией или флеш-хроматографией.

Использованный метод получения азоксиаренов является незаслуженно малоприменимым на практике, хотя имеет ряд очевидных преимуществ перед большинством прочих известных [16–18]: во-первых, он прост в препаративной реализации и легко масштабируется, во-вторых, используются доступные реагенты и в целом реакция отвечает принципам «зеленой» химии.

В том случае, если необходимо синтезировать соединение, в котором содержатся заместители

Схема 3.

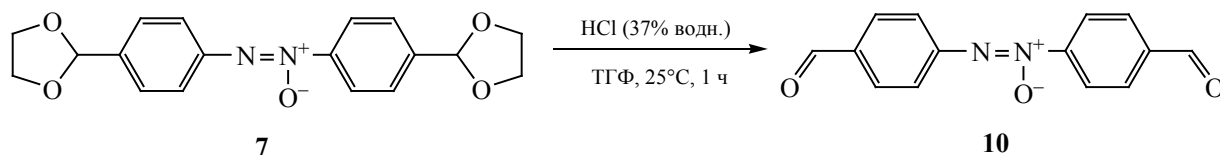
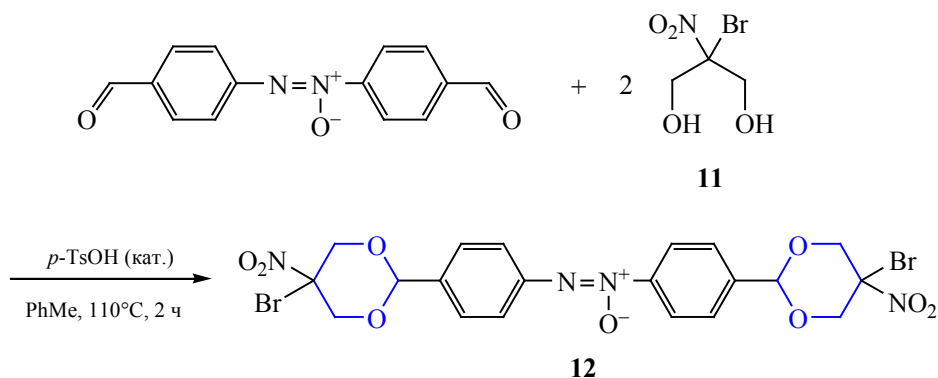


Схема 4.



чувствительные к действию концентрированного раствора щелочи, целесообразно получить предварительно диальдегид **10** посредством кислотного гидролиза 1,3-диоксолана **7**. Гидролиз легко протекает при комнатной температуре в среде ТГФ под действием концентрированной соляной кислоты (схема 3) и приводит с хорошим выходом к диальдегиду **10**.

Ацетализация диальдегида бромополом **11** протекает гладко и обеспечивает получение циклического ацетала **12** с выходом 91% (схема 4).

Азоксиарен **12** плохо растворим в большинстве органических растворителей и выделяется из реакционной массы в виде кристаллического осадка, который после промывки на фильтре горячим этанолом достаточно чист для большинства целей.

Строение всех полученных соединений подтверждено методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , хромато-масс-спектрометрии.

Таким образом, предложена эффективная методика получения разнообразных 1,3-диоксациклоалкилсодержащих азоксиаренов, обеспечивающая получение целевых соединений с выходами от умеренных до хороших.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе ECA400 (JEOL) в растворе  $\text{CDCl}_3$  или  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (Cambridge Isotop Laboratories, Inc.), в качестве стандарта использовали остаточные протоны растворителя. ИК спектры регистрировали на приборе IR Prestige (Shimadzu) для таблетированных с KBr образцов соединений. Контроль за ходом реакций осуществляли хромато-масс-спектрометрически с использованием прибора GC-2010 (Shimadzu) с масс-селективным детектором QP-2010 Plus (Shimadzu): колонка Supelko SLB-5ms, 30 м, программируемый нагрев от 60 до 265°C со скоростью 30 град/мин или тонкослойной хроматографией на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-В-УФ (ООО «Имид»). Масс-спектры высокого разрешения получены на приборе Bruker MaXis Impact. Температуры плавления измерены в открытых капиллярах на приборе Stuart SMP30.

В работе использовали коммерчески доступные (Aldrich) 2- (4- или 3-)-нитробензальдегид, 4-нитроацетофенон, 1,2- и 1,3-диолы. Исходные 1,3-диоксацикланы описаны ранее: **8a** [19], **8б**, **8д** [20], **8в** [21], **8г** [22], **8е** [23], **8ж**, **8з** [24], **8и** [25], **8к** [26].

**Общая методика получения соединений 9.**

Смесь 6 мл этанола, 7.5 мл 30%-ного водного раствора NaOH и 2.56 ммоль нитроарилдиоксациклана **8** термостатировали при 50°C, затем вносили раствор 1 г (5.12 ммоль) моногидрата глюкозы в 1 мл воды и выдерживали при указанной температуре и интенсивном перемешивании 2 ч. После охлаждения реакционную массу выливали в 50 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывали на фильтре Шотта (для соединения **9ж** проводили экстракцию дихлорметаном) и перекристаллизовывали или очищали флеш-хроматографией.

**1,2-Бис[2-(1,3-диоксолан-2-ил)фенил]дiazен-оксид (9а).** Выход 73%, желтоватые кристаллы, т. пл. 104–105°C (EtOH). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3072, 3034, 2995 ( $C_{sp^2-H}$ ), 2949, 2889 ( $C_{sp^3-H}$ ), 1597, 1485 ( $C_{sp^2-C_{sp^2}}$ ), 1463  $\{v_{as}[N=N(O)]\}$ , 1346  $\{v_s[N=N(O)]\}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 3.97–4.11 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 6.29 с (1H, CH), 6.47 с (1H, CH), 7.35–7.41 м (1H, CH), 7.43–7.54 м (3H, CH), 7.69–7.82 м (3H, CH), 8.12–8.19 м (1H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 65.15 ( $\text{CH}_2$ ), 65.21 ( $\text{CH}_2$ ), 99.8 ( $C_{sp^3-H}$ ), 100.2 ( $C_{sp^3-H}$ ), 121.7 (CH), 124.0 (CH), 126.4 (CH), 127.2 (CH), 128.6 (CH), 129.2 (CH), 129.5 (CH), 130.2 (CH), 132.0 (C), 133.4 (C), 142.2 (C), 148.5 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 342 (8)  $[M]^+$ , 280 (16), 236 (100), 208 (24), 179 (14), 152 (5).

**1,2-Бис[4-(2-метил-1,3-диоксолан-2-ил)фенил]дiazен-оксид (9б).** Выход 75%, желтоватые кристаллы, т. пл. 124–125°C (EtOH). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3105, 3074, 3055 ( $C_{sp^2-H}$ ), 2987, 2976, 2900, 2889 ( $C_{sp^3-H}$ ), 1485 ( $C_{sp^2-C_{sp^2}}$ ), 1454  $\{v_{as}[N=N(O)]\}$ , 1375  $\{v_s[N=N(O)]\}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 1.67 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.75–3.82 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.03–4.08 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.57–7.63 м (4H, CH), 8.11–8.14 м (2H, CH), 8.23–8.27 м (2H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 27.4 ( $\text{CH}_3$ ), 27.5 ( $\text{CH}_3$ ), 64.5 ( $\text{CH}_2$ ), 64.6 ( $\text{CH}_2$ ), 108.4 (C), 108.6 (C), 122.3 (CH), 125.4 (CH), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 143.5 (C), 144.8 (C), 147.2 (C), 147.8 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 370 (4)  $[M]^+$ , 355 (100), 163 (11), 148 (17), 126 (9), 104 (12).

**1,2-Бис[4-(1,3-диоксан-2-ил)фенил]дiazен-оксид (9в).** Выход 75%, бесцветные кристаллы, т. пл. 202–203°C (EtOH– $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3134, 3107, 3041 ( $C_{sp^2-H}$ ), 2966, 2951, 2924, 2858

( $C_{sp^3-H}$ ), 1498 ( $C_{sp^2-C_{sp^2}}$ ), 1467  $\{v_{as}[N=N(O)]\}$ , 1344  $\{v_s[N=N(O)]\}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 1.44–1.49 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.18–2.30 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.97–4.04 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.26–4.32 м (2H, CH), 5.54 с (1H, CH), 5.56 с (1H, CH), 7.57–7.65 м (4H, CH), 8.16–8.21 м (2H, CH), 8.27–8.32 м (2H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 25.65 ( $\text{CH}_2$ ), 25.71 ( $\text{CH}_2$ ), 67.4 ( $\text{CH}_2$ ), 100.5 (CH), 100.9 (CH), 122.2 (CH), 125.6 (CH), 126.3 (CH), 126.6 (CH), 139.8 (C), 142.1 (C), 144.1 (C), 148.3 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 370 (18)  $[M]^+$ , 353 (32), 295 (7), 209 (7), 191 (9), 177 (21), 163 (100), 151 (20).

**1,2-Бис[2-(1,3-диоксан-2-ил)фенил]дiazен-оксид (9г).** Выход 59%, бежевые кристаллы, т. пл. 212–213°C (EtOH– $\text{CHCl}_3$ ). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3103, 3068, 3039 ( $C_{sp^2-H}$ ), 2976, 2956, 2924, 2866 ( $C_{sp^3-H}$ ), 1485 ( $C_{sp^2-C_{sp^2}}$ ), 1467  $\{v_{as}[N=N(O)]\}$ , 1340  $\{v_s[N=N(O)]\}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  [ $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 399.78 МГц],  $\delta$ , м. д.: 1.39–1.44 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.91–2.05 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.86–3.94 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.10–4.16 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.75 с (1H, CH), 5.95 с (1H, CH), 7.38–7.42 м (1H, CH), 7.48–7.52 м (1H, CH), 7.59–7.64 м (2H, CH), 7.66–7.79 м (1H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  [ $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 100.5 МГц],  $\delta_C$ , м. д.: 25.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.3 ( $\text{CH}_2$ ), 66.8 ( $\text{CH}_2$ ), 66.9 ( $\text{CH}_2$ ), 96.6 ( $C_{sp^3H}$ ), 97.2 ( $C_{sp^3H}$ ), 120.9 (CH), 123.3 (CH), 126.5 (CH), 126.8 (CH), 128.1 (CH), 128.8 (CH), 129.7 (CH), 130.4 (CH), 131.3 (C), 133.4 (C), 140.9 (C), 147.2 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 370 (5)  $[M]^+$ , 294 (10), 236 (100), 208 (22), 179 (13), 152 (5).

**1,2-Бис[4-(2-метил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]дiazен-оксид (9д).** Выход 53%, желтоватые кристаллы, т. пл. 194–195°C (EtOH). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3103, 3070, 30531 ( $C_{sp^2-H}$ ), 2987, 2953, 2929, 2866 ( $C_{sp^3-H}$ ), 1490 ( $C_{sp^2-C_{sp^2}}$ ), 1460  $\{v_{as}[N=N(O)]\}$ , 1373  $\{v_s[N=N(O)]\}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 1.25–1.31 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.53 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.08–2.19 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.73–3.94 м (8H,  $\text{CH}_2$ ), 7.54–7.61 м (4H, CH), 8.18–8.21 м (2H, CH), 8.30–8.33 м (2H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 25.31 ( $\text{CH}_2$ ), 25.39 ( $\text{CH}_2$ ), 32.13 ( $\text{CH}_3$ ), 32.16 ( $\text{CH}_3$ ), 61.4 ( $\text{CH}_2$ ), 100.1 ( $C_{sp^3}$ ), 100.4 ( $C_{sp^3}$ ), 122.8 (CH), 125.9 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 143.1 (C), 143.4 (C), 145.5 (C), 147.7 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 398 (16)  $[M]^+$ , 381 (16), 309 (15), 191 (20), 177 (100), 121 (13), 105 (69).

**1,2-Бис[4-(4-метил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]диазеноксид (9е).** Выход 69%, бежевые кристаллы, т. пл. 158–159°C (EtOH). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3132, 3109, 3082, 3057 ( $C_{sp^2-H}$ ), 2964, 2927, 2904, 2866 ( $C_{sp^3-H}$ ), 1604, 1498 ( $C_{sp^2-C_{sp^2}}$ ), 1467  $\{v_{as}[N=N(O)]\}$ , 1359  $\{v_s[N=N(O)]\}$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 1.33 уш.д (6H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.4 Гц), 1.51–1.57 м (2H,  $CH_2$ ), 1.76–1.87 м (2H,  $CH_2$ ), 3.93–4.04 м (4H,  $CH_2$ ), 4.24–4.30 м (2H, CH), 5.54 с (1H, CH), 5.57 с (1H, CH), 7.59–7.65 м (4H, CH), 8.16–8.20 м (2H, CH), 8.27–8.31 м (2H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 21.73 ( $CH_3$ ), 21.77 ( $CH_3$ ), 32.87 ( $CH_2$ ), 32.94 ( $CH_2$ ), 67.1 ( $CH_2$ ), 73.49 (CH), 73.56 (CH), 100.2 (CH), 100.7 (CH), 122.2 (CH), 125.6 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 139.5 (C), 142.2 (C), 144.1 (C), 148.3 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 398 (13) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 381 (12), 325 (5), 309 (13), 191 (17), 177 (100), 121 (10), 105 (65).

**1,2-Бис[3-(4-метил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]диазеноксид (9ж)** выделен флеш-хроматографией (силикагель, гексан–этилацетат, 10:1). Выход 65%, желтоватое масло. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3078 ( $C_{sp^2-H}$ ), 2972, 2947, 2854 ( $C_{sp^3-H}$ ), 1589, 1494 ( $C_{sp^2-C_{sp^2}}$ ), 1463  $\{v_{as}[N=N(O)]\}$ , 1357  $\{v_s[N=N(O)]\}$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 1.32 д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  6.4 Гц), 1.33 д (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  5.9 Гц), 1.52–1.57 м (2H,  $CH_2$ ), 1.77–1.88 м (2H,  $CH_2$ ), 3.93–4.05 м (4H,  $CH_2$ ), 4.24–4.31 м (2H, CH), 5.57 с (1H, CH), 5.59 с (1H, CH), 7.45–7.51 м (2H, CH), 7.54–7.56 м (1H, CH), 7.69–7.71 м (1H, CH), 8.18–8.21 м (1H, CH), 8.25–8.29 м (2H, CH), 8.43–8.46 м (1H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 21.75 ( $CH_3$ ), 21.79 ( $CH_3$ ), 32.86 ( $CH_2$ ), 32.93 ( $CH_2$ ), 67.1 ( $CH_2$ ), 73.5 (CH), 100.23 (CH), 100.84 (CH), 120.5 (CH), 122.5 (CH), 123.9 (CH), 125.6 (CH), 127.3 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.31 (CH), 139.5 (C), 140.0 (C), 143.9 (C), 148.3 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 398 (13) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 309 (7), 253 (4), 237 (6), 177 (14), 121 (8), 101 (100).

**1,2-Бис[4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]диазеноксид (9з).** Выход 63%, бежевые кристаллы, т. пл. 255–256°C (разл.) (EtOH). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3111, 3078 ( $C_{sp^2-H}$ ), 2980, 2951, 2904, 2866, 2850 ( $C_{sp^3-H}$ ), 1463  $\{v_{as}[N=N(O)]\}$ , 1382  $\{v_s[N=N(O)]\}$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,

399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 0.81 с (3H,  $CH_3$ ), 0.81 с (3H,  $CH_3$ ), 1.29 с (3H,  $CH_3$ ), 1.30 с (3H,  $CH_3$ ), 3.66 д (4H,  $CH_2$ ,  $^2J_{HH}$  11 Гц), 3.77–3.82 м (4H,  $CH_2$ ), 5.43 с (1H, CH), 5.46 с (1H, CH), 7.59–7.66 м (4H, CH), 8.17–8.22 м (2H, CH), 8.29–8.33 м (2H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 21.8 ( $CH_3$ ), 21.9 ( $CH_3$ ), 23.01 ( $CH_3$ ), 23.03 ( $CH_3$ ), 30.2 (C), 77.6 ( $CH_2$ ), 100.6 (CH), 101.1 (CH), 122.3 (CH), 125.6 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 139.6 (C), 141.9 (C), 144.2 (C), 148.4 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 383 (100), 367 (15), 325 (18), 309 (7), 177 (12), 155 (7), 119 (17), 101 (71).

**1,2-Бис[4-(2,5,5-триметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]диазеноксид (9и).** Выход 64%, бесцветные кристаллы, т. пл. 174–175°C [EtOH–MeO( $CH_2$ )OH]. ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3109, 3082, 3057, 3035 ( $C_{sp^2-H}$ ), 2989, 2954, 2910, 2864 ( $C_{sp^3-H}$ ), 1490 ( $C_{sp^2-C_{sp^2}}$ ), 1471  $\{v_{as}[N=N(O)]\}$ , 1367  $\{v_s[N=N(O)]\}$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 0.59 с (3H,  $CH_3$ ), 0.60 с (3H,  $CH_3$ ), 1.27 с (6H,  $CH_3$ ), 1.56 с (6H,  $CH_3$ ), 3.38–3.47 м (8H,  $CH_2$ ), 7.53–7.60 м (4H, CH), 8.16–8.20 м (2H, CH), 8.28–8.31 м (2H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 21.8 ( $CH_3$ ), 22.78 ( $CH_3$ ), 22.82 ( $CH_3$ ), 29.9 (C), 31.8 ( $CH_3$ ), 71.8 ( $CH_2$ ), 99.8 (CH), 100.1 (CH), 122.8 (CH), 125.8 (CH), 127.2 (CH), 127.4 (CH), 142.8 (C), 143.4 (C), 145.2 (C), 147.8 (C). Масс-спектр (HRMS-ESI-TOF),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 455.2546 [ $M + H$ ]<sup>+</sup> (вычислено для  $C_{26}H_{34}N_2O_5$ : 455.2540).

**1,2-Бис[4-[5-(гидроксиметил)-5-этил-1,3-диоксан-2-ил]фенил]диазеноксид (9к).** Выход 74%, бледно-желтые кристаллы, т. пл. 249–252°C (EtOH). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3385 уш (OH), 3113, 3084 ( $C_{sp^2-H}$ ), 2964, 2877, 2858 ( $C_{sp^3-H}$ ), 1498 ( $C_{sp^2-C_{sp^2}}$ ), 1462  $\{v_{as}[N=N(O)]\}$ , 1381  $\{v_s[N=N(O)]\}$ . Спектр ЯМР  $^1H$  [399.78 МГц, ( $CD_3$ )<sub>2</sub>SO],  $\delta$ , м. д.: 0.78 т (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.6 Гц), 0.87 т (3H,  $CH_3$ ,  $^3J_{HH}$  7.8 Гц), 1.16 м (2H,  $CH_2$ ), 1.72 м (2H,  $CH_2$ ), 3.17–3.18 м (1H, OH), 3.60–3.69 м (6H,  $CH_2 + OH$ ), 3.78–3.87 м (2H,  $CH_2$ ), 3.94–3.98 м (3H,  $CH_2$ ), 4.60–4.66 м (2H,  $CH_2$ ), 5.47 с (1H, CH), 5.48 с (1H, CH), 5.53 с (1H, CH), 5.55 с (1H, CH), 7.54–7.59 м (2H, CH), 7.61–7.67 м (2H, CH), 8.06–8.10 м (2H, CH), 8.23–8.27 м (2H, CH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  [100.5 МГц,  $CDCl_3 + (CD_3)_2SO$ ],  $\delta_C$ , м. д.: 6.0 ( $CH_3$ ), 7.1 ( $CH_3$ , минорный), 22.2 ( $CH_2$ , минорный), 22.7 ( $CH_2$ ), 36.1 (C), 36.5 (C, минорный), 59.87 ( $CH_2$ ), 59.93 ( $CH_2$ ), 61.94

(CH<sub>2</sub>), 61.99 (CH<sub>2</sub>), 71.4 (CH<sub>2</sub>, минорный), 71.5 (CH<sub>2</sub>), 99.5 (C<sub>sp<sup>3</sup></sub>H, минорный), 99.6 (C<sub>sp<sup>3</sup></sub>H), 100.0 (C<sub>sp<sup>3</sup></sub>H, минорный), 100.1 (C<sub>sp<sup>3</sup></sub>H), 121.2 (CH), 121.3 (CH, минорный), 124.5 (CH), 124.6 (CH, минорный), 125.7 (CH), 126.00 (CH), 126.04 (CH, минорный), 139.09 (C), 139.13 (C, минорный), 141.5 (C), 143.2 (C), 147.3 (C). Масс-спектр (HRMS-ESI-TOF), *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 487.2443 [*M* + H]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 487.2439).

### 1,2-Бис(4-формилфенил)диазеноксид (10).

К раствору 0.5 г (1.46 ммоль) 1,2-бис[4-(1,3-диоксолан-2-ил)фенил]диазеноксида в 10 мл ТГФ прибавляли 0.5 мл концентрированной HCl (37% водн.). Реакционную массу выдерживали 1 ч при комнатной температуре. По данным тонкослойной хроматографии, за это время наступает полная конверсия исходного субстрата (гексан–EtOAc, 8:4). Реакционную смесь разбавляли 50 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали на фильтре дистиллированной водой. Твердый остаток перекристаллизовывали из смеси этанола с этилацетатом. Выход 0.29 г (80%), желтоватые кристаллы, т. пл 188–190°C (разл.) {т. пл. 178–180°C (разл.) [27]}. ИК спектр (KBr), *v*, см<sup>-1</sup>: 3109, 3034 (C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H), 2918, 2848 (C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 1707, 1687 (C=O), 1597 (C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-C<sub>sp<sup>2</sup></sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 399.78 МГц], *δ*, м. д.: 8.05–8.08 м (2H, CH), 8.13–8.18 м (4H, CH), 8.43–8.47 м (2H, CH), 10.06 с (1H, CH), 10.16 с (1H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 100.5 МГц], *δ*<sub>C</sub>, м. д.: 123.2 (CH), 125.4 (CH), 130.2 (CH), 130.5 (CH), 136.1 (C), 138.5 (C), 147.5 (C), 150.8 (C), 192.2 (C=O), 192.4 (C=O). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 254 (17) [*M*]<sup>+</sup>, 226 (10), 169 (8), 133 (31), 105 (100).

**Бис[4-(5-бром-5-нитро-1,3-диоксан-2-ил)-фенил]диазеноксид (11).** В колбу, снабженную насадкой Дина–Старка, помещали 50 мл толуола, 0.43 г (1.69 ммоль) 1,2-бис(4-формилфенил)диазеноксида, 0.68 г (3.34 ммоль) бронопола и 0.05 г 4-толуолсульфокислоты. Реакционную массу нагревали при интенсивном кипении растворителя 2 ч. Далее растворитель отгоняли досуха, кристаллический остаток перемешивали с 20 мл этанола и отфильтровывали. Выход 91%. При необходимости вещество можно переосадить этанолом из раствора в ДМСО. Бежевые кристаллы. т. пл. 241–242°C (разл.). ИК спектр (KBr), *v*, см<sup>-1</sup>: 3109, 3076 (C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H), 2918, 2885, 2858 (C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 1573

[*v*<sub>ас</sub>(NO<sub>2</sub>)], 1463 {*v*<sub>ас</sub>[N=N(O)]}, 1384 [*v*<sub>s</sub>(NO<sub>2</sub>)], 1327 {*v*<sub>s</sub>[N=N(O)]}. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 399.78 МГц], *δ*, м. д.: 4.59–4.65 м (4H, CH<sub>2</sub>), 5.00–5.06 м (4H, CH<sub>2</sub>), 6.00 с (1H, CH), 6.06 с (1H, CH), 7.46–7.50 м (2H, CH), 7.54–7.58 м (2H, CH), 8.04–8.07 м (2H, CH), 8.24–8.27 м (2H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 100.5 МГц], *δ*<sub>C</sub>, м. д.: 71.2 (CH<sub>2</sub>), 81.7 (C), 81.8 (C), 99.3 (CH), 99.7 (CH), 122.3 (CH), 124.9 (CH), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 137.4 (C), 140.0 (C), 143.9 (C), 147.9 (C). Масс-спектр (HRMS-ESI-TOF), *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 660.9784 [*M* – H + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]<sup>-</sup> (вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>: 660.9786).

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Спесивая Екатерина Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0383-2916>

Лупанова Ида Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4931-2032>

Коншина Джамиля Наибова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6271-6563>

Коншин Валерий Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1864-531X>

### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда (проект № МФИ-20.1-28/20) с использованием оборудования Эколого-аналитического центра Кубанского государственного университета.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X22080029 для авторизованных пользователей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu Y.-J., Meanwell N.A. // J. Med. Chem. 2021. Vol. 64. P. 9786. doi 10.1021/acs.jmedchem.1c00790
2. Bogdan E., Hádade N.D., Terec A., Grosu I. // Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57. P. 2683. doi 10.1016/j.tetlet.2016.05.024
3. Falco E.E., Patel M., Fisher J.P. // Pharm. Res. 2008. Vol. 25. P. 2348. doi 10.1007/s11095-008-9620-5

4. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. №1. С. 3. doi 10.7868/S0028242115010104; Maximov A.L. Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. // Petroleum Chem. 2015. Vol. 55. N 1. P. 1. doi 10.1134/S0965544115010107
5. Яковенко Е.А., Баймурзина Ю.Л., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 5. С. 705. doi 10.31857/S0044461820050126; Yakovenko E.A., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S., Baimurzina Y.L. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. Vol. 93. N 5. P. 712. doi 10.1134/S1070427220050122
6. Василин В.К., Косулина Т.П., Кульневич В.Г., Ненько Н.И., Пархоменко А.Н., Смоляков В.П. Пат. 2191185 (2002) // Б. И. 2002. № 29.
7. Зеликман З.Н., Кульневич В.Г., Калашишкова В.Г. А. с. 694168 (1978) // Б. И. 1979. № 40.
8. Durden J., Weiden M.H.J. // J. Agric. Food Chem. 1969. Vol. 17. P. 94. doi 10.1021/jf60161a609
9. Ghannoum M., Thomson M., Bowman W., Al-Khalil S. // Folia Microbiol. 1986. Vol. 31. P. 19. doi 10.1007/BF02928676
10. Новаков И.А., Шейкин Д.С., Навроцкий М.Б., Мкртчян А.С., Брунилина Л.Л., Балакин К.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 9. С. 1625; Novakov I.A., Sheikin D.S., Navrotskii M.B., Mkrtychyan A.S., Brunilina L.L., Balakin K.V. // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69. N 9. P. 1625. doi 10.1007/s11172-020-2946-9
11. Petkov V.D., Konstantinova E. // Pharmacia. 1999. Vol. 46. N 4. P. 29.
12. Котова В.А., Рубанова Е.В., Яцынин В.Г. Пат. 2368140 (2009) // Б. И. 2009. № 27.
13. Spesivaya E.S., Lupanova I.A., Konshina D.N., Konshin V.V. // MolBank. 2021. Vol. 2021. N 2. doi 10.3390/M1224
14. Galbraith H.W., Degering F., Hitch E.F. // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. N 3. P. 1323. doi 10.1021/ja01147a138
15. Wuts P.G.M. Greene's protective groups in organic synthesis. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 1360 p. doi 10.1002/9781118905074
16. Khan F.A., Sudheer Ch. // Tetrahedron Lett. 2009. Vol. 50. N 26. P. 3394. doi 10.1016/j.tetlet.2009.02.122
17. Ren P.D., Pan S.F., Dong T.W., Wu S.H. // Synth. Commun. 1996. Vol. 26. P. 3903. doi 10.1080/00397919608003810
18. Liu Y., Liu B., Guo A., Dong Z., Ji S., Lu Y. // Molecules. 2011. Vol. 16. N 5. P. 3563. doi 10.3390/molecules16053563.
19. Frlan R., Kovač A., Blanot D., Gobec S., Pečar S., Obreza A. // Molecules. 2008. Vol. 13. P. 11. doi 10.3390/molecules13010011
20. Azzena U., Carraro M., Mamuye A. D., Murgia I., Pisano L., Zedde G. // Green Chem. 2015. Vol. 17. N 6. P. 3281. doi 10.1039/c5gc00465a
21. Reddy N.R., Kumar R., Baskaran S. // Eur. J. Org. Chem. 2019. N 7. P. 1548. doi 10.1002/ejoc.201801731
22. Liu C., Shen Y., Xiao Z., Yang H., Han X., Yuan K., Ding Y. // Green Chem. 2019. Vol. 11. N 15. P. 4030. doi 10.1039/C9GC01554J
23. Лезина В.Н., Степанянц А.У., Алимурзоев Ф.А., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 1976. № 4. С. 792.
24. Тодрес З.В., Куковицкий Д.М., Зорин В.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 1981. № 7. С. 1577.
25. Williams D.B.G., Cullen A., Fourie A., Henning H., Lawton M., Mommsen W., Nangu P., Parker J., Renison A. // Green Chem. 2010. Vol. 12. N 11. P. 1919. doi 10.1039/c0gc00280a
26. Hannig E., Wilhelm H. // Pharmazie. 1969. Vol. 24. N 1. P. 32.
27. Boduszek B., Halama A. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1998. Vol. 141. P. 239. doi 10.1080/10426509808033736

## Synthesis of 1,3-Dioxacycloalkyl-Containing Azoxybenzenes

E. S. Spesivaya<sup>a</sup>, I. A. Lupanova<sup>a</sup>, Dz. N. Konshina<sup>a</sup>, and V. V. Konshin<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

\*e-mail: organotin@mail.ru

Received April 26, 2022; revised May 8, 2022; accepted May 10, 2022

The reaction of nitroaryl-containing 1,3-dioxolanes and 1,3-dioxanes with glucose in an aqueous ethanol medium in the presence of conc. NaOH solution yielded a series of 1,3-dioxacycloalkyl-containing azoxyarenes in 53–75% yields.

**Keywords:** azoxyarenes, cyclic acetals, reduction, glucose