

**ЩЕЛОЧНОЙ АЛКОГОЛИЗ 2-ФЕНИЛ-гем-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНА  
В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ****Ю.Г. Борисова, А.И. Мусин, А.В. Войнов, Л.В. Спирихин,  
Р.М. Султанова, Г.З. Раскильдина, С.С. Злотский**

Юлианна Геннадьевна Борисова (ORCID 0000-0001-6452-9454)\*, Айрат Ильдарович Мусин (ORCID 0000-0002-8662-9680), Виктор Алексеевич Войнов (ORCID 0009-0005-9749-4338), Римма Марсельевна Султанова (ORCID 0000-0001-6719-2359), Гульнара Зинуровна Раскильдина (ORCID 0000-0001-9770-5434), Семен Соломонович Злотский (ORCID 0000-0001-6365-5010)

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450064

E-mail: yulianna\_borisova@mail.ru\*, musin\_1995@list.ru, viktor-voinov777@mail.ru, rimmams@yandex.ru, graskildina444@mail.ru, nocturne@mail.ru

Леонид Васильевич Спирихин (ORCID 0000-0002-3163-882X)

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, пр. Октября, 71, Уфа, Российская Федерация, 450054

E-mail: spirleonid@yandex.ru

*Щелочным алкоголизом 2-фенил-гем-дихлорциклопропана синтезированы в условиях микроволнового излучения (МВИ) ацетали  $\alpha$ -фенилакролеина: [1-(диэтиксиметил)винил]бензен, [1-(ди-пропилоксиметил)винил]бензен, [1-(ди-изо-пропилоксиметил)винил]бензен, [1-(дибутоксиметил)винил]бензен, [1-(ди-изо-бутоксиметил)винил]бензен, {1-[бис(1-метилбутоксиметил)винил]бензен, [1-(диалли-локсиметил)винил]бензен, 1,1-[(2-фенилпроп-1-ен-3,3-диил)бис(окси-метилен)]добензен. Установлено, что микроволновое излучение сокращает время синтеза на 70%, при этом выход составляет более 80%, а селективность образования ацеталей более 90%. Методом конкурентной кинетики установлено, что первичные спирты, такие как этанол, пропанол и бутанол в процессах алкоголиза проявляют близкую активность. Методами ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) и хромато-масс-спектрометрии изучены структуры полученных соединений. Образование ацеталей доказано наличием сигналов четвертичного атома углерода в области  $\delta_c$  142,35-146,49 м.д., дублетным сигналом протонов при  $\delta_H$  5,01-5,71 м.д. и синглетным сигналом протона метиновой группы в области при 4,89-5,50 м.д. Анализ масс-спектров ацеталей показал наличие максимальной интенсивности оксониевых ионов, обусловленное  $\alpha$ -,  $\beta$ -разрывом относительно атома кислорода. Для полученных ацеталей регистрировалось наличие в масс-спектрах катионов  $[M-H]^+$ , образованных в результате выброса радикала водорода из молекулярного ион-радикала. Пики ионов  $[M-R]^+$  и  $[M-H]^+$  при этом по интенсивности уступали катионам  $[M-RO]^+$ . Вероятнее всего, это объясняется стабильностью катионов  $[M-RO]^+$  относительно  $[M-C_6H_5C_2H_2]^+$  и  $[M-H]^+$ , а также легкостью элиминирования  $RO^\cdot$  из алкоксигруппы. Кроме того, для ацеталей данного типа, наблюдалось образование катион-радикала с  $m/z = 132$ , возникающего в результате выброса радикала R из второй алкоксигруппы. Так же масс-спектры ацеталей характеризовались наличием катиона  $m/z = 77$  и интенсивностью 29-80%.*

**Ключевые слова:** щелочной алкоголиз, гем-дихлорциклопропан, относительная активность, линейные ацетали  $\alpha$ -фенилакролеина

## ALKALI ALCOHOLYSIS OF 2-PHENYL-*gem*-DICHLOROCYCLOPROPANE UNDER MICROWAVE RADIATION CONDITIONS

Yu.G. Borisova, A.I. Musin, A.V. Voinov, L.V. Spirikhin, G.Z. Raskil'dina, R.M. Sultanova, S.S. Zlotskii

Yulianna G. Borisova (ORCID 0000-0001-6452-9454)\*, Airat I. Musin (ORCID 0000-0002-8662-9680), Viktor A. Voinov (ORCID 0009-0005-9749-4338), Rimma M. Sultanova (ORCID 0000-0001-6719-2359), Gul'nara Z. Raskil'dina (ORCID 0000-0001-9770-5434), Semyon S. Zlotskii (ORCID 0000-0001-6365-5010)

Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450064, Russia

E-mail: yulianna\_borisova@mail.ru\*, musin\_1995@list.ru, viktor-voinov777@mail.ru, rimmams@yandex.ru, graskildina444@mail.ru, nocturne@mail.ru

Leonid V. Spirikhin (ORCID 0000-0002-3163-882X)

Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Oktyabrya ave., 71, Ufa, 450054, Russia

E-mail: spirleonid@yandex.ru

*By alkaline alcoholysis of 2-phenyl-gem-dichlorocyclopropane,  $\alpha$ -phenylacrolein acetals were synthesized under microwave irradiation (MWI) conditions: [1-(diethoxymethyl)vinyl]benzene, [1-(di-propyloxymethyl)vinyl]benzene, [1-(di-iso-propyloxymethyl)vinyl]benzene, [1-(dibutoxymethyl)vinyl]benzene, [1-(di-iso-butoxymethyl)-vinyl]benzene, {1-[bis(1-methylbutoxy)methyl]vinyl}benzene, [1-(diallyloxymethyl)vinyl]benzene, 1,1-[(2-phenylprop-1-en-3,3-diyl)bis(oxymethylene)]dibenzene. It was found that microwave radiation reduces the synthesis time by 70%, while the yield is more than 80%, and the selectivity of acetal formation is more than 90%. Using the method of competitive kinetics, it was established that primary alcohols such as ethanol, propanol and butanol are similar in activity. The structures of the obtained compounds were studied using nuclear magnetic resonance (NMR) and chromatography-mass spectrometry methods. The formation of acetals is proven by the presence of signals from the quaternary carbon atom in the region  $\delta_c$  142.35-146.49 ppm, and a doublet signal from protons at  $\delta$ , 5.01–5.71 ppm. and a singlet signal of the proton of the methine group in the region at 4.89-5.50 ppm. Analysis of the mass spectra of acetals showed the presence of maximum intensity of oxonium ions, due to  $\alpha$ -,  $\beta$ -break relative to the oxygen atom. For the obtained acetals, the presence in the mass spectra of  $[M-H]^+$  cations, formed as a result of the release of a hydrogen radical from a molecular radical ion, was recorded. The peaks of  $[M-R]^+$  and  $[M-H]^+$  ions were inferior in intensity to  $[M-RO]^+$  cations. Most likely, this is explained by the stability of the  $[M-RO]^+$  cations relative to  $[M-C_6H_5C_2H_2]^+$  and  $[M-H]^+$ , as well as the ease of eliminating  $RO\cdot$  from the alkoxy group. In addition, for acetals of this type, the formation of a radical cation with  $m/z = 132$  was observed, resulting from the release of the  $R$  radical from the second alkoxy group. Also, the mass spectra of acetals were characterized by the presence of a cation  $m/z = 77$  and an intensity of 29-80%.*

**Keywords:** alkaline alcoholysis, *gem*-dichlorocyclopropane, relative activity, linear acetals of  $\alpha$ -phenylacrolein

### Для цитирования:

Борисова Ю.Г., Мусин А.И., Войнов А.В., Спирихин Л.В., Султанова Р.М., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Щелочной алкоголиз 2-фенил-*gem*-дихлорциклопропана в условиях микроволнового излучения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 15–21. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7046.

### For citation:

Borisova Yu.G., Musin A.I., Voinov A.V., Spirikhin L.V., Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. Alkali alcoholysis of 2-phenyl-*gem*-dichlorocyclopropane under microwave radiation conditions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 11. P. 15–21. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711. 7046.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что линейные и циклические ацетали находят применение в качестве компонентов

моторных топлив, лакокрасочных материалов, ингибиторов коррозии и др. [1-6]. Предлагается использовать линейные и циклические ацетали не-

предельных альдегидов в синтезе биологически активных препаратов и полимеров [7-11]. На основе ацеталей пентаэритрита и дипентаэритрита получены перспективные бактерициды превосходящие по активности зарубежные образцы [12, 13].

Ранее нами были описаны селективные методы получения циклических ацеталей непредельных альдегидов [14]. Склонность  $\alpha$ - и  $\beta$ -непредельных альдегидов к полимеризации снижает выход соответствующих ацеталей. В этой связи, нами был осуществлен синтез ацеталей  $\alpha$ -фенилакролеина щелочным алкоголизом 2-фенил-гем-дихлорциклопропана. Доступность реагентов [15] и простота реакции позволяет считать ее наиболее удобным методом получения соответствующих ацеталей  $\alpha$ -фенилакролеина. Однако, высокий выход ацеталей достигается при температурах не ниже 130-150 °С и продолжительности реакции более 20 ч. Кроме того, в реакцию практически не вступают *втор-* и *изо*-алканылы.

Известно [16, 17], что использование микроволнового излучения (МВИ) позволяет в ряде случаев понизить температуру и сократить время синтеза, что приводит к повышению селективности образования целевых продуктов.

В этой связи, представляло интерес определить влияние микроволнового излучения на процесс щелочного расщепления 2-фенил-гем-дихлорциклопропана до ацеталей  $\alpha$ -фенилакролеина спиртами различного строения.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анализ реакционных масс и запись масс-спектров соединений осуществляли на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с базой NIST 2012 (National Institute of Standards and Technology, США), состоящем из газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» и масс-спектрометрического детектора. Рабочие параметры хроматографа: капиллярная колонка (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) CR-5 длиной 30 м и диаметром 0,25 мм, температура колонки от 80 до 280 °С, длительность анализа – 20 мин, количество изотерм – 2, газ-носитель – гелий, скорость нагрева – 20 град/мин. Рабочие параметры масс-спектрометрического детектора: температура источника ионов – 260 °С, температура переходной линии – 300 °С, диапазон сканирования – 30-300 Да, давление – 37-43 мТорр. Для получения масс-спектров

соединений использовали метод ионизации электронным ударом. Спектры ядерного магнитного резонанса  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (ЯМР) регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (Bruker Corporation, США) с рабочими частотами 500 и 125 МГц, соответственно; растворитель –  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги приведены по шкале  $\delta$  (м.д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Константы спин-спинового взаимодействия ( $J$ ) приведены в Гц.

В качестве источника микроволнового излучения использовали микроволновую систему синтеза «Sineo UWave-2000» мощностью 1000 Вт и оснащенную иммерсионной ультразвуковой установкой с регулируемым диапазоном мощности ультразвука: 0-800 Вт, частотой 28 кГц. Цифровая система магнитного перемешивания со скоростью вращения от 30 до 1600 об/мин. Инфракрасный диапазон измерения температуры от 0 до 900 °С с отклонением  $\pm 1$  °С, диапазон температур термомпары Pt 100 от 0 до 300 °С с отклонением  $\pm 1$  °С.

2-Фенил-гем-дихлорциклопропан был получен по общей методике [18, 19].

Методика алкоголиза 2-фенил-гем-дихлорциклопропана в условиях термического нагрева представлена в статье [20].

*Методика алкоголиза 2-фенил-гем-дихлорциклопропана в условиях микроволнового излучения.*

К раствору 10 г (0,04 моль) 2-фенил-1,1-дихлорциклопропана в спирте (300 мл) добавляли 2,24 г (0,04 моль) NaOH кипятили 3-5,5 ч. в условиях микроволнового излучения. По окончании реакции (до полной конверсии исходного циклопропана) реакционную массу охлаждали, добавляли 10 мл бензола, промывали насыщенным раствором соли ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), осушали и растворитель удаляли. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии, элюент – гексан – этилацетат (9,5 : 0,5).

По данной методике получены:

**[1-(диэтиксиметил)винил]бензен 10.** Выход 97%. Ткип. = 98-99 °С (2 мм рт. ст.). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 1,25 т (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $J = 5,73$  Гц), 3,58 к (2H,  $2\text{CH}_a^1$ ,  $J = 7,1$  Гц), 3,69 к (2H,  $2\text{CH}_b$ ,  $J = 7,1$  Гц), 5,30 с (1H, CH), 5,59 д (2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 3,0$  Гц), 7,29-7,33 (м., 4 H, 4 CH), 7,58 (д., 2H, CH,  $J = 7,0$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР,  $\delta_c$ , м.д.: 15,07 ( $\text{CH}_3$ ), 15,18 ( $\text{CH}_3$ ), 61,39 ( $2\text{CH}_2$ ), 101,86 (CH), 115,69 ( $\text{CH}_2$ ), 126,82-138,54 (Ph-), 144,99 (C). Масс-спектр  $m/z$ , ( $I_{\text{отн}}$ , %): 206/<1, 205/21, 161/100, 132/32, 104/50, 77/76.

\* Здесь и далее под буквами а и б обозначены неэквивалентные протоны метиленовой группы

**[1-(дипропилоксиметил)винил]бензен**

**11.** Выход 98%. Ткип. = 111-112 °С (2 мм рт. ст.). Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР, δ, м. д. (J, Гц): 1,00 т (6Н, 2СН<sub>3</sub>, J = 7,49 Гц), 1,68 кв (4Н, 2 СН<sub>2</sub>, J = 7,0 Гц), 3,52 кв (2Н, 2 СН<sub>а</sub>, J = 7,1 Гц), 3,66 кв (2Н, 2 СН<sub>б</sub>, J = 7,1 Гц), 5,37 с (1Н, СН), 5,58 д (2Н, СН<sub>2</sub>, J = 3,1 Гц), 7,26-7,38 м (4 Н, 4 СН), 7,62 д (2Н, СН, J = 7,4 Гц). <sup>13</sup>С ЯМР, δ<sub>с</sub>, м.д.: 10,80 (2 СН<sub>3</sub>), 23,03 (2 СН<sub>2</sub>), 67,53 (2СН<sub>2</sub>), 101,99 (СН), 115,61 (СН<sub>2</sub>), 126,89-138,63 (Ph-), 145,10 (С). Масс-спектр *m/z*, (I<sub>отн.</sub>, %): 234/2, 233/11, 175/100, 132/44, 104/66, 77/78.

**[1-(ди-изо-пропилоксиметил)винил]бензен 12.** Выход 92%. Ткип. = 110-111 °С (2 мм рт. ст.). Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР, δ, м. д. (J, Гц): 1,00 дд (12Н, 4 СН<sub>3</sub>, J = 7,49 Гц), 3,52 т (1Н, СН, J = 6,1 Гц), 5,35 с (1Н, СН), 5,61 д (2Н, СН<sub>2</sub>, J = 3,1 Гц), 7,22-7,51 м (4 Н, 4 СН), 7,61 д (2Н, СН, J = 10,2 Гц). <sup>13</sup>С ЯМР, δ<sub>с</sub>, м.д.: 22,43 (2 СН<sub>3</sub>), 22,57 (2 СН<sub>3</sub>), 68,12 (2 СН), 99,76 (СН), 115,35 (СН<sub>2</sub>), 124,39-134,64 (Ph-), 146,49 (С). Масс-спектр *m/z*, (I<sub>отн.</sub>, %): 234/1, 233/9, 175/100, 132/36, 104/61, 77/80.

**[1-(дибутоксиметил)винил]бензен 13.** Выход 98%. Ткип. = 126-127 °С (2 мм рт. ст.). Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР, δ, м. д. (J, Гц): 0,95 т (6Н, 2 СН<sub>3</sub>, J = 7,3 Гц), 1,40 кв (4Н, 2СН<sub>2</sub>, J = 7,53 Гц), 1,62 кв (4Н, 2СН<sub>2</sub>, J = 6,90 Гц), 3,52 кв (2Н, 2 СН<sub>а</sub>, J = 6,5 Гц), 3,63 кв (2Н, СН<sub>б</sub>, J = 6,5 Гц), 5,31 с (1Н, СН), 5,60 д (СН<sub>2</sub>, J = 3,96 Гц), 7,31-7,39 м (4Н, 4 СН), 7,59 д (1Н, СН, J = 7,73 Гц). <sup>13</sup>С ЯМР, δ<sub>с</sub>, м.д.: 13,87 (2 СН<sub>3</sub>), 19,45 (2 СН<sub>2</sub>), 31,83 (2 СН<sub>2</sub>), 65,58 (2 СН<sub>2</sub>), 101,95 (СН), 115,59 (СН<sub>2</sub>), 126,85-138,58 (4 СН), 145,02 (С). Масс-спектр *m/z*, (I<sub>отн.</sub>, %): 262/2, 261/4, 189/98, 132/38, 104/56, 77/80.

**[1-(ди-изо-бутоксиметил)винил]бензен**

**14.** Выход 98%. Ткип. = 121-122 °С (2 мм рт. ст.). Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР, δ, м. д. (J, Гц): 0,98 т (12 Н, 4 СН<sub>3</sub>, J = 6,78 Гц), 1,88-1,96 м (2Н, 2 СН<sub>2</sub>), 3,28 кв (2Н, 2 СН<sub>а</sub>, J = 6,5 Гц), 3,41 кв (2Н, СН<sub>б</sub>, J = 6,5 Гц), 5,30 с (1Н, СН), 5,60 д (СН<sub>2</sub>, J = 3,90 Гц), 7,30-7,38 м (4Н, 4 СН), 7,58 д (1Н, СН, J = 6,98 Гц). <sup>13</sup>С ЯМР, δ<sub>с</sub>, м.д.: 19,08 (4 СН<sub>3</sub>), 28,43 (2 СН), 72,49 (2 СН<sub>2</sub>), 101,96 (СН), 115,57 (СН<sub>2</sub>), 126,86-138,57 (4 СН), 144,98 (С). Масс-спектр *m/z*, (I<sub>отн.</sub>, %): 262/12, 261/10, 189/100, 132/76, 104/43, 77/29.

**{1-[бис(1-метилбутокси)метил]винил}бензен 15.** Выход 92%. Ткип. = 131-132 °С (2 мм рт. ст.). Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР, δ, м. д. (J, Гц): 0,89 (т., 6 Н, 2 СН<sub>3</sub>, J = 8,8 Гц), 1,06 (т., 6 Н, 2 СН<sub>3</sub>, J = 8,3 Гц), 1,77-1,83 (м., 4Н, 2 СН<sub>2</sub>), 3,56 (т., 1Н, СН, J = 6,0 Гц), 5,31 (с., 1Н, СН), 5,62 (д., СН<sub>2</sub>, J = 3,92 Гц), 7,23-7,34 (м., 4Н, 4 СН), 7,61 (д., 1Н, СН, J = 6,98 Гц). <sup>13</sup>С ЯМР, δ<sub>с</sub>, м.д.: 12,89 (2 СН<sub>3</sub>), 21,89 (2 СН<sub>3</sub>), 69,59 (2 СН), 101,70 (СН), 114,92 (СН<sub>2</sub>), 124,34-

134,61 (Ph-), 144,99 (С). Масс-спектр *m/z*, (I<sub>отн.</sub>, %): 262/3, 261/12, 189/100, 132/48, 104/31, 77/89, 43/23.

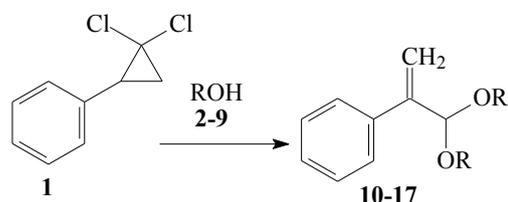
**[1-(диаллилоксиметил)винил]бензен 16.**

Выход 91%. Ткип. = 108-109 °С (2 мм рт. ст.). Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР, δ, м. д. (J, Гц): 4,01 кв (2Н, 2 СН<sub>а</sub>, J = 6,5 Гц), 4,23 кв (2Н, СН<sub>б</sub>, J = 6,5 Гц), 5,25 д (2Н, 2 СН<sub>а</sub>, J = 9,71 Гц), 5,40 д (2Н, СН<sub>б</sub>, J = 9,72 Гц), 5,50 с (1Н, СН), 5,71 д (СН<sub>2</sub>, J = 3,85 Гц), 5,97-6,01 м (1Н, СН), 7,35-7,49 м (4Н, 4 СН), 7,66 д (1Н, СН, J = 7,05 Гц). <sup>13</sup>С ЯМР, δ<sub>с</sub>, м.д.: 66,53 (2 СН<sub>2</sub>), 100,71 (СН), 116,29 (СН<sub>2</sub>), 116,81 (СН<sub>2</sub>), 126,93-138,42 (4 СН), 144,58 (С). Масс-спектр *m/z*, (I<sub>отн.</sub>, %): 230/1, 229/6, 173/100, 132/34, 104/61, 77/49.

**1,1-[(2-фенилпроп-1-ен-3,3-дил)бис(оксиметилен)]добензен 17.** Выход 93%. Ткип. = 145-146 °С (1 мм рт. ст.). Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР, δ, м. д. (J, Гц): 3,31 кв (2Н, 2 СН<sub>а</sub>, J = 7,36 Гц), 3,44 кв (2Н, СН<sub>б</sub>, J = 7,4 Гц), 4,89 с (1Н, СН), 5,01 д (СН<sub>2</sub>, J = 3,93 Гц), 7,29-7,33 м (4Н, 4 СН), 7,56 д (1Н, СН, J = 6,98 Гц). <sup>13</sup>С ЯМР, δ<sub>с</sub>, м.д.: 68,98 (2 СН<sub>2</sub>), 100,66 (СН), 116,83 (СН<sub>2</sub>), 126,30-138,67 (4 СН), 142,35 (С). Масс-спектр *m/z*, (I<sub>отн.</sub>, %): 330/1, 329/10, 223/100, 132/45, 104/39, 91/45, 77/80.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было установлено, что МВИ позволяет снизить температуру и сократить время расщепления карбоцикла **1** спиртами **2-9**, при этом конверсия **1** достигает 90%, за 3-5ч при селективности образования ацеталей **10-17** до 98% (схема 1).



R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (**2**, **10**), *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (**3**, **11**), *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (**4**, **12**), *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**5**, **13**), *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**6**, **14**), *втор*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**7**, **15**), СН<sub>2</sub>=СН-СН<sub>2</sub> (**8**, **16**), С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>СН<sub>2</sub> (**9**, **17**)

Схема 1  
Scheme 1

Для алканолов **2-7** эти результаты (конверсия 1 ≥ 90%, селективность ≥ 98) достигаются за 3-4 ч при 100-130 °С и только в случае бензильного спирта **9** требуется 5,5 ч и 150 °С (табл. 1).

Для оценки относительной активности спиртов **2-9** в реакции щелочного алкоголиза использовали метод конкурентных реакций. Относительную реакционную способность (табл. 2) определяли при 100 °С действием эквимольной смеси этанола **2** и одного из спиртов **3-9** на 2-фенил-гем-дихлорциклопропан **1** (мольное соотношение **1** : **2** : **3-9**) = 0,5 : 1 : 1).

Таблица 1

Щелочной алкоголиз 2-фенил-гем-дихлорциклопропана **1** в условиях МВИ  
(мольное соотношение гем-дихлорциклопропан : спирт : щелочь = 1 : 5 : 2)  
Table 1. Alkaline alcoholysis of 2-phenyl-gem-dichlorocyclopropane **1** under MVI conditions  
(the molar ratio of gem-dichlorocyclopropane : alcohol : alkali = 1 : 5 : 2)

Исходные реагенты	Продукты реакции	Условия		Конверсия реагента <b>1</b> , %	Селективность образования ацеталей <b>10-17</b> , %	
		T, °C	Время реакции, ч			
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>10</b>	100	3	97	98
	<b>3</b>	<b>11</b>	110	3,5	97	
	<b>4</b>	<b>12</b>		4	93	92
	<b>5</b>	<b>13</b>	130	3,5	97	98
	<b>6</b>	<b>14</b>			97	
	<b>7</b>	<b>15</b>		4	90	95
	<b>8</b>	<b>16</b>		3,5	92	90
	<b>9</b>	<b>17</b>	150	5,5	95	92

Таблица 2

Относительная реакционная способность спиртов 3-9 в щелочном расщеплении 2-фенил-гем-дихлорциклопропана **1** (мольное соотношение 1 : 2 : (3-9) = 0.5 : 1 : 1), 100 °C

Table 2. The relative reactivity of alcohols 3-9 in the alkaline cleavage of 2-phenyl-gem-dichlorocyclopropane **1** (molar ratio 1 : 2 : (3-9) = 0.5 : 1 : 1), 100 °C

Исходные реагенты		Продукты реакции		Соотношение линейных ацеталей в реакционной массе	
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>10 : 11 = 1.5 : 1</b>
		<b>4</b>		<b>12</b>	<b>10 : 12 = 5 : 1</b>
		<b>5</b>		<b>13</b>	<b>10 : 13 = 1.5 : 1</b>
		<b>6</b>		<b>14</b>	<b>10 : 14 = 2 : 1</b>
		<b>7</b>		<b>15</b>	<b>10 : 15 = 4 : 1</b>
		<b>8</b>		<b>16</b>	<b>10 : 16 = 8 : 1</b>
		<b>9</b>		<b>17</b>	<b>10 : 17 = 10 : 1</b>

Согласно полученным результатам (табл. 2), на начальных стадиях (конверсия карбоцикла **1** не более 25%), относительная реакционная способность первичных насыщенных спиртов **2**, **3** и **5** близка. Изобутанол **6** уступает этанолу **2**, тогда как вторичные спирты изопропанол **4** и 2-бутанол **7** в 4-5 раз менее активны чем этанол **2**. Мы связываем это со стерическими затруднениями, возникающими при замещении атомов хлора в CCl<sub>2</sub> группе карбоцикла **1**.

Вероятно, в этом случае стабилизация отрицательного заряда на атомах кислорода *n*-электронами бензильного и аллильного заместителей снижает способность замещать Cl-анион из CCl<sub>2</sub> группы.

Структура полученных соединений **10-17** подтверждается спектроскопией <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР а также масс-спектрами. На образование ацеталей **10-17** указывают сигналы четвертичного атома углерода в области δс 142,35-146,49 м.д. в спектрах <sup>13</sup>C ЯМР, а также дублетный сигнал протонов метиленовой группы при δн 5,01-5,71 м.д. Отметим, что в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР протон метиновой группы, связанной с двумя атомами кислорода проявляется в виде синглета в слабой области при 4,89-5,50 м.д.

Анализ масс-спектров ацеталей **10-17** показывает, что максимальную интенсивность проявляют оксониевые ионы, обусловленные α-, β-разрывом относительно атома кислорода (Схема 2).

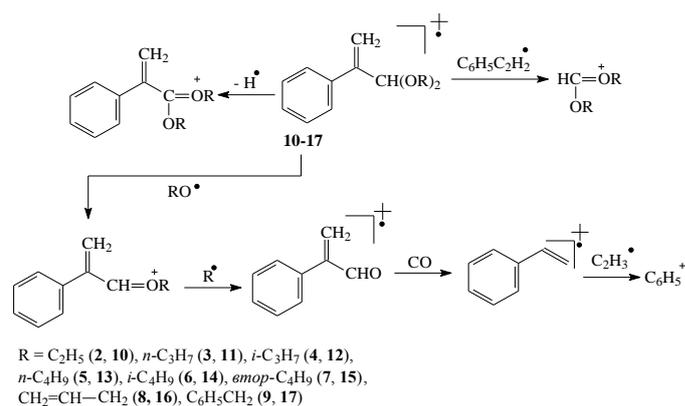
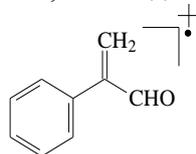


Схема 2  
Scheme 2

Для ацеталей **10-17** регистрировалось наличие в масс-спектрах катионов [M-H]<sup>+</sup>, образованных в результате элиминирования атома водорода из молекулярного катион-радикала. Пики ионов

$[M-R]^+$  и  $[M-H]^+$ , по интенсивности уступают катионам  $[M-RO]^+$ . Вероятнее всего, это объясняется стабильностью катионов  $[M-RO]^+$  относительно  $[M-C_6H_5C_2H_2]^+$  и  $[M-H]^+$ , а так же легкостью элиминирования  $RO\cdot$  из алкоксигруппы. Кроме того, для ацеталей, наблюдается образование катион-радикала



с  $m/z = 132$ , возникающего в результате отщепления радикала R из второй алкоксигруппы. Отметим, что масс-спектры ацеталей **10-17** характеризуются наличием катиона  $m/z = 77$  и интенсивностью 29-80%.

### ВЫВОДЫ

Под действием микроволнового излучения в щелочной среде спирты разрушают 2-фенил-гемдихлорциклопропан до соответствующих ацеталей  $\alpha$ -фенилакролеина, выход которых составляет 90-98%. Методом конкурентной кинетики установлено, что первичные спирты, такие как этанол, пропанол и бутанол в процессах алкоголиза проявляют близкую активность. Изобутанол в 2 раза уступает по активности этанолу. Изопропанол и 2-бутанол в 4-5 раз менее активны чем этанол.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources. *Pet. Chem.* 2015. V. 55. N 1. P. 1-21. DOI: 10.1134/S0965544115010107.
2. Опарина Л.А., Кольванов Н.А., Ганина А.А., Дьячкова С.Г. Арилбутилацетали-октаноповышающие оксигенатные добавки к моторным топливам. *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 1. С. 148-153. DOI: 10.31857/S0028242120010104.
3. Mota C.J.A., da Silv C.X.A., Rosenbach N., Costa J., da Silva F. Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines energy. *Fuels*. 2010. V. 24. P. 2733. DOI: 10.1021/ef9015735.
4. Samoilov V.O., Maximov A.L., Stolonogova T.I., Chernysheva E.A., Kapustin V.M., Karpunina A.O. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part I: Comparison between solketal and its methyl ether. *Fuel*. 2019. V. 249. P. 486. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.02.098.
5. Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Спирихин Л.В., Султанова Р.М., Злотский С.С. Синтез, строение и биологическая активность 2,2,4-тризамещенных 1,3-диоксоланов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 9. С. 20-27.
6. Опарина Л.А., Кольванов Н.А., Гусарова Н.К., Сапрыгина В.Н. Оксигенатные добавки к топливу на основе возобновляемого сырья. *Изв. вузов. Приклад. химия и биотехнол.* 2018. Т. 8. № 1. С. 19-34. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34.
7. Raskil'dina G.Z., Dzhumaev S.S., Borisova Y.G., Zlotskii S.S., Kuzmina U.S., Ishmetova D.V., Vakhitova Y.V. Synthesis and cytotoxic properties of some cyclic acetals of diols and

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания *Минобрнауки России в сфере научной деятельности FEUR-2023-0006 «Разработка и создание малотоннажных продуктов и реагентов (ингибиторы коррозии и солеотложения, антиоксиданты, биоциды, присадки и др.) для процессов нефтегазохимии и очистки водных сред от загрязнений, замещающих импортные вещества и материалы. Теоретические и экспериментальные подходы».*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

*The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of Russia in the field of scientific activity FEUR-2023-0006 "Development and creation of low-tonnage products and reagents (corrosion and scale inhibitors, antioxidants, biocides, additives, etc.) for oil and gas chemistry processes and purification of aquatic environments from contaminants, replacing imported substances and materials. Theoretical and experimental approaches."*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

### REFERENCES

1. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources. *Pet. Chem.* 2015. V. 55. N 1. P. 1-21. DOI: 10.1134/S0965544115010107.
2. Oparina L.A., Kolyvanova N.A., Ganina A.A., Dyachkova S.G. Arylbutyl acetals-octane-enhancing oxygenate additives to motor fuels. *Neftekhimiya*. 2020. V. 60. N 1. P. 148-153 (in Russian). DOI: 10.31857/S0028242120010104.
3. Mota C.J.A., da Silv C.X.A., Rosenbach N., Costa J., da Silva F. Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines energy. *Fuels*. 2010. V. 24. P. 2733. DOI: 10.1021/ef9015735.
4. Samoilov V.O., Maximov A.L., Stolonogova T.I., Chernysheva E.A., Kapustin V.M., Karpunina A.O. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part I: Comparison between solketal and its methyl ether. *Fuel*. 2019. V. 249. P. 486. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.02.098.
5. Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskildina G.Z., Spirikhin L.V., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. Synthesis, structure and biological activity of 2,2,4-trisubstituted of 1,3-dioxolanes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 9. P. 20-27 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6829.
6. Oparina L.A., Kolyvanova N.A., Gusarova N.K., Saprygina V.N. Oxygenate additives to fuels based on renewable raw materials. *Izv. Vuzov. Priklad. Khim. Biotekhnol.* 2018. V. 8. N 1. P. 19-34. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34.
7. Raskil'dina G.Z., Dzhumaev S.S., Borisova Y.G., Zlotskii S.S., Kuzmina U.S., Ishmetova D.V., Vakhitova Y.V. Synthesis and cytotoxic properties of some cyclic acetals of diols and

- their dichlorocyclopropyl derivatives. *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. N 3. P. 475–478. DOI: 10.1007/s11172-021-3111-9.
8. **Zhang Y.** Relationship between antimold activity and molecular structure of cinnamaldehyde analogues. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2013. V. 23. P. 1358–1364. DOI: 10.1016/j.bmcl.2012.12.085.
  9. **Wei Q.Y., Xiong J.J., Jiang H., Zhang C., Ye W.** The antimicrobial activities of the cinnamaldehyde adducts with amino acids. *Int. J. Food Microbiol.* 2011. V. 150. P. 164–170. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2011.07.034.
  10. **Cowles R.S., Miller J.R., Hollingworth R.M., Abdel-Aal M.T., Szurdoki F., Bauer K.** Cinnamyl derivatives and monoterpenoids as nonspecific ovipositional deterrents of the onion fly. *J. Chem. Ecology.* 1990. V. 16. N 8. P. 2401–2428. DOI: 10.1007/bf01017465.
  11. **Султанова Р.М., Сахабутинова Г.Н., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Хуснутдинова Н.С., Мешерякова С.А.** Синтез и цитотоксическая активность сложных эфиров дитерпеновых кислот, содержащих циклоацетальный фрагмент. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 4. С. 6–12. DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6516.
  12. **Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Konyuhova V.Y., Hansford K.A., Egorov M.P.** Synthesis and microbiological properties of novel bis-quaternary ammonium compounds based on 4,4'-oxydiphenol spacer. *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. N 5. P. 523–525. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.09.015.
  13. **Saverina E.A., Frolov N.A., Kamanina O.A., Arlyapov V.A., Vereshchagin A.N., Ananikov V.P.** From antibacterial to antibiofilm targeting: an emerging paradigm shift in the development of quaternary ammonium compounds (QACS). *ACS Infect. Dis.* 2023. V. 9. N 3. P. 394–422. DOI: 10.1021/acsinfecdis.2c00469.
  14. **Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Chanyshv R.R.** Synthesis of gem-dichlorocyclopropane derivatives containing 1,3-dioxolane fragments. *Rev. Adv. Chem.* 2022. V. 12. P. 255–258. DOI: 10.1134/S263482762370006X.
  15. **Зефирова Н.С., Казимирчик И.В., Лукин К.А.** Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М.: Наука. 1985. 152 с.
  16. **Мусин А.И., Султанова Д.С., Борисова Ю.Г., Мудрик Т.П., Даминев Р.Р.** Конденсация вторичных аминов с СН-кислотами и формальдегидом под действием микроволнового излучения. *Тонкие хим. технологии.* 2023. Т. 18. № 1. С. 21–28. DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-1-21-28.
  17. **Tajti Á., Szatmári E., Perdih F., Keglevich G.** Microwave-assisted Kabachnik–Fields reaction with amino alcohols as the amine component. *Molecules.* 2019. V. 24. N 8. P. 1640. DOI: 10.3390/molecules24081640.
  18. **Thankachan A.P., Sindhu K.S., Krishnan K.K., Anilkumar G.** Recent advances in the syntheses, transformations and applications of 1,1-dihalocyclopropanes. *Org. Biomol. Chem.* 2015. V. 1. P. 8780–8802. DOI: 10.1039/C5OB01088H.
  19. **Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Кузьмина У.Ш., Даминев Р.Р., Злотский С.С.** Синтез простых эфиров, содержащих 1,3-диоксолановый и гем-дихлорциклопропановый фрагменты. *Тонкие хим. технологии.* 2021. Т. 16. № 2. С. 156–166. DOI: 10.32362/2410-6593-2021-16-2-156-166.
  20. **Kagabu S., Mizoguchi S.** Unique synthetic method for pyridine-ring containing ter-, quaterand quinquearyl and vinyllogues by thermolysis of 2,2-dichlorocyclopropyl-methyleneamines. *Synthesis.* 1996. V. 3. P. 372. DOI: 10.1055/s-1996-4220.
  8. **Zhang Y.** Relationship between antimold activity and molecular structure of cinnamaldehyde analogues. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2013. V. 23. P. 1358–1364. DOI: 10.1016/j.bmcl.2012.12.085.
  9. **Wei Q.Y., Xiong J.J., Jiang H., Zhang C., Ye W.** The antimicrobial activities of the cinnamaldehyde adducts with amino acids. *Int. J. Food Microbiol.* 2011. V. 150. P. 164–170. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2011.07.034.
  10. **Cowles R.S., Miller J.R., Hollingworth R.M., Abdel-Aal M.T., Szurdoki F., Bauer K.** Cinnamyl derivatives and monoterpenoids as nonspecific ovipositional deterrents of the onion fly. *J. Chem. Ecology.* 1990. V. 16. N 8. P. 2401–2428. DOI: 10.1007/bf01017465.
  11. **Khusnutdinova N.S., Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Meshcheryakova S.A., Zlotsky S.S., Sultanova R.M.** Synthesis and biological activity of diterpenic acids esters containing a cycloacetal fragment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 4. P. 6–12 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6516.
  12. **Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Konyuhova V.Y., Hansford K.A., Egorov M.P.** Synthesis and microbiological properties of novel bis-quaternary ammonium compounds based on 4,4'-oxydiphenol spacer. *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. N 5. P. 523–525. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.09.015.
  13. **Saverina E.A., Frolov N.A., Kamanina O.A., Arlyapov V.A., Vereshchagin A.N., Ananikov V.P.** From antibacterial to antibiofilm targeting: an emerging paradigm shift in the development of quaternary ammonium compounds (QACS). *ACS Infect. Dis.* 2023. V. 9. N 3. P. 394–422. DOI: 10.1021/acsinfecdis.2c00469.
  14. **Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Chanyshv R.R.** Synthesis of gem-dichlorocyclopropane derivatives containing 1,3-dioxolane fragments. *Rev. Adv. Chem.* 2022. V. 12. P. 255–258. DOI: 10.1134/S263482762370006X.
  15. **Zefirov N.S., Kazimirchik I.V., Lukin K.A.** Cycloaddition of dichlorocarbene to olefins. М.: Nauka. 1985. 152 p. (in Russian).
  16. **Musin A.I., Sultanova D.S., Borisova Yu.G., Mudrik T.P., Daminev R.R.** Condensation of secondary amines with CH-acids and formaldehyde under the action of microwave radiation. *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2023. V. 18. N 1. P. 21–28 (in Russian). DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-1-21-28.
  17. **Tajti Á., Szatmári E., Perdih F., Keglevich G.** Microwave-assisted Kabachnik–Fields reaction with amino alcohols as the amine component. *Molecules.* 2019. V. 24. N 8. P. 1640. DOI: 10.3390/molecules24081640.
  18. **Thankachan A.P., Sindhu K.S., Krishnan K.K., Anilkumar G.** Recent advances in the syntheses, transformations and applications of 1,1-dihalocyclopropanes. *Org. Biomol. Chem.* 2015. V. 1. P. 8780–8802. DOI: 10.1039/C5OB01088H.
  19. **Dzhumaev Sh.Sh., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Kuzmina U.Sh., Daminev R.R., Zlotskii S.S.** Synthesis of ethers containing 1,3-dioxolane and gem-dichlorocyclopropane fragments. *Tonk. Khim. Tekhnol.* 2021. V. 16. N 2. P. 156–166 (in Russian). DOI: 10.32362/2410-6593-2021-16-2-156-166.
  20. **Kagabu S., Mizoguchi S.** Unique synthetic method for pyridine-ring containing ter-, quaterand quinquearyl and vinyllogues by thermolysis of 2,2-dichlorocyclopropyl-methyleneamines. *Synthesis.* 1996. V. 3. P. 372. DOI: 10.1055/s-1996-4220.

Поступила в редакцию (Received) 27.12.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 24.05.2024