

УДК 547.917 + 547.728

РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ МЕТИЛ-(*E*)-3-[(4*S*,5*S*)-5-АЦЕТИЛ-2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН-4-ИЛ]-2-ПРОПЕНОАТА

© 2020 г. З. Р. Валиуллина*, Н. А. Иванова, А. Н. Лобов, М. С. Мифтахов

ФГБУН «Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,
450054, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 71

*e-mail: valiullina.zulya@mail.ru

Поступила в редакцию 09 августа 2020 г.

После доработки 18 августа 2020 г.

Принята к публикации 22 августа 2020 г.

Полученный из D-рибозы метил-(*E*)-3-[(4*S*,5*S*)-5-ацетил-2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил]-2-пропеноат при хранении с отщеплением воды превращается в бициклической структуры кристаллический «димер».

Ключевые слова: D-рибоза, метоксикарбонилметилентрифенилфосфоран, реакция Виттига, межмолекулярная циклизация.

DOI: 10.31857/S0514749220110166

Хиральные блоки из сахаров находят широкое применение в синтезе простаноидов, карбануклеозидов и других практически важных для медицины биоактивных соединений [1–4].

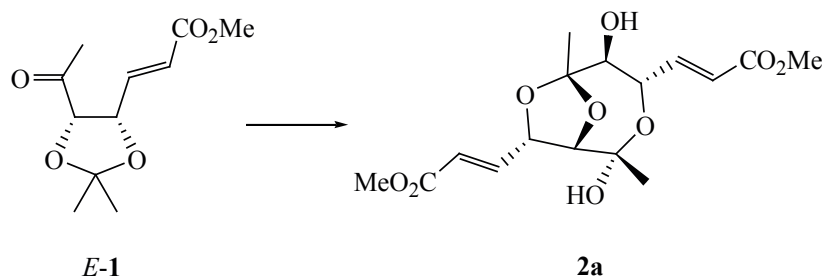
В ходе разработки подходов к блок-синтонам для простаноидов исходя из D-рибозы мы наблюдали региоселективную межмолекулярную циклизацию кетоэфира *E*-1, при хранении его маслообразных образцов, в необычный ангидродимер **2** (схема 1).

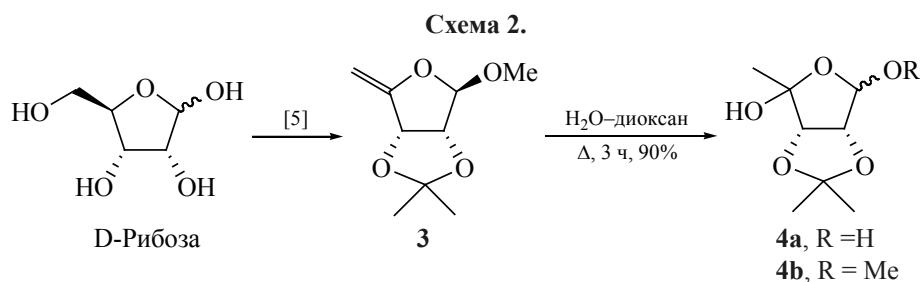
Эфир *E*-1 синтезировали из енолэфира **3** [5]. Вначале кипячением последнего **3** в водном ди-

оксане получили с выходом 90% циклический гидрат 1,4-кетодиоля **4a**. Следует отметить, что при хроматографировании соединения **4a** на SiO₂ с использованием в качестве элюента смеси CH₂Cl₂–MeOH наблюдалось образование частично метилированного продукта **4b** (схема 2).

Гидроксилактон **4a** легко вступал в реакцию Виттига с метоксикарбонилметилентрифенилфосфораном, давая изомерную смесь непредельных кетоэфиров *Z,E*-1 и **5**, которые были выделены в индивидуальном виде колоночной хроматографией на SiO₂ (схема 3). Структурные отнесения

Схема 1.





4*S*,5*S*,2*E*,*Z*-**1** сделаны на основании данных ЯМР ^1H . В соединениях *Z,E*-**1** с 4,5-*цис*-расположением заместителей оба заместителя *син*-ориентированы в отношении к одной из метильных групп из-за 1,3-диаксиальных взаимодействий разница химических сдвигов *гем*-диметильных групп в спектрах как ЯМР ^1H ($\Delta\delta$ 0.2 м.д.) так и ЯМР ^{13}C ($\Delta\delta$ 2.0 м.д.) будет значительной. Напротив, в **5** каждой из Me-групп испытывает примерно равные 1,3-взаимодействия и химические сдвиги *гем*-диметильных групп в спектре ЯМР ^1H и ^{13}C практически не отличаются.

Соединение *E*-**1** оказалось нестабильным. При хранении очищенных хроматографией на SiO_2 маслообразных образцов *E*-**1** наблюдалась медленная кристаллизация с образованием продукта, неоднородного по ТСХ. Выделенному хроматографированием на колонке с SiO_2 основному продукту после ацилирования на основании спектральных данных была приписана структура аномального 7-членного «ангидродимера» **2b**. Очевидно региоизбирательной межмолекулярной кетализации с участием по одному из α - и β -гидроксильных кетодиолов и отщеплением молекулы воды предшествует стадия деблокирования ацетонидной защитной группы в кетоне *E*-**1**. Видимо, остающиеся после хроматографической очистки следовые количества SiO_2 и H_2O катализируют гидролиз ацетонидной защитной группы в *E*-**1**. Последующие возможные превращения образу-

ющегося реакционноспособного кетодиола **6** приведены на схеме 4. В принципе, обе гидроксильные группы **6** по стадиям могут быть вовлечены в реакции 1,2-присоединения к карбонильной группе другой молекулы **6** с образованием соответствующих полукеталей. В итоге генерируется полный кеталь **7**, в котором возможны 2 варианта дальнейшего «уплотнения», т.е. по путям *a* и *b* с образованием бициклов **8** и **2a**. В каждом из изомеров **8** и **2a** заданы конфигурации хиральных центров, включая кетальный центр. Неизвестным остается конфигурация нового четверичного кетольного центра. Приведенные на схеме 3 конфигурации кетольных центров в соединениях **8** и **2** предложены на основании данных рассчитанных в программе Gaussian 09 [6]. Для каждого из возможных *R/S*-диастереомеров по кетольному центру для соединений **2a** и **8** термодинамически более выгодны изомеры с *S*-конфигурацией ($\Delta G_{\text{rel}}^{298} = 0.9$ и 3.4 кДж/моль соответственно), а из них энергетически более выгоден бицикл 2(*S*)-**2a** ($\Delta G_{\text{rel}}^{298} = 8.5$ кДж/моль). Таким образом, более предпочтительным представляется путь *b*, ведущий к бициклу **2a**. Движущей силой перехода **6**→**2** является образование кристаллической компактной структуры соединения **2**. Альтернативные варианты межмолекулярной циклизации через **9** невыгодны из-за низкой нуклеофильности лактольного гидроксила (путь *a*), а также ожидаемых семи- и восьмичленных циклов по путям *b* и *c*.

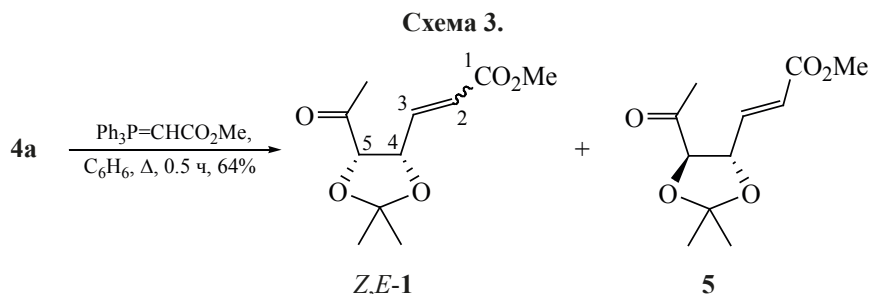
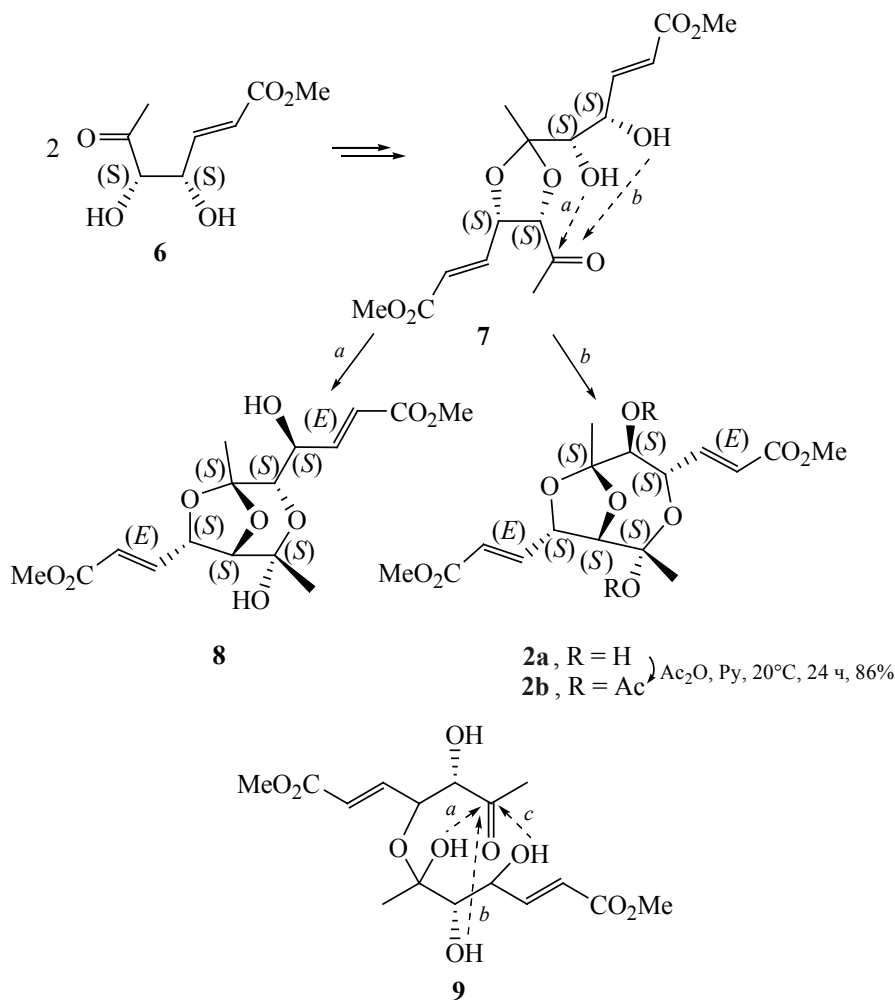


Схема 4.



Синтез лактола 4а. Раствор 0.5 г (2.68 ммоль) енолэфира **3** в 12 мл смеси диоксан–вода (1:1) перемешивали при кипячении 4 ч (ТСХ), упаривали в вакууме, продукт реакции экстрагировали этилацетатом. Объединенные органические экстракты сушили Na_2SO_4 и упаривали, полученный остаток хроматографировали на колонке с SiO_2 (петролейный эфир–этилацетат, 8:2). Получили 0.46 г (90%) соединения **4а** в виде смеси 4-х изомеров; R_f 0.39 ($CHCl_3$ – $MeOH$, 9:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3450 (ОН). Найдено, %: С 50.55; Н 7.39. $C_8H_{14}O_5$. Вычислено, %: С 50.52; Н 7.42.

(4S)-5-Дезокси-4-окси-2,3-О-изопропилиден-β-D-рибофураноза (4а). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.35 с (3H, Me), 1.48 с (3H, Me), 1.54 с (3H, Me), 3.20 с (1H, OH^4), 3.95 д (1H, OH^1 , $^3J_{OH,1}$ 12.0 Гц), 4.60 д (1H, H^2 , $^3J_{2,3}$ 5.7 Гц), 4.78

д (1H, H^3 , $^3J_{3,2}$ 5.7 Гц), 5.30 д (1H, H^1 , $^3J_{1,OH}$ 12.0 Гц).

(4R)-5-Дезокси-4-окси-2,3-О-изопропилиден-α-D-рибофураноза (4а). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.35 с (3H, Me), 1.48 с (3H, Me), 1.54 с (3H, Me), 2.30 с (1H, OH^4), 3.45 д (1H, OH^1 , $^3J_{OH,1}$ 7.0 Гц), 4.48 д (1H, H^3 , $^3J_{3,2}$ 5.7 Гц), 4.67 д (1H, H^2 , $^3J_{2,3}$ 5.7 Гц), 5.40 д.д (1H, H^1 , $^3J_{1,2}$ 1.3, $^3J_{1,OH}$ 7.0 Гц).

(4S)-5-Дезокси-4-окси-2,3-О-изопропилиден-α-D-рибофураноза (4а). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.35 с (3H, Me), 1.48 с (3H, Me), 1.54 с (3H, Me), 2.62 с (1H, OH^1 , $^3J_{OH,1}$ 7.0 Гц), 4.20 с (1H, OH^4), 4.45 д (1H, H^2 , $^3J_{2,3}$ 5.7 Гц), 4.69 д (1H, H^3 , $^3J_{3,2}$ 5.7 Гц), 5.40 д (1H, H^1 , $^3J_{1,OH}$ 7.0 Гц).

(4R)-5-Дезокси-4-окси-2,3-О-изопропилиден-β-D-рибофураноза (4а). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$),

δ , м.д.: 1.35 с (3H, Me), 1.48 с (3H, Me), 1.54 с (3H, Me), 2.95 с (1H, OH⁴), 3.85 д (1H, OH¹, ³J_{OH,1} 12.0 Гц), 4.40 д (1H, H³, ³J_{3,2} 5.7 Гц), 4.55 д (1H, H², ³J_{2,3} 5.7 Гц), 5.40 д (1H, H¹, ³J_{1,OH} 12.0 Гц).

(4R)-Метил-5-дезоксид-4-окси-2,3-О-изопронилен-β-D-рибофуранозид (4b). R_f 0.48 (CH₂Cl₂–MeOH, 95:5). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.31 с (3H, Me), 1.50 с (3H, Me), 1.51 с (3H, Me), 3.40 с (1H, OH), 3.40 с (OMe), 4.53 д (1H, H², ³J_{2,3} 5.7 Гц), 4.72 д (1H, H³, ³J_{3,2} 5.7 Гц), 4.95 с (1H, H¹). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 21.28 (Me), 26.17 (Me), 26.28 (Me), 55.50 (OMe), 85.54 (C²), 86.18 (C³), 108.50 (C^{i-Pr}), 108.80 (C⁴), 112.70 (C¹). Найдено, %: C 52.96; H 7.87. C₉H₁₆O₅. Вычислено, %: C 52.93; H 7.90.

(4S)-Метил-5-дезоксид-4-окси-2,3-О-изопронилен-α-D-рибофуранозид (4b). R_f 0.41 (CH₂Cl₂–MeOH, 95:5). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.35 с (3H, Me), 1.44 с (3H, Me), 1.52 с (3H, Me), 3.23 с (OMe), 4.28 с (1H, OH), 4.36 д (1H, H², ³J_{2,3} 5.9 Гц), 4.61 д (1H, H³, ³J_{3,2} 5.9 Гц), 4.85 с (1H, H¹). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 25.03 (Me), 21.83 (Me), 24.83 (Me), 54.40 (OMe), 81.62 (C²), 84.76 (C³), 104.50 (C^{i-Pr}), 108.80 (C⁴), 112.70 (C¹). Найдено, %: C 52.81; H 7.89. C₉H₁₆O₅. Вычислено, %: C 52.93; H 7.98.

Взаимодействие лактола 4a с метоксикарбонилметилентрифенилфосфораном. К раствору 0.20 г (1.04 ммоль) лактола **4a** в 5 мл безводного бензола при перемешивании добавляли 0.52 г (1.56 ммоль) метоксикарбонилметилентрифенилфосфорана и затем реакцию массу кипятили 35 мин (ТСХ). После упаривания полученный остаток хроматографировали на SiO₂ (петролейный эфир–этилацетат, 95:5). Получили 0.10 г (42%) олефина **E-1** и 0.05 г (22%) смеси изомеров **Z-1**, **5** в соотношении 2:1 (по ЯМР ¹H).

Метил-(E)-3-[(4S,5S)-5-ацетил-2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил]-2-пропеноат E-1. R_f 0.32 (петролейный эфир–этилацетат, 7:3), $[\alpha]_D^{20}$ –44.1° (с 1.0, CHCl₃). ИК спектр, ν , см⁻¹: 990 (*транс* CH=CH), 1720 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.41 с (3H, Me), 1.63 с (3H, Me), 2.12 с (3H, Me), 3.73 с (OMe), 4.61 д.д (1H, H⁵, ⁵J_{5,2} 1.1, ³J_{5,4} 8.2 Гц), 4.97 д.д.д (1H, H⁴, ⁴J_{4,2} 1.6, ³J_{4,3} 5.1, ³J_{4,5} 8.2 Гц), 6.13 д.д.д (1H, H², ⁵J_{2,5} 1.1, ⁴J_{2,4} 1.6, ³J_{2,3}

15.6 Гц), 6.73 д.д (1H, H³, ³J_{3,4} 5.1, ³J_{3,2} 15.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 24.74 (Me), 26.83 (Me), 27.83 (Me), 51.67 (OMe), 76.25 (C⁴), 83.12 (C⁵), 111.2 (C^{i-Pr}), 122.81 (C²), 141.27 (C³), 165.81 (C¹), 207.35 (C=O). Найдено, %: C 57.72; H 7.15. C₁₁H₁₆O₅. Вычислено, %: C 57.88; H 7.07.

Метил-(Z)-3-[(4S,5S)-5-ацетил-2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил]-2-пропеноат Z-1. R_f 0.43 (петролейный эфир–этилацетат, 7:3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 685 (*цис* CH=CH), 1710, 1740 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.40 с (3H, Me), 1.62 с (3H, Me), 2.08 с (3H, Me), 3.74 с (OMe), 4.60 д (1H, H⁵, ³J_{5,4} 7.8 Гц), 5.12 д.д (1H, H⁴, ³J_{4,3} 7.6, ³J_{4,5} 7.8 Гц), 5.92 д.д (1H, H³, ³J_{3,4} 7.6, ³J_{3,2} 11.2 Гц), 6.12 д (1H, H², ³J_{2,3} 11.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 24.74 (Me), 26.22 (Me), 26.77 (Me), 51.59 (OMe), 76.44 (C⁴), 84.63 (C⁵), 111.47 (C^{i-Pr}), 122.17 (C²), 143.74 (C³), 166.16 (C¹), 206.37 (C=O).

Метил-(E)-3-[(4S,5R)-5-ацетил-2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил]-2-пропеноат (5). R_f 0.43 (петролейный эфир–этилацетат, 7:3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 980 (*транс* CH=CH), 1710, 1740 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 1.45 с (3H, Me), 1.46 с (3H, Me), 2.28 с (3H, Me), 3.74 с (OMe), 4.12 д (1H, H⁵, ³J_{5,4} 7.8 Гц), 4.60 д.д.д (1H, H⁴, ⁴J_{4,2} 1.6, ³J_{4,3} 5.1, ³J_{4,5} 7.8 Гц), 6.15 д.д (1H, H², ⁴J_{2,4} 1.6, ³J_{2,3} 15.7 Гц), 6.95 д.д (1H, H³, ³J_{3,4} 5.1, ³J_{3,2} 15.7 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 26.49 (Me), 26.77 (Me), 27.75 (Me), 51.59 (OMe), 74.83 (C⁴), 83.00 (C⁵), 110.96 (C^{i-Pr}), 122.46 (C²), 143.58 (C³), 165.64 (C¹), 206.77 (C=O).

Диметил 3,3'-{(1S,2S,4S,5S,6S,8S)-2,5-дигидрокси-2,6-диметил-3,7,9-триоксабицикло-[4.2.1]нонан-4,8-диил}(2E,2'E)-диакрилат (2a). При хранении маслообразных образцов **E-1** наблюдали образование бицикла **2a**. R_f 0.15 (петролейный эфир–этилацетат, 1:1), $[\alpha]_D^{20}$ –104.4° (с 1.0, ацетон). ИК спектр, ν , см⁻¹: 960 (*транс* CH=CH), 1170 (C–O–C), 1740 (C=O), 3210 (OH). Спектр ЯМР ¹H [(CD₃)₂CO], δ , м.д.: 1.48 с (3H, Me), 1.54 с (3H, Me), 3.35 т (1H, H⁵, ³J_{5,4'} 8.7, ³J_{5',OH} 8.7 Гц), 3.69 с (3H, OMe), 3.70 с (3H, OMe), 3.96 д (1H, H^{1'}, ³J_{1',8'} 6.8 Гц), 4.20 м (1H, H^{4'}), 4.43 м (1H, H^{8'}), 4.52 д (1H, OH^{5'}, ³J_{OH,5'} 8.7 Гц), 4.61 уш.с (1H, OH⁴), 6.08 д.д (1H, H², ⁴J_{2,8'} 1.6, ³J_{2,3} 15.9 Гц), 6.11 д.д (1H, H², ³J_{2,4'} 1.6, ³J_{2,3} 15.7 Гц), 7.02 д.д (1H, H³, ³J_{3,4} 4.3, ³J_{3,2} 15.7 Гц), 7.13 д.д (1H, H³, ³J_{3,8} 4.7,

$^3J_{3,2}$ 15.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$, δ , м.д.: 18.72 (Me), 19.24 (Me), 50.67 (2OMe), 70.34 (C^4), 71.60 (C^8), 74.06 (C^5), 83.30 (C^1), 105.11 (C^2), 107.77 (C^6), 120.22 (C^2), 120.73 (C^2), 144.95 (C^3), 148.55 (C^3), 165.88 (C=O), 166.05 (C=O). Найдено, %: C 53.77; H 6.09. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_9$. Вычислено, %: C 53.63; H 6.19.

Диметил 3,3'-{(1S,2R,4S,5S,6S,8S)-2,5-диацетокси-2,6-диметил-3,7,9-триоксабицикло[4.2.1]нонан-4,8-диил}(2E,2'E)-диакрилат (2b). К раствору 0.034 г (0.095 ммоль) соединения **2a** в 3 мл безводного пиридина по каплям добавляли 0.03 г (0.29 ммоль) уксусного ангидрида при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали 17 ч, разбавляли этилацетатом, промывали насыщенным раствором NaCl, сушили Na_2SO_4 . После упаривания раствора и очистки остатка колоночной хроматографией на SiO_2 (петролейный эфир–этилацетат, 97:3→7:3) получили 0.036 г (86%) ацетата **2b** в виде белых кристаллов, т.пл. 146.5–147.5°C. R_f 0.16 (гексан–этилацетат, 7:3), $[\alpha]_D^{20}$ –87.5° (c 1.0, CHCl_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 920 (*транс* $\text{CH}=\text{CH}$), 1040, 1220, 1250 (C–O–C), 1720, 1750 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.40 с (3H, Me), 1.51 с (3H, Me), 2.10 с (3H, Me), 2.14 с (3H, Me), 3.73 с (3H, OMe), 3.75 с (3H, OMe), 4.25 д (1H, H^1 , $^3J_{1,8}$ 5.2 Гц), 4.39 д.д. (1H, H^4 , $^4J_{4,2}$ 1.5, $^3J_{4,3}$ 5.2, $^3J_{4,5}$ 9.1 Гц), 4.74 д (1H, H^5 , $^3J_{5,4}$ 9.1 Гц), 5.37 д.т (1H, H^8 , $^4J_{8,2}$ 1.5, $^3J_{8,3}$ $^3J_{8,1}$ 5.2 Гц), 5.95 д.д (1H, H^2 , $^4J_{2,8}$ 1.5, $^3J_{2,3}$ 15.8 Гц), 6.07 д.д (1H, H^2 , $^4J_{2,4}$ 1.5, $^3J_{2,3}$ 15.6 Гц), 6.76 д.д (1H, H^3 , $^3J_{3,4}$ 5.2, $^3J_{3,2}$ 15.6 Гц), 6.80 д.д (1H, H^3 , $^3J_{3,8}$ 5.2, $^3J_{3,2}$ 15.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 18.66 (Me), 19.66 (Me), 20.67 (Me), 20.79 (Me), 51.74 (2OMe), 71.13 (C^4), 71.65 (C^8), 71.97 (C^5), 81.91 (C^1), 104.95 (C^2), 107.26 (C^6), 122.64 (C^2), 123.85 (C^2), 141.21 (C^3), 141.96 (C^1), 165.87 (C=O), 166.05 (C=O), 169.26 (C=O), 169.57 (C=O). Найдено, %: C 54.42; H 5.81. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$. Вычислено, %: C 54.30; H 5.92.

ИК спектры сняты на спектрофотометре «Shimadzu IR Prestige-21» (Япония) в пленке или вазелиновом масле. Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker AM-300 (Германия) [рабочие частоты 300.13 (^1H) и 75.47 (^{13}C) МГц] в CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, за внутренний стандарт принято значение сигналов CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, (δ_{H} 7.27, 2.07, δ_{C}

77.00, 28.83 м.д.). Протекание реакций контролировали методом ТСХ (Silufol, Чехия) с обнаружением веществ с помощью 10%-ного раствора анисового альдегида в этаноле с добавкой серной кислоты [7]. Углы вращения измерены на поляриметре «Polarimeter 241 M» или «Perkin Elmer 341 M» (США). Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе «Euro-EA 3000» (Италия). Очистка растворителей осуществлена по стандартным методикам [8]. Исходное соединение было синтезировано из коммерчески доступной D-рибозы фирмы «Lancaster» согласно [5].

БЛАГОДАРНОСТИ

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по теме АААА-А20-120012090021-4 госзадания.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simeonov S.P., Nunes J.P.M., Guerra K., Kurteva V.B., *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5744–5893. doi 10.1021/cr500504w
2. Johnson C.R., Chen Y.F. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3344–3351. doi 10.1021/jo00010a031
3. Elhalem E., Comin M.J., Leitofuter J., Garcia-Linares G. *Tetrahedron Asymmetry.* **2005**, *16*, 425–431. doi 10.1016/j.tetasy.2004.11.069
4. Gallos J.K., Stathakis C.I., Kotoulas S.S., Koumbis E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6884–6890. doi 10.1021/jo050987t
5. Иванова Н.А., Валиуллина З.Р., Шитикова О.В., Мифтахов М.С. *ЖОрХ.* **2007**, *43*, 745–749. [Ivanova N.A., Valiullina Z.R., Shitikova O.V., Miftakhov M.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 742–746.] doi 10.1134/S1070428007050168
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J.,

Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Mil-

lam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian 09 Website, Gaussian, Inc, Wallingford CT, **2010**.

7. Кнунянц И.Л. *Успехи органической химии*. М.: Иностранная литература **1963**, 1.

8. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, **1976**.

Regioselective Intermolecular Cyclization of Methyl-(*E*)-3-[(4*S*,5*S*)-5-acetyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-2-propenoate

Z. R. Valiullina*, N. A. Ivanova, A. N. Lobov, and M. S. Miftakhov

Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS, 450054, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 71

**e-mail: valiullina.zulya@mail.ru*

Received August 9 2020; revised August 18, 2020; accepted August 22, 2020

Obtained from D-ribose methyl-(*E*)-3-[(4*S*,5*S*)-5-acetyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-2-propenoate during storage with elimination of water transform into a bicyclic structure crystalline “dimer”.

Keywords: D-ribose, methoxycarbonylmethylene triphenylphosphorane, Wittig reaction, intermolecular cyclization