

ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ К 4-МЕТИЛЕН-1,3-ДИОКСОЛАНУ

© 2023 г. С. А. Соков¹, Ю. Г. Борисова¹, Г. З. Раскильдина^{1,*},
С. С. Злотский¹, А. А. Голованов¹

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, 450064 Россия
*e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Поступило в редакцию 20 июля 2023 г.

После доработки 30 августа 2023 г.

Принято к печати 7 сентября 2023 г.

Присоединение спиртов к 2-метилен-1,4-диоксаспиро[4.5]декану в условиях катализа $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ происходит с селективным образованием соответствующих алкоксипроизводных. Определены условия, обеспечивающие препаративное выделение целевых соединений с выходами 63–94%, и определена относительная активность спиртов в реакции присоединения по экзоциклической двойной связи субстратов.

Ключевые слова: 4-метилен-1,4-диоксаспиро[4.5]декан, спирты, кислотный катализ, селективность, стереохимия, метод конкурирующих реакций

DOI: 10.31857/S0044460X23100025, **EDN:** PLOGSQ

В последние годы ацетали используются в качестве оксигенирующих присадок к топливам [1–3] и экологически чистых растворителей [4], доступных на базе возобновляемого сырья. Некоторые функциональные производные циклических ацеталей проявляют цитотоксичность по отношению к опухолевым клеточным линиям [5] и используются в качестве промежуточных продуктов в органическом синтезе [6, 7].

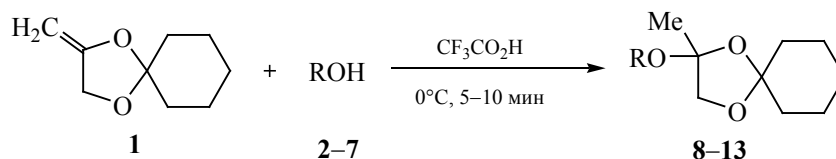
Одним из простых и эффективных способов получения ацеталей, содержащих в составе заданный набор заместителей и функциональных групп, служит кислотно-катализируемая реакция электрофильного присоединения спиртов к простым виниловым эфирам [3, 8]. На основе данной реакции удалось разработать методы получения разнообразных ацеталей, в том числе соединений, лабильных в условиях синтеза [3]. Вместе с тем, реакции присоединения спиртов к 1,3-диоксоциклоалканам, содержащим экзоциклическую двойную связь – циклическим аналогам линейных виниловых эфиров – в литературе практически не рассматривались [9]. С учетом возрастающе-

го интереса к циклическим ацеталам и их аналогам, исследование подобных превращений весьма актуально, в связи с чем целью работы явилась разработка метода селективного присоединения спиртов (на примере спиртов аллилового, бензилового и пропаргилового типов) к 2-метилен-1,4-диоксаспиро[4.5]декану **1**. Кроме того, в сообщении представлены результаты исследования относительной активности данных спиртов, а также рассмотрены пути дальнейшей функционализации образующихся продуктов.

Исходное соединение **1** было получено по методике, описанной в работе [10]; оно представляет собой бесцветную жидкость, которая при хранении медленно разлагается с выделением циклогексанона, поэтому для стабилизации к нему добавляли 0.1–0.2% твердой щелочи.

Известно, что присоединение спиртов к виниловым эфирам происходит в присутствии каталитических количеств минеральных и органических кислот, причем природа кислоты, температура процесса, а также последовательность смешива-

Схема 1.



R = PhCH₂ (**2**, **8**), H₂C=CHCH₂ (**3**, **9**), HC≡CCH₂ (**4**, **10**), 2-FurCH₂ (**5**, **11**), (Z)-HOCH₂CH=CHCH₂ (**6**, **12**), PhCH(Me) (**7**, **13**).

ния реагентов и катализатора могут существенно влиять на выход продукта [3]. И действительно, в предварительных экспериментах мы обнаружили, что при добавлении соляной или серной кислот (менее 1 мол%) к эквимольным смесям субстрата **1** со спиртами **2–7** происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением большого количества тепла и приводящая, по данным хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), к сложной смеси продуктов деструкции и осмоления. При этом выход целевых продуктов присоединения не превышал нескольких процентов. Уменьшение количества добавляемой кислоты, замена ее на сульфокатиониты КУ-2×8, Amberlyst 15, как и охлаждение реакционной смеси не привели к желаемому результату. В присутствии же уксусной и щавелевой кислот реакция не идет даже при длительной выдержке.

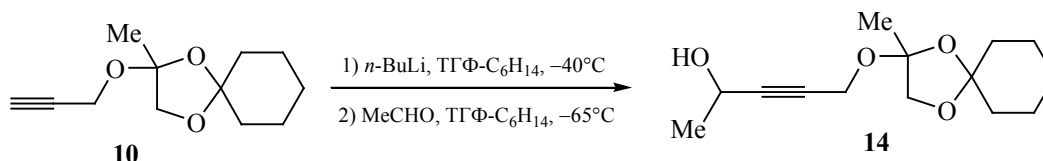
Основываясь на данных работ [3, 9] мы исследовали в качестве катализатора трифторуксусную кислоту. В присутствии CF₃CO₂H взаимодействие соединения **1** с бензиловым спиртом **2** протекает гораздо более селективно, а выход соответствующего продукта **8**, определенный газохроматографически (ГЖХ), увеличивается до 70% (схема 1). Дальнейшие эксперименты показали, что оптимальным является проведение реакции в условиях постепенного добавления субстрата **1** к смеси спирта **2**, взятого в трехкратном избытке, с 5–6 мол% CF₃CO₂H при температуре не выше 0°C [8]. После нейтрализации реакционной смеси тиетиламином целевой продукт реакции **8** удалось выделить с выходом 94%. Отметим, что увеличение температуры реакционной смеси выше 0°C до нейтрализации CF₃CO₂H приводит к существенному уменьшению выхода из-за деструкции лабильного в кислой среде продукта реакции.

По аналогичной методике удалось получить продукты присоединения аллилового и пропаргилового спиртов **9**, **10** с выходами 88 и 89% соответственно. При добавлении CF₃CO₂H к фурфуроловому спирту **5** происходит смолообразование, поэтому реакцию с данным реагентом проводили при температуре –25°C, несколько увеличивая время выдержки реакционной смеси. Как оказалось, присоединение спирта **5** протекает с достаточной высокой скоростью даже при низкой температуре и соответствующий продукт **11** удается выделить с выходом 83%. *цис*-Бутен-1,4-диол **6**, будучи взятым даже в 5-кратном избытке, реагирует с 1,3-диоксоланом **1**, образуя моноацеталь **12** с выходом 33%. Вторичный спирт метилфенилкарбинол **7** взаимодействует аналогично остальным спиртам **2–6**, однако выход соответствующего продукта реакции **13** (в виде смеси σ-диастереомеров 1:1) уменьшается до 69%.

По данным ГЖХ, присоединение спиртов **2–7** протекает с высокой скоростью: каждая порция субстрата **1**, добавляемая к смеси спирта и CF₃CO₂H расходуется за несколько секунд. Поэтому для оценки относительной активности спиртов **2–7** мы использовали метод конкурирующих реакций. Согласно полученным результатам, скорость присоединения исследованных реагентов к субстрату **1** при 0°C возрастает в ряду: **7** < **6** < **4** < **3** < **2**. Реакционную способность фурфуролового спирта **5** в условиях кинетического эксперимента оценить трудно, поскольку при 0°C значительно возрастает скорость смолообразования.

Состав полученных ацеталей **8–13** подтвержден элементным микроанализом, структура – данными ЯМР ¹H, ¹³C, ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. Как и предполагалось, присоединение

Схема 2.



спиртов происходит в соответствии с правилом Марковникова, о чем свидетельствуют характерные сигналы четвертичного атома углерода C^2 в области δ_C 104.75–105.36 м. д. в спектрах ЯМР ^{13}C , а также синглетный сигнал метильной группы в сильной области при δ_H 1.48–1.61 м. д. Отметим, что в спектрах ЯМР 1H для соединений **8** и **11** диастереотопные протоны при атоме C^{11} , связанные с атомом кислорода и фенильным или фурфурильным заместителями соответственно, проявляются в виде двух дублетов с КССВ 6.73, 6.86 Гц и 12.16 и 12.19 Гц соответственно. Для эфиров **9** и **12** в спектрах ЯМР 1H протоны при атоме C^{11} , связанные с атомом кислорода и аллильным для молекулы **9** и $-CH=CH-CH_2OH$ фрагментами для соединения **11**, проявляются мультиплетом в области 4.07–4.15 и 4.10–19 м. д. соответственно. В случае соединений **10** и **14** аналогичные протоны при атоме C^{11} являются эквивалентными и проявляются в спектре ЯМР 1H дублетом при 4.22 м. д. с КССВ 2.44 Гц для соединения **10** и при 4.26 м. д. с КССВ 2.04 Гц для производного **14**. Данные ИК спектроскопии подтверждают наличие фрагментов RO. Так, в спектрах соединений **8**, **11**, **13** присутствуют характерные полосы поглощения в областях 3150–3065 и 2000–1600 cm^{-1} , соответствующие фенильному и фурановому заместителям. Двойным связям в соединениях **9** и **12** соответствуют полосы валентных колебаний 1647 и 1653 cm^{-1} соответственно, а пропаргильному фрагменту в ацетале **10** – полосы 3289 и 2126 cm^{-1} . Ацетали **8–13** дают малоинтенсивные пики молекулярных ионов ($I_{отн} < 1\%$) в масс-спектрах, однако общим для этих продуктов является характеристичный осколочный ион, соответствующий отщеплению радикала $RO^\bullet$ (m/z 155 для ацеталей **8–13**).

Исходя из соединения **10**, используя известную методику [11], мы получили пропаргильный спирт **14** с выходом 72% (схема 2).

Таким образом, при температуре ниже $0^\circ C$ в присутствии каталитических количеств трифторуксусной кислоты происходит селективное присоединение спиртов с выходом целевых соединений 60–90%. Методом конкурирующих реакций установлено, что наибольшей активностью в данной реакции обладает бензиловый спирт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерчески доступные спирты **2–7** перед использованием перегоняли при атмосферном давлении или в вакууме. Трифторуксусную кислоту (Merck) применяли без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker Avance-III 500 (500.30 и 125.75 МГц соответственно) в $CDCl_3$ при $25^\circ C$. В качестве внутреннего эталона использовали остаточные сигналы растворителя. ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Shimadzu IR Tracer-100 в диапазоне 4000–400 cm^{-1} ; образцом служила капля вещества между пластинами KBr. Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra с колонкой Optima 5 MS длиной 30 м (5% дифенил-, 95% диметилполисилоксан). Газохроматографический анализ выполнен на хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (длина – 25 м, внутренний диаметр – 0.33 мм), содержащей полидиметилсилоксан в качестве неподвижной фазы (толщина – 0.5 мкм), газ-носитель – гелий. Количественную интерпретацию хроматограмм осуществляли методом внутренней нормализации площадей пиков. Количественный элементный микроанализ на углерод и водород выполнен методом экспресс-гравиметрии.

Общая методика присоединения спиртов соединению 1. Раствор 85–100 мг (0.75–0.88 ммоль, 5–6 мол% от количества субстрата) CF_3CO_2H в

0.15 моля соответствующего спирта **2–4**, **7** охлаждали с помощью смеси сухой лед–ацетон до -5°C и при перемешивании добавляли по каплям в течение 7–10 мин 0.05 моля соответствующего субстрата **1** таким образом, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 2°C . Фурфуриловый спирт **5** перед добавлением кислоты охлаждали до -25°C и субстрат **1** добавляли к нему таким образом, чтобы температура не поднималась выше -20°C . Диол **6** брали в количестве 0.25 моля. По окончании реакции (контроль методом ГЖХ) к реакционной смеси последовательно добавляли 0.5–0.7 мл Et_3N , 25 мл Et_2O и 10 мл воды. После перемешивания холодной смеси органический слой отделяли, водный экстрагировали Et_2O . Объединенную органическую фазу сушили прокаленным K_2CO_3 , отгоняли растворитель, остаток перегоняли в вакууме.

2-(Бензилокси)-2-метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан (8). Выход 12.3 г (94%), бесцветная вязкая жидкость, т. кип. $173\text{--}174^{\circ}\text{C}$ (2 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3065 (H–Ar), 1948, 1869, 1809, 1742, 1717 (Ar). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.41–1.48 м (2H, CH_2CH_2), 1.61 с (3H, MeC), 1.65–1.72 м (6H, CH_2CH_2), 1.82–1.88 м (2H, CH_2CH_2), 3.88 д (1H, $\text{C}^3\text{H}_a\text{O}$, J 8.75 Гц), 4.88 д (1H, $\text{C}^3\text{H}_b\text{O}$, J 8.74 Гц), 4.62 д (1H, OC^{11}H_a , J 6.73 Гц), 4.69 д (1H, OC^{11}H_b , J 6.86 Гц), 7.26–7.40 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 22.57 (Me), 23.84 (CH_2^8), 23.99 (C^7H_2), 25.14 (C^9H_2), 35.72 (C^6H_2), 36.29 (C^{10}H_2), 64.09 (C^3H_2), 74.92 (OCH_2), 105.04 (C^2), 111.48 (C^5), 127.32 (HC_{Ph}), 127.52 (HC_{Ph}), 128.34 (HC_{Ph}), 138.83 (C_{Ph}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 262 (<1) $[M]^+$, 155 (10) $[M - \text{PhCH}_2\text{O}^*]$. Найдено, %: C 73.48; H 8.65. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 73.25; H 8.45.

2-(Аллилокси)-2-метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан (9). Выход 9.3 г (88%), бесцветная жидкость, т. кип. $109\text{--}110^{\circ}\text{C}$ (4 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080 (H–C=C), 1647 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.32–1.41 м (2H, CH_2CH_2), 1.48 с (3H, MeC), 1.55–1.62 м (6H, CH_2CH_2), 1.70–1.74 м (2H, CH_2CH_2), 3.76 д (1H, $\text{C}^3\text{H}_a\text{O}$, J 8.69 Гц), 4.05 д (1H, $\text{C}^3\text{H}_b\text{O}$, J 8.78 Гц), 4.07–4.15 м (2H, OC^{11}H_2), 5.11 д. д (1H, $\text{CH}_a=\text{CH}$, J 8.92, 1.44 Гц), 5.26 д. д (1H, $\text{CH}_b=\text{CH}$, J 12.15, 1.58 Гц), 5.83–5.90 м (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 22.21 (Me), 23.76 (C^8H_2), 23.85 (C^9H_2), 25.06 (C^7H_2), 35.66

(C^6H_2), 35.24 (C^{10}H_2), 62.95 (C^3H_2), 74.76 (OCH_2), 104.75 (C^2), 111.26 (C^5), 115.21 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 135.19 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 212 (<1) $[M]^+$, 155 (65) $[M - \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}^*]$. Найдено, %: C 68.14; H 9.90. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 67.89; H 9.50.

2-Метил-2-(проп-2-ин-1-илокси)-1,4-диоксаспиро[4.5]декан (10). Выход 9.2 г (88%), бесцветная жидкость, т. кип. $122\text{--}123^{\circ}\text{C}$ (3 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3289 ($\text{HC}\equiv\text{C}$), 2126 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.34–1.39 м (2H, CH_2CH_2), 1.53 с (3H, MeC), 1.57–1.68 м (6H, CH_2CH_2), 1.74–1.79 м (2H, CH_2CH_2), 2.41 т (1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$, J 2.44 Гц), 3.80 д (1H, $\text{C}^3\text{H}_a\text{O}$, J 8.20 Гц), 4.12 д (1H, $\text{C}^3\text{H}_b\text{O}$, J 8.24 Гц), 4.22 д (2H, OC^{11}H_2 , J 2.44 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 22.09 (Me), 23.73 (C^8H_2), 23.89 (C^7H_2), 25.02 (C^9H_2), 35.29 (C^6H_2), 36.26 (C^{10}H_2), 50.04 (C^3H_2), 73.29 ($\text{HC}\equiv\text{C}$), 74.71 (OCH_2), 80.79 ($\text{HC}\equiv\text{C}$), 105.16 (C^2), 111.77 (C^5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 209 (<1) $[M - \text{H}]^+$, 155 (15) $[M - \text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{O}^*]$. Найдено, %: C 68.83; H 8.73. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 68.55; H 8.63.

2-Метил-2-(фуран-2-илметокси)-1,4-диоксаспиро[4.5]декан (11). Выход 10.5 г (83%), бесцветная жидкость, т. кип. $150\text{--}151^{\circ}\text{C}$ (1 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3148, 3065 (H–фурил), 1605, 1504 (фурил). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.40–1.46 м (2H, CH_2CH_2), 1.57 с (3H, MeC), 1.61–1.70 м (6H, CH_2CH_2), 1.78–1.85 м (2H, CH_2CH_2), 3.81 д (1H, $\text{C}^3\text{H}_a\text{O}$, J 8.81 Гц), 4.11 д (1H, $\text{C}^3\text{H}_b\text{O}$, J 8.80 Гц), 4.51 д (1H, OC^{11}H_a , J 12.19 Гц), 4.53 д (1H, OC^{11}H_b , J 12.16 Гц), 6.31–6.43 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.40 д (1H, $=\text{CHO}$, J 1.00 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 22.17 (Me), 23.81 (C^8H_2), 25.10 (C^7H_2), 25.14 (C^9H_2), 35.65 (C^6H_2), 36.22 (C^{10}H_2), 56.56 (C^3H_2), 74.88 (OCH_2), 104.96 (C^2), 108.54 ($\text{HC}_{\text{фурил}}$), 110.27 ($\text{HC}_{\text{фурил}}$), 111.65 (C^5), 142.57 ($\text{C}^5_{\text{фурил}}$), 152.13 ($\text{C}^2_{\text{фурил}}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 238 (<1) $[M]^+$, 155 (13) $[M - \text{фурил} - \text{CH}_2\text{O}^*]$. Найдено, %: C 66.62; H 8.10. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 66.65; H 7.99.

(Z)-4-{(2-Метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан-2-илокси)бут-2-ен-1-ол (12). Выход 4.0 г (33%), бесцветная жидкость, т. кип. $178\text{--}179^{\circ}\text{C}$ (2 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3524, 3275 (OH), 3024 (H–C=C), 1653 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.38–1.42 м (2H, CH_2CH_2), 1.52 с (3H, MeC), 1.55–1.63 м (6H, CH_2CH_2), 1.69–1.74 м (2H, CH_2CH_2),

3.75 д (1H, C³H₄O, *J* 6.52 Гц), 4.05 д (1H, C³H₆O, *J* 6.37 Гц), 4.10–4.19 м (2H, ОС¹¹H₂), 4.17 д (2H, CH₂ОН, *J* 4.48 Гц), 5.61–5.30 м (2H, CH=CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 22.34 (Me), 23.70 (C⁸H₂), 23.87 (C⁷H₂), 25.02 (C⁹H₂), 35.45 (C⁶H₂), 36.27 (C¹⁰H₂), 57.84 (C³H₂), 58.52 (НОСН₂), 74.51 (ОСН₂), 104.84 (C²), 111.46 (C⁵), 128.84 (НС=CH), 131.22 (НС=CH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 228 (<1) [*M*]⁺, 227 (<1) [*M* – H]⁺, 155 (82) [*M* – НОСН₂СН=СНСН₂О]⁺. Найдено, %: С 64.64; Н 9.42. С₁₃H₂₂O₄. Вычислено, %: С 64.44; Н 9.15.

2-Метил-2-(1-фенилэтокси)-1,4-диоксаспиро[4.5]декан (смесь σ-диастереомеров, 1:1) (13). Выход 9.5 г (69%), бесцветная жидкость, т. кип. 180–182°C (2 мм рт. ст.). ИК спектр, ν, см^{–1}: 3086, 3063, 3028 (Н–Аг), 1647 (Аг). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.25 с (3H, MeC), 1.45 д (6H, MeC, *J* 6.59 Гц), 1.50–1.55 м (4 H, CH₂CH₂), 1.61 с (3H, MeC), 1.62–1.90 м (16H, CH₂CH₂), 3.75 д (1H, C³H₄O, *J* 9.08 Гц), 3.95 д (1H, C³H₆O, *J* 9.08 Гц), 3.80 д (1H, C³H₄O, *J* 8.51 Гц), 4.05 д (1H, C³H₆O, *J* 8.51 Гц), 4.97–5.03 м (2H, ОС¹¹H), 7.20–7.40 м (10H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 23.67 (C⁸H₂), 23.70 (C⁸H₂), 23.73 (C⁷⁽⁹⁾H₂), 23.81 (MeC), 23.85 (C⁷⁽⁹⁾H₂), 25.08 (C⁷⁽⁹⁾H₂), 25.11 (MeC), 25.14 (C⁷⁽⁹⁾H₂), 25.83 [MeCH(Ph)O], 25.94 [MeCH(Ph)O], 35.26 (C⁶⁽¹⁰⁾H₂), 36.71 (C⁶⁽¹⁰⁾H₂), 35.85 (C⁶⁽¹⁰⁾H₂), 36.90 (C⁶⁽¹⁰⁾H₂), 70.49 [MeCH(Ph)O], 70.56 [MeCH(Ph)O], 73.64 (C³H₂), 75.81 (C³H₂), 105.36 (C²), 104.38 (C²), 110.86 (C⁵), 111.34 (C⁵), 125.53 (НС_{Ph}), 125.85 (НС_{Ph}), 126.74 (НС_{Ph}), 126.79 (НС_{Ph}), 128.15 (НС_{Ph}), 128.27 (НС_{Ph}), 145.85 (C_{Ph}), 146.65 (C_{Ph}). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 262 (<1) [*M*]⁺, 155 (32) [*M* – PhCH(Me)O]⁺. Найдено, %: С 73.98; Н 8.93. С₁₇H₂₄O₃. Вычислено, %: С 73.88; Н 8.75.

5-{(2-Метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан-2-ил)-окси}пент-3-ин-2-ол (14) [11]. К охлажденному до –50°C (сухой лед–ацетон) раствору 5.4 г (0.026 моль) соединения **10** в 35 мл абс. Et₂O при перемешивании в атмосфере аргона добавляли по каплям 10.3 мл (0.026 моль) 2.5 М. раствора *n*-BuLi в гексане с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше –40°C. После этого убрали охлаждающую баню и нагревали реакционную смесь до –5°C, затем снова охлаждали до –65°C и при перемешивании добавляли по каплям раствор 1.40 г (0.032 моль) свежеперегнанного ацетальде-

гида в 10 мл абс. Et₂O (температура реакционной смеси не выше –60°C). Убирали охлаждающую баню, давая реакционной смеси постепенно нагреться до 0°C, затем разлагали ее 25 мл 10%-ного водного раствора NH₄Cl. Органический слой отделяли, водный экстрагировали Et₂O (3 × 30 мл). Объединенную органическую фазу сушили Na₂SO₄, отгоняли растворитель, остаток перегоняли в вакууме. Выход 4.8 г (72%), светло-желтая жидкость, т. пл. 147–149°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.36–1.41 м (2H, CH₂CH₂), 1.53 с (3H, MeC), 1.58 с (3H, MeC), 1.59–1.68 м (6H, CH₂CH₂), 1.80–1.88 м (2H, CH₂CH₂), 3.75 д (1H, C³H₄O, *J* 5.98 Гц), 4.15 д (1H, C³H₆O, *J* 5.47 Гц), 4.26 д (2H, ОС¹¹H₂ *J* 2.04 Гц), 4.51–4.57 м (1H, СНОН). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 22.78 (Me), 23.69 (Me), 23.71 (C⁸H₂), 23.87 (C⁷H₂), 26.96 (C⁹H₂), 35.52 (C⁶H₂), 36.06 (C¹⁰H₂), 50.26 (C³H₂), 58.14 (CH), 74.67 (ОСН₂), 80.70 (C≡CCH₂), 87.27 (CHC≡C), 105.06 (C²), 111.71 (C⁵). Найдено, %: С 66.29; Н 8.94. С₁₄H₂₂O₄. Вычислено, %: С 66.12; Н 8.72.

Методика исследования относительной активности спиртов 2–7 в реакции присоединения к соединению 1. К охлажденной до 0°C смеси 108 мг (1 ммоль) бензилового спирта **2**, 1 ммоль одного из спиртов **3**, **4**, **6** или **7** и капли CF₃CO₂H при перемешивании добавляли 15 мг (0.1 ммоль) соединения **1**. Через 30 с к реакционной смеси добавляли 0.1 мл Et₃N, 3 мл эфира, перемешивали и вводили 0.2 мкл полученного раствора в инжектор газового хроматографа. За меру относительной активности спиртов принимали отношение площадей хроматографических пиков продукта присоединения исследуемого спирта **9**, **10**, **11**, **13** и продукта **8**.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Соков Сергей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0639-0455>

Борисова Юлианна Геннадьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

Раскильдина Гульнара Зинуровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки России в сфере научной деятельности (номер для публикаций FEUR–2022–0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sudarsanam P., Malleshham B., Prasad A.N., Reddy P.S., Reddy B.M. // *Fuel Process. Technol.* 2013. Vol. 106. P. 539. doi 10.1016/j.fuproc.2012.09.025
2. Kumar K., Pathak S., Upadhyayula S. // *Renew. Energy*. 2021. Vol. 167. P. 282. doi 10.1016/j.renene.2020.11.084
3. Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Степанов А.В., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. // *ЖОрХ*. 2012. Т. 48. № 9. С. 1166; Oparina L.A., Vysotskaya O.V., Stepanov A.V., Gusarova N.K., Trofimov B.A. // *Russ. J. Org. Chem.* 2012. Vol. 48. N 9. P. 1162. doi 10.1134/S1070428012090023
4. Moity L., Benazzouz A., Molinier V., Nardello-Rataj V., Elmkaddem M.K., de Caro P., Thiébaud-Roux S., Gerbaud V., Marione P., Aubry J.-M. // *Green Chem.* 2015. Vol. 17. N 3. P. 1779. doi 10.1039/C4GC02377C
5. Раскильдина Г.З., Кузьмина У.Ш., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Ишметова Д.В., Вахитова Ю.В., Злотский С.С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. Т. 70. № 3. С. 475; Raskil'dina G.Z., Kuzmina U.Sh., Dzhumaev Sh.Sh., Borisova Yu.G., Ishmetova D.V., Vakhitova Yu.V., Zlotskii S.S. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. Vol. 70. N 3. P. 475. doi 10.1007/s11172-021-3111-9
6. Meng S.-S., Liang Y., Cao K.-S., Zou L., Lin X.-B., Yang H., Houk K.N., Zheng W.-H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. N 35. P. 12249. doi 10.1021/ja507332x
7. Johnsson R., Ohlin M., Ellervik U. // *J. Org. Chem.* 2010. Vol. 75. N 23. P. 8003. doi 10.1021/jo101184d
8. Опарина Л.А., Колыванов Н.А., Ганина А.А., Дьячкова С.Г. // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 1. С. 148; Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Ganina A.A., D'yachkova S.G. // *Petrol. Chem.* 2020. Vol. 60. N 1. P. 134. doi 10.1134/S0965544120010107
9. Frauenrath H., Runsink J. // *J. Org. Chem.* 1988. Vol. 53. N 9. P. 1860. doi 10.1021/jo00244a004.
10. Orth H. // *Angew. Chem.* 1952. Vol. 64. N 19–20. P. 544. doi 10.1002/ange.19520641908
11. Brandsma L. *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes. Methods and Techniques.* Amsterdam; Tokyo: Elsevier, 2004. P. 123.

Addition of Alcohols to 4-Methylene-1,3-dioxolanes

S. A. Sokov^a, Yu. G. Borisova^{a,*}, G.Z. Raskil'dina^a, S. S. Zlotsky^a, and A. A. Golovanov^a

^a Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450064 Russia

*e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Received July 20, 2023; revised August 30, 2023; accepted September 7, 2023

The addition of alcohols to 2-methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane under the conditions of CF₃CO₂H catalysis occurs with the selective formation of the corresponding alkoxy derivatives. The conditions that ensure the preparative isolation of target compounds in 63–94% yields are determined, and the relative activity of alcohols in the addition reaction at the exocyclic double bond of substrates is determined.

Keywords: 4-methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane, alcohols, acid catalysis, selectivity, stereochemistry, competitive reaction method