

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ  
УФИМСКИЙ НЕФТЯНОЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

ВИЛЬДАНОВ АЛЬБЕРТ АЛЬФРИТОВИЧ


НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ДИОКСАЦИКЛОАЛКАНОВ И ИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ  
АНАЛОГОВ С КАРБЕНАМИ

02.00.03 - Органическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Уфа 1993



547

126.36.459

Работа выполнена на кафедре биологии и технологии микробиологических производств

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00760645 (S)

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:

профессор В.В.ЗУРИН  
кандидат химических наук  
О.Г.САФИЕВ

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ОПОНЕНТЫ:

доктор химических наук,  
профессор С.С.ЗЛОТСКИЙ  
кандидат химических наук  
С.В.НИКОЛАЕВА

Ведущее предприятие: Башкирский государственный медицинский институт им. 15 летия ВЛКСМ.

Защита состоится "\_\_\_" июля 1993 г. в \_\_\_ часов на заседании специализированного совета Д 063.09.01 при Уфимском нефтяном институте по адресу: 450062, Уфа, Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в техническом архиве Уфимского нефтяного института.

Автореферат разослан "\_\_\_" июля 1993 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
профессор

А.М.СЫРКИН

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ.** Увеличение объема выпуска и расширение ассортимента малотоннажных химических продуктов и реактивов, является важной задачей в реализации программы химизации народного хозяйства и ускорения научно-технического прогресса.

Повышенный интерес к исследованию ацеталей, их гетероаналогов и функциональных производных вызван как широкими возможностями их практического использования, так и доступностью нефтехимического сырья и продуктов, лежащих в основе их синтеза. Они являются эффективными растворителями, биологически активными, лекарственными и душистыми веществами, гербицидами, стимуляторами роста растений, консервантами, промежуточными продуктами при защите функциональных групп в тонком органическом синтезе практически ценных веществ.

Особый интерес представляют галогеноодержащие циклические и линейные ацетали и их азотсодержащие аналоги. Сочетание в одной молекуле ацетальной функции и галогена существенно расширяет синтетические возможности этих соединений, а также обуславливает ряд новых полезных свойств. Однако, ограниченность литературных сведений об эффективных методах синтеза галогенпроизводных ацеталей и их аналогов в значительной мере препятствует их широкому практическому использованию. В связи с этим, поиск и разработка новых, а также модификация уже имеющихся методов синтеза галогеноодержащих ацеталей и их производных является важной и актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планами важнейших НИР Уфимского нефтяного института, согласно координационным планам научно-исследовательских работ по направлению "Синтетическая



ЛНБ им. В. Стефаняка  
АН Украины

органическая химия" п.2.II, 4.7 на 1986-1990 г.г., в соответствии с планами НИР Комплексной научно-технической программы "Реактив" (Постановление ГКНТ от 30.10.85, №555, приказ ГКНТИ РСФСР № 243 от 25.03.91), а также в соответствии с планами НИР инновационной научно-технической программы "Реактив" (приказ Комитета по высшей школе Министерства науки, высшей школы и технической политики РФ от 26.06.91, № 377).

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ.** Исследование закономерностей некоторых реакций карбенов с ацетальми и их азотсодержащими гетероаналогами с целью разработки новых методов синтеза их галогенсодержащих производных, а также определения критически ценных свойств полученных соединений.

**НАУЧНАЯ НОВИЗНА.** Впервые установлено, что дихлоркарбен, генерированный из хлороформа или хлористого метилена, реагирует с *N*-алкиламещенными 1,3-оксазолидинами с образованием продуктов внедрения в C-*N* связь.

Впервые показано, что хлористый и бромистый метилен в условиях межфазного катализа и при действии ультразвука реагирует с двойной связью ненасыщенных производных 1,3-диоксациклоалканов с образованием дигалогенциклопропанов при отсутствии продуктов внедрения дигалогенкарбенов в C-H связи ацетального цикла. Аналогично протекают реакции и с другими олефинами: гексеном-1, гептеном-1, циклогексеном и др.

Установлено, что в реакциях хлороформа с тетраалкоксисиланами в присутствии щелочи образуются триалкилортоформаты.

Показано, что продукты взаимодействия дихлоркарбена с 2-R-(R = алкил, фенил, H)-1,3-диоксоланами - 2-R-2-дихлорметил-1,3-диоксоланы на глубоких степенях превращений образуют ацетальсодержащие карбены с последующей перегруппировкой, сопровождающей-

ся 1,2-миграцией алкильного или фенильного заместителя с образованием 2- $\alpha$ -хлоралкилиден-1,3-диоксоланов.

Направление взаимодействия циклических ацеталей и эфиров с карбенами зависит от природы карбена и строения ацеталей. Бензоциклические эфиры не образуют продуктов внедрения электрофильного дихлоркарбена в метиленовую С-Н связь, а в реакциях с менее электрофильными карбенами, генерируемыми из диазосоединений, образуются продукты внедрения в С-Н и С-С связи.

**ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕЛНОСТЬ.** Разработаны методы получения гемдигалогенциклопропановых производных циклических ацеталей, основанные на циклопропанировании дигалогенкарбенами. Подобраны условия, позволяющие использовать реакции в препаративных целях.

Создан метод получения 2- $\alpha$ -хлоралкилиден-1,3-диоксоланов, основанный на взаимодействии 2-алкил-2-дихлорметил-1,3-диоксоланов с трет.бутилатом калия.

Найден метод интенсификации карбеновых реакций путем применения ультразвука, что позволяет исключить применение специальных межфазных катализаторов.

Разработан новый метод синтеза триалкилортоформатов.

Главным Советом КНТИ "Реактив" утверждены 14 лабораторных методик на продукты и промежуточные соединения, полученные в ходе исследований.

В Государственной системе регистрации и испытаний химических соединений зарегистрированы 7 соединений, как впервые синтезированные. Результат внеэкспериментального прогноза этих соединений показал, что они могут быть предложены для дальнейших испытаний в качестве биологически активных препаратов.

Найдено, что дихлорциклопропанзамещенные 1,3-диоксациклоалканы проявляют ростстимулирующую и гербицидную активность.

**АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.** Результаты исследований докладывались на конференциях и совещаниях: "Химия, нефтехимия и нефтепереработка" (Уфа, 1988, 1992); III Всесоюзное совещание по химическим реактивам (Ашхабад, 1989); III Региональное совещание республик Средней Азии и Казахстана по химическим реактивам (Ташкент, 1990); IV Всесоюзное совещание по химическим реактивам (Баку, 1991); Совещание по химическим реактивам (Уфа, 1992).

**ПУБЛИКАЦИИ.** По теме диссертации опубликованы 3 научные статьи, тезисы 7 докладов, получено 3 авторских свидетельства на изобретение.

**СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, описки литературы, приложения и изложена на 146 страницах машинописного текста. Работа содержит 22 таблиц, 13 рисунков, 137 библиографических ссылок.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

#### I. Реакции дихлоркарбена с 1,3-оксазолидинами

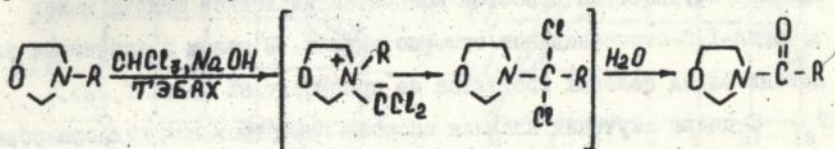
Известно, что дихлоркарбен при взаимодействии с циклическими ацетальными образует 2-дихлорметилпроизводные в результате внедрения в C<sup>2</sup>-H связь гетероцикла. Направление реакции существенно меняется при переходе к серусодержащим аналогам циклических ацеталей, реакция протекает с разрывом C-S связи и образованием продуктов расширения цикла.

С целью изучения влияния природы гетероатома на направление реакции было рассмотрено взаимодействие дихлоркарбена с 1,3-оксазолидинами.

Следует отметить, что если реакции циклических ацеталей протекают с внедрением :CCl<sub>2</sub> в C<sup>2</sup>-H связь цикла, то при переходе к их азотсодержащим аналогам возможно изменение реакционного центра, поскольку, как известно, третичные амины также как и 1,3-оксатисланы

реагируют с дигалогенкарбенами через стадию образования соответствующих илидов.

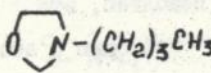
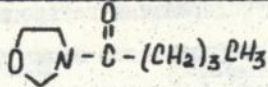
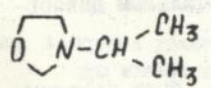
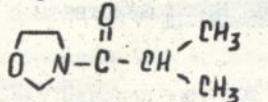
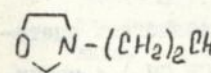
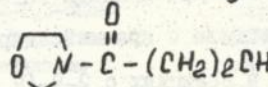
Установлено, что дихлоркарбен, полученный в системе  $\text{NaOH}/\text{CHCl}_3$  реагирует с *N*-алкил-1,3-оксазолидинами с образованием соответствующих *N*-ацил-1,3-оксазолидинов (табл. I):



Вероятно, основным реакционным центром в молекуле является атом азота, и реакция протекает через стадию образования илида и внедрения дихлоркарбена в экзоциклическую *C-N* связь с последующим гидролизом в условиях реакции дихлорметильной группы. Судя по выходам продуктов (табл. I) это направление не является основным и внедрение дихлоркарбена протекает параллельно по двум другим эндоциклическим *C-N* связям с последующим дегидрохлорированием с образованием непредельных энименов, которые в свою очередь полимеризуются или вступают во вторичные превращения, приводящие к смолообразным продуктам.

Таблица I

Выходы продуктов взаимодействия *N*-алкил-1,3-оксазолидино с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (время реакции 6 ч, температура 5...10 °С, молярное соотношение /субстрат/:/ $\text{CHCl}_3$  или  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ /:/ $\text{NaOH}$ / = 1:2,5(3):4, конверсия по субстрату 85...90%

Субстрат	Продукт	Выход, %	
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
		6	9
		7	10
		8	12

В поисках путей повышения селективности образования *N*-ацил-*I,3*-оксазолидинов были проведены исследования влияния различных параметров на ход реакций. Зависимость выхода *N*-ацил-*I,3*-оксазолидинов от продолжительности реакции и температуры имеют экстремальный характер, а с ростом концентрации водной щелочи выход *N*-ацил-*I,3*-оксазолидинов заметно падает. В целом в изученных условиях выход целевых продуктов не превышает 8% (р.с. 1, 2).

С целью изучения влияния способа генерирования дихлоркарбена на направление реакции с *N*-алкил-*I,3*-оксазолидинами, а также с целью получения соответствующих дихлорметаллпроизводных были применены условия, исключающие гидролиз промежуточных продуктов. Однако, использование известных систем  $\text{CCl}_3\text{COOCH}_3 / \text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $\text{SnCl}_4 / \text{трет.бутилат калия}$ , а также термоллиз  $\text{CCl}_3\text{COONa}$  не привели к положительным результатам — наблюдалось лишь интенсивное смолообразование.

Применение хлористого метилена, способного, как известно, также генерировать дихлоркарбен в условиях межфазного катализа, позволило несколько увеличить выходы *N*-ацил-*I,3*-оксазолидинов (табл. 1).

Таким образом, в отличие от циклических ацеталей реакционный центр перемещается на атом азота, как и в случае с серусодержащими аналогами циклических ацеталей, где реакционным центром является атом серы. С *N*-алкил-*I,3*-оксазолидинами реакция протекает более интенсивно, чем с серусодержащими гетероциклами. Вероятно, это связано с большей нуклеофильностью атома азота по сравнению с атомом серы и более легким взаимодействием с электрофильным дихлоркарбеном (рис. 3).

Для исследования влияния природы гетероатома, были изучены также реакции дихлоркарбена с кремнийсодержащими аналогами ацеталей. Установлено, что в реакциях с 2-*R*-(*R* =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )-4-метил-

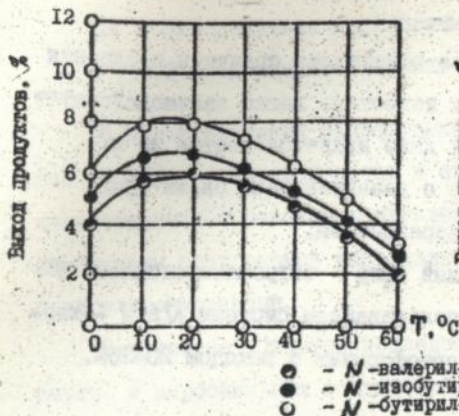


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов реакции дихлоркарбена с *N*-алкил-1,3-оксазолидинами от температуры (время реакции 6 ч, /субстрат/:/ $\text{CHCl}_2$ /:/ $\text{NaOH}$ / = 1:2,5:4 (мол.))

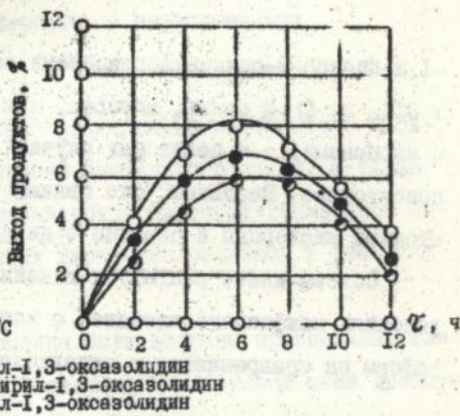


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов реакции дихлоркарбена с *N*-алкил-1,3-оксазолидинами от времени реакции ( $T=10...15^\circ\text{C}$ , /субстрат/:/ $\text{CHCl}_2$ /:/ $\text{NaOH}$ / = 1:2,5:4 (мол.))

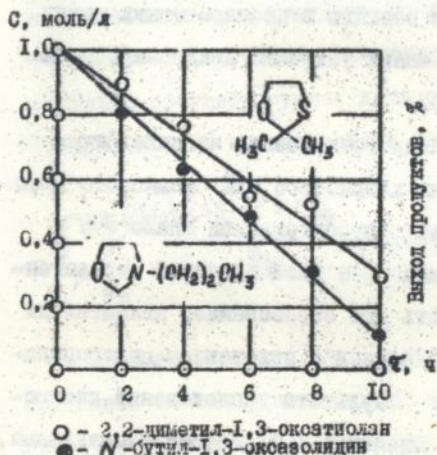


Рис. 3. График убыли исходных реагентов при взаимодействии эквивалентных количеств 2,2-диметил-1,3-оксазолидана и *N*-бутил-1,3-оксазолидина с хлористым метилом в присутствии  $\text{NaSH}$

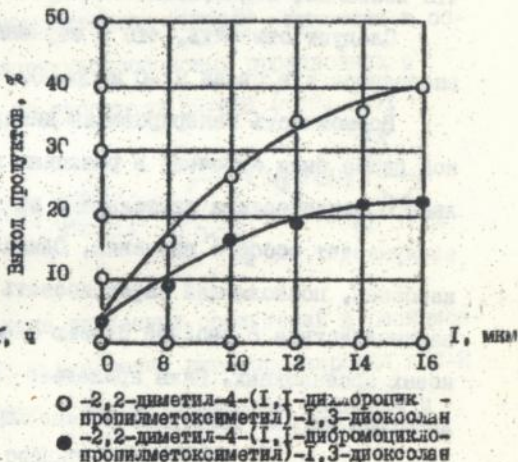
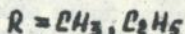
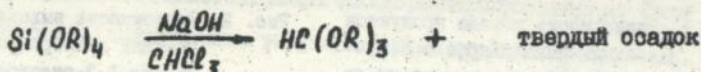


Рис. 4. Зависимость выхода продуктов реакции дигалогенкарбенов с ненасыщенными 1,3-диоксоланами с амплитуды ультразвуковых колебаний ( $I$ ) ( $T=20^\circ\text{C}$ , /субстрат/:/ $\text{CH}_2\text{X}_2$ /:/ $\text{NaSH}$ / = 1:6:4 (мол.))

-1,3-диокси-2-силациклогексанами не обнаружены продукты внедрения  $\text{CCl}_2$  в Si-H связь, которая, как известно, легко взаимодействует с кворбенами, а в некоторых случаях даже является тестом на их присутствие. Вероятно, это связано с дезактивацией связи Si-H атомами кислорода в реакции с дихлоркарбеном.

Совсем иначе реагирует линейный эфир - тетраалкоксисилан. В условиях межфазного катализа с использованием системы  $\text{NaOH}$  - хлороформ он превращается в триалкилортоформиат с выходом 20-25%.



При интенсификации реакции ультразвуковым воздействием (150 Вт, 20 кГц) выход триалкилортоформиатов увеличивается до 70%, что позволяет использовать данную реакцию в препаративных целях.

Следует отметить, что в изученных условиях дихлоркарбен не внедряется и в связи Si-O и Si-C.

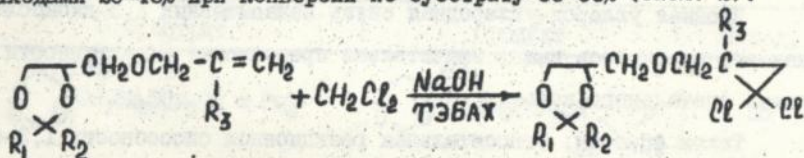
Возможность генерирования дигалогенкарбенов из дигалогенметанов ранее была отмечена в реакциях хлористого или бромистого метилена с циклическими ацетальми и их серусодержащими аналогами и заслуживает особого внимания. Однако основной реакцией дигалогенкарбенов, позволяющей зафиксировать его образование, является их взаимодействие с двойной связью олефинов с получением циклопропановых производных. Ниже приведены результаты исследований взаимодействия дигалогенметанов с ненасыщенными 1,3-диоксициклоалканами.

## 2. Взаимодействие дигалогенметанов с ненасыщенными 1,3-диоксациклоалканами

С целью изучения относительной реакционной способности двойной углерод-углеродной связи и связей ацетального цикла, а также подтверждения образования дигалогенкарбена из дигалогенметанов были изучены превращения непредельных диоксациклоалканов в реакциях с дигалогенметанами.

В качестве объектов исследования были выбраны производные глицерина и карбонильных соединений, содержащие в боковой цепи двойную связь. Выбор объектов обусловлен их неизученностью в реакциях; продукты согласно компьютерным расчетам могут представлять интерес в качестве биологически активных соединений.

Установлено, что взаимодействие хлористого метилена с 2,2-замещенными 1,3-диоксоланами, содержащими в боковой цепи ненасыщенный заместитель, в присутствии порошкообразной NaOH и каталитических количеств триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭВАХ), приводит к образованию соответствующих дихлорциклопропановых производных с выходами 25-40% при конверсии по субстрату 55-60% (табл. 2):



Следует отметить, что в ряде изученных соединений в реакционной смеси не обнаружены продукты внедрения дигалогенкарбена в С-Н связь. Эти данные подтверждаются хроматографическим анализом и данными хроматомасс-спектров реакционной смеси.

По-видимому, скорость внедрения дигалогенкарбена в С-Н связь в непредельных 1,3-диоксациклоалканах значительно меньше скорости его взаимодействия с двойной связью боковой цепи.

Таблица 2

Выходы продуктов взаимодействия ненасыщенных 1,3-диоксоланов с дихлоркарбеном (время реакции 40–46 ч, температура 20...40 °С, интенсивное перемешивание с помощью специального лабораторного миксера для эмульгирования)

$R_1$	1	$R_2$	1	$R_3$	1 Выход, %
H		H		H	30
H		H		CH <sub>3</sub>	25
CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>		H	42
CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	39
CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	40
CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	35

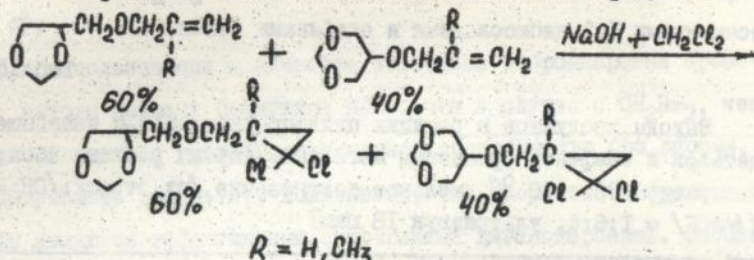
Методом конкурирующих реакций по убывающим исходных реагентов при взаимодействии эквимольных количеств 2,2-диметил-1,3-оксадиолана и *N*-бутил-1,3-оксазолидина с хлористым метиленом в присутствии гидроксида натрия установлено, что 2,2-диметил-1,3-оксадиолан уступает по активности 1,3-оксазолидину (рис. 3).

Двойная углерод-углеродная связь ненасыщенных 1,3-диоксоланов, как это отмечалось выше, значительно превосходит по активности C-H связь ацетального кольца.

Таким образом, относительная реакционная способность 1,3-оксазолидинов, 1,3-диоксоланов, 1,3-оксадиоланов и 1,3-диоксоланов, содержащих двойную связь в боковой цепи, к дихлоркарбону, генерированному из хлористого метилена изменяется в ряду C-N > C-S > C=C > C-H.

Установлено, что относительная реакционная способность двойной связи практически не зависит от размера цикла.

Так производные глицерина и альдегидов, представляющие собой, как известно, смесь изомеров 5-ти и 6-ти членного цикла в соотношении 60% : 40%, реагируют в изученных условиях с хлористым метиленом с сохранением этого соотношения в конечных продуктах



Выходы продуктов практически не зависят и от места расположения двойной связи в боковой цепи цикла и от удаленности двойной связи от ацетального кольца (табл. 3).

Таблица 3

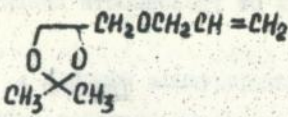
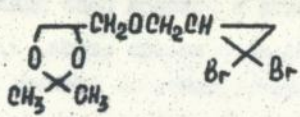
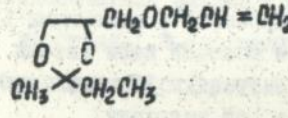
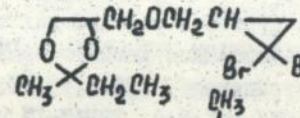
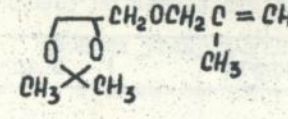
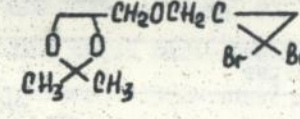

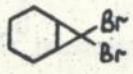
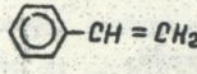
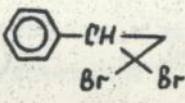
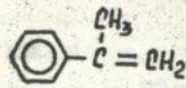
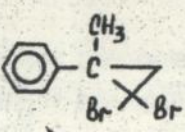
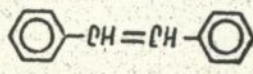
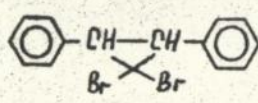
Выходы продуктов в реакции дихлоркарбена с замещенными 1,3-диоксанами, содержащими двойную связь в боковой цепи (время реакции 42 ч, температура 20...40 °С, ультразвук 16 мкм, /субстрат/ : /CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ : /NaOH/ = 1:8:8, ТЭБАХ=1% масс. от загрузки)

Субстрат	Продукт	Выход, %
		35
		38
		42

На основании полученных результатов по реакциям с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  можно предположить, что и бромистый метилен может являться источником дибромкарбена. Это предположение подтверждается образованием дибромциклопропановых аддуктов в реакциях  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  с некоторыми ненасыщенными 1,3-диоксолями и олефинами (табл. 4).

Таблица 4

Выходы продуктов в реакции циклопропанирования ненасыщенных ацеталей и олефинов бромистым метиленом (время реакции 46 ч, температура 30...40 °C, мольное соотношение /сустрат/ :  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  :  $\text{NaOC}$  = 1:6:4, ультразвук 16 мкм)

Субстрат	Продукт	Выход, %
		21
		15
		16
		28
		21
		15
		12

Применение ультразвука в реакции циклопропанирования способствует некоторому повышению выхода целевых продуктов. Установлено, что с увеличением амплитуды колебаний и продолжительности процесса выхода продуктов циклопропанирования увеличиваются (рис. 4).

При использовании в качестве источника дибромкарбена бромформа, выходы целевых продуктов ниже, чем в случае с  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , что очевидно связано с высокой реакционной способностью бромформа.

Полученные результаты показывают, что хлористый и бромистый метилен являются эффективными источниками дигалогенкарбенов. Особый интерес представляет механизм образования дигалогенкарбенов из метиленгалогенидов.

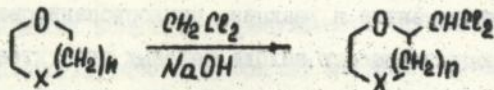
Можно предположить, что, например, дихлоркарбен генерируется из хлороформа, образующегося в реакционной массе в результате сложных обменных реакций, возможность протекания которых вытекает из литературных данных и результатов анализа хроматомасс-спектров реакционных смесей. Однако, образование хлороформа в изученных реакциях зафиксировано не было.

Не исключена также возможность образования дихлоркарбена в результате окислительно-восстановительных реакций промежуточных активных частиц.

Однако, полученные в работе данные не позволяют объяснить механизм образования дигалогенкарбенов из дигалогенметанов.

### 3. Взаимодействие карбенов с циклическими эфирами

Наряду с рассмотренными выше реакциями по C-N и двойным C=C связям, хлористый метилен способен реагировать с метиленовой связью циклических эфиров, образуя соответствующие дихлорметиленные производные, о чем свидетельствуют результаты реакций с 1,4-диоксаном, тетрагидрофураном и 1,3-диоксоланом.

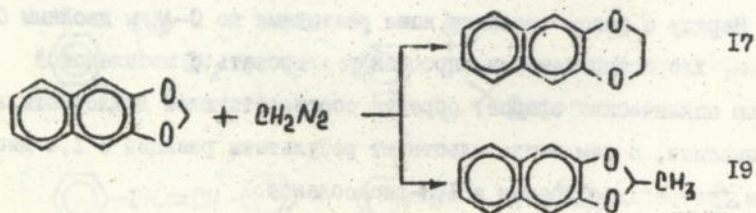
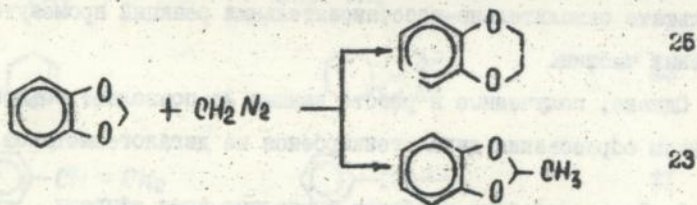


- 1) X=O, n=1;      2) X=O, n=0;      3) X=CH<sub>2</sub>, n=0  
 выход    15%                      22%                      28%

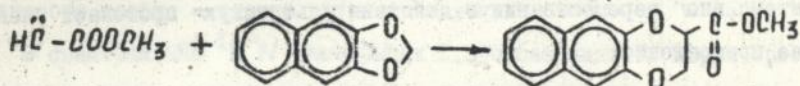
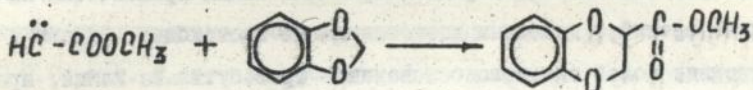
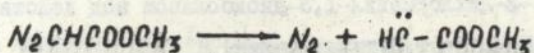
В отличие от рассмотренных эфиров, бензациклические эфиры - бензо-1,4-диоксан, бензо-1,3-диоксолан, 2,3-метилендиокси-нафталин не образуют продуктов внедрения дихлоркарбена в метиленовую C-H связь. По-видимому, причиной этого является дезактивация метиленовой C-H связи под действием электроакцепторного эффекта бензольного кольца. Очевидно, влияние этого фактора приводит к снижению электронной плотности на атоме углерода метиленовой группы, что инактивирует ее по отношению к электрофильному дихлоркарбену.

Напротив, указанные эфиры легко вступают во взаимодействие с менее электрофильными карбенами, генерируемыми из диазосоединений. Например, метилен, полученный из диазметана одновременно внедряется в C-H и C-C связи циклических ацеталей - γ-оизводных пирокатехина и 2,3-дигидрокси-нафталина.

Выход, %



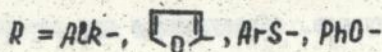
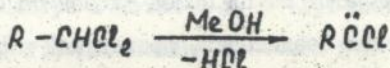
Несколько лучшие выходы получены в реакции этих ацеталей с метоксикарбонилкарбеном:



Как видно из схемы, в отличие от метилена, метоксикарбонилкарбен не образует продуктов внедрения в С-Н связи.

#### 4. Превращение карбенов, генерируемых из 2-алкил-2-дихлорметил-1,3-диоксоланов

Рассмотренные выше результаты, а также многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что гем-дигалогенметильная группа является потенциальным источником галогенкарбенов. Например, известны следующие типы карбенов, получаемые в результате реакций  $\alpha$ -элиминирования гидрохлорида под действием различных оснований:



Указанные карбены удалось зафиксировать в виде аддуктов в характерных для них реакциях внедрения и циклопропанирования.

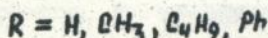
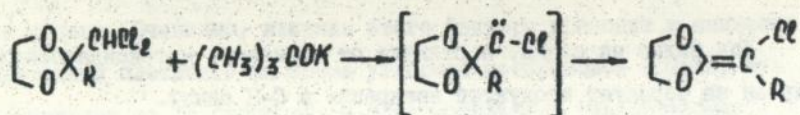
В этой связи целесообразным представляется изучение возможности использования в качестве источников карбенов дигалогенметильных производных циклических эфиров и ацеталей, которые образуются, как известно, в результате внедрения дихлор-(дибром)карбенов в



соединения с атомом кислорода С-Н связи.

С этой целью были изучены превращения некоторых 2-R-(R= алкил, фенил, Н)-2-дихлорметил-1,3-диоксоланов под действием оснований (NaOH, KOH, трет.бутилат калия).

В присутствии гидроксидов натрия или калия практически никаких изменений с исходным диоксоланом не происходит. Однако в присутствии более сильного основания - трет.бутилата калия, при интенсивном перемешивании в действии ультразвука протекает следующее превращение:



Характер образующихся продуктов в соответствии с литературными данными по расщеплению аналогичных ртутьорганических производных позволяет предположить, что реакция протекает через стадию образования карбена. Высокий выход целевых продуктов позволяет использовать данный метод в препаративных целях. Следует отметить, что с точки зрения синтеза этот метод более удобен по сравнению с реакцией ртутьорганических соединений, приводящей к тем же продуктам. Кроме того, установленное превращение позволяет описать вторичные реакции продуктов, образующихся при взаимодействии циклических ацеталей с дихлоркарбеном на глубоких степенях превращения.

5. Изучение строения продуктов и тодами ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ИК- и масс-спектроскопии

Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  позволяет считать для дихлорциклопропанзамещенных 1,3-диоксациклоалканов характеристичными сигналы протонов циклопропанового кольца, которые резонируют в области 1.02-2.04 м.д. и сигналы протонов 2-го положения 1,3-диоксациклоалканового кольца - в виде двух синглетов.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  *N*-замещенных 1,3-оксазолидинов характеристичными являются сигналы протонов во 2-ом, 4-ом и 5-ом положениях цикла. Так протоны во 2-ом положении резонируют в области 4.7 - 4.8 м.д. в виде дуплетов, протоны 4-го и 5-го положения резонируют в области 3.25-3.60 м.д. и 3.8-4.15 м.д., соответственно.

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  дихлорциклопропанзамещенных диоксациклоалканов определены характерные сдвиги циклопропанового и диоксациклоалканового колец.

Используя известные данные по исследованию влияния растворителя на сдвиг полосы поглощения в ИК-спектрах растворенного вещества определены и проанализированы спектры поглощения дихлорциклопропанзамещенных 1,3-диоксоланов. Полоса поглощения в области  $756\text{ см}^{-1}$  в спектре 2-метил-2- $\text{R}_1$ -4-(1,1-дихлор-2- $\text{R}_2$ -циклопропилметоксиметил)-1,3-диоксолана отнесена к поглощению, связанному с валентными колебаниями C-Cl связи. Ряд полос в области  $1050 - 1150\text{ см}^{-1}$  характерны для колебания C-O-C-O-C 1,3-диоксоланового кольца.

В масс-спектрах *N*-замещенных 1,3-оксазолидинов наблюдаются достаточно интенсивные пики молекулярных ионов ( $\text{M}^+$ ), интенсивность которых непосредственно связана с наличием и характером заместителей.

Изучение масс-спектров дихлорметилпроизводных 1,4-диоксана, 1,3-диоксолана и тетрагидрофурана показало, что отличительной особенностью является крайне малая интенсивность пика молекулярного иона ( $M^+$ ). Основное направление распада этих соединений связано с элиминированием дихлорметильного радикала из  $M^+$ , приводящее к иону максимальной интенсивности  $m/z$  87 для 1,4-диоксана,  $m/z$  73 для 1,3-диоксолана и  $m/z$  71 для тетрагидрофурана. Легкий отрыв дихлорметильного заместителя ингибирует процессы, связанные с разрушением цикла и резко снижает стабильность  $M^+$ . Остальные ионы образуются в результате раскрытия цикла. Дихлорметильный фрагмент этих соединений неустойчив, на что указывает малая интенсивность пика в спектрах.

Основное направление распада дигалогенциклопропанзамещенных диоксациклоалканов связано с элиминированием заместителей из 2-го и 4-го положения диоксациклоалканового кольца. Отрыв от кольца дихлорциклопропановой группы во всех соединениях приводит к иону высокой относительной стабильности. Характерным для этих соединений является наличие в спектре фрагмента с дихлорциклопропановой группой, интенсивность которого 20-40%.

#### 6. Пути практического использования полученных результатов

В рамках комплексной научно-технической программы "Реактив" Министерства науки, высшей школы и технической политики Российской Федерации разработаны 14 лабораторных методик синтеза новых реактивов. В результате проведенных испытаний установлено, что дихлорциклопропанзамещенные 1,3-диоксациклоалканы проявляют рост-стимулирующую и гербицидную активность.

В Государственной системе регистрации и испытаний химических соединений зарегистрированы 7 соединений, как впервые синтезированных

ные. Результат внеэкспериментального прогноза этих соединений показал, что они могут быть предложены для дальнейших испытаний в качестве биологически активных препаратов, обладающих противогрибковыми, наркозными, гестагенными и другими свойствами.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в отличие от 1,3-диоксапироалканов и 1,3-оксапиранов, 1,3-оксазолидины более активны в реакции с дихлоркарбеном в условиях межфазного катализа. Реакция протекает неселективно с образованием смолообразных высокомолекулярных соединений и *N*-ацил-1,3-оксазолидинов — продуктов внедрения дихлоркарбена в экзоциклическую C—N связь и последующего гидролиза дихлорметильной группы. Реакция протекает и в отсутствие межфазного катализатора.

2. Впервые показано, что хлористый и бромистый метилен в условиях межфазного катализа и при действии ультразвука реагирует с двойной связью ненасыщенных производных 1,3-диоксапироалканов и олефинов с образованием дигалогенциклопропанов при отсутствии продуктов внедрения дигалогенкарбенов в C—H связи ацетального цикла.

3. Методом конкурирующих реакций установлено, что относительная реакционная способность изученных соединений в реакции с дихлоркарбеном увеличивается в ряду — 1,3-диоксоланы, 1,3-диоксоланы с двойной связью в боковой цепи, 1,3-оксапираны и 1,3-оксазолидины. В отличие от 1,3-диоксоланов реакционным центром 1,3-оксазолидинов является атом азота.

4. Установлено, что в реакциях хлороформа с тетраалкоксисиланами в присутствии щелочи образуются триалкилортоформаты.

5. Направление взаимодействия циклических ацеталей и эфиров

зависят от природы карбена и строения ацеталей. Бензоциклические эфиры не образуют продуктов внедрения электрофильного дихлоркарбена в метиленовую С-Н связь, а в реакциях с менее электрофильными карбенами, генерируемыми из диазосоединений, образуются продукты внедрения в С-Н и С-С связи.

6. Установлено, что продукты взаимодействия дихлоркарбена с 2-R-(R= алкил, фенил, Н)-1,3-диоксоланами - 2-R-2-дихлорметил-1,3-диоксолань на глубоких степенях превращений образуют ацетальсодержащие карбены с последующей перегруппировкой, сопровождающейся 1,2-миграцией алкильного или фенильного заместителя с образованием 2- $\alpha$ -хлоралкилиден-1,3-диоксоланов.

7. Дихлорциклопропанзамещенные 1,3-диоксациклоалканы проявляют ростстимулирующую активность.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих работах:

1. Вильданов А.А., Травникова В.Н. Реакции алогенкарбенов с функциональными олефинами // Тез. докл. конф. "Химия, нефтехимия и нефтепереработка". - Уфа, 1988. - С. 25.

2. Вильданов А.А., Митиньков И.Ю. Новый метод циклопропанирования некоторых олефинов // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по хим. реактивам. - Ашхабад, 1989. - С. 1-5.

3. Вильданов А.А., Зорина Л.Н., Сафиев О.Г. Новый подход к синтезу ортоэфиров // Тез. докл. III Регион. совещ. по хим. реактивам республик Средней Азии и Казахстана. - Ташкент, 1990. - С. 289.

4. Вильданов А.А., Дяченко О.О., Зорина Л.Н., Сафиев О.Г., Зорин В.А. Взаимодействие карбена, генерируемого из метилового эфира диазоуксусной кислоты, с бензодиоксоланами // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по хим. реактивам. - Баку, 1991. - С. 35.

5. Вильданов А.А., Сафиев О.Г., Круглов Д.З., Дяченко О.О.,

Зорина Л.Н. Взаимодействие дихлоркарбена с 1,4-диоксоаном // Тез. докл. Совещания по хим. реактивам. - Уфа, 1992. - С. 19.

6. Вильданов А.А., Сафиев О.Г., Ляшенко О.О., Крылова С.А., Зорина Л.Н. Термическое разложение натриевой соли монохлоруксусной кислоты в среде олефинов // Тез. докл. Совещания по хим. реактивам. - Уфа, 1992. - С. 26.

7. Вильданов А.А., Ляшенко О.О. Применение акустических колебаний в карбеновых синтезах // Тез. докл. 43-ей научно-техн. конф. - Уфа, 1992. - С. 16.

8. Превращение карбенов, генерируемых из 2-алкил-2-дихлорметил-1,3-диоксоланов / Сафиев О.Г., Зорина Л.Н., Вильданов А.А., Назаров Д.В., Зорин В.В., Сыркин А.М., Рахманкулов Д.Л. // Журн. общ. химии. - 1992. - Т. 62, № 6. - С. 1436.

9. Взаимодействие олефинов с бромистым метилом / Сафиев О.Г., Вильданов А.А., Зорина Л.Н., Сыркин А.М., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л. // Журн. общ. химии. - 1992. - Т. 62, № II. - С. 2635.

10. Идентификация полос поглощения связей C-Cl в ИК-спектрах диоксоланов, содержащих дихлорциклопропановые группы / Исанбердина Ф.А., Сафиев О.Г., Вильданов А.А., Ляшенко О.О., Киреева Э.А., Зорина Л.Н., Рахманкулов Д.Л. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. - 1993, № 3. - С. 56-59.

II. А.с. I67I656 СССР, МКИ С 07 С 43/32, 4I/60. Способ получения триметилортоформата / Сафиев О.Г., Вильданов А.А., Рогожникова Е.Е., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л. - Заявлено 01.09.89; опубл. 22.04.91 // Б.И. № 31.


12. А.с. I680686 СССР, МКИ С 07 С 43/225, 4I/06. Способ получения 1-(4-метоксибензил)-2,2-дихлорциклопропана / Сафиев О.Г., Вильданов А.А., Орловская В.Н., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л. - Заявлено 16.09.89; опубл. 01.06.91 // Б.И. № 36.

439922

ИЗ. А.с. 1684271 СССР, МКИ С 07 С 23/04, 17/26. Способ получения транс-2,3-дифенил-1,1-дибром Вильданов А.А., Орловская В.Н., Зорин В.В., Рахманкулов Д.Л. - Заявлено 09.II.89; опубл. 15.06.91 // Б.И. № 38.

Кроме того, получено Решение патентной экспертизы о выдаче патента по заявке № 5005765/04 от 28.IO.92. Способ получения 2-гекоенала / Сафиев О.Г., Вильданов А.А., Зорина Л.Н., Лященко О.О., Зорин В.В., Круглов Д.Э., Рахманкулов Д.Л.

Соискатель



А.А. Вильданов

Подписано к печати 03 06 93

Формат бумаги 60x84 I/16. Бумага писчая. Печать офсетная.

Печ. листов 10. Тираж 100 экз. Заказ 615

Уфимский нефтяной институт

Ротап rint Уфимского нефтяного института

Адрес института и полиграфпредприятия: 450062, Уфа, Космонавтов, 1