

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАКТИВОВ ГРИНЬЯРА С ЗАМЕЩЕННЫМИ 5-АЦИЛ-1,3-ДИОКСАНАМИ

© 2024 г. Р. М. Султанова^{1,*}, Е. И. Титова¹, М. Г. Шайбакова², Г. З. Раскильдина¹, Ю. Г. Борисова¹, С. С. Злотский¹

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064 Россия

² Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Уфа, 450075 Россия

*e-mail: rimmams@yandex.ru

Поступило в редакцию 15 февраля 2024 г.

После доработки 27 апреля 2024 г.

Принято к печати 30 апреля 2024 г.

Взаимодействием 1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этан-1-она с реагентами Гриньяра (EtMgBr, EtMgI, AllylMgBr, AllylMgI, BnMgBr, BnMgI) синтезирован ряд третичных спиртов. Установлены основные закономерности протекания реакции, определены оптимальные условия для достижения максимального выхода продуктов реакции. Структура синтезированных соединений установлена с помощью современных методов спектроскопии (ИК, ЯМР ¹H, ¹³C, COSY, HSQC, HMBC, DEPT) и ГХМС высокого разрешения (HRMS).

Ключевые слова: 5-ацил-1,3-диоксаны, кетоны, реактивы Гриньяра, восстановление, гидрирование

DOI: 10.31857/S0044460X24030023, **EDN:** FZNHJY

ВВЕДЕНИЕ

Спирты, содержащие 1,3-диоксанный фрагмент широко используются в органической химии и промышленности [1–3]. Так, диоксанные спирты обладают ингибирующим действием в сероводородсодержащих нефтепромысловых средах [4, 5], используются как растворители, флотоагенты, эмульгаторы, антидетонаторные присадки, душистые вещества [6, 7], биоцидные добавки к топливам и маслам [8], синтоны для получения лекарственных препаратов (антидепрессанты, антиконвульсанты и др.) [9–13]. По данным Fuel Science Center, замещенные циклогексиллацетали, включая 1,3-диоксанные спирты, являются перспективным биогибридным топливом [14].

Ранее было показано, что 5-ацил-5-метил-1,3-диоксан **1a** вступает в реакцию Гриньяра с MeMgI, полученным *in situ*, с образованием 2-(5-метил-1,3-диоксан-5-ил)пропан-2-ола [15]. В настоящей работе изучено влияние галогена, строения углеводород-

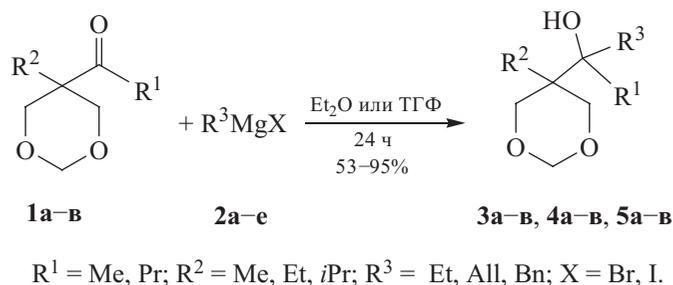
ного заместителя в реактиве Гриньяра и условий на восстановление 5-ацил-1,3-диоксанов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что взаимодействие 5-ацил-1,3-диоксанов **1a–в** с избытком магнийорганического соединения **2a–е** в диэтиловом эфире или ТГФ в течение 24 ч (схема 1) протекает с восстановлением карбонильной группы и приводит к образованию соответствующих третичных спиртов **3–5** (табл. 1).

Как следует из полученных результатов (табл. 1), в изученных условиях нуклеофильное присоединение реактивов Гриньяра по карбонильной группе протекает с выходами до 99%, причем существенное влияние на выход целевых третичных спиртов оказывает как строение исходного кетона, так и магнийорганического соединения. Так, кетон **1a** обладает большей реакционной способностью, чем его аналоги **1б** и **1в**, и для достижения высоких выходов соответствующих третичных спиртов **3a–в**

Схема 1.



достаточно использовать 2-кратный избыток R^3MgX **2a-e** в диэтиловом эфире, при комнатной температуре. В то же время для получения спиртов **4a-v** с выходами 40–50% необходим 5-кратный избыток галогенидов **2a-e**. В реакциях кетона **1в** с реагентами **2a, б** образуются нерастворимые в диэтиловом эфире соединения, за счет чего резко снижается выход спирта **5a**. При замене диэтилового эфира на тетрагидрофуран реакция не идет. Спирты **5б** и **5в** получены с выходами 45–61% при 5–10-кратном увеличении количества растворителя (эфира), а также очень медленным добавлением кетона **1в** к R^3MgX **2в-д** (табл. 1).

Следует отметить, что в реакциях с гетероциклическими кетонами иодиды **2б, г, е** ($\text{R}^3 = \text{Et, All, Bn}$) проявляют более высокую активность и избирательность по сравнению с бромиды **2a, в, д** (табл. 1). Так, максимальный выход продукта **4б** (96%) наблюдался при использовании реагента **2г**, в то время как в этих условиях под действием соединения **2в** спирт **4б** был получен с выходом 57%. Наблюдаемое различие реакционной способности магнийорганических соединений объясняется меньшим отрицательным индуктивным эффектом ($-I$ -эффектом) атома иода и, как следствие, уменьшением полярности связи $\text{C}-\text{Ilg}$ в магнийорганическом соединении.

Низкие выходы спиртов **4в** и **5в** (37 и 45% соответственно), по-видимому, связаны со стерическими факторами – наличием объемных изопропильного и пропильного заместителя в молекулах исходных кетонов **1б** и **1в** и бензильной группы в реагентах Гриньяра **2д, е**.

Показано, что взаимодействие кетонов **1a-v** с реагентами Гриньяра **2a-e** протекает за 24 ч, и увеличение продолжения реакции не оказывает влияния на выход целевых третичных спиртов. Отметим, что взаимодействие реагентов Гриньяра **2a-e** с 5-ацил-1,3-диоксанами **1a-v** протекает селективно по кетогруппе и образования побочных продуктов (вторичных спиртов, олефинов и др.) не наблюдалось.

Полученные результаты хорошо согласуются с описанным в литературе [16, 17] механизмом взаимодействия карбонильных соединений с реагентами Гриньяра, где в реакции участвуют две молекулы магнийорганического соединения: одна из них первоначально координируется по атому кислорода, с участием второй образуется циклическое переходное состояние (схема 2), в котором происходит перенос гидрид-иона от β -углеродного атома магнийорганического соединения на углерод атом карбонильной группы. Образованию такого переходного состояния способствует донорно-акцепторное взаимодействие вакантной орбитали атома магния с неподеленной электронной парой атома кислорода карбонильной группы.

Для подтверждения данного механизма осуществлено взаимодействие циклогексилмагнийбромида, (тетрагидрофуран-2-ил-метил)магнийбромида и (2-1,3-диоксолан-2-ил-этил)магнийбромида с кетоном **1a**. Установлено, что вышеперечисленные реагенты Гриньяра не реагируют с соединением **1a**, и соответствующие третичные спирты не образуются.

ВЫВОДЫ

Таким образом, нами разработан эффективный и высокоселективный метод синтеза третичных

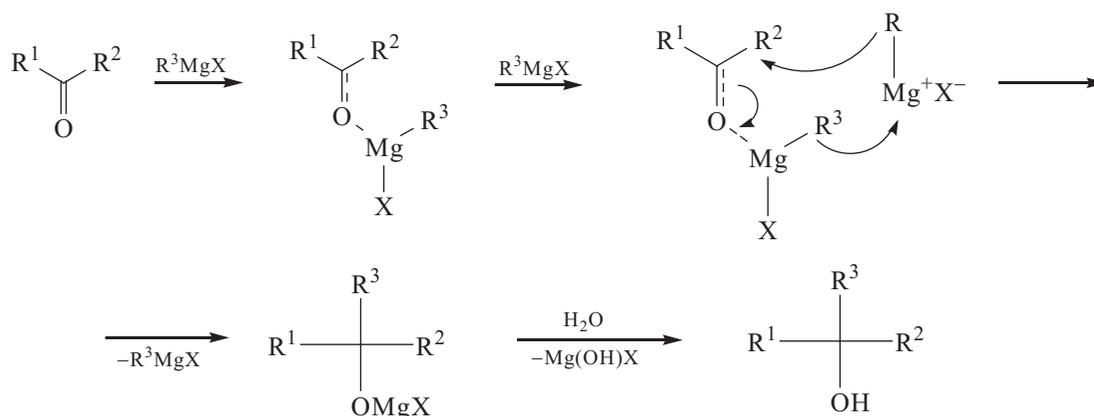
Таблица 1. Влияние растворителя и соотношения кетон–RMgHg на выход третичных спиртов **3–5**.

№	Исходный кетон 1	R ³ MgHg	R ³ MgHg:1, ммоль	Растворитель	Третичный спирт (выход, %)
1	R ¹ = R ² = Me (1a)	EtMgBr (2a)	2:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Et (3a) (78)
2	R ¹ = R ² = Me (1a)	EtMgBr (2a)	2:1	ТГФ	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Et (3a) (59)
3	R ¹ = R ² = Me (1a)	EtMgI (2б)	2:1	ТГФ ^a	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Et (3a) (66)
4	R ¹ = R ² = Me (1a)	EtMgBr (2a)	5:1	ТГФ ^a	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Et (3a) (74)
5	R ¹ = R ² = Me (1a)	AllMgBr (2в)	2:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = R ² = Me, R ³ = All (3б) (99)
6	R ¹ = R ² = Me (1a)	AllMgI (2r)	2:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = R ² = Me, R ³ = All (3б) (92)
7	R ¹ = R ² = Me (1a)	BnMgBr (2д)	2:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Bn (3в) (82)
8	R ¹ = R ² = Me (1a)	BnMgI (2е)	2:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = R ² = Me, R ³ = Bn (3в) (77)
9	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr (1б)	EtMgBr (2a)	2:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr, R ³ = Et (4a) (31)
10	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr (1б)	EtMgI (2б)	2:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr, R ³ = Et (4a) (32)
11	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr (1б)	EtMgBr (2a)	5:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr, R ³ = Et (4a) (49)
12	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr (1б)	EtMgI (2б)	5:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr, R ³ = Et (4a) (61)
13	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr (1б)	EtMgBr (2a)	2:1	ТГФ ^б	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr, R ³ = Et (4a) (21)
14	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr (1б)	EtMgI (2б)	2:1	ТГФ ^б	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr, R ³ = Et (4a) (25)
15	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr (1б)	EtMgBr (2a)	5:1	ТГФ ^б	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr, R ³ = Et (4a) (28)
16	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr (1б)	EtMgI (2б)	5:1	ТГФ ^б	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr, R ³ = Et (4a) (37)
17	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr (1б)	AllMgBr (2в)	5:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr, R ³ = All (4б) (57)
18	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr (1б)	AllMgI (2r)	5:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr, R ³ = All (4б) (95)
19	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr (1б)	BnMgBr (2д)	5:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr, R ³ = Bn (4в) (37)
20	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr (1б)	BnMgI (2е)	5:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = Me, R ² = <i>i</i> Pr, R ³ = Bn (4в) (53)
21	R ¹ = Pr, R ² = Et (1в)	EtMgBr (2a)	2:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = Pr, R ² = R ³ = Et (5a) (11)
22	R ¹ = Pr, R ² = Et (1в)	EtMgBr (2a)	2:1	ТГФ ^a	R ¹ = Pr, R ² = R ³ = Et (5a) (–)
23	R ¹ = Pr, R ² = Et (1в)	EtMgI (2б)	2:1	ТГФ ^a	R ¹ = Pr, R ² = R ³ = Et (5a) (10)
24	R ¹ = Pr, R ² = Et (1в)	EtMgBr (2a)	5:1	ТГФ	R ¹ = Pr, R ² = R ³ = Et (5a) (3)
25	R ¹ = Pr, R ² = Et (1в)	AllMgBr (2в)	2:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = Pr, R ² = Et, R ³ = All (5б) (61)
26	R ¹ = Pr, R ² = Et (1в)	AllMgI (2r)	2:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = Pr, R ² = Et, R ³ = All (5б) (57)
27	R ¹ = Pr, R ² = Et (1в)	BnMgBr (2д)	2:1	Et ₂ O ^a	R ¹ = Pr, R ² = Et, R ³ = Bn (5в) (45)

^a Условия реакции: 20°C, 24 ч.

^б Условия реакции: 64°C, 24 ч.

Схема 2.



1,3-диоксановых спиртов, содержащих алкильные, аллильные, бензильные группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический анализ проводили на приборе ShimadzuGC-9A, колонка 2000×2 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на носителе ChromatonN-AW-HMDS (0.125–0.160 мм), газ-носитель – гелий (30 мл/мин), программирование температуры от 50 до 300°C со скоростью 8 град/мин. Одномерные (^1H , ^{13}C) и двумерные гомо- (COSY) и гетероядерные (HSQC, HMBC) спектры ЯМР записывали в CDCl_3 на спектрометре Bruker Avance 500 [500 (^1H), 125 МГц (^{13}C)] относительно ТМС. Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе Finigan 4021 (стеклянная капиллярная колонка 50000×0.25 мм, неподвижная фаза – HP-5, газ-носитель – гелий, программирование температуры от 50 до 300°C со скоростью 5 град/мин, температура испарителя 280°C, источника ионов 250°C, 70 эВ).

Реакции с металлоорганическими реагентами проводили в атмосфере сухого аргона. ТГФ и диэтиловый эфир сушили кипячением над металлическим Na и использовали свежеперегнанным.

Общая методика взаимодействия замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов с реактивами Гриньяра. В стеклянный реактор (50 мл) в атмосфере сухого аргона при перемешивании последовательно загружали при 0°C 15 мл безводного диэтилового эфира или ТГФ, 5.0 ммоль реагента Гриньяра **2a–e**. Затем

очень медленно при интенсивном перемешивании в течение 10–15 мин добавляли 1 ммоль кетона **1a–в**. Температуру поднимали до 20°C и смесь перемешивали 24 ч. По окончании реакции смесь охлаждали в токе аргона до 0°C, добавляли 10–15 мл диэтилового эфира и гидролизовали насыщенным раствором NH_4Cl . Органический слой отделяли, водный слой дважды экстрагировали эфиром, экстракт сушили MgSO_4 . Растворитель упаривали. Целевые продукты **3–5** выделяли вакуумной перегонкой, выходы указаны в табл. 1.

2-(5-Метил-1,3-диоксан-5-ил)бутан-2-ол (3a). Бесцветная жидкость, т. кип. 91°C (1 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 767, 1033, 1215, 1461, 2977, 3479. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.92 т (3H, J 5.0 Гц), 1.11 уш. с (3H), 1.08 уш. с (3H), 1.44 уш. с (2H), 3.65 д (2H, J 5.0 Гц), 4.01 д (2H, J 5.0 Гц), 4.64 д (1H, J 2.5 Гц), 4.92 д (1H, J 2.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 7.27, 17.36, 20.43, 28.38, 39.96, 72.09, 72.32, 74.16, 93.79. Масс-спектр (HRMS ESI-TOF), m/z : 197.1290 [$M + \text{Na}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NaO}_3$: 197.1311).

2-(5-Метил-1,3-диоксан-5-ил)пент-4-ен-2-ол (3б). Бесцветная жидкость, т. кип. 118°C (3 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 775, 920, 1033, 1173, 1392, 1461, 1639, 2978, 3470. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.11 уш. с (3H), 1.14 уш. с (3H), 2.17–2.27 м (2H), 3.66 д (2H, J 11.0 Гц), 4.04 д (2H, J 10.0 Гц), 4.63 д (1H, J 2.5 Гц), 4.91 д (1H, J 5.0 Гц), 5.10–5.20 м (1H), 5.83–5.93 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 17.34, 39.64, 41.04, 71.98, 72.08, 74.099,

93.74, 119.1, 133.21. Масс-спектр (HRMS ESI-TOF), m/z : 209.1117 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{10}H_{18}NaO_3$: 209.1313).

2-(5-Метил-1,3-диоксан-5-ил)-1-фенилпропан-2-ол (3в). Бесцветная маслянистая жидкость, т. кип. 160°C (1 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 676, 704, 750, 952, 1076, 1168, 1453, 1601, 2958, 3481. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1.30 с (3H), 1.48 с (3H), 2.69 д (1H, J 6.5 Гц), 2.85 д (1H, J 6.5 Гц), 3.78 д (1H, J 6.5 Гц), 4.17 к (2H, J 10.0 Гц), 4.69 д (1H, J 5.0 Гц), 4.98 д (2H, J 2.5 Гц), 7.21–7.40 м (5H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 17.55, 21.75, 39.64, 42.04, 71.99, 72.16, 74.231, 93.82, 125.93, 128.31, 131.15. Масс-спектр (HRMS ESI-TOF), m/z : 259.1659 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{11}H_{20}NaO_3$: 259.1771).

2-(5-Изопропил-1,3-диоксан-5-ил)бутан-2-ол (4а). Бесцветная жидкость, т. кип. 56°C (0.2 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 757, 1077, 1463, 2854, 2924, 3488. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.85–0.90 м (3H, $C^{12}H_3$), 0.95–0.98 м (6H, C^8H_3 , C^9H_3), 0.99 с (3H, $C^{10}H_3$), 1.30–1.36 м (2H, $C^{11}H_2$), 2.34 м (1H, C^7H), 3.73–3.79 м (2H, C^4H_2), 4.49–4.62 м (2H, C^6H_2), 4.59 д (1H, $C^{2a}H$, J 10.0 Гц), 4.96 д (1H, $C^{2a}H$, J 5.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 7.94 (C^{12}), 17.41 (C^{10}), 24.27 (C^8), 24.92 (C^9), 24.93 (C^7), 29.15 (C^{11}), 67.71 (C^6), 67.75 (C^4), 71.41 (C^{13}), 94.03 (C^2). Масс-спектр (HRMS ESI-TOF), m/z : 225.2761 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{11}H_{22}NaO_3$: 225.2810).

2-(5-Изопропил-1,3-диоксан-5-ил)пент-4-ен-2-ол (4б). Бесцветная жидкость, т. кип. 59°C (0.25 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 726, 921, 1173, 1472, 2764, 2882, 2981, 3492. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.94 д (6H, C^8H_3 , C^9H_3 , J 8.0 Гц), 1.19 с (3H, $C^{10}H_3$), 2.20–2.28 м (1H, C^7H), 2.28–2.42 м (2H, $C^{11}H_2$), 4.00 д (1H, C^4H , J 5.0 Гц), 4.10 д (1H, C^6H , J 5.0 Гц), 4.75 д (1H, C^2H , J 5.0 Гц), 5.16 д (1H, C^2H , J 10.0 Гц), 5.20 д (2H, $C^{13}H_2$, J 10.0 Гц), 5.88–5.95 м (1H, $C^{12}H$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 20.18 (C^9), 20.21 (C^8), 23.74 (C^{10}), 29.60 (C^7), 42.50 (C^{11}), 60.34 (C^5), 69.53 (C^4), 69.56 (C^6), 75.92 (C^{14}), 93.61 (C^2), 119.77 (C^{13}), 133.76 (C^{12}). Масс-спектр (HRMS ESI-TOF), m/z : 237.1303 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{12}H_{22}NaO_3$: 237.2901).

2-(5-Изопропил-1,3-диоксан-5-ил)-1-фенилпропан-2-ол (4в). Бесцветная жидкость, т. кип. 62°C (0.15 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 699, 940, 1169, 1453, 1602, 2767, 2858, 2963, 3480. Спектр ЯМР

1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.88–0.96 м (6H, C^8H_3 , C^9H_3), 2.34 с (1H, C^7H), 2.34 с (3H, $C^{10}H_3$), 4.60–4.63 м (2H, C^4H_a , C^6H_b), 4.61 д (2H, C^4H_b , C^6H_a , J 10.0 Гц), 4.94 д (2H, C^2H_2 , J 10.0 Гц), 7.22–7.36 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 17.44 (C^8 , C^9), 28.92 (C^{10}), 30.82 (C^7), 37.94 (C^{11}), 53.33 (C^5), 64.95 (C^4 , C^6), 71.38 (C^{12}), 93.99 (C^2), 125.96–141.09 (Ph). Масс-спектр (HRMS ESI-TOF), m/z : 287.3483 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{16}H_{24}NaO_3$: 287.3550).

4-(5-Этил-1,3-диоксан-5-ил)гепт-1-ен-2-ол (5б). Бесцветная жидкость, т. кип. 148°C (1 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 774, 923, 1031, 1172, 1395, 1460, 1637, 2975, 3472. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 0.93 т (3H, J 5.0 Гц), 1.05 т (3H, J 5.0 Гц), 1.37–1.40 м (2H), 1.51–1.54 м (2H), 1.72–1.77 к (2H), 2.36 т (2H, J 5.0 Гц), 3.82 д (2H, J 6.5 Гц), 4.02 д (2H, J 6.5 Гц), 4.67 д (1H, J 2.5 Гц), 4.87 д (1H, J 2.5 Гц), 5.11–5.16 м (1H), 5.82–5.91 м (1H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ_C , м. д.: 10.14, 14.25, 17.58, 23.81, 40.68, 42.38, 70.43, 70.54, 71.90, 93.85, 119.00, 134.35. Масс-спектр (HRMS ESI-TOF), m/z : 251.7216 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{13}H_{24}NaO_3$: 251.7431).

2-(5-Этил-1,3-диоксан-5-ил)-1-фенилпентан-2-ол (5в). Бесцветная жидкость, т. кип. 171°C (1 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 733, 910, 1033, 1084, 1167, 1455, 1704, 2250, 2875, 2964. Масс-спектр (HRMS ESI-TOF), m/z : 301.3769 [$M + Na$]⁺ (вычислено для $C_{17}H_{26}NaO_3$: 301.3914).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Султанова Римма Марсельевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6719-2359>

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

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

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственной программы научной деятельности (FEUR 2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Султанова Р.М., Борисова Ю.Г., Хуснутдинова Н.С., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 10. С. 2297; *Sultanova R.M., Borisova Y.G., Khusnutdinova N.S., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S.* // Russ. Chem. Bull. 2023. Vol. 72. N 10. P. 2297. doi 10.1007/s11172-023-4027-3
2. *Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S.* // Rev. Adv. Chem. 2023. Vol. 13. N 1. P. 15. doi 10.1134/S2634827623700150
3. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 1; *Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N.* // Petroleum Chem. 2015. Vol. 55. N 1. P. 1. doi 10.1134/S0965544115010107
4. Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н., Гафаров Н.А., Бугай Д.Е., Габитов А.И. Ингибиторы коррозии. М.: Интер, 2005. Т. 3. 346 с.
5. *Gabitov A.I.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2021. Vol. 1079. N 6. P. 70.
6. Курбангалеева А.Р., Новоселов И.А., Насыров Л.Г., Хакимуллин Ю.Н., Готлиб Е.М., Соколова А.Г. // Вестн. Казанск. технол. унив. 2014. Т. 17. № 11. С. 112.
7. Готлиб Е.М., Косточко А.В., Верижников Л.В., Гараева М.Р. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровск. сообщ. 2004. Т. 5. № 2. С. 68.
8. Бабаев Э.Р. // НефтеГазоХимия. 2022. № 4. С. 25. doi 10.24412/2310-8266-2022-4-25-30
9. *Mukusheva A.A.* // Young Scientist. 2022. Vol. 19. N 414. P. 3.
10. *Genta M.T., Villa C., Mariani E., Loupy A., Petit A., Rizzetto R., Mascarotti A., Morini F., Ferro M.* // Int. J. Pharm. 2002. Vol. 231. P. 11. doi 10.1016/S0378-5173(01)00821-3
11. *Раскильдина Г.З., Кузьмина У.Ш., Борисова Ю.Г., Вахитова Ю.В., Злотский С.С.* // Хим.-фарм. ж. 2020. Т. 54. С. 27. doi 10.30906/0023-1134-2020-54-9-27-31; *Raskil'dina G.Z., Kuz'mina U.S., Borisova Yu.G., Vakhitova Yu.V., Zlotskii S.S.* // Pharm. Chem. J. 2020. Vol. 54. P. 909. doi 10.1007/s11094-020-02295-8
12. *Борисова Ю.Г., Мусин А.И., Якупов Н.В., Раскильдина Г.З., Даминев Р.Р., Злотский С.С.* // ЖОХ. 2021. Т. 91. С. 1328; *Borisova Yu.G., Musin A.I., Yakupov N.V., Raskildina G.Z., Daminev R.R., Zlotskii S.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. P. 1328. doi 0.31857/S0044460X21090031
13. Мусин А.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2023. 24 с.
14. *Huang C., Zhao Y., Roy I.S., Chen B., Hansen N., Pitsch H., Leonhard K.* // Proc. Comb. Inst. 2023. Vol. 39. N 1. P. 385.
15. *Lesnikova E.T., Zlotskii S.S., Rakhmankulov D.L.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1991. Vol. 27. P. 30. doi 10.1007/BF00633211
16. *Li J.J.* In: Name Reactions. Cham: Springer, 2021. doi 10.1007/978-3-030-50865-4_60
17. *Bartolo N.D., Read J.A., Valentina E.M., Woerpel K.A.* // Synthesis. 2017. Vol. 49. P. 3237. doi 10.1055/s-0036-1588427

Reactions of Grignard Reagents with Substituted 5-Acyl-1,3-dioxanes

R. M. Sultanova^{a,*}, E. I. Titova^a, M. G. Shaibakova^b, G. Z. Raskildina^a,
Yu. G. Borisova^a, and S. S. Zlotskii^a

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

^b Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia

*e-mail: rimmams@yandex.ru

Received February 15, 2024; revised April 27, 2024; accepted April 30, 2024

A series of tertiary alcohols was synthesized by reacting 1-(5-isopropyl-1,3-dioxan-5-yl)ethan-1-one with Grignard reagents (EtMgBr, EtMgI, AllylMgBr, AllylMgI, BnMgBr, BnMgI). The basic regularities of the reaction were established, and the optimal conditions for achieving the maximum yield of reaction products were determined. Structure of the synthesized compounds was established using spectroscopy methods (IR, ¹H, ¹³C NMR, COSY, HSQC, HMBC, DEPT) and high-resolution GCMS (HRMS).

Keywords: 5-acyl-1,3-dioxanes, ketones, Grignard reagents, reduction, hydrogenation