

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 547-316

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИОЛОВ К 2-МЕТИЛЕН-1,4-ДИОКСАСПИРО[4.5]ДЕКАНУ

© 2025 г. Ю. Г. Борисова*, С. А. Соков, А. А. Голованов,
Г. З. Раскильдина, С. С. Злотский

ФГБОУ ВО “Уфимский государственный нефтяной технический университет”,
Россия, 450064 Уфа, ул. Космонавтов, 1

*e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Поступила в редакцию 08.07.2024 г.

После доработки 20.07.2024 г.

Принята к публикации 23.07.2024 г.

Разработан метод электрофильного присоединения 1,2-, 1,3- и 1,4-диолов к 4-метилен-1,3-диоксолану в условиях катализа трифтторуксусной кислотой. Подобраны условия преимущественного образования моноаддуктов с выходами 31–70%

Ключевые слова: 2-метилен-1,4-диоксаспиро[4.5]декан, катализ, трифтторуксусная кислота, электрофильное присоединение, циклические ацетали, гликоли

DOI: 10.31857/S0514749225010104 **EDN:** AFFLKI

Полифункциональные циклические ацетали используются в качестве биологически активных соединений [1–3], присадок к топливам и маслам [4, 5] и др. В этой связи важной и актуальной задачей является разработка эффективных методов синтеза и трансформации 1,3-диоксоланов и 1,3-диоксанов.

Ранее нами установлено [6], что *цис*-бут-2-ен-1,4-диол присоединяется к диоксолану **1** в мягких условиях (-5°C , 7–10 мин) в присутствии трифтторуксусной кислоты с образованием смеси моно- и бис-аддуктов.

Мы присоединили насыщенные диолы **2a–d** (схема) к 2-метилен-1,4-диоксаспиро[4.5]декану (**1**).

Было установлено, что гликоли **2a–d** обладают меньшей реакционной способностью и количественное превращение олефина **1** достигается при комнатной температуре в течение 0.5–1 ч.

Этиленгликоль **2a** последовательно реагирует по обеим OH-группам с образованием моно- (**3a**) и бициклического (**4a**) продуктов. При 2–2.5-кратном избытке диола **2a** в течение 2 ч

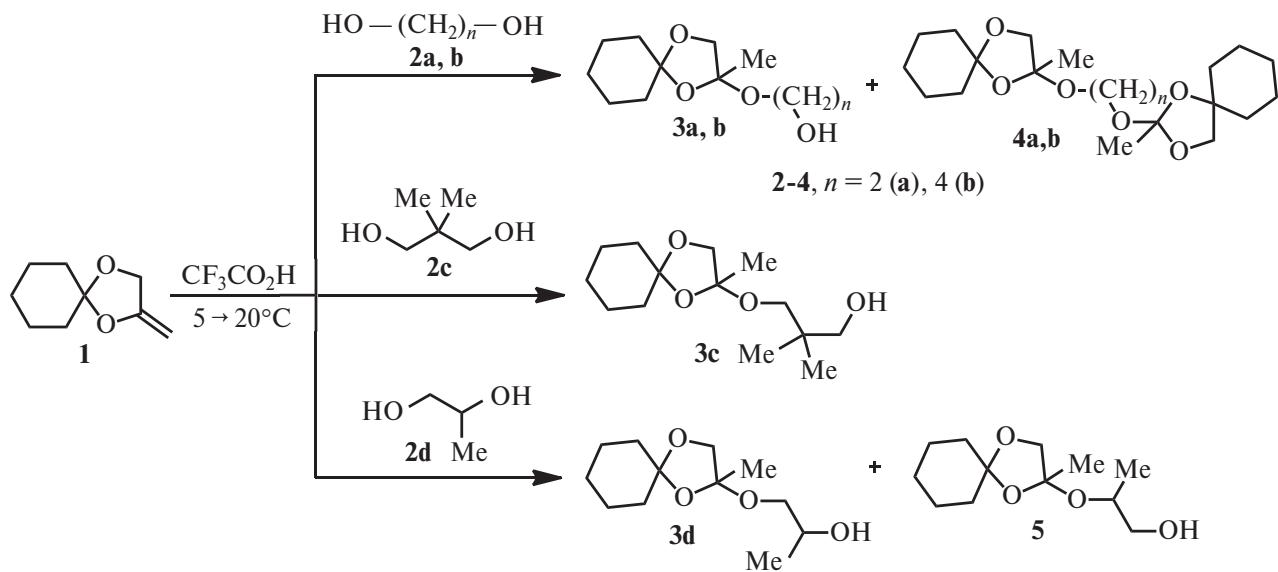
выход продуктов **3a** и **4a** соответственно составляет 47 и 31%.

1,4-Бутандиол **2b** реагирует аналогично этиленгликолю **2a** и выход моно- (**3b**) и бис-аддуктов (**4b**) составляет 43 и 27% соответственно. В реакции неопентилгликоля **2c** с олефином **1** был получен моноаддукт **3c** с выходом 76%. Димер в реакционной массе не присутствовал, что мы связываем со стерическими затруднениями при присоединении второй молекулы диоксолана **1**.

Несимметричный гликоль **2d** (1,2-пропандиол) на первом этапе селективно реагирует по первичной OH-группе с образованием вторичного спирта **3d** в виде смеси диастереомеров. Продукт присоединения реагента **1** по вторичному гидроксилу **5** (смесь диастереомеров) присутствует в продуктах реакции в следовых количествах (менее 5%).

Это подтверждено данными ЯМР ^{13}C и ^1H , а также 2D гетероядерных ^1H – ^{13}C ЯМР экспериментов – HSQC и HMBC. С помощью спектра 2D NOESY установлено, что наблюдаются кросс-пики взаимодействия протонов с химическим сдвигом (ХС) в области 1.40 м.д. с протонами с ХС при 3.16–3.45 и 3.34–3.40 м.д., что указывает на сближенность CH_3

Схема



группы цикла с протонами CH_2 группы эфирного фрагмента и получение соединения **3d**. Также наблюдаются кросс-пики взаимодействия протонов с XC в области 1.42 м.д с протонами с XC при 1.08 м.д., что указывает на сближенность CH_3 группы цикла с протонами CH_3 группы эфирного фрагмента и получение соединения **5**. Отметим, что для продуктов присоединения **3d** и **5** в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C для каждого изомера наблюдается удвоенный набор сигналов одинаковой интенсивности, что свидетельствует об образовании диастереомерных пар в соотношении 1 : 1.

Таким образом, нами установлено строение продуктов присоединения к циклическому виниловому эфиру **1** гликолей **2** и определены условия получения соответствующих 4-алкокси-1,3-диоксоланов с выходами 30–70%.

Виниловые эфиры 3a–d и 4a, b. Общая методика. К охлажденной до 5°C смеси 360 мг (3.16 ммоль, 6 мол. %) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ и 0.120 моль соответствующего диола (7.4 г **2a**, 10.8 г **2b**, 12.4 г **2c** или 9.1 г **2d**, в случае диола **2c** к смеси добавляли 20 мл сухого ТГФ) при перемешивании добавляли по каплям 8.07 г (0.052 моль) диоксолана **1**. Затем перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре еще в течение 1.5 ч, приливали 1 мл Et_3N и 50 мл воды, перемешивали, после чего трижды экстрагировали эфиром (по 25 мл). Экстракт дважды промывали водой и сушили над K_2CO_3 . После удаления растворителя с помощью роторного испарителя перегоняли остаток в вакууме. В случае синтеза соединений **3a, d**, после отгонки основной фракции выделяли соответствующие диэфиры **4a, b**.

2-((2-Метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан-2-ил)-окси)этан-1-ол (3a). Выход 5.3 г (47%), бесцветное вязкое масло, т.кип. 97–99°C (0.3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.08–1.19 м (2H), 1.24 с (3H), 1.30–1.41 м (6H), 1.43–1.54 м (2H), 3.26 с (1H), 3.31–3.47 м (4H), 3.49–3.59 м (1H), 3.74–3.85 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 21.9, 23.5, 23.6, 24.8, 35.3, 36.0, 61.4, 61.5, 61.5, 63.1, 74.3, 104.5, 111.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 216 (2), 173 (27), 156 (16), 155 (92). Найдено, %: C 61.16; H 9.55. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 61.09; H 9.32.

1,2-Бис((2-метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан-2-ил)-окси)этан (4a). Выход 3.0 г (31%), бесцветное вязкое масло, т.кип. 166–167°C (0.4 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.33–1.41 м (4H), 1.46 с (6H), 1.53–1.63 м (12H), 1.70–1.78 м (4H), 3.57–3.72 м (4H), 3.76 д (2H, J 8.9 Гц), 4.02 д (2H, J 8.9 Гц). ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 22.1, 22.2, 23.8, 23.9, 25.1, 35.7, 36.2, 61.3, 74.7, 74.8, 104.7, 104.8, 111.2, 111.3. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 370 (1), 156 (16), 155 (100). Найдено, %: C 64.91; H 9.47. $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 64.84; H 9.25.

4-((2-Метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан-2-ил)-окси)бутан-1-ол (3b). Выход 4.2 г (33%), бесцветное вязкое масло, т.кип. 126–128°C (0.3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.28–1.20 м (2H), 1.33 с (3H), 1.41–1.51 м (10H), 1.57–1.65 м (2H), 3.28–3.49 м (5H), 3.63 д (1H, J 2.6 Гц), 3.85 д (1H, J 2.7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 22.2, 23.6, 23.7, 24.9, 26.4, 29.5, 35.5, 36.1, 61.4, 62.1, 74.4, 104.5, 111.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 244 (1), 172 (15), 156 (12), 155 (65), 154 (49). Найдено, %: C 64.01; H 10.16. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 63.91; H 9.90.

1,4-Бис((2-метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан-2-ил)окси)бутан (4b). Выход 1.3 г (13%), бесцветное вязкое масло, т.кип. 170–172°C (0.3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.29–1.40 м (4H), 1.45 с (6H), 1.52–1.75 м (18H), 3.31–3.67 м (6H), 3.71–3.80 м (2H), 3.94–4.02 м (2H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 22.3, 23.7, 23.9, 26.8, 26.9, 35.7, 36.2, 61.5, 61.6, 74.7, 74.9, 104.6, 111.0, 111.4. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 398 (1), 172 (10), 155 (48), 137 (13). Найдено, %: C 64.91; H 9.47. $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_6$. Вычислено, %: C 66.30; H 9.61.

2,2-Диметил-3-((2-метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан-2-ил)окси)пропан-1-ол (3c). Выход 9.4 г (70%), бесцветное вязкое масло, т.кип. 106–108°C (0.3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.85 с (6H), 1.30–1.40 м (2H), 1.44 с (3H), 1.47–1.62 м (6H), 1.63–1.78 м (2H), 2.67 уш с (0.8H), 3.26–3.42 м (4H), 3.77 д (1H, J 8.9 Гц), 3.96 д (1H, J 9.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 21.8, 21.9, 22.8, 23.6, 23.8, 25.0, 35.4, 35.7, 35.8, 69.7, 70.6, 74.2, 104.8, 111.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 258 (2), 156 (18), 155 (100). Найдено, %: C 65.81; H 10.22. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 65.09; H 10.14.

1-((2-Метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан-2-ил)-окси)пропан-2-ол (3d). Выход 6.1 г (51%), бесцветное вязкое масло, т.кип. 91–96°C (0.4 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.02 д (3H, J 6.3 Гц), 1.32–1.37 м (2H), 1.40 с (3H), 1.47–1.57 м (6H), 1.63–1.69 м (2H), 3.16–3.25 м (1H), 3.34–3.40 м (1H), 3.74–3.78 м (1H), 3.89–3.94 м (1H), 4.51 д (1H, J 4.7 Гц). Продукт представляет собой смесь двух диастереомеров в соотношении 1 : 1. Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 20.9, 22.7, 22.8, 23.9, 24.0, 25.0 (2C), 35.7 (2C), 36.3 (2C), 65.7 (2C), 67.8 (2C), 74.1 (2C), 104.8, 110.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 230 (1), 156 (22), 155 (100). Найдено, %: C 62.63; H 9.56. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 62.58; H 9.63.

2-((2-Метил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан-2-ил)-окси)пропан-1-ол (5). Охарактеризован в виде примеси в соединении 3d. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 1.08 д (3H, J 6.3 Гц), 1.32–1.37 м (2H), 1.42 с (3H), 1.47–1.57 м (6H), 1.63–1.69 м (2H), 3.16–3.25 м (1H), 3.34–3.40 м (1H), 3.62–3.68 м (1H), 3.74–3.78 м (1H), 3.89–3.94 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 19.8, 23.9, 24.0, 25.3, 35.7, 36.3 (2C), 66.0 (2C), 66.3 (2C), 69.6, 74.7 (2C), 104.8, 110.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 230 (1), 156 (22), 155 (100). Найдено, %: C 62.63; H 9.56. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 62.58; H 9.63.

Исходный диоксан 1 получили по методике, описанной в литературе [7]; коммерчески доступные диолы 2a–d использовали без дополнительной очистки. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе “Bruker Avance-III HD” (Германия)

(рабочие частоты 500 МГц для протонов и 125 МГц для ядер ^{13}C) в CDCl_3 при 25°C. В качестве внутреннего эталона использовали остаточные сигналы растворителя (δ_{H} 7.66, δ_{C} 77.0 м.д. для спектров ^1H и ^{13}C соответственно). Масс-спектры ЭУ (при 70 эВ) записаны на хроматомасс-спектрометре “Shimadzu GCMSQP2010Ultra” (Япония) с капиллярной колонкой Rtx-5MS. Анализ методом ГЖХ выполняли на хроматографе Кристаллюкс-4000М по ранее описанной методике [6]. Количественный элементный микролитератор на углерод и водород выполнен методом экспресс-гравиметрии.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки 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.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Голованов Александр Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7133-3070>

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

Злотский Семен Соломонович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Küçük H.B., Yusufoglu A., Mataraci E., Döşler S. *Molecules*. **2011**, *16*, 6806–6815. doi 10.3390/molecules160868062.
- Min L.-J., Wang H., Bajsa-Hirschel J., Yu C.-S., Wang B., Yao M.-M., Han L., Cantrell C.L., Duke S.O., Sun N.-B., Liu X.-H. *J. Agric. Food Chem.* **2022**, *70*, 4303–4315. doi 10.1021/acs.jafc.2c00541.
- Кузьмина У.Ш., Раскильдина Г.З., Ишметова Д.В., Сахабутдинова Г.Н., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Вахитова Ю.В., Злотский С.С. *Хим.-фарм. ж.* **2021**, *55* (12), 27–32. [Kuz'mina U.Sh., Raskil'dina G.Z., Ishmetova D.V., Sakhabutdinova G.N., Dzhumaev Sh.Sh., Borisova Yu.G., Vakhitova Yu.V., Zlotskii S.S. *Parm. Chem. J.* **2021**, *55* (12), 1–6]. doi 10.1007/s11094-022-02574-6]

4. Mustafayev N., Novotorzhina N., Ramazanova Y., Muyayeva B., Safarova M., Gakhramanova G., Ismayilov I., Sujayev A. *Chem. Africa*. **2022**, *5*, 821–826. doi 10.1007/s42250-022-00399-0.
5. Kumar K., Pathak S., Upadhyayula S. *Renew. Energy*. **2021**, *167*, 282–293. doi 10.1016/j.renene.2020.11.084.
6. Соков С.А., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Голованов А.А. *ЖХХ*, **2023**, *93*, 1557–1562. [Sokov S.A., Borisova Yu.G., Rackildina G.Z., Zlotskii S.S., Golovanov A.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2023**, *93*, 2493–2497]. doi 10.31857/S0044460X23100025
7. Orth H. *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 544–553. doi 10.1002/ange.19520641908.

Addition of Diols to 2-Methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane

Yu. G. Borisova*, S. A. Sokov, A. A. Golovanov, G. Z. Raskildina, and S. S. Zlotsky

Ufa State Petroleum Technical University, ul. Kosmonavtov, 1, Ufa, 450064 Russia

*e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Received July 8, 2024; revised July 20, 2024; accepted July 23, 2024

A method has been developed for the electrophilic addition of 1,2-, 1,3- and 1,4-diols to 4-methylene-1,3-dioxolane under trifluoroacetic acid catalysis. Conditions for the predominant formation of mono-adducts with yields of 31–70% were selected.

Keywords: 2-methylene-1,4-dioxaspiro[4.5]decane, catalysis, trifluoroacetic acid, electrophilic addition, cyclic acetals, glycols