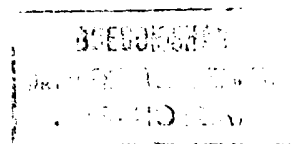




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 4636221/04

(22) 02.12.88

(46) 23.06.91. Бюл. № 23

(71) Иркутский институт органической химии СО АН СССР

(72) П.В.Арбузов, В.И.Рахлин,
Р.Г.Мирсков, В.К.Станкевич,
М.Г.Томаровская, Б.Ф.Кухарев
и М.Г.Воронков

(53) 547.841.07(088.8)

(56) Богатский А.В., Гарковник Н.Л.
Усп. химии. 1968, т. 37, вып. 4,
с. 581.

Рахманкулов Д.Л. Алкил-1,3-диоксацicloалканы и их производные в качестве химических реактивов. - М.: НИИТЭХИМ, 1985.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСАЦИКЛОАЛКАНОВ

(57) Изобретение касается гетероциклических соединений, в частности получения 2-замещенных 1,3-диоксацикланов общей формулы:

2

$$O-CH_2-(CH_2)_n-O-CHCH_2 R_1$$
 где $n = 1-3$;
 $R_1 - CH_2C(O)-OR_2$ при $R_2 -$ низший алкил или $(CX_2)_mCX_3$; $m = 0$ или $1-2$;
 $X -$ (одинаковые) Cl, F, используемых в качестве полупродуктов в органическом синтезе. Цель - упрощение процесса и расширение ассортимента целевых продуктов. Синтез ведут реакцией моновинилового эфира соответствующих гликолей с монобром- или моноиодпроизводными алкилацетатов или полигалогеналканов в присутствии трибутилметоксисннана при иницировании УФ-облучением. Выход (%), т. кип., °C (мм рт. ст.), Брутто-формула:
а) 64,72-73(3), $C_{51}H_{10}O_2Cl_3$; б) 76,82-84 (1,5), $C_{21}H_{11}O_2Cl_3$; в) 67,5, 87-92 (10), $C_7H_{12}O_4$; г) 97, 63-65 (40), $C_7H_7O_2F_7$; д) 83, 65-68(22), $C_8H_9O_2F_7$; ж) 78, 61-62 (11), $C_9H_{11}O_2F_7$. Эти условия позволяют получать целевые продукты в одну стадию при увеличении выхода на 47% и расширении ассортимента 1,3-диоксацикланов.

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения 2-замещенных 1,3-диоксациклоалканов (Ia-Ig), которые могут быть использованы в качестве промежуточных продуктов в синтезе биологически активных соединений.

Цель изобретения - упрощение процесса и расширение ассортимента целевых продуктов. Цель достигается тем, что моновиниловые эфиры соответствующих гликолей подвергают взаимо-

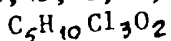
действию с монобром-или моноиодпроизводными алкилацетатов или полигалогеналканов в присутствии трибутилметоксисннана и при иницировании УФ-облучением.

Пример 1. Получение 2-(2,2,2-трихлорэтил)-1,3-диоксациклопентана.

В ампуле из стекла "Пирекс" смешивают 16,0 г (0,05 моль) трибутилметоксисннана и 4,84 г (0,055 моль) моновинилового эфира этиленгликоля.

Выделившийся метанол отгоняют при 65-70°C. Ампулу вакуумируют для удаления остатков метанола и избытка моновинилового эфира этиленгликоля, добавляют 9,85 г (0,05 моль) трихлорбромметана, продувают аргоном и освещают УФ-лампой ПРК-4 в течение 6 ч при 30°C. Разгонкой в вакууме получают 6,53 г (64%) 2-(2,2,2-трихлорэтил)-1,3-диоксациклопентана, т. кип. 72-73°C/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4820.

Найдено, %: С 29,31; 29,37;
Н 3,45; 3,50; Cl 51,52; 51,58.



Вычислено, %: С 29,4; Н 3,4;

Cl 51,5.

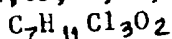
Спектр ЯМР 1H $CDCl_3$ (δ), м.д.:
5,26 г (1H, ОСНО); 3,95 м (4H, OCH_2CH_2O); 3,07 д (2H, CCH_2C).

Масс-спектр: 208, 206, 204, 73.

Пример 2. Получение 2-(2,2-трихлорэтил)-1,3-диоксациклогептана.

Аналогично примеру 1 из 16,0 г (0,05 моль) трибутилметоксистианнана, 6,41 г (0,055 моль) моновинилового эфира 1,4-бутиленгликоля и 9,85 г (0,05 моль) трихлорбромметана разгонкой в вакууме получают 8,82 г (76%) 2-(2,2,2-трихлорэтил)-1,3-диоксациклогептана, т. кип. 82-84°C/1,5 мм рт. ст., n_D^{26} 1,4880.

Найдено, %: С 36,10; 36,16;
Н 4,65; 4,66; Cl 45,62; 45,69.



Вычислено, %: С 36,0; Н 4,7;

Cl 45,6.

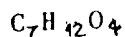
Спектр ЯМР 1H $CDCl_3$ (δ), м.д.:
5,11 т (1H, ОСНО); 3,77 м (4H, OCH_2);
2,99 д (2H, $C-CH_2-CCl_3$); 1,73 м
(4H, CCH_2CH_2C).

Масс-спектр: 232, 101.

Пример 3. Получение метилового эфира 2-(1,3-диоксалил-2)-пропионовой кислоты.

Аналогично примеру 1 из 16,0 г (0,05 моль) трибутилметоксистианнана, 4,84 г (0,055 моль) моновинилового эфира этиленгликоля и 7,05 г (0,05 моль) метилового эфира монобромуксусной кислоты разгонкой в вакууме получают 5,4 г (67,5%) метилового эфира 2-(1,3-диоксалил-2)-пропионовой кислоты, т. кип. 87-92°C/10 мм рт. ст., n_D^{26} 1,4477.

Найдено, %: С 52,62; 52,66;
Н 7,42.



Вычислено, %: С 52,5; Н 7,5.

Спектр ЯМР 1H $CDCl_3$ (δ), м.д.:

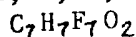
5 4,92 т (1H, ОСНО); 3,89 м (4H, OCH_2CH_2O); 2,41 т (2H, $-O-C-CH_2-C=O$);
2,00 м (2H, $O-C-CH_2-C-C=O$), 3,66 с
(3H, CH_3).

Масс-спектр: 160, 129, 73.

Пример 4. Получение 2-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутил)-1,3-диоксациклопентана.

Аналогично примеру 1 из 16,0 г (0,05 моль) трибутилметоксистианнана, 4,84 г (0,055 моль) моновинилового эфира этиленгликоля и 14,8 г (0,05 моль) гептафтор-1-иодпропана разгонкой в вакууме получают 12,4 г (97%) 2-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутил)-1,3-диоксациклопентана, т. кип. 63-65°C/40 мм рт. ст., n_D^{23} 1,3400.

Найдено, %: С 32,84; 32,97;
Н 2,67; 2,77; F 51,92; 52,12.



25 Вычислено, %: С 32,80; Н 2,70;
F 52,00.

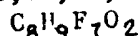
Спектр ЯМР 1H $CDCl_3$ (δ), м.д.:
5,24 т (1H, ОСНО); 3,96 м (4H, OCH_2CH_2O); 2,47 т (2H, CH_2CF_2) ($I_{HF} = 19,04$ Гц).

Масс-спектр: 256, 211, 72.

Пример 5. Получение 2-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутил)-1,3-диоксациклогексана.

Аналогично примеру 1 из 16,0 г (0,05 моль) трибутилметоксистианнана, 5,61 г (0,055 моль) моновинилового эфира 1,3-пропиленгликоля и 14,8 г (0,05 моль) гептафтор-1-одпропана разгонкой в вакууме получают 11,2 г (83%) 2-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутил)-1,3-диоксациклогексана, т. кип.: 65-68°C/22 мм рт. ст., n_D^{24} 1,3521.

Найдено, %: С 35,50; 35,47;
Н 3,33; 3,45; F 49,21; 49,22.



45 Вычислено, %: С 35,5; Н 3,3;
F 49,3.

Спектр ЯМР 1H $CDCl_3$ (δ), м.д.:
50 4,94 т (1H, ОСНО); 3,79-4,13 м
(4H, OCH_2); 2,39 т (2H, CH_2CF_2)
($I_{HF} = 19,0$ Гц).

Пример 6. Получение 2-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутил)-1,3-диоксациклогептана.

Аналогично примеру 1 из 16,0 г (0,05 моль) трибутилметоксистианнана, 6,38 г (0,055 моль) моновинилового эфира 1,4-бутиленгликоля и 14,8 г

(0,05 моль) гептафтор-1-иодпропана разгонкой в вакууме получают 11,1 г (78%) 2-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутил)-1,3-диоксациклопентана, т. кип.: 61-62°C/11 мм рт. ст., n_D^{26} 1,3620.

Найдено, %: С 37,91; 38,05; Н 3,86; 3,97; F 46,71; 46,85.

$C_9H_{11}F_7O_2$
Вычислено, %: С 38,0; Н 3,9; F 46,8.

Спектр ЯМР 1H $CDCl_3$ (δ), м.д.: 5,12 т (1H, OCH_2O); 3,77 м (4H, OCH_2); 2,38 т (2H, CH_2CF_2); 1,72 м (4H, CCH_2CH_2C) ($I_{HF} = 19,0$ Гц).

Масс-спектр: 284, 212, 101.

Пример 7 (контрольный).
Получение 2-(2,2,2-трихлорэтил)-1,3-диоксациклопентана.

В ампуле из стекла "Пирекс" смешивают 16,0 г (0,05 моль) трибутилметоксистианнана и 4,84 г (0,055 моль) моновинилового эфира этиленгликоля. Выделившийся метанол отгоняют при 65-70°C. Ампулу вакуумируют для удаления остатков метанола и избытка моновинилового эфира этиленгликоля, добавляют 9,85 г (0,05 моль) трихлорбромметана, продувают аргоном и выдерживают в течение 6 ч при 30°C в отсутствие УФ-облучения.

По данным ГЖХ-анализа реакционная смесь состоит из исходных моновинилового эфира этиленгликоля и трихлорбромстианнана и не имеет в своем составе даже следов целевого продукта.

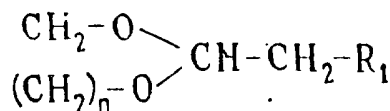
Таким образом, предлагаемый способ позволяет получать в одну стадию с выходом 67% соединение по примеру 3, тогда как в известном способе выходы не превышают 20%. Способ упрощает процесс и увеличивает выход целе-

вых продуктов. Кроме того, он расширяет ассортимент продуктов.

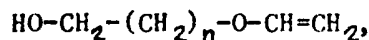
Кроме того, предлагаемый способ позволяет упростить процесс за счет уменьшения числа стадий, увеличить выход целевого продукта на 47% и расширить ассортимент целевых продуктов за счет получения соединений по примерам 1,2,4 - 6, которые нельзя получить известным способом.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения 2-замещенных 1,3-диоксациклоалканов формулы



где $n = 1, 2, 3$; $R_1 - CH_2CO_2R_2$, где $R_2 -$ низший алкил или $(CX_2)_mCX_3$, где $m = 0, 1, 2$, X - одинаковые Cl или F, на основе моновиниловых эфиров гликолей, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса и расширения ассортимента целевых продуктов, моновиниловые эфиры гликолей формулы



где n имеет указанные значения, подвергают взаимодействию с монобром- или моноиодпроизводным формулы



где R_1 имеет указанные значения; Y - Br или I, в присутствии трибутилметоксистианнана при иницировании УФ-облучением.

Составитель И. Дьяченко

Редактор Н. Гунько

Техред М. Дидык

Корректор О. Кундрик

Заказ 1688

Тираж 249

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101