

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОКСИМЕТИЛАМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ *гем*-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВЫЙ И ЦИКЛОАЦЕТАЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТЫ

Г.З. Раскильдина, В.Ф. Валиев, С.М. Миракян, Р.Р. Чанышев, С.С. Злотский

Гульнара Зинуровна Раскильдина *, Вадим Фирдависович Валиев, Сергей Мартунович Миракян, Ринат Риянович Чанышев, Семён Соломонович Злотский

Кафедра общей, аналитической и прикладной химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: graskildina444@mail.ru*

*Производные 1,3,5-триазины, содержащие один и два циклоацетальных и гем-дихлорциклопропановых фрагмента, находят применение в качестве присадок и биологически активных веществ, алкиламины, содержащие гем-дихлорциклопропановые группы, подавляют рост и развитие двудольных растений на уровне импортных реагентов. Многие аминоспирты широко используются в производстве моющих средств, эмульгаторов, косметических и лекарственных препаратов. Исходя из этого предложен эффективный метод получения N-гидроксиметиламинов, содержащих гем-дихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты, в присутствии $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в качестве катализатора. Соединения с карбаматной группой обладают ярко выраженной биологической и фармакологической активностью, что обуславливает их эффективное использование для получения препаратов для медицинской и сельскохозяйственной промышленности. Поэтому с целью введения карбоциклического фрагмента в ароматические структуры изучены их реакции с фенилизоцианатом и хлорангидами с образованием соответствующих уретана и сложных эфиров с выходом (30–93 %). Обнаружено, что с хлорангидридом *p*-толуолсульфокислоты реакция протекает значительно труднее и выход целевого продукта – бензил[(2,2-дихлорциклопропил)метил]аминометил-4-метилбензенсульфоната – не превышает 30 %. Исследованы методами 1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии структуры полученных соединений и установлено, что гем-дихлорциклопропановый и циклоацетальный группы сохраняются в ходе превращений. Изомерные 2- и 4-хлорметил-1,3-диоксоланы в изученных условиях обладают одинаковой активностью, но существенно уступают 2-хлорметил-гем-дихлорциклопропану. Представленные результаты свидетельствуют о широких возможностях использования в синтезе сложных карбо- и гетероциклических структур третичных оксиметиламинов, содержащих циклоацетальный и циклопропановый фрагменты. Более того, карбо- и гетероциклические соединения с алкиламиногруппами обладают доказанной биологической активностью.*

Ключевые слова: N-гидроксиметилпроизводные, *гем*-дихлорциклопропан, 1,3-диоксолан, вторичные и третичные амины, фенилизоцианат, хлорангидриды

SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF TERTIARY HYDROXYMETHYLAMINES CONTAINING *gem*-DICHLOROCYCLOPROPYL AND CYCLOACETAL FRAGMENTS

G.Z. Raskildina, V.F. Valiev, S.M. Mirakyan, R.R. Chanishev, S.S. Zlotskii

Gulnara Z. Raskildina*, Vadim F. Valiev, Sergey M. Mirakyan, Rinat R. Chanishev, Simon S. Zlotskii
Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia
E-mail: graskildina444@mail.ru*

1,3,5-Triazine derivatives containing one and two cycloacetal and gem-dichlorocyclopropane fragments find application as additives and biologically active substances, alkylamines containing gem-dichlorocyclopropane groups suppress the growth and development of dicotyledonous plants at the level of imported reagents. Many amino alcohols are widely used in the production of detergents, emulsifiers, cosmetic and pharmaceutical products. Based on this the efficient method for the preparation of N-hydroxymethylamines containing gem-dichlorocyclopropane and cycloacetal fragments in the presence of FeCl₃·6H₂O as a catalyst is proposed. The compounds with a carbamate group have a pronounced biological and pharmacological activity, which determines their effective use for the preparation of drugs for the medical and agricultural industries. Therefore, the reaction of aromatic structures containing carbocyclic fragment with phenyl isocyanate and acid chlorides were studied with subsequent of the formation of the corresponding urethane and esters with yield of (30-93%). It was found that the reaction with p-toluenesulfonic acid chloride is much more difficult and the yield of the desired product, benzyl [(2,2-dichlorocyclopropyl)methyl]aminomethyl-4-methylbenzenesulfonate, does not exceed 30%. The structures of the obtained compounds were investigated by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and found that the gem-dichlorocyclopropane and cycloacetal groups are preserved during the conversions. Isomeric 2- and 4-chloromethyl-1,3-dioxolanes under the conditions studied have the same activity, but substantially inferior to 2-chloromethyl-gem-dichlorocyclopropane. The presented results suggest the wide possibilities of using tertiary hydroxymethylamines containing cycloacetal and cyclopropane fragments in the synthesis of complex carbo- and heterocyclic structures. Moreover, carbo- and heterocyclic compounds with alkylamino groups have proven biological activity.

Key words: N-hydroxymethyl derivatives, gem-dichlorocyclopropane, 1,3-dioxolane, secondary and tertiary amines, phenylisocyanate, acid chlorides

Для цитирования:

Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Миракян С.М., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Получение и превращения третичных гидроксиметиламинов, содержащих gem-дихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 16–21

For citation:

Raskildina G.Z., Valiev V.F., Mirakyan S.M., Chanishev R.R., Zlotskii S.S. Synthesis and transformation of tertiary hydroxymethylamines containing gem-dichlorocyclopropyl and cycloacetal fragments. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 16–21

ВВЕДЕНИЕ

Ранее вторичные амины, содержащие gem-дихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты, мы успешно использовали в синтезе третичных аминов, амидов и мочевины различного строения [1-3]. В частности, полученные нами производные 1,3,5-триазина, содержащие один и два циклоацетальных и gem-дихлорциклопропановых фрагмента находят применение в качестве присадок и биологически активных веществ [3], алкиламины, содержащие gem-дихлорциклопропановые группы, подавляют рост и развитие двудольных растений на уровне импортных реагентов [4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGC 5300 Mega

Series «Carlo Erba» с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка длиной 25 м, температура анализа 50-280 °С с программированным нагревом 8 °С/мин. Хромато-масс-спектры записывали на приборах «Fisons» (капиллярная кварцевая колонка DB 560 50 м) и «Focus» с масс-спектрометрическим детектором Finigan DSQ II (температура ионного источника 200 °С, температура прямого ввода 50-270 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, колонка Thermo TR-5MS 50×2,5·10⁻⁴ м, расход гелия 0,7 мл/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCE-500» (¹H 500,13 МГц) в CDCl₃.

*Методика получения аминоспиртов 2а-в, содержащих гем-дихлорциклопропановый и циклоацетальные фрагменты**

В колбу загружали 0,04 моль вторичного амина (9,20 г *N*-бензил-1-1-(2,2-дихлороциклопропил)-метиламина **1а**, 7,72 г *N*-бензил-1-(1,3-диоксолан-4-ил)-метиламина **1б**, 7,72 г *N*-бензил-1-(1,3-диоксолан-2-ил)-метиламина **1в**) в 40 мл смеси этанол-хлороформ (в соотн. 1:1). Затем охлаждали реакционную смесь до 5 °С и при перемешивании вносили 40% р-р 0,08 моль (2,6 г) формалина, 0,0014 моль (0,494 г) катализатора FeCl₃·6H₂O. Реакционную смесь нагревали до 50 °С и перемешивали в течение 5 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали на колонке с силикагелем (высота слоя 2,5 см). Фильтрат сушили MgSO₄. Растворитель отгоняли на атмосферной перегонке. Затем добавляли 20 мл гексана и наблюдали выпадение белого кристаллического осадка, который осаждали на фильтровальной бумаге.

*Методика *N*-алкилирования фенилизоционата аминоспиртом 2а*

В смесь 0,007 моль (2 г) аминоспирта **2а**, 15 мл ДМСО добавляли 0,007 моль (0,8 г) фенилизоционата в 5 мл гексана. Затем при перемешивании нагревали реакционную смесь до 35 °С. По окончании реакции (контроль по ТСХ) смесь охлаждали до комнатной температуры, выпавшие кристаллы отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали водой, отделяли, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из спирта.

*Методика *O*-ацилирования хлорангидрида бензойной кислоты аминоспиртом 2а*

Смесь 0,007 моль (2 г) аминоспирта **2а**, 0,007 моль (0,5 г) сухого пиридина и 0,01 моль (1,4 г) хлорангидрида бензойной кислоты слабо нагревали до 30 °С в течении 1ч. Выделившееся масло при охлаждении и растирании закристаллизовывали в течении суток. Затем в реакционную смесь вливали смесь из 15 г льда и 30 мл 1Н НСl и перемешивали до тех пор, пока не образуется суспензия. Сырой продукт отфильтровывали, промывали ледяной водой и перекристаллизовывали из спирта.

* Исходные вторичные амины **1а-в** были получены по методу, описанному в работе [3]

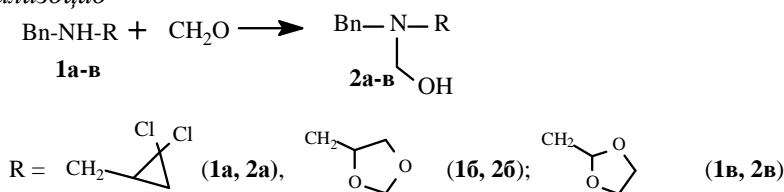
*Методика *O*-алкилирования *p*-толуолсульфохлорида аминоспиртом 2а*

В смесь 0,007 моль (2 г) аминоспирта и 0,007 моль (0,5 г) сухого пиридина при охлаждении до 0 °С и при перемешивании прибавляли 0,007 моль (1,3 г) ПТСХ. Смесь нагревали до 35 °С при постоянном перемешивании в течение 1 ч и оставляли на ночь. Далее промывали ледяной водой до нейтральной реакции. Выпавшие кристаллы отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали водой, отделяли, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из спирта.

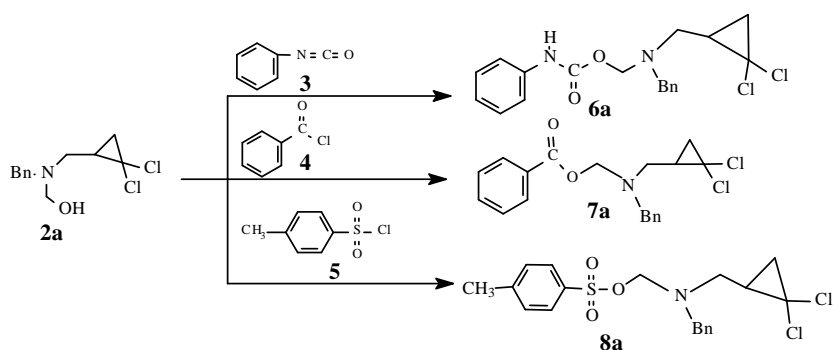
Чистота полученных продуктов определялась методом тонкослойной хроматографии, а их строение – ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продолжая исследования, мы изучили конденсацию вторичных аминов **1а-в** с формальдегидом в присутствии FeCl₃·6H₂O и получили соответствующие гидроксиметилпроизводные **2а-в** с выходами 40-60%.



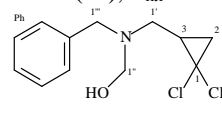
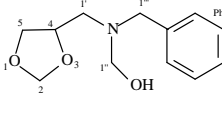
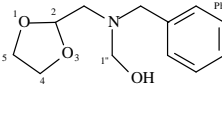
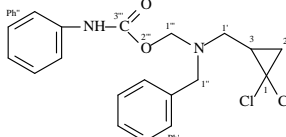
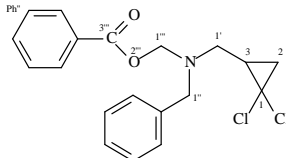
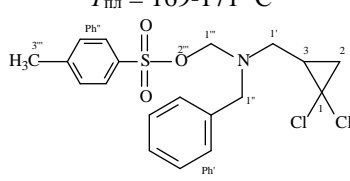
В изученных условиях спирты **2а-в** с вторичными аминами не реагируют и перейти к бисаминам, как это описано в работе [5], нам не удалось. Отметим, что положение метиленовой группы в 1,3-диоксолановом цикле (соединения **1б, в**) не влияет на выход *N*-гидроксиметилпроизводных **2б, в**.



С целью введения карбоциклического фрагмента в ароматические структуры мы осуществили реакцию гидроксиметилпроизводного **2а** с фенилизоцианатом **3** и хлорангидридами **4,5**.

Спектральные и физико-химические характеристики синтезированных соединений 2а-в, 6а-8а

Table. Spectral and physicochemical characteristics of synthesized compounds 2a-v, 6a-8a

Соединение, $T_{пл}$, °С	Выход, %	ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.)
Бензил[(2,2-дихлороциклопропил)метил]аминометанол (2а), $T_{пл} = 72-74$ °С 	40	Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д. J , Гц): 1,62 т (1H, C^2H_a , $^2J = 8,1$; $^3J = 8,1$), 1,88 д.д (1H, C^2H_b , $^2J = 10,7$; $^3J = 8,1$), 1,79 кв (1H, C^3H , $^3J = 6,2$; 13,7), 2,07 т (2H, C^1H_2 , $^2J = 10,0$; $^3J = 7,4$), 2,48 с (1H, OH), 2,99 д (2H, $C^{1''}H_2$, $^2J = 12,7$), 3,25 д (2H, $C^{1''}H_2$, $^2J = 6,7$), 7,36-7,56 м (5H, Ph-). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 25,71 (C^2); 25,84 (C^3); 46,94 (C^1); 50,62 ($C^{1''}$); 60,07 (C^1); 82,07 ($C^{1''}$); 129,23; 129,60; 130,30; 131,17; 131,91; 139,41 (Ph-).
Бензил(1,3-диоксолан-4-илметил)аминометанол (2б), $T_{пл} = 63-65$ °С 	55	Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д. J , Гц): 2,58 с (2H, C^1H_2), 2,87 с (1H, OH), 3,50 т (1H, C^5H_a , $^3J = 6,9$; 7,6; $^3J = 9,0$), 3,59 д (1H, $C^{1''}H_a$, $^2J = 12,1$), 3,84 д (2H, $C^{1''}H_2$, $^2J = 11,2$), 3,90 т (1H, C^5H_b , $^3J = 7,0$; 7,5), 3,97 д (1H, $C^{1''}H_b$, $^2J = 12,1$), 4,09 д.д (1H, C^4H , $^3J = 6,2$; 6,3), 4,82 с (1H, C^2H_a), 4,92 с (1H, C^2H_b), 7,10-7,40 м (5H, Ph-). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 56,15 (C^1); 57,57 ($C^{1''}$); 71,02 (C^5); 72,36 (C^4); 78,39 ($C^{1''}$); 97,36 (C^2); 127,20; 128,16; 128,44; 128,73; 128,98; 140,17 (Ph-).
Бензил(1,3-диоксолан-2-илметил)аминометанол (2в), $T_{пл} = 63-65$ °С 	58	Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д. J , Гц): 2,64 т (2H, C^1H_2 , $^2J = 14,0$; $^3J = 4,0$), 3,02 с (1H, OH), 3,65 кв (2H, C^4H_a , C^5H_a , $^3J = 3,4$; 10,5), 3,67 кв (2H, C^4H_b , C^5H_b , $^3J = 3,4$; 10,5), 3,78 д (2H, $C^{1''}H_2$, $^2J = 11,9$), 4,01 д.д (2H, $C^{1''}H_2$), 4,92 т (1H, C^2H , $^3J = 4,0$), 7,15-7,43 м (5H, Ph-). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 56,53 (C^1); 58,36 ($C^{1''}$); 64,75 ($C^4 + C^5$); 77,76 ($C^{1''}$); 103,72 (C^2); 125,75; 126,14; 126,47; 126,81; 127,10; 138,35 (Ph-).
Бензил[(2,2-дихлорциклопропил)метил]аминометилфенилкарбонат (6а), $T_{пл} = 163-165$ °С 	93	Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д. J , Гц): 1,62 т (1H, C^2H_a , $^2J = 7,8$; $^3J = 7,8$), 1,88 д.д (1H, C^2H_b , $^2J = 10,7$; $^3J = 7,7$), 1,79 кв (1H, C^3H , $^3J = 6,2$; 13,7), 2,98 т (2H, C^1H_2 , $^2J = 13,2$; $^3J = 6,3$), 3,29 д (2H, $C^{1''}H_2$, $^2J = 13,4$), 4,19 д.д (2H, $C^{1''}H_2$, $^2J = 13,1$), 7,22-7,57 м (10H, Ph $^+$, Ph $^-$), 9,59 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 25,86 (C^3); 25,90 (C^2); 46,70 (C^1); 50,2 ($C^{1''}$); 61,78 (C^1); 62,25 ($C^{1''}$); 118,35; 118,45; 122,10; 128,74; 128,99; 129,11; 129,17; 129,43; 130,41; 132,31; 139,84; 140,23 (Ph $^+$ + Ph $^-$); 155,03 ($C^{3''}$).
Бензил[(2,2-дихлорциклопропил)метил]аминометилбензоат (7а), $T_{пл} = 141-143$ °С 	90	Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д. J , Гц): 1,65 т (1H, C^2H_a , $^2J = 7,8$; $^3J = 7,8$), 1,86 д.д (1H, C^2H_b , $^2J = 10,7$; $^3J = 7,7$), 1,79 кв (1H, C^3H , $^3J = 6,2$; 13,7), 2,48 т (2H, C^1H_2 , $^2J = 10,5$; $^3J = 7,2$), 2,91 д.д (1H, $C^{1''}H_a$, $^2J = 13,1$; $^3J = 8,0$), 3,24 д.д (1H, $C^{1''}H_b$, $^2J = 13,1$; $^3J = 6,1$), 4,17 д.д (2H, $C^{1''}H_2$, $^2J = 13,1$), 7,36-7,61 м (10H, Ph $^+$, Ph $^-$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 25,90 (C^3); 25,98 (C^2); 46,65 (C^1); 50,18 ($C^{1''}$); 60,47 ($C^{1''}$); 62,27 (C^1); 127,60; 128,08; 128,21; 128,45; 128,60; 128,77; 128,93; 129,21; 129,57; 129,74; 133,33; 138,10 (Ph $^+$ + Ph $^-$); 165,87 ($C^{3''}$).
Бензил[(2,2-дихлорциклопропил)метил]аминометил-4-метилбензенсульфонат (8а), $T_{пл} = 169-171$ °С 	30	Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д. J , Гц): 1,59 т (1H, C^2H_a , $^2J = 7,8$; $^3J = 7,7$), 1,88 д.д (1H, C^2H_b , $^2J = 10,7$; $^3J = 7,7$), 1,79 кв (1H, C^3H , $^3J = 6,2$; 13,7), 2,52 т (2H, C^1H_2 , $^2J = 10,7$; $^3J = 6,5$), 3,30 д (2H, $C^{1''}H_2$, $^2J = 8,2$), 4,17 д.д (2H, $C^{1''}H_2$, $^2J = 13,1$), 7,07-7,52 м (9H, Ph $^+$, Ph $^-$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ , м.д.): 21,21 ($C^{3''}$); 25,76 (C^3); 25,92 (C^2); 46,91 (C^1); 50,53 ($C^{1''}$); 60,32 (C^1); 81,32 ($C^{1''}$); 125,90; 128,50; 128,684 129,01; 129,18; 129,43; 129,55; 132,17; 138,17; 145,87 (Ph $^+$ + Ph $^-$).

В результате с выходами, близкими к количественным, получены уретан **6a** и эфир **7a**. С хлорангидридом *n*-толуолсульфокислоты **5** реакция протекает значительно труднее и выход целевого продукта **8a** не превышает 30%.

Структуры полученных соединений **2a-в** и **6a-8a** доказаны методами ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии. Структурные характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

В изученных трансформациях гидроксиметилпроизводного **2a** циклопропановое кольцо сохраняется. На это указывает в спектрах ^1H ЯМР молекул **2a**, **6a-8a** сигнал протона при атоме С(3) циклопропановой группы, который резонирует в области δ_{H} 1,79 м.д. в виде квадруплета с 3J 6,2 и 13,7 Гц. В спектре ^{13}C ЯМР соединений **2a**, **6a-8a** присутствуют сигналы углерода эндоциклической CCl_2 -группы в области 60,07-62,27 м.д., CH_2 -группы в области 25,71-25,98 м.д. и метиленовой CH -группы в области 25,76-25,90 м.д. данного фрагмента.

В спектре ^1H ЯМР гетероциклического амина **2б** протоны метиленовой группы при С(2) резонируют в области δ_{H} 4,82 и 4,92 м. д., а также присутствует триплет дублетов около δ_{H} 4,09 м.д. с KCCB 3J 6,2 и 6,3 Гц, соответствующий протону метиновой группы при С(4), что свидетельствует о наличии 4-алкил-1,3-диоксоланового фрагмента.

В случае соединения **2в** спектр содержит два квадруплета в области δ_{H} 3,65 и 3,67 м.д. с 3J 3,4 и 10,5 Гц, отвечающие протонам метиленовых групп при С(4) и С(5), соответственно. Протон метиновой группы при С(2) в виде мультиплета резонирует в области 4,92 м.д., что свидетельствует о наличии 2-алкил-1,3-диоксоланового фрагмента. Сигналы CH_2 -группы соединения **2в** при С(1') про-

являются в более слабом поле с хим. сдвигом в области 2,64 м.д., чем протоны той же группы соединения **2б**, проявляющиеся в более сильном поле (δ_{H} 2,58 м.д.). Присутствуют сигналы ОН-группы в области 2,87 м.д. и 3,02 м.д. для соединений **2б** и **2в**, соответственно.

В спектрах ^{13}C ЯМР характеристичными являются сигналы атома С(4) в области δ_{C} 72,4 м.д. для соединения **2б** и атома С(2) в области 83,7 м.д. для соединения **2в**. Хим. сдвиги сигналов атомов С(2) и С(4) в соединениях **2б** и **2в** также отличаются и резонируют в области 97,4 м.д. и 64,8 м.д., соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о широких возможностях использования в синтезе сложных карбо- и гетероциклических структур третичных оксиметиламинов, содержащих циклоацетальный и циклопропановый фрагменты. Отметим, что карбо- и гетероциклические соединения с алкиламиногруппами обладают доказанной биологической активностью [4, 7].

ВЫВОДЫ

Конденсация с формальдегидом вторичных аминов, содержащих *гем*-дихлорциклопропановый и диоксолановый фрагменты в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, протекает с образованием соответствующих третичных гидроксиметиламинов. Гидроксильная группа в последних может быть использована в синтезе уретанов и сложных эфиров.

Работа выполнена за счет финансирования гранта Российской научного фонда (проект № 15-13-10034) и при финансовой поддержке Президента РФ (стипендия президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам № СП-1960.2015.4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Валиев В.Ф., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез третичных аминов, содержащих *гем*-дихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты. *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. № 5. С. 53-57.
2. Яковенко Е.А., Булатова Ю.И., Миракян С.М., Валиев В.Ф., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Раскильдина Г.З. Производные спиртов и аминов, содержащих циклопропановый и циклоацетальный фрагмент. *Баш. хим. журнал*. 2016. Т. 23. № 4. С. 94-98.
3. Timofeeva S.A., Raskildina G.Z., Spirikhin L.V., Zlotsky S.S. Synthesis of amino derivatives of 1,3,5-triazines containing hetero- and carbocyclic moieties. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 2. P. 239-243. DOI: 10.1134/S1070427212020139.

REFERENCES

1. Valiev V.F., Raskildina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis of tertiary amines containing *gem*-dichlorocyclopropyl and cycloacetal fragments. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2016. V. 89. N 5. P. 53-57 (in Russian).
2. Yakovenko E.A., Bulatova Yu.I., Mirakyan S.M., Valiev V.F., Borisova Yu.G., Mikhailova N.N., Raskildina G.Z. Derivatives of alcohols and amines containing cyclopropane and cycloacetal fragments. *Bash. Khim. Zhurn.* 2016. V. 23. N 4. P. 94-98 (in Russian).
3. Timofeeva S.A., Raskildina G.Z., Spirikhin L.V., Zlotsky S.S. Synthesis of amino derivatives of 1,3,5-triazines containing hetero- and carbocyclic moieties. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 2. P. 239-243. DOI: 10.1134/S1070427212020139.

4. Казакова А.Н., Кузнецов В.М., Мусавирова Л.Р., Михайлова Н.Н., Богомазова А.А., Мудрик Т.П., Злотский С.С. Гербицидная активность замещенных гем-дихлорциклопропанов. *Баш. хим. журнал*. 2013. Т. 20. № 1. С. 8-10.
5. Beifuss U., Ledderhose S., Ondrus V. Generation of cationic 2-azabutadienes from N, S-acetals and their use for the regio- and diastereoselective synthesis of 1,2,3,4-tetrahydroquinolines by intermolecular $[4\pi + 2\pi]$ cycloadditions. *ARKIVOC*. 2005. V. 147-173. P. 172-173.
6. Шириязданова А.Р., Казакова А.Н., Злотский С.С. Относительная активность стереоизомерных 1,3-дихлорпропенов в реакциях O-алкилирования и дихлоркарбенирования. *Баш. хим. журнал*. 2009. Т. 16. № 4. С. 102.
7. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Мрясова Л.М., Кузнецов В.М., Злотский С.С. Регуляторы роста растений на основе циклических кеталей и их производных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 95-101.
4. Kazakova A.N., Kuznetsov V.M., Musavirov L.R., Mikhailova N.N., Bogomazova A.A., Mudrik T.P., Zlotsky S.S. The herbicidal activity of substituted gem-dichlorocyclopropanes. *Bash. Khim. Zhurn.* 2013. V. 20. N 1. P. 8-10 (in Russian).
5. Beifuss U., Ledderhose S., Ondrus V. Generation of cationic 2-azabutadienes from N,S-acetals and their use for the regio- and diastereoselective synthesis of 1,2,3,4-tetrahydroquinolines by intermolecular $[4\pi + 2\pi]$ cycloadditions. *ARKIVOC*. 2005. V. 147-173. P. 172-173.
6. Shiriyazdanova A.R., Kazakova A.N., Zlotsky S.S. Relative activity of stereoisomeric 1,3-dichloropropenes in reactions of O-alkylation and dichlorocarbenation. *Bash. Khim. Zhurn.* 2009. V. 16. N 4. P. 102 (in Russian).
7. Raskildina G.Z., Borisova Yu.G., Mikhailova N.N., Mryasova L.M., Kuznetsov V.M., Zlotsky S.S. Plant growth regulators based on the cyclic ketals and their derivatives. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 95-101 (in Russian).

*Поступила в редакцию 28.03.2017
Принята к опубликованию 13.06.2017*

*Received 28.03.2017
Accepted 13.06.2017*