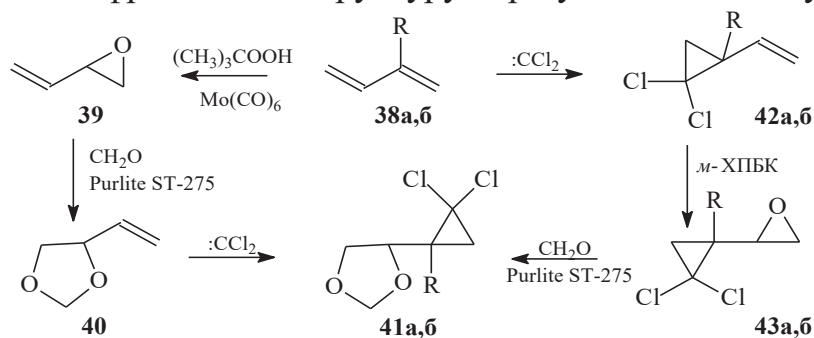


### СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 4-(ГЕМ-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПИЛ)-1,3-ДИОКСОЛАНОВ

Полифункциональные циклические ацетали обладают широким спектром физиологической активности и представляют значительный интерес как промежуточные продукты тонкого органического синтеза, растворители, компоненты лакокрасочных материалов [1, 2]. Подобными свойствами также обладают различные замещенные циклопропаны [3]. Сочетание этих фрагментов в одной молекуле позволяет ожидать у целевых продуктов высокой биологической активности и других ценных свойств.

На примере доступного 1,3-бутадиена **38a** – проведено экспериментальное сравнение двух разных подходов к введению карбо- и гетероциклического фрагмента в структуру образующейся молекулы [4].



Первое направление включает селективное эпоксидирование диена **38a** с образованием винилоксирана **39**, перевод последнего в 4-винил-1,3-диоксалан **40**, который дихлоркарбенируется в целевое соединение **41a**.

Альтернативный способ включает на первой стадии монокарбенирование диена **38a** до соответствующего винилпроизводного **42a**. Последний переводится в соответствующий эпоксид **43a**, который в результате конденсации с формальдегидом дает целевой продукт **41a**.

По первой схеме винилоксиран **39** в соответствии с данными [5] получается при моноэпоксидировании диена **38a** *прем*-бутилгидропероксидом в присутствии Mo(CO)<sub>6</sub> с выходом 60–70%. Винилпроизводное **39** взаимодействует с дихлоркарбенами крайне неселективно [6], поэтому мы перевели его с количественным выходом в 4-винил-1,3-диоксалан **40** конденсацией с формальдегидом. Полученное соединение **40** подвергли дихлоркарбенированию в условиях межфазного катализа, при этом выход целевого продукта **41a** составил 88–92%.

По альтернативному варианту монокарбенирование диена **38a**,

согласно результатам работы Е.А. Клеттер [7], приводит к образованию винил-гем-дихлорциклопропана **42a** с выходом 92%. Последний нами был селективно окислен *мета*-хлорпербензойной кислотой (м-ХПБК) до 2-(2,2-дихлорциклопропил)оксирана **43a** с выходом 98%.

Тогда как, конденсация эпоксида **43a** с формальдегидом позволила получить целевое соединение **41a** с выходом не менее 95%. Сравнение эффективности данных подходов к получению соединения **41a** позволяет заключить, что второй метод более эффективен так, как дает возможность синтезировать молекулы, содержащие карбо- и гетероциклический фрагменты, с общим выходом на трех стадиях до 93%, тогда как выход данного продукта по первому пути составляет не более 78% на взятый диен **38a**. Дополнительным преимуществом второго способа является возможность получения из изопрена **386a**-(гем-дихлор-1-метилцикло-пропил)-1,3-диоксолана **41b**. Образование целевого соединения **41b** через эпоксидирование диена **38b** крайне затруднительно, поскольку эта стадия протекает неселективно, и разделение образующихся по замещенной и незамещенной двойной связи изомерных эпоксидов достаточно сложно [4]. По выбранному нами способу выход соединения **41b** на взятый изопрен **38b** составил 90%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Богомазова А. А., Михайлова Н. Н., Злотский С. С. Современная химия циклических ацеталей. Получение, реакции, свойства. – Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. – 87 с.
2. Рахманкулов Д. Л., Караханов Р. А., Злотский С. С., Кантор Е. А., Имашев У. Б., Сыркин А. М. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. М.: ВИНТИ, 1979, Т. 5. – 280 с.
3. Fedoryński M. Syntheses of gem-dihalocyclopropanes and their use in organic synthesis // Chem. Rev. – 2003. – V. 103. – № 4. – P. 1099–1132.
4. Аминова Э. К., Злотский С. С., Казакова А. Н., Проскурнина М. В. Синтез циклический ацеталей, содержащих гемдихлорциклопропановый фрагмент // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2013 – Т. 56. – № 6. – С. 11–13.
5. Толстикова Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976. – 200 с.
6. Parham W. E., Schweizer E. E. Improved synthesis of dichlorocarbene from ethyl trichloroacetate. // J. Org. Chem. – 1959. – V. 24. – P. 1733–1735.
7. Хамидуллина А. Р., Брусенцова Е. А., Злотский С. С. Акилирование бензола и толуола винил-гем-дихлорциклопропанами // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2008. – Т. 51. – № 9. – С. 106–107