

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-АЛКОКСИ-1,3-ДИОКСАЦИКЛОАЛКАНОВ И ИХ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ

Д. Л. РАХМАНКУЛОВ, О. Б. ЧАЛОВА, Т. К. КИЛАДЗЕ,

Е. А. КАНТОР и Р. А. КАРАХАНОВ

Уфимский нефтяной институт, Уфа

М. БАРТОК и А. МОЛНАР

Кафедра органической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 12. мая 1982 г.)

Приводятся сведения о методах синтеза 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов и их аналогов из ациклических ортоэфиров, формамида, ацетонитрила, α -окисей, 1,3-диоксациклоалканиевых солей и других. Обсуждены направления фрагментации в масс-спектрах и пространственное строение 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов. Химические свойства представлены реакциями с водой, спиртами, кислотами, ангидридами кислот, галоидирующими агентами, реактивами Гриньяра, гидридами металлов, реакциями термического разложения, полимеризации и гомолятическими превращениями.

Введение

Значение эфиров ортокарбоновых кислот для синтетической органической химии весьма велико. Ациклические ортоэфиры широко применяются в качестве катализаторов процессов полимеризации и промежуточных продуктов в получении сенсibilизаторов, душистых веществ, цианиновых красителей [1, 2]. Воврошший в последние годы интерес к химии циклических ортоэфиров определяется возможностью разнообразного применения их в практической деятельности. 2-Алкокси-1,3-диоксацикланы могут быть использованы в производстве полиуретановых материалов с улучшенными качествами [3, 4], в синтезе биологически активных соединений [5], в качестве термостабилизирующих добавок к поливинилхлоридным смолам [6]. Высокая склонность циклических ортоэфиров к гидролизу позволяет использовать их в качестве компонентов гидравлических жидкостей [7], а полимерные материалы, включающие ортоэфирную функцию, могут применяться в фармацевтической промышленности как инертные носители биологически активного препарата [8, 9]. Известны ортоэфиры стероидов, обладающие биологической активностью [10].

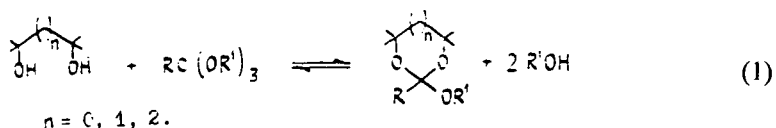
Опубликованные обзорные работы [2, 11] и монографии [1, 12, 13] посвящены преимущественно химии ациклических ортоэфиров. Методы синтеза и свойства циклических ортоэфиров описаны недостаточно, в то же время они имеют свои характерные особенности, обусловленные наличием гетероциклического фрагмента.

В настоящей работе систематизирован и обобщен опубликованный до 1981 г материал, посвященный методам синтеза и свойствам 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов и их N- и S- гетероаналогов.

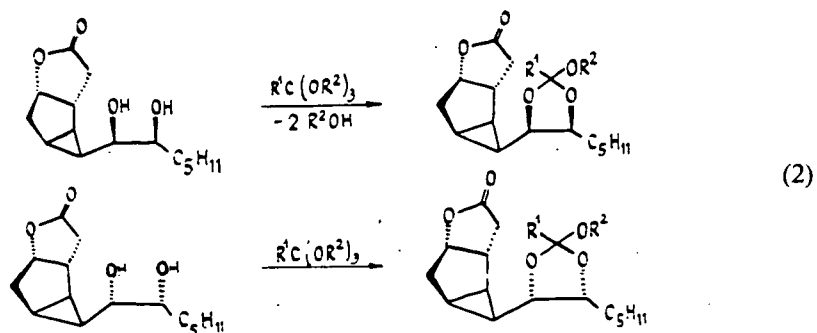
Получение 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов и их аналогов

Синтез 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов и их гетероаналогов из ациклических ортоэфиров

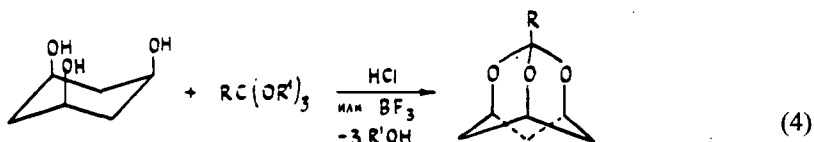
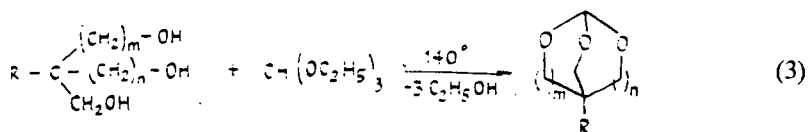
Наиболее широко применяемым методом синтеза 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов является переэтерификация ациклических ортоэфиров соответствующими диолами (1), обычно проводимая в присутствии каталитических количеств серной [14—16], бензойной [17—19], монохлоруксусной [20, 21], уксусной [22] кислот, хлористого водорода в метаноле [23], *n*-толуолсульфокислоты [17, 24—30], катионита Дауэкс 50W—X4 [31].



В некоторых случаях в качестве растворителя использован бензол. Однако, наилучшие результаты получены при проведении реакции без растворителя и катализатора [17, 32, 33]. Значительной реакционной способностью обладают метиловый и этиловый эфиры ортокарбоновых кислот. Введение в реакцию ортоэфиров высших спиртов приводит к резкому снижению выхода целевых продуктов. Трифенилортоформиат с диолами не конденсируется [17]. Реакция диолов с ортоэфирами универсальна и позволяет получать 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканы с разнообразными заместителями в кольце [15, 17, 19, 26, 34]. Этот метод может быть успешно использован для получения ортоэфиров сахаров [30, 35], стероидов [36] или полупродуктов в стереонаправленном синтезе простагландинов (2) [37].

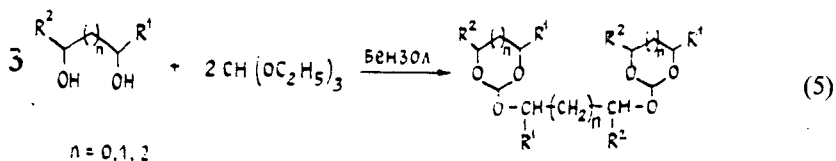


Триолы с триалкилортоэфирами реагируют с образованием бициклических ортоэфиров (3) [38—39], или 2, 4, 10-триоксаадамантанов (4) с выходом 70—98% [23, 40].

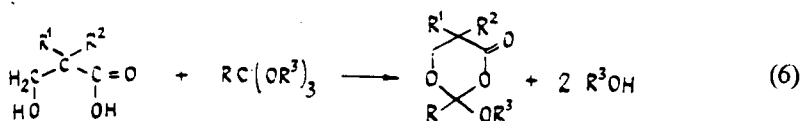


R = H, CH₃, CH₂Cl, CH₂Br, C₂H₅, C₆H₅, -CH₂CH₂COOC₂H₅; R' = CH₃, C₂H₅

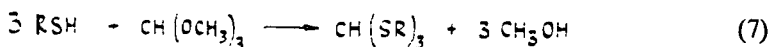
В качестве побочных продуктов в реакции триалкилортоэфиров с диолами образуются бициклические бисортоэфиры [32]. При использовании избытка диола по отношению к триалкилортоэфиру образование бициклического бис-ортоэфира становится преобладающим (5) [41].



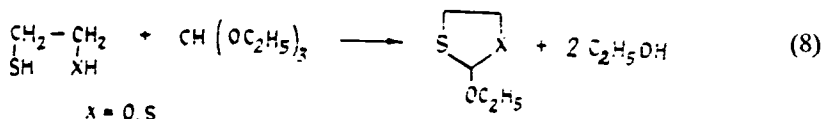
В реакцию переэтерификации с ациклическими ортоэфирами вступают не только гликоли, но и β-оксикарбоновые кислоты (6) [42, 43], где R¹, R²=H, CH₃, C₂H₅; R=H, CH₃, C₂H₅O; R³=CH₃, C₂H₅.



В результате реакции образуются 2-алкокси-4-оксо-1,3-диоксаны, применяемые в качестве гигроскопических веществ [42, 43]. Алкоксильные группы ациклического ортоэфира легко замещаются не только на новые алкоксильные группы [1], но и на алкил (арил) тиогруппы (7), [44, 45], где R=алкил, аллил, арил.

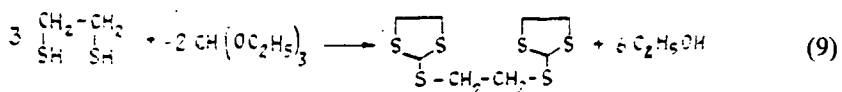


Взаимодействие триэтилортоформиата с меркаптоэтанолом и этандиитолом приводит к образованию смешанных циклических тиортоформиатов (8) [46].

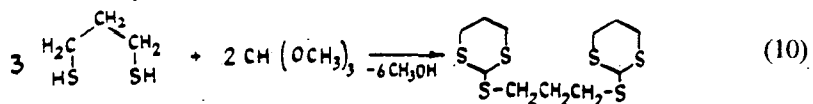


Выход последних ниже, чем их кислородсодержащих гетероаналогов. Апробация различных катализаторов показала, что наилучшие выходы 2-этокси-1,3-оксатиолана (68—63%) и 2-этокси-1,3-дителиолана (30—19%) достигаются при использовании уксусной или бензойной кислот. *n*-Толуолсульфокислота, серная кислота, эфират трехфтористого бора, широко используемые в синтезе кислородсодержащих гетероаналогов, реакцию триэтилортоформиата с меркаптоэтанолом и этандиитолом не катализируют и соответствующие смешанные циклические тиортоформиаты не образуются [46].

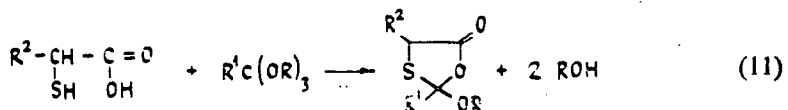
Проведение реакции триэтилортоформиата с полуторократным избытком этандиитола в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии эфирата трехфтористого бора приводит к образованию бициклического бис-тиортоэфира (9) — 1,2-ди-(1,3-дителиланил-2-тио)-этана — с выходом 74% [47].



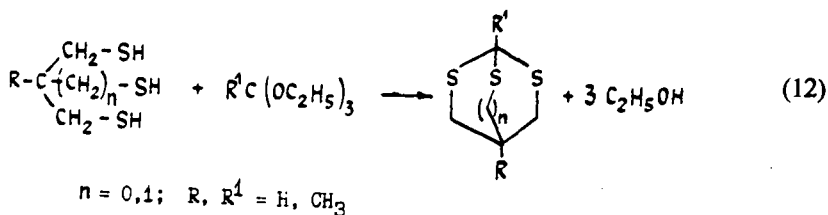
Аналогично, из 1,3-пропандиитола и триметилортоформиата получен 1,3-ди-(1,3-дителиан-2-ил-тио)-пропан (10) [45].



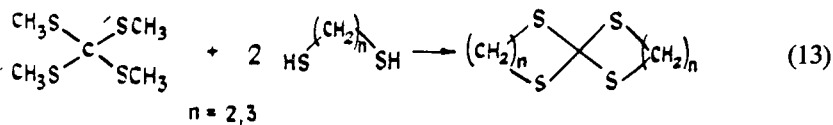
Взаимодействием α -меркаптокарбоновых кислот с ортоэфирами (этилортоформиатом, метилортоацетатом) в среде инертного растворителя удалось получить 2-алкокси-1,3-оксатиолан-5-оны (11), представляющие интерес, как промежуточные вещества в синтезе биологически активных амидов α -меркаптокарбоновых кислот [48].



Реакцией 1, 1, 1-три(меркаптометил)этана и 1, 2, 3-тримеркаптопропана с ациклическими ортоэфирами получены соответственно 2, 6, 7-тритабицикло [2, 2, 2]октаны и 2, 6, 7-тритабицикло[2, 2, 1]гептан (12) [38, 45].

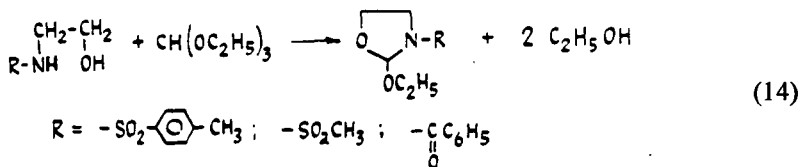


Ациклические тиортоэфиры взаимодействуют с дитиолами, образуя циклические продукты (13) [49].

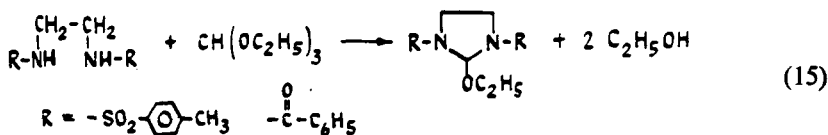


Реакцию проводят в растворе бензола в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Выход удовлетворителен при получении пяти-(80%) и шести-(94%) членных циклов и в 2—3 раза ниже (31%) для 1,3-дителипанов.

Алкоксигруппы триалкилортоэфиров не замещаются на аминогруппу. Поэтому циклические азотсодержащие гетероаналоги 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов не могут быть получены непосредственно реакцией обмена триалкилортоэфиров с аминами, аминспиртами или диаминами [44]. С *N*-монозамещенными амидами триалкилортоэфиры взаимодействуют. Так, нагревание при 110—130 °С эквимольных количеств триэтилортоформиата с этаноламидами в течение 1 часа приводит к образованию 2-этокси-1,3-оксазолидинов с выходом 74—76% (14) [50, 51].

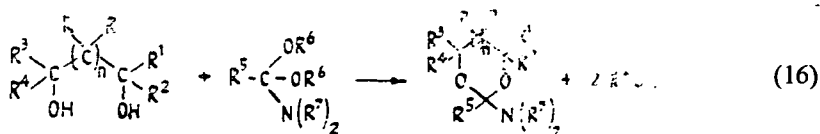


Аналогично из диамида и триэтилортоформиата (15) образуется 2-этокси-1,3-диазолидин [50].



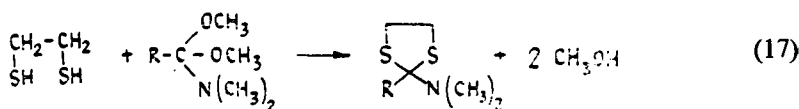
2-Диалкиламино-1,3-диоксациклоалканы легко образуются реакцией обмена диалкилацеталей амидов с диолами (16) [44, 52—57], ($n=0,1; \text{R}=\text{H}$,

CH_3 ; $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^5 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$; $\text{R}^6 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}^7 = \text{CH}_3$.

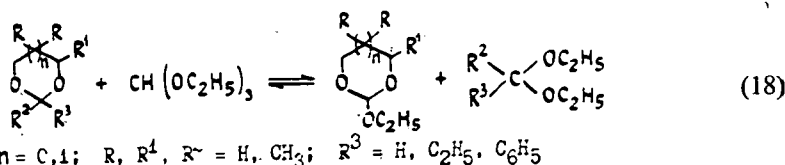


Высокая реакционная способность диалкилацеталей амидов позволяет проводить реакцию без катализатора. Перегонкой эквимольной смеси безводного гликоля и диалкилацетала амида получен 2-N, N-диметиламино-1,3-диоксациклоалкан с выходом 70—80% [44, 52—57].

Перезэтерификация диметилацеталей амидов этандитиолом приводит с выходом 34—66% к 2-(N, N-диметиламино)-1,3-дителиоанам (17) [44], где $\text{R} = \text{H}$, алкил ($\text{C}_1\text{—C}_4$).



Недавно установлено, что 1,3-диоксацикланы вступают в кислотно-катализируемое обменное взаимодействие с триэтилортоформиатом (18), приводящее к новой паре ортоформиат-ацеталь [58].

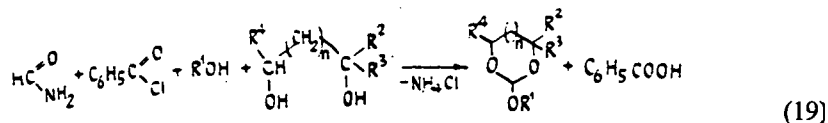


Формали с триэтилортоформиатом в выбранных условиях (кипячение в присутствии 1% *n*-толуолсульфокислоты в течение 5 суток) не реагируют. Селективность образования 2-этокси-1,3-диоксациклоанов во всех случаях составляет не менее 95%.

Синтез 2-алкокси-1,3-диоксациклоанов и их гетероаналогов из формамида

Описанные выше методы получения 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов включают два этапа: синтез ациклического ортоэфира и его перезэтерификацию соответствующим диолом.

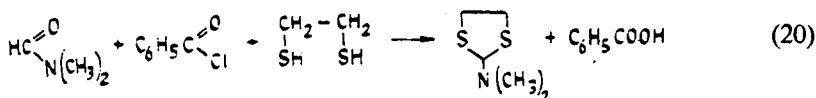
Недавно [59, 60] осуществлен одностадийный синтез 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов из формамида, хлористого бензоила, диола и спирта (19).



$n = 0, 1$; $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9$
 $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{CH}_3$

Выход циклического ортоэфира зависит от строения диола и спирта и составляет 20—40%. Метод особенно удобен для получения 1,3-диоксациклоалканов со вторичной алкоксильной группой при С(2) атоме цикла и непригоден для синтеза 2-*трет.*-бутокси-1,3-диоксациклоалканов.

Диметилформамид в аналогичных условиях взаимодействует с хлористым бензоилом и 1,2-этандитиолом, образуя с выходом 76,5% 2-(N,N-диметиламино)-1,3-дителиан (20) [61].

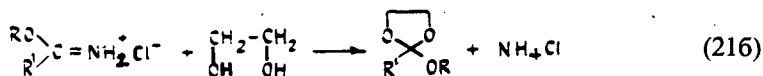
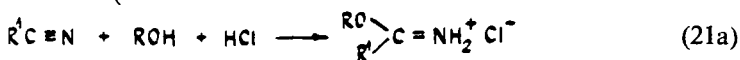


Синтез циклических ортоэфиров из нитрилов

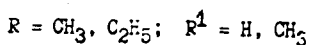
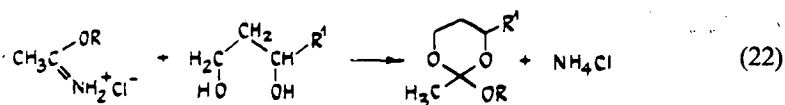
Одним из наиболее общих методов синтеза ациклических ортоэфиров является получение их из нитрилов [1, 62]. Этот способ включает две стадии:

- а) взаимодействие нитрила со спиртом и хлористым водородом (21а),
- б) алкоголиз полученного гидрохлорида имидэфира (21б).

На второй стадии может быть использован 1,2-гликоль, что приводит к образованию 2-алкокси-1,3-диоксолана с выходом 55—60% [63, 64] (R = CH₃; R¹ = *изо*-C₃H₇, *цикло*-C₅H₉, *цикло*-C₆H₁₁).



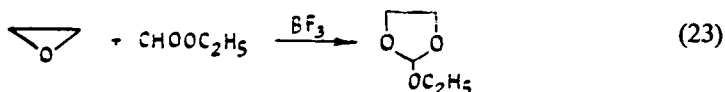
Аналогично из 1,3-пропандиолов и алкилацетимидатгидрохлоридов получены 2-алкокси-2-метил-1,3-диоксаны (22) [65].



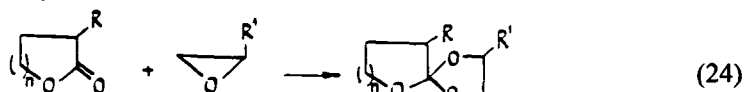
Синтез циклических ортоэфиров из оксиранов

Преимуществом синтеза циклических ортоэфиров из оксиранов является возможность использования в синтезе широко доступных сложных эфиров. Так, например, 2-этоксипропанол может быть получен из окиси этилена

и этилформиата (23) в присутствии каталитических количеств эфирата трехфтористого бора [66].

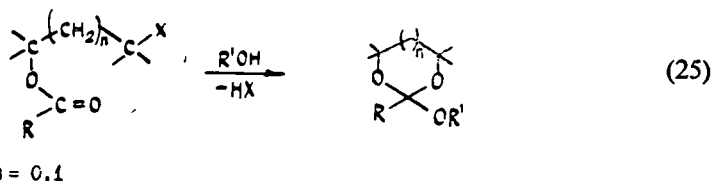


Спироциклические ортоэфиры образуются из оксиранов и циклических эфиров — γ - и δ -лактонов (24) [67], где $n=0,1$, $R=H, Cl$; $R^1=H, CH_3, CH_2Cl, CH_2OC_6H_5$. В качестве катализаторов реакции рекомендованы кислоты Льюиса — $BF_3, SnCl_4$ [53, 66, 67].

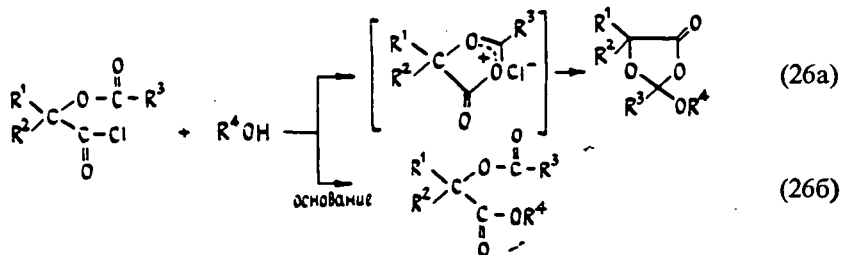


Синтез циклических ортоэфиров из β - и γ -ацилосигалоидальканов или β - и γ -ацилоситозилалканов

Сольволиз β - и δ -ацилосигалоидальканов или β - и γ -ацилоситозилалканов в среде абсолютного спирта протекает с образованием соответствующего 2-алкокси-1,3-диоксациклоалкана (25) [68, 69].

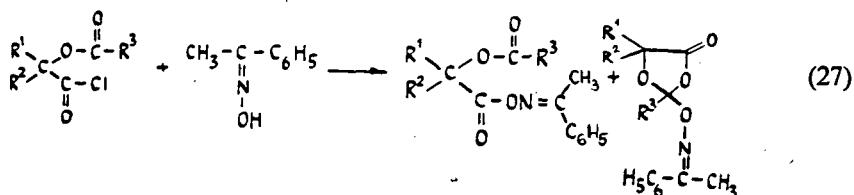


Реакцией хлорангидридов α -ацилосикарбоновых кислот со спиртами получены соответствующие 2-алкокси-4-оксо-1,3-диоксоланы (26a) [70], ($R^1=CH_3, C_2H_5$; $R^2=H, CH_3, C_2H_5$; $R^1+R^2=-(CH_2)_5-$; $R^3=CH_3$; $R^4=CH_3, C_2H_5$, изо- C_3H_7 , трет.- C_4H_9 , C_6H_5 , β -нафтил, o -толил, 2,6-диметилфенил, n -хлорфенил, n -нитрофенил).



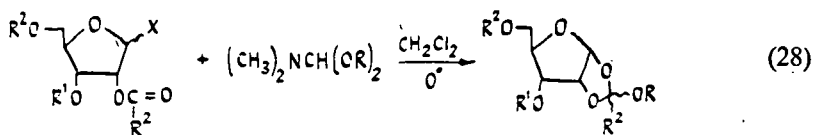
Выход 2-алкокси-4-оксо-1,3-диоксоланов определяется условиями проведения реакции и строением исходных реагентов. Введение в реакционную

среду основания (пиридин, триэтиламин, алкоголят Na) приводит к образованию термодинамически более выгодных ациклических продуктов (266). Взаимодействием хлорангидридов α -ацилоксикарбоновых кислот с ацетофеноксимом при 0 °С в присутствии триэтиламина наряду с ациклическим продуктом получены 5-R¹-5-R²-4-оксо-2-R³-2-(1-фенилэтилиденаминоокси)-1,3-диоксоланы (27) [70].



Сольволиз β - и γ -ацилоксигалоидпроизводных и β - и γ -ацилокситозилпроизводных широко применяется для синтеза ортоэфиров сахаров [71—76]. Реакция протекает по механизму внутримолекулярного нуклеофильного замещения с образованием промежуточного 1,3-диоксациклоалканиевого катиона и идет только в случае транс-ориентации функциональных групп относительно друг друга [73]. Добавление в реакционную среду этилацетата [73] или галоид-анионов в виде тетраалкиламмоний галоидов [71] позволяет использовать в качестве исходных *цис*- β - и γ -ацилоксигалоидпроизводные. В качестве растворителей применяют нитрометан, этилацетат [73], бензол [74], пиридин, 2, 4, 6-триметилпиридин [71]. Для связывания выделяющейся кислоты НХ вводят органические основания: пиридин, 2,6-диметилпиридин, 2, 4, 6-триметилпиридин, хинолин [71—74] или смесь солей (PbCO₃ + CaSO₄) [73]. Реакция универсальна и позволяет получать с хорошими выходами эфиры различных ортокарбоновых кислот (ортоуксусной, ортобензойной, ортопivalоновой, ортогальной) и различных спиртов, включая труднодоступные другими методами эфиры третбутилового спирта, фенолов [71].

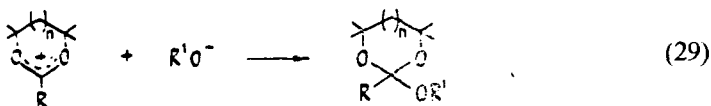
Авторами работы [77] предложены в качестве источников алкоксигрупп N, N-диалкилацетали амидов (28), (R = CH₃, *n*-C₃H₇, *изо*-C₃H₇, *n*-C₄H₉, цикло-C₆H₁₁, *нео*-C₅H₁₁; R² = CH₃, C₆H₅; R¹ = —C(=O)—CH₃, —C(=O)—C₆H₉; X = Cl, Br).



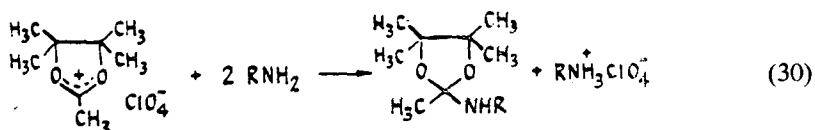
В случае *цис*-ориентации ацилокси- и галоид-групп в исходном соединении для эпимеризации последнего в *транс*-изомер применяют трифторметансульфонат серебра. Реакция отличается чрезвычайно мягкими условиями проведения (-5—0 °С, CH₂Cl₂, 15 мин—2 часа) и хорошими выходами ортоэфиров (74—96%).

Синтез циклических ортоэфиров из 1,3-диоксациклатиновых солей

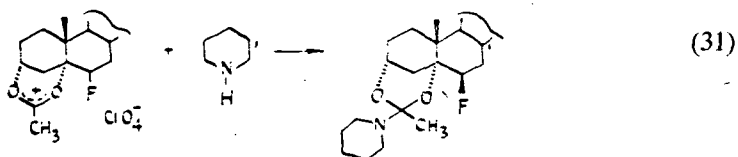
Соли 1,3-диоксания и 1,3-диоксолания являются относительно устойчивыми соединениями и могут быть получены с высокими выходами [78—80]. Это позволяет рассматривать их как исходные в синтезе 2-алкокси-1,3-диоксациклатанов. Взаимодействие 1,3-диоксациклатиновых солей с алкоголями щелочных металлов в среде абсолютного спирта приводит к 2-алкокси-1,3-диоксациклатанам (29) [30, 80—82].



Взаимодействием перхлората 2, 4, 4, 5, 5-пентаметил-1,3-диоксолания с амиаком или амином получены соответствующие 2-амино-2, 4, 4, 5, 5-пентаметил-1,3-диоксоланы с выходом 62—94% (30) [83], (R = H, CH₃).

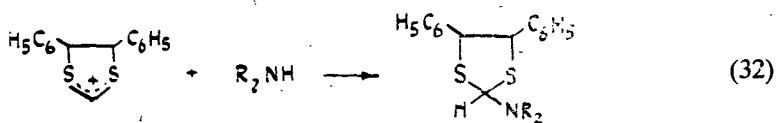


Авторами работы [84] сообщается о реакции перхлората 1,3-диоксания с пиперидином (31). На основании ИК-спектра и результатов гидролиза продукту приписана циклическая структура.

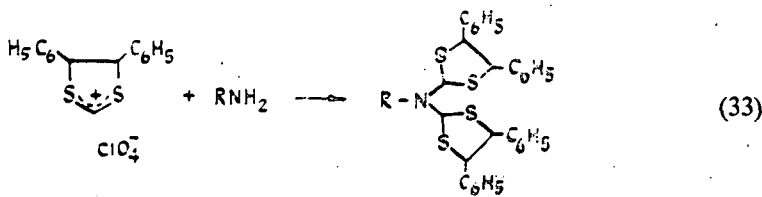


В работе [85] изучено взаимодействие перхлората 4,5-дифенил-1,3-дитиолан-2-илия с первичными, вторичными и третичными аминами. Показано, что со вторичными аминами перхлорат 4,5-дифенил-1,3-дитиолан-2-илия образует с выходом 76—95% 2-амино-4,5-дифенил-1,3-дитиолан (32) [85],

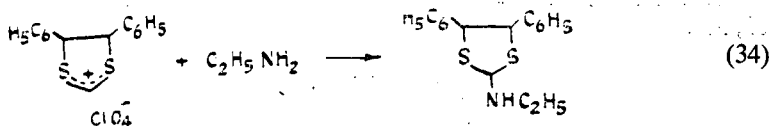
(R = CH₂C₆H₅; R + R = —(CH₂)₅—).



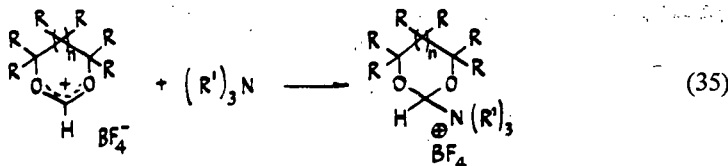
С первичными аминами и аммиаком (25%-ный водный NH_4OH) реакция протекает с образованием N-R-N, N-ди(4,6-дифенил-1,3-дителиан-ил-2)-аминов (33) [85], ($\text{R}=\text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).



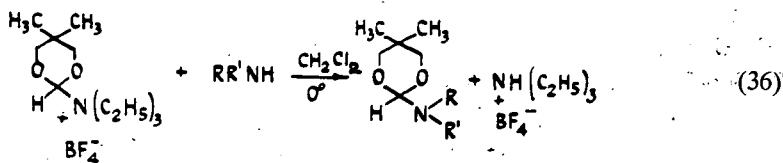
Использование избытка первичного амина позволяет с выходом 39% выделить N-R-4,5-дифенил-1,3-дителиан (34) [85].



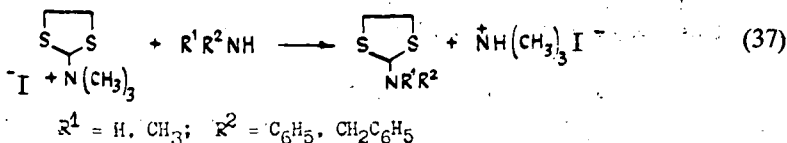
Описан двухстадийный синтез 2-амино-1,3-диоксациклоалканов из 1,3-диоксациклоалканиевых солей, которые на первой стадии обрабатываются третичным амином в растворе хлористого метилена при -70°C (35) [86], ($n=0,1$; $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, пиридил-1, N-метил морфолинил-1, N-метилпиперидил).



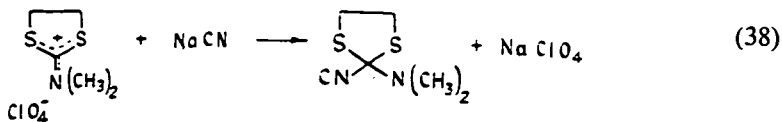
Выход (1,3-диоксациклоалкан-2-ил)-триалкиламмониевых солей составляет 59—99%. Вторая стадия заключается в обработке солей вторичным амином (36) и получением 2-N, N-диалкиламино-1,3-диоксациклоалканов с выходом 55—97% [87].



Аналогично, из (1,3-дителиан-2-ил)-триметиламмоний иодида и аминов получены с выходом 51—72% соответствующие 2-амино-1,3-дителианы (37) [61].

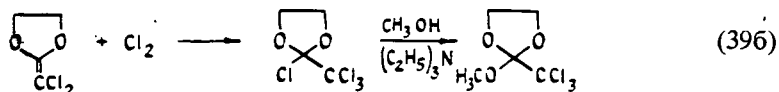
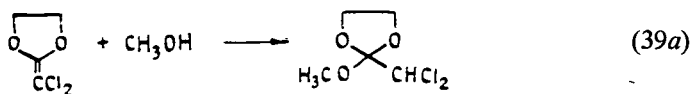


Сообщается о получении с выходом 64% 2-диалкиламино-2-циано-1,3-дитиолана из перхлората 2-диалкиламино-1,3-дитиолан-2-илия и цианида натрия (38) [88].

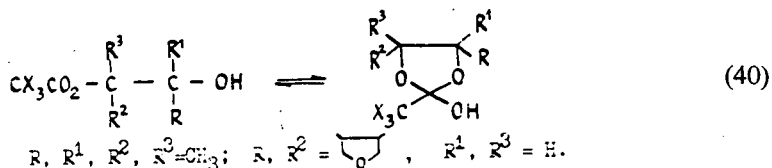


Синтез эфиров ортогалогидуксусных кислот

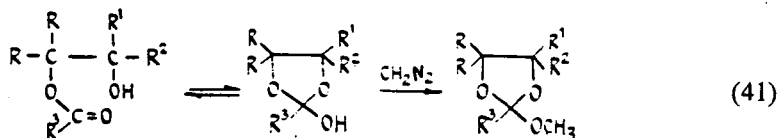
2-Алкокси-1,3-диоксоланы с электронацепторными заместителями при С(2) получены из кетенэтиленацеталей присоединением спирта (39а) [89], или хлора с последующим замещением атома хлора на алкокси-группу (39б) [89, 90].



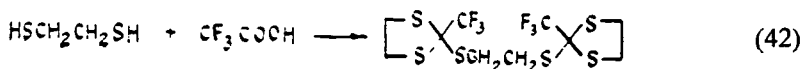
С помощью ПМР-спектроскопии установлено, что моно-(тригалоидацетаты) гликолей существуют в виде смеси таутомеров (40) [91, 92].



Равновесие смещается в сторону циклической структуры в полярных растворителях (1,4-диоксан, ацетонитрил) или в присутствии основания (1,4-диазабицикло[2, 2, 2]октана). Циклический таутомер из монотригалоидацетатов изобутиленгликоля и этиленгликоля в ПМР-спектре не зафиксирован. Однако, обработка продуктов реакции диазометаном приводит к 2-алкокси-1,3-диоксоланам (41) [91, 93—95], ($\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}^3 = \text{CHCl}_2, \text{CCl}_3, \text{CF}_3$).

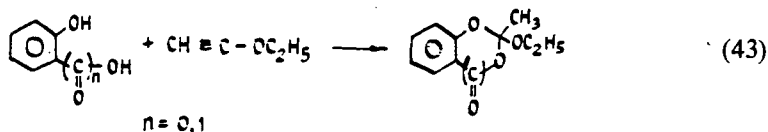


Кипячением избытка трифторуксусной кислоты с этандитиолом в течение 16 часов получен с выходом 89% бициклической бис-тиоортоэфир (42) [96].

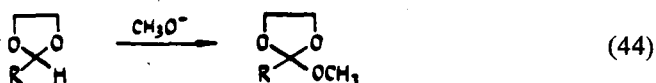


Другие способы получения циклических ортоэфиров и их гетероаналогов

Пирокатехин и салициловая кислота в присутствии $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ присоединяются по тройной связи этоксиацетилена (43). Выход образующихся 2-этокси-1,3-бензодиоксолов составляет соответственно 93 и 33% [97].



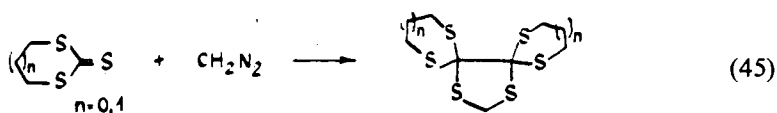
Ряд 2-метокси-2-алкил-1,3-диоксоланов получен с выходом 7—72% методом электрохимического метоксилирования 2-алкил-1,3-диоксоланов (44) [98].



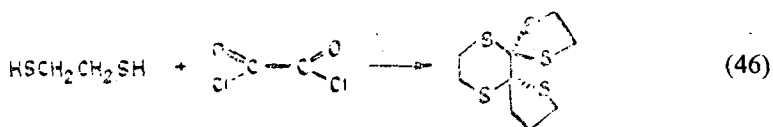
$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{трет-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2=\text{CH}-; \text{CH}_2=\text{CH}-$

Выход ортоэфира уменьшается по мере увеличения пространственных затруднений при ацетальном атоме исходного 1,3-диоксолана и с введением винильных заместителей при С(2).

Трициклические спиритиоортооксалаты получены с выходом 40—44% реакцией тиокарбонатов с диазометаном (45) [47].



Кипячением дихлорангидрида шавелевой кислоты с 1,2-этандитиолом в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты получен 1, 4, 7, 10, 11, 14-гексагидродиспиро[4, 0, 4, 4]тетрадекан (46) [47].



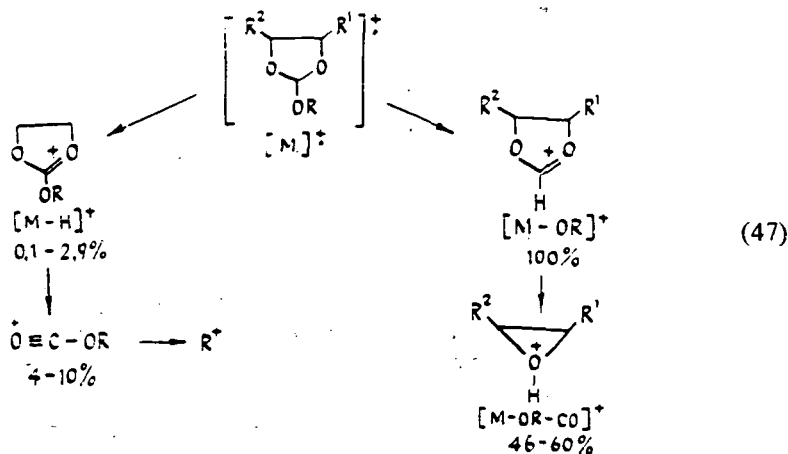
Спектральные характеристики и пространственное строение 2-алкокси-1,3-диоксациклов и их гетероаналогов

Масс-спектры 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов

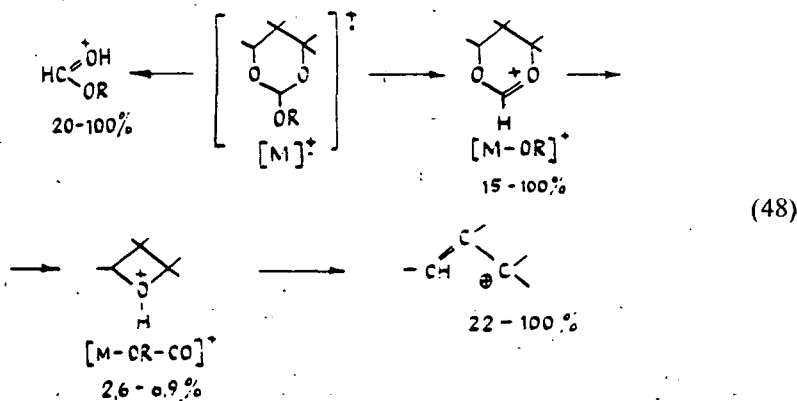
Фрагментация молекулярных ионов 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов под действием электронного удара определяется локализацией положительного заряда атомами кислорода [99, 100].

Распад 2-алкокси-1,3-диоксанов и 2-алкокси-1,3-диоксоланов протекает по аналогичным схемам. Однако, вероятность преимущественного осуществ-

вления тех или иных процессов в случае 2-алкокси-1,3-диоксанов существенно зависит от природы, положения и количества заместителей в кольце. Для 2-алкокси-1,3-диоксанов наиболее вероятным процессом является образование иона $[M-OR]^+$, относительная интенсивность которого составляет 100% (17,1—45,5% от полного ионного тока) (47).

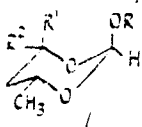


Тогда как в масс-спектрах 2-алкокси-1,3-диоксанов относительная интенсивность соответствующего иона $[M-OR]^+$ равна 100% лишь в случае незамещенных в 4, 5, 6-положениях 2-алкокси-1,3-диоксанов и составляет 6,5—6,9% от полного ионного тока. Для 2-алкокси-1,3-диоксанов более вероятны по сравнению с 2-алкокси-1,3-диоксанами процессы образования, олефиновых осколков и оксониевых ионов (48).

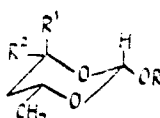


Пространственное строение 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов

2-Алкокси-1,3-диоксациклоалканы являются удобными объектами для решения некоторых вопросов конформационного анализа. Преимущественной конформацией 2-метокси-1,3-диоксанов, в том числе и 4-, 4,6- и 4, 4, 6-алкилзамещенных, предполагается конформация кресла [25, 101, 102]. *Цис-транс*-изомерия, по мнению авторов, определяется различным положением алкоксильной группы при С(2), алкильный заместитель расположен экваториально в обоих изомерах. Этот вывод сделан на основании величин химсдвигов протонов при С(2) и С(4). Конформационная энергия метокси-группы в 2-метокси-1,3-диоксанах составляет 0,36—0,62 ккал/моль [102].

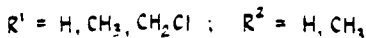
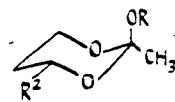
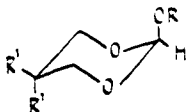


транс-изомер



цис-изомер

В более поздних исследованиях [65, 103, 104], в результате анализа характера мультиплетного разщепления и величины химических сдвигов резонансных линий протонов в спектрах ЯМР ¹H сделан вывод о том, что преимущественная конформация различных 2-алкокси-1,3-диоксанов определяется положением заместителей в кольце. 2-Алкокси-1,3-диоксаны, незамещенные в 4, 6-положениях цикла, и 2-алкокси-2-метил-1,3-диоксаны существуют в виде индивидуальных изомеров в преимущественной конформации кресла с аксиальным расположением алкоксильного заместителя при С(2) [65, 103].



Вследствие этого, в отличие от алкилпроизводных 1,3-диоксана, происходит обращение констант экранирования H_a и H_c в 4- и 6-положениях цикла: аксиальные протоны при С(4) и С(6) резонируют в более слабом поле (δ 3,65—3,95 м.д.), чем экваториальные (δ 3,16—3,57 м.д.).

Особенности ПМР-спектра свидетельствуют о значительном отличии преимущественной конформации 2-этокси-4,4-диметил-1,3-диоксана от конформации кресла. Увеличение вицинальных КССВ ($J_{6e5e} = J_{6a5e} = 4,6$ Гц) и наблюдаемый в спектре порядок дезэкранирования протонов ($\sigma_{6e} < \sigma_{6a} \ll \sigma_{5a} < \sigma_{5e}$) характерен для 1,4-твист-конформации, в которой 1,3-*син*-диаксиальные взаимодействия сведены к минимуму (таблица) [104].

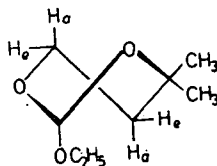


Таблица 1.

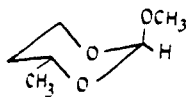
Химические сдвиги (м.д.) и КССВ* (Гц) протонов в 1,3-диоксанах с преимущественными конформациями «кресло» и «1,4-тавст»

Соединение	Растворитель	КССВ (Гц)				δ (м. д.) протонов цикла								δ (м. д.) заместителей				Литература
		6e-5e	6e-5a	6a-5e	6a-5a	2H	4H _o	4H ₂	5H _o	5H _a	6H _o	6H _a	2CH ₃	2OR	4R _o	4R _a		
	C ₆ H ₆	1,5	5,6	2,5	11,5													105
	CCl ₄	1,6	5,2	3,0	12,4	3,44	3,94	1,23	1,92	3,44	3,94	1,25	3,15					104
	CCl ₄	1,8	5,2	3,2	11,2	5,12		4,11	1,33	1,68	3,53	4,01	1,16	1,06				104
	CCl ₄	3,1	5,2	3,1	11,7													106
	CCl ₄	2,2	5,0	3,8	11,4	4,98	3,69		1,25	1,48	3,93	3,62	1,08			1,16		104
	CCl ₄	4,6	5,6	4,6	7,2	5,25			1,49	1,64	4,05	3,70	1,07	1,14	1,20			104

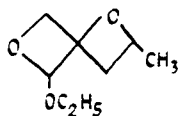
* Константы спин-спинового взаимодействия.

Для 2-алкокси-4-метил-1,3-диоксанов характерна *цис-транс*-изомерия. Преобладающий *транс*-изомер существует в преимущественной конформации кресла с аксиальным расположением алкоксильного заместителя при С(2) и экваториальным при С(4) [25, 101, 102, 104].

На основании увеличения вицинальных КССВ, порядка дезэкранирования протонов ($\sigma_{\text{вe}} < \sigma_{\text{вa}} \ll \sigma_{\text{5a}} < \sigma_{\text{5e}}$) при С(5) и С(6) и химсдвига сигнала $\text{CH}_3\text{—C}(4)$ авторы [104] предполагают, что в *цис*-изомере 2-алкокси-4-метил-1,3-диоксана реализуется 1,4-твист-конформация.

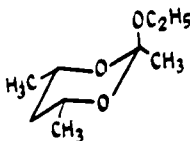


транс-изомер

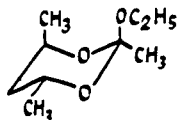


цис-изомер

Взаимодействием *мезо*-2,4-пентадиола с триэтилортоацетатом получен *цис*-изомер 2-этокси-2, 4, 6-триметил-1,3-диоксана, существующий в преимущественной конформации кресла с аксиальной ориентацией алкоксильного и экваториальным расположением метильных заместителей [20].



цис-изомер



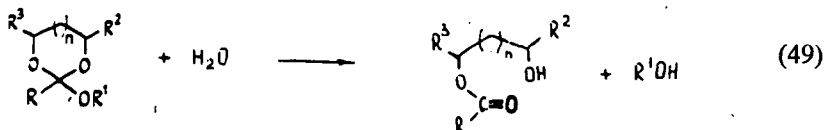
транс-изомер

Аналогично, из (\pm)-2,4-пентандиола и триэтилортоацетата выделен *транс*-изомер 2-этокси-2, 4, 6-триметил-1,3-диоксана, которому приписана преимущественная конформация кресла с аксиальным расположением алкоксильной и С(4)— CH_3 -групп. Авторы не отрицают возможность осуществления в этом случае конформации «скошенной лодки». Однако, для окончательного выбора между креслом и гибкой формой «скошенной лодки» необходимо осуществление подробного анализа констант спин-спинового взаимодействия [20].

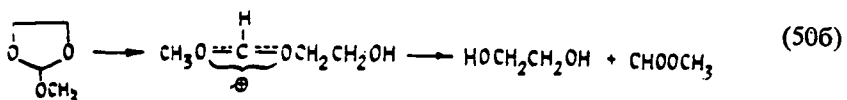
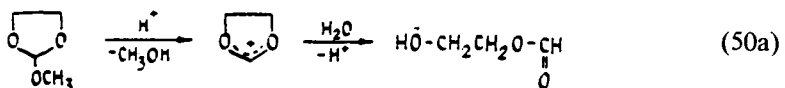
Реакции 2-алкокси-1,3-диоксацикланов

Гидролиз

В результате гидролиза 2-алкокси-1,3-диоксацикланов образуются сложные эфиры гликолей (49) [20, 107, 108], ($n=0,1$; $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^1=\text{алкил}$; $\text{R}^2, \text{R}^3=\text{алкил, арил}$).

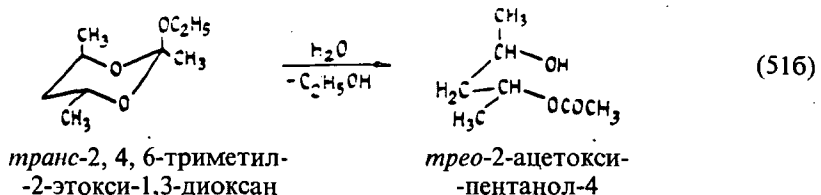
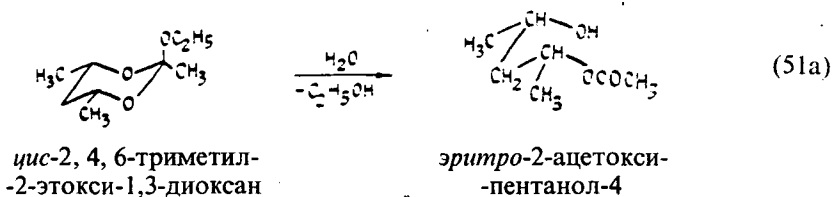


В продуктах гидролиза 2-метокси-1,3-диоксолана с помощью ЯМР-спектроскопии зафиксированы метанол, 2-оксиэтилформиат этиленгликоль и метилформиат [108]. Авторы считают, что 2-оксиэтилформиат образуется в результате отщепления метоксигруппы и последующего гидролиза образующегося 1,3-диоксоланиевого катиона (50а), а этиленгликоль и метилформиат — расщепления циклической С—О-связи (50б).

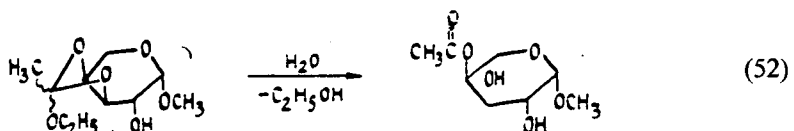


Направление (50а) является доминирующим, поскольку соотношение моноформиат этиленгликоля: этиленгликоль = 20:1.

В работе [20] изучена стереохимия гидролиза циклических ортоацетатов. Из *цис*- и *транс*-2,4,6-триметил-2-этокси-1,3-диоксанов с выходом более 90% получены моноацетаты мезо и (\pm)-2,4-пентандиола, соответственно. Сохранение конформации диольной части можно считать свидетельством в пользу расщепления молекулы гетероцикла при С(2)-атоме углерода, (51а), (51б).

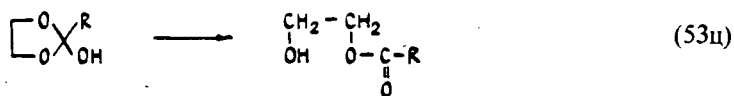
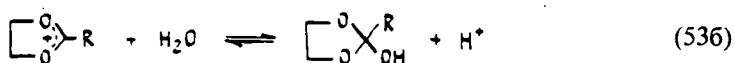
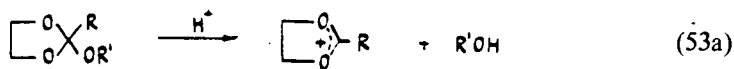


Бициклический ортоэфир гидролизуеться с преимущественным образованием продукта с *цис*-расположением окси- и сложноэфирной групп (52) [30].



Выяснению механизма гидролиза ациклических ортоэфиров посвящено большое число работ, обобщенных в обзоре [109]. Общепринятым считается, что гидролиз ортоэфиров происходит в три стадии:

- а) образование диалкоксикарбениевого иона,
- б) гидратация этого иона в гидроксиортоэфир,
- в) распад последнего до конечных продуктов — спирта и эфиров карбоновых кислот. В ряде работ [27, 81, 108, 110—113] показано, что механизм гидролиза циклических ортоэфиров описывается аналогичной схемой, (53a)—(53б).



Образование промежуточного 1,3-диоксолиевого катиона в ходе гидролиза 2-алкокси-1,3-диоксоланов доказано на примере 2-арил- и 2-циклопропил-производных обнаружением поглощения в УФ-спектре, характеристичного для соответствующих катионов [108, 11, 13], а также образованием эфиров N-гидроксибензимидаатов при проведении гидролиза в присутствии гидроксилamina [114]. Промежуточное образование оксиортоэфира косвенно подтверждается двумя фактами: во-первых, характер исчезновения 2-арил-1,3-диоксолиевых катионов, образующихся в ходе гидролиза 2-арил-2-алкокси-1,3-диоксоланов в сильноокислых средах, предполагает быстрое установление равновесия между катионом и оксиортоэфиром и медленный распад последнего [110, 111].

Во-вторых, при изучении гидролиза кетенацеталей: 2-метилен-1,3-диоксолана и 2-метилен-4, 4, 5, 5-тетраметил-1,3-диоксолана в D₂O с помощью ЯМР ¹³C зафиксированы 2-дейтерокси-2-СН₂D-1,3-диоксоланы, стабильные при -30°C в течение нескольких часов [116]. Известно, что гидролиз кетенацеталей протекает по схеме, родственной гидролизу ортоэфиров, и в качестве продукта гидролиза как 2-метилен-1,3-диоксолана, так и 2-алкокси-2-метил-1,3-диоксолана выделен 2-оксиэтилацетат.

Лимитирующая стадия гидролиза 2-алкокси-1,3-диоксацicloалканов определяется строением исходного ортоэфира и условиями проведения гидролиза [100, 111, 113, 115].

При гидролизе алифатических ортоэфиров-2-метокси-1,3-диоксоланов и 2-метил-2-метокси-1,3-диоксоланов-первая стадия трехстадийного механизма лимитирует реакцию как при высоких, так и при низких pH [27, 110, 111].

Ароматические и циклопропилзамещенные при C(2) циклические ортоэфиры претерпевают изменение лимитирующей стадии гидролиза с изменением pH-среды [110, 111, 113]. В нейтральных и слабoкислых растворах (pH = 4,5—7,5) скорость гидролиза ортобензоатов и эфиров ортоциклопропан-карбоновой кислоты определяется стадией а, (53a), и зависит от природы алкокси-группы. В кислых растворах ([HCl] = 0,005—0,05 моль) константа скорости реакции не зависит от природы алкоксильного заместителя и для каждой серии, например, 2-арил-2-алкокси-1,3-диоксоланов имеет свое специфическое

значение. Т.е., если в слабокислых растворах определяющей скоростью стадий является образование диалкоксикарбониевого иона, то при высокой кислотности лимитирующей становится дальнейшая реакция интермедиата — стадия ν_2 (536).

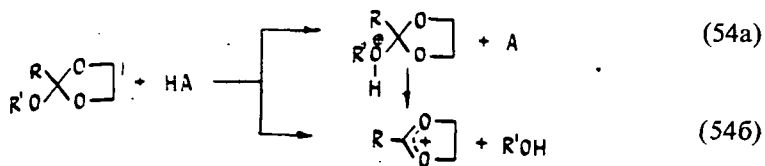
Гидролиз алифатического ортоэфира лимитируется присоединением воды к промежуточному карбоксониевому иону, если исходный ортоэфир имеет жесткую каркасную структуру 2, 4, 10-триоксаадамантиана. Причем, ортоацетаты в этом случае гидролизуются медленнее чем ортоформиаты [115].

Введение во 2-ое положение цикла заместителей способных стабилизировать промежуточный карбоксониевый ион приводит к ускорению гидролиза ортоэфира в нейтральной и слабокислых средах. Так активность ортобензоатов в гидролизе выше, чем ортоацетатов и ортоформиатов, но ниже чем активность эфиров ортоциклопропанкарбоновой кислоты [27, 81, 108, 110].

Изучено влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в пара-положении фенильного кольца на скорость гидролиза соответствующих ортобензоатов, определены значения параметра ρ соотношения Гаммета [81]. Эти значения ρ по абсолютной величине больше, чем соответствующие величины в реакции гидролиза ациклических триметилортобензоатов. Этот факт подтверждает представление о том, что в диалкоксикарбониевых ионах, образующихся в качестве интермедиатов при гидролизе ациклических ортобензоатов имеются стерические препятствия сопряжению бензольного кольца с положительным зарядом, а в циклическом ряду эти препятствия исчезают [81].

Присутствие алкильных заместителей в 4 и 5-положениях 1,3-диоксоланового или в 4-, 6-положениях 1,3-диоксанового цикла приводит к увеличению скорости гидролиза [27, 112, 113]. Поскольку влияние уходящей группы OR одинаково, наблюдающееся увеличение скорости гидролиза объясняется, во-первых, увеличившимися стерическими напряжениями в исходном ортоэфире и, во-вторых, повышением стабильности промежуточных 1,3-диоксацикланиевых катионов [27, 33, 112, 113].

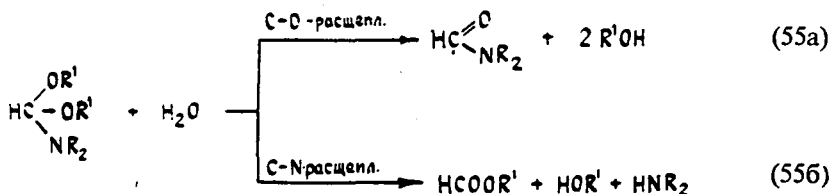
В работе [31] рассмотрены возможные пути образования диалкоксикарбониевых ионов циклических ортобензоатов, (54a), (54б).



На основании кинетических измерений авторами [31] получены уравнения Бренстеда, показатели α которых уменьшаются при снижении основности экзациклического кислородного атома. В соответствии с концепцией «наклоняющихся» поверхностей потенциальной энергии это соответствует одноступенчатому согласованному механизму переноса протона и разрыва связи C—O реакция (54б).

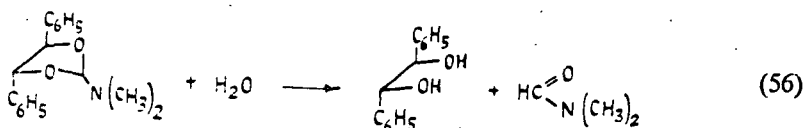
Гидролиз ацеталей амидов протекает по двум направлениям: с расщеплением связи C—O (55a) либо связи C—N (55б). В первом случае продуктами

гидролиза являются N, N-диалкилформамиди спирт, а во-втором—амин, спирт и формиат (55б) [117, 118].

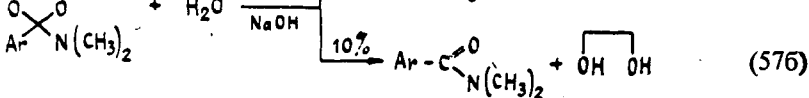
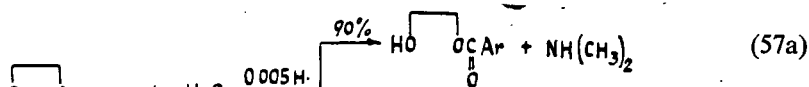


В нейтральных и основных растворах наблюдается только C—O расщепление ациклического ацетала амида [118].

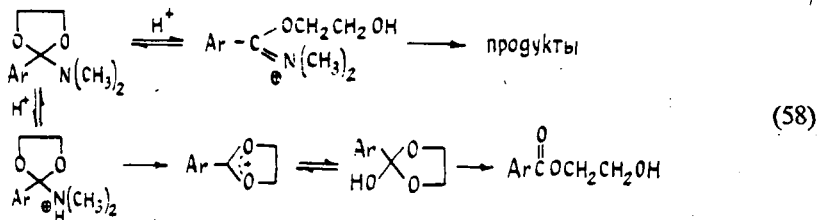
Циклический ацеталь амида 2-N, N-диметиламино-4,5-дифенил-1,3-диоксолан легко гидролизуется разбавленной кислотой до диола и N, N-диметилформамида (56) [52].



В работе [119] изучен гидролиз 2-арил-2-(N, N-диметил-амино)-1,3-диоксоланов. Доказано, что при pH < 9,5 единственным продуктом реакции является β-оксиэтил-4-метилбензоат (57а). В более основных растворах он сопровождается небольшим количеством амида (57б).



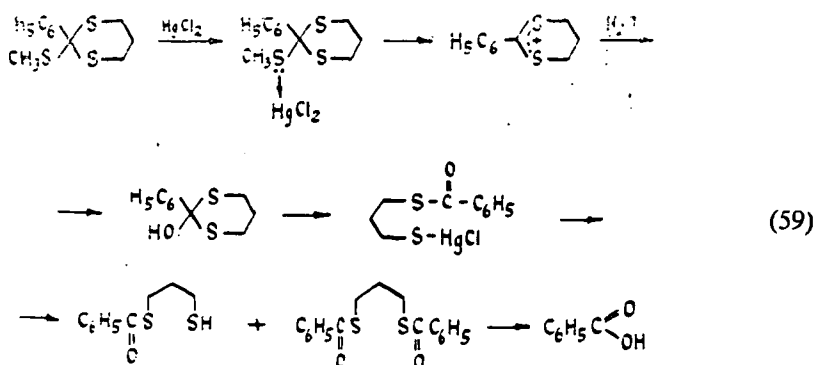
На основании кинетических данных авторами предложена схема (58) гидролитического расщепления циклических ацеталей амидов [119].



Гидролиз 2-(N, N-диметиламино)-2-арил-1,3-диоксоланов протекает через 1,3-диоксолиниевый катион. Аналогично, гидролизу 2-алкокси-2-арил-1,3-диоксоланов в этом случае наблюдается изменение лимитирующей стадии гидролиза с изменением pH. В слабокислых и основных растворах (pH > 6,0) реакцию лимитирует образование 1,3-диоксолиниевого катиона, а в кислых растворах (pH < 5,5)-разложение оксиортотэфира, который образуется при гидратации 1,3-диоксолиниевого иона.

Гидролиз 2-(N-метил-N-фенил)-1,3-дителиана в присутствии $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ приводит с выходом 78% к N-метил-N-фенил-формамиду [120].

Полный гидролиз циклического тиоортобензоата-2-метилтио-2-фенил-1,3-дителиана в присутствии HgCl_2 нагреванием со смесью вода-ацетон (1:2) в течение 24 часов приводит к образованию бензойной кислоты с выходом 63,2% (59) [121].

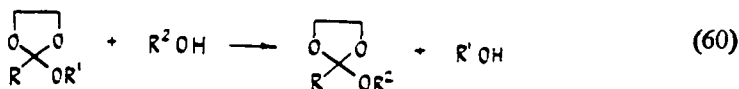


В определенных условиях процесс можно остановить на стадии образования соединений (I) и (II).

В работе [122], посвященной гидролизу фенилтиоортоэфиров, сообщается, что 2-фенилтио-2-фенил-1,3-дителиан не реагирует с водой в присутствии AgBF_4 в растворе ацетонитрила.

Реакция со спиртами

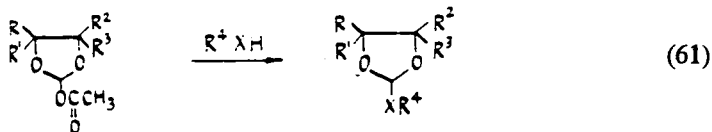
Взаимодействие эквимольных количеств первичного или вторичного спирта и циклического ортоэфира в присутствии кислотного катализатора с отгонкой низкокипящего спирта, по мере его образования, позволяет с высоким выходом получить новый 2-алкокси-1,3-диоксациклан (60) [14, 27, 29, 93, 94, 127].



С эквимольным количеством фенола 2-этокси-1,3-диоксоланы реагируют с образованием соответствующих 2-фенокси-1,3-диоксоланов, выход которых достигает 10—26% [17]. Реакцию проводят в отсутствии кислотного катализатора.

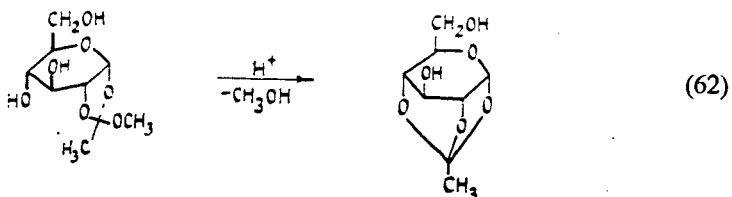
Ацетокси-группа в 2-ацетокси-1,3-диоксациклоалканах значительно легче замещается в реакциях нуклеофильного замещения, чем алкоксильная группа в соответствующих 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканах. Так, выход 2-алкокси или 2-алкилтио-1,3-диоксациклоалканов в результате реакции 2-ацетокси-1,3-диоксациклоалканов со спиртами, гликолями, фенолами, меркаптанами (61) составляет 53—95%. При этом этим методом получены 2-*трет.*-бутокси- и

2-*трет.*-бутилтио-производные [138], ($R, R^1, R^2=H, CH_3; R^3=H, CH_3, CH_2Cl; R^4=n$ -алкил, *втор.*-алкил, *трет.*-алкил, арил, $X=O, S$).

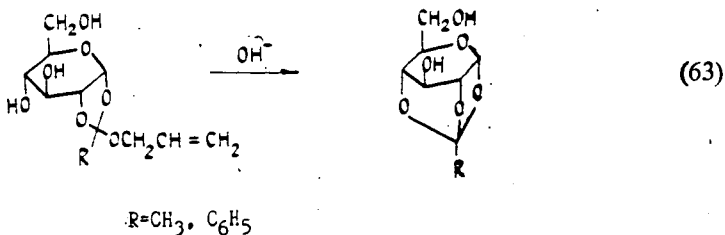


Взаимодействие циклических ортоэфиров со спиртами широко изучается на примере ортоэфиров сахаров, поскольку на нем основан распространенный метод синтеза дисахаридов и олигосахаридов [73, 75, 123, 124].

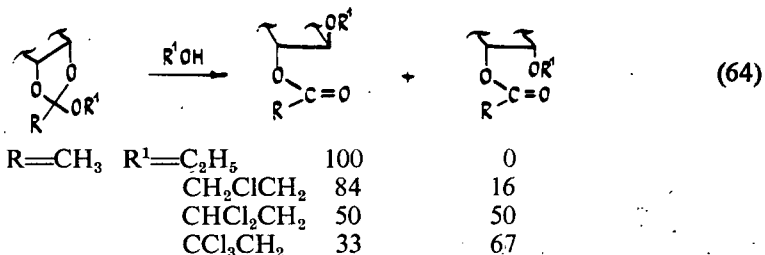
Для бициклических ортоэфиров сахаров, содержащих свободную гидроксильную группу, характерно внутримолекулярное замещение с образованием трициклического ортоэфира (62) [76, 125, 126].



Реакции перэтерификации, как правило, катализируются кислотами. По отношению же к щелочам ортоэфиры характеризуются высокой устойчивостью. Исключением являются 2-аллилокси-1,3-диоксоланы которые при кратковременном нагревании в водной щелочи при 140°C подвергаются внутримолекулярной циклизации (63) [128].

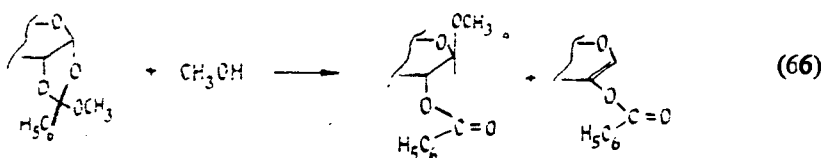
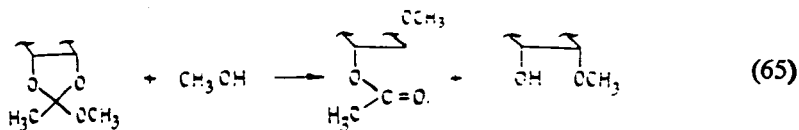


Кипячение циклического ортоэфира со спиртом в присутствии кислотного катализатора или HgBr₂ приводит к продуктам схемы (64) [73, 124].

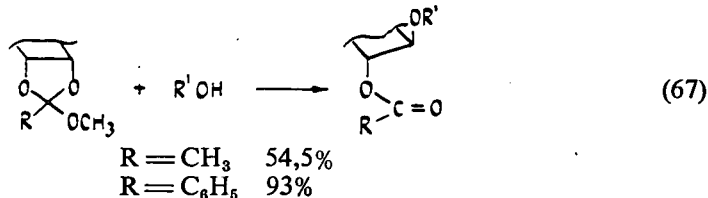


Обнаружена корреляция между изомерным составом продуктов и основностью экзоциклического кислородного атома: с уменьшением электронной плотности на экзоциклическом атоме кислорода увеличивается выход изомера с *цис*-расположением алкокси- и сложноэфирной группы [124].

Некоторые ортоэфиры сахаров в реакции со спиртами (хлорбензол, перхлорат 2,6-лутидиния, 140°C) в качестве побочных продуктов образуют *цис*-1-алкокси-2-оксипроизводное (65) [130], или винильное производное (66) [129].

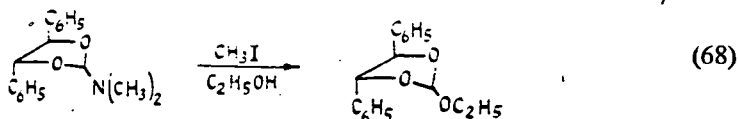


В работе [131] на примере ортоэфиров сахаров показана повышенная реакционная способность ортобензоатов по сравнению с ортоацетатами в реакции со спиртами (67), (HgBr_2 , CH_3NO_2 , кипячение, 2,5 часа, R^1OH = тетраацетат *D*-глюкозы).



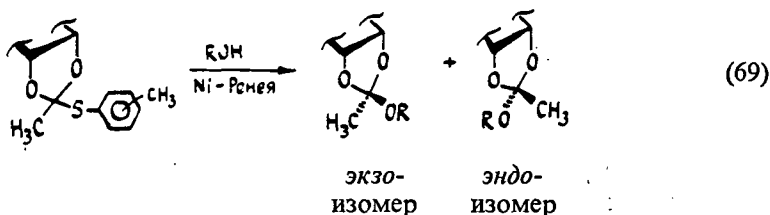
Реакционная способность циклического ортоэфира в реакции со спиртами в присутствии доноров протонов зависит от природы алкокси-группы и увеличивается в ряду $\text{OC}_2\text{H}_5 < \text{O-изо-C}_3\text{H}_7 < \text{O-трет.-C}_4\text{H}_9 < \text{OC}_6\text{H}_5$ [75].

2-(*N,N*-диметиламино)-*транс*-4,5-дифенил-1,3-диоксолан при обработке иодистым метилом в растворе этанола образует 2-этокси-*транс*-4,5-дифенил-1,3-диоксолан (68) [52].

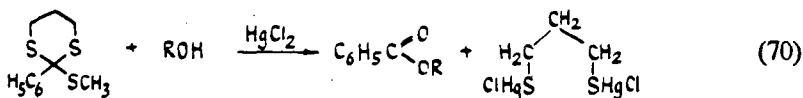


В работе [132] изучено взаимодействие 2-арилтио-1,3-дитиолана с Ni-Ренея в растворе спирта. Обнаружено, что в этаноле и изопропиловом спирте реакция

протекает с образованием соответствующих 2-алкокси-1,3-диоксоланов, с выходом 88—98% (69).



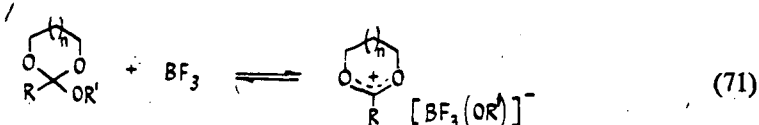
2-Метилтио-2-фенил-1,3-дистиан реагирует со спиртами при нагревании в присутствии HgCl_2 с образованием эфиров бензойной кислоты и соли ртути пропан-1,3-дителиола (70) [121].



Однако, при нагревании тиоортоэфира в смеси *трет.*-бутанол-вода (12:1) вместо *трет.*-бутилбензоата образуется бензойная кислота.

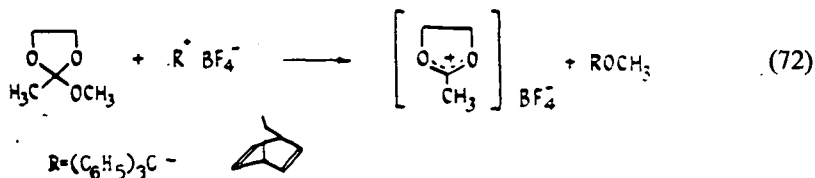
Реакции с кислотами и ангидридами кислот

2-Алкокси-1,3-диоксоланы, реагируя с эквимольным количеством кислот Льюиса, например, BF_3 или SbCl_5 , легко образуют соли (71) [16, 20, 30, 66, 133, 134].

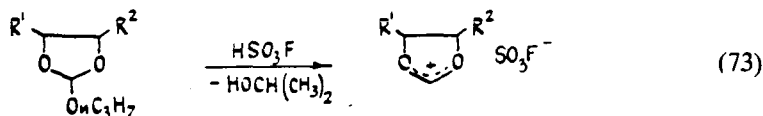


Эта реакция имеет большое препаративное значение, поскольку выход солей во многих случаях достигает 90% и выше. Склонность к образованию солей определяется стабильностью образующегося катиона. Электроноакцепторные заместители во 2-, 4- и 5-положениях диоксоланового цикла дестабилизируют его, в то время как электронодонорные заместители оказывают стабилизирующий эффект [33, 65]. Поэтому, ортоацетаты и ортобензоаты образуют соли легче, чем ортоформиаты. Последние образуют тетрафторбораты, например, только в случаях, если в 4- и 5-положениях 1,3-диоксоланового цикла присутствует не менее двух метильных заместителей. 2-Этокси-1,3-диоксолан и 2-этокси-4-метил-1,3-диоксолан с BF_3 солей не образуют, также как 2-этокси-2-хлорметил-1,3-диоксолан и 2-метил 2-этокси-4-хлорметил-1,3-диоксолан [66]. Но со SbCl_5 , более сильной кислотой Льюиса, чем BF_3 , эти циклические ортоэфиры способны

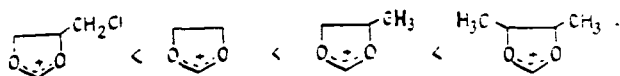
к солеобразованию. Акцептором алкоксигруппы может быть ион карбения (72) [135].



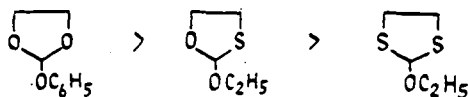
Методом ПМР спектроскопии показано, что в среде фторсульфоновой кислоты 2-алкокси-1,3-диоксоланы образуют 1,3-диоксолениевые катионы (73), устойчивые при комнатной температуре в течение 48 часов [33, 136], ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}$).



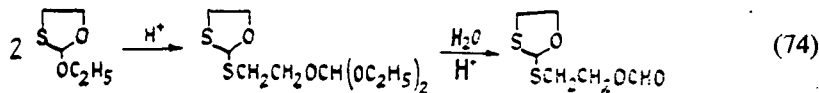
Обнаружена линейная корреляция химических сдвигов протонов при С(2) в 2-изопропокси-1,3-диоксоланах и соответствующих 1,3-диоксолениевых катионах с индукционными постоянными заместителей в 4- и 5-положениях цикла [33, 136]. Судя по величине химического сдвига протона, степень делокализации положительного заряда и стабильность 1,3-диоксолениевых ионов увеличивается в ряду



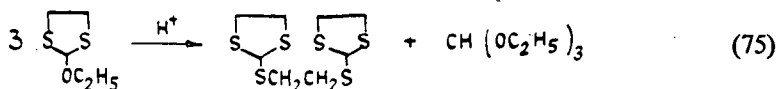
В работе [46] изучалось кислотно-катализируемое (конц. HCl) превращение 2-этоксиди-1,3-оксатиолана и 2-этоксиди-1,3-дитиолана при комнатной температуре. Обнаружено, что устойчивость ортоформиатов к кислотам уменьшается с введением в гетероцикл атомов серы:



Показано, что под действием кислотного катализатора с последующей обработкой водой 2-этоксиди-1,3-оксатиолан превращается с выходом 36% в 2-(2-формилоксиэтантано)-1,3-оксатиолан (74) [46].

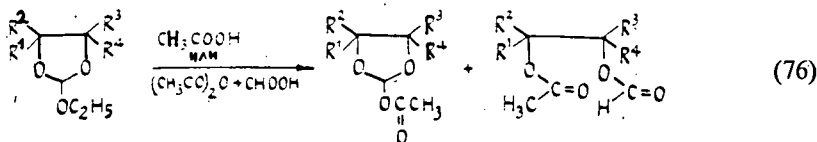


2-Этокси-1,3-дитиолан в присутствии каталитических количеств конц. HCl с выходом близким к количественному изомеризуется в бициклический бис-ортоэфир и ортомуравьиный эфир (75) [46].



Соотношение 2-ацилокси-1,3-диоксоланов и ациклических продуктов взаимодействия 2-этокси-1,3-диоксоланов с карбоновыми кислотами определяется условиями проведения реакции.

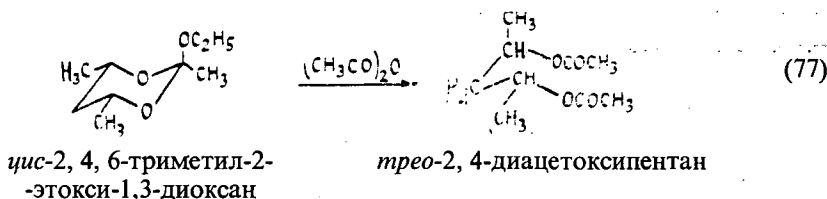
Нагреванием (50—60°C) при пониженном давлении 2-этокси-1,3-диоксоланов с уксусной кислотой или смесью уксусного ангидрида и муравьиной кислоты получены 2-ацетокси-1,3-диоксоланы с выходом 20—60% и с выходом 5—20% диэфиры гликолей (76) [137].



Взаимодействием 2-этокси-1,3-диоксоланов с диметоксиметилацетатом в среде уксусной кислоты с выходом 80% получены соответствующие 2-ацетокси-1,3-диоксоланы, не содержащие примесей диэфира гликолей [137].

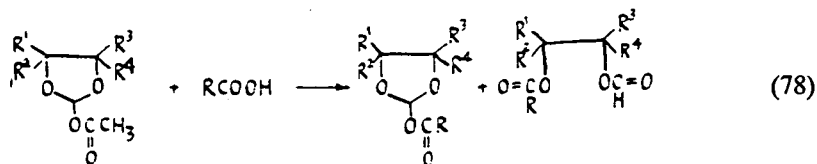
Хроматографический анализ продуктов реакции *цис*- и *транс*-2, 4, 6-триметил-2-этокси-1,3-диоксанов с уксусной кислотой показал, что образуется смесь продуктов: 2,4-диацетокси-пентан и 4-ацетокси-2-пентанол, соотношение которых было не постоянным [120]. Авторы объясняют образование 4-ацетокси-2-пентанола присутствием следов воды в исходной уксусной кислоте.

Взаимодействие *цис*- и *транс*-2, 4, 6-триметил-2-этокси-1,3-диоксанов с безводным уксусным ангидридом приводит к *трео*- и *эритро*-2,4-диацетоксипентанам, соответственно (77) [20].



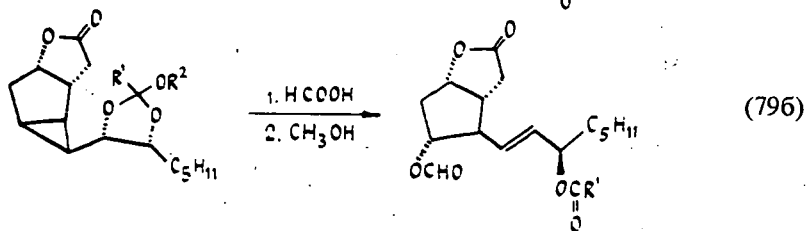
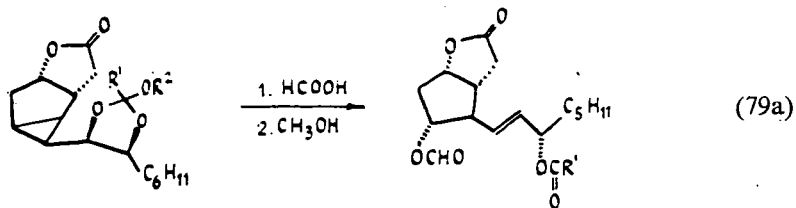
2-Ацетокси-1,3-диоксоланы взаимодействуют с карбоновыми кислотами с образованием 2-ацилокси-1,3-диоксоланов (выход 60—97%). В реакции с монохлоруксусной, дихлоруксусной и бензойной кислотами с выходом 30—80%

выделены диэферы гликолей (78) [138], ($R = \text{алкил } (C_2-C_5), C_6H_5$; $R^1, R^2, R^3, R^4 = H, CH_3, CH_2Cl$).



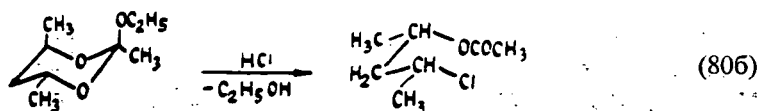
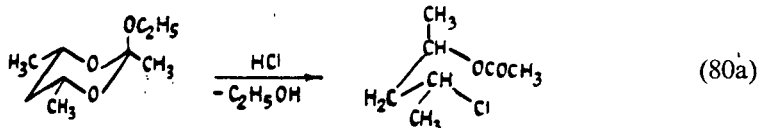
Наиболее селективно образование циклического продукта протекает в случае 4, 4, 5-тетраметилзамещенного 2-ацетокси-1,3-диоксолана и алифатических карбоновых кислот [138].

В работе [37] изучена стереохимия реакции ортоэфиров с муравьиной кислотой с последующей обработкой реакционной смеси метиловым спиртом, (79a), (79б).

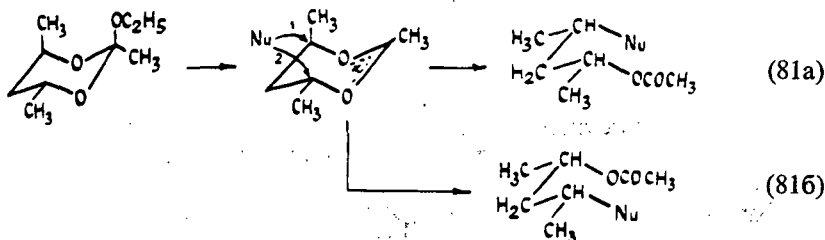


Реакции с галоидирующими агентами

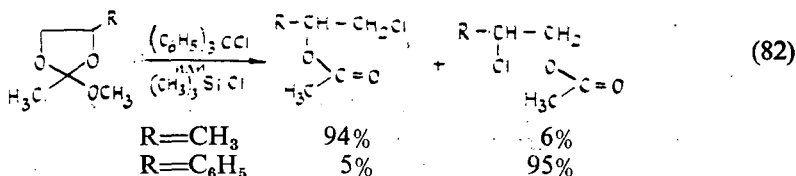
Взаимодействие циклических ортоэфиров с HCl (газ, $0^\circ C$, CH_2Cl_2) изучалось на примере *цис*- и *транс*-2, 4, 6-триметил-2-этокси-1,3-диоксанов, которые с почти количественным выходом превращаются в *трео*- (80a) и *эритро*-4-ацетокси-2-хлорпентан (80б), соответственно [20].



В результате реакции *цис*- и *транс*-2, 4, 6-триметил-2-этокси-1,3-диоксанов с тритилхлоридом также образуется *трео*- и *эритро*-4-ацетокси-2-хлорпентан, соответственно. Реакция протекает с обращением конфигурации [20]. Изучение стереохимии взаимодействия 2, 4, 6-триметил-2-этокси-1,3-диоксанов с HCl, уксусным ангидридом и тритилхлоридом позволило авторам предложить механизм этих реакций, который согласуется с известными данными по реакциям 1,3-диоксацикланиевых солей (81) [139].



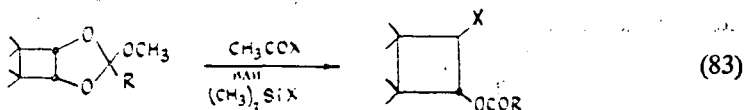
Направление реакции (81a) или (81b) определяется природой заместителей в 4,5-положениях для 1,3-диоксоланов и в 4- и 6-положениях для 1,3-диоксанов. Так, обработка 2,4-диметил-2-метокси-1,3-диоксолана тритилхлоридом привела к смеси продуктов: 94% 1-хлор-2-ацетоксипропана и 6% 1-ацетокси-2-хлорпропана (82). Таким образом, преобладает продукт, образованный в результате атаки по незамещенному С(5)-атому 1,3-диоксоланового цикла. Но 2-метил-2-метокси-4-фенил-1,3-диоксолан с тритилхлоридом реагирует в основном по замещенному С(4)-атому с образованием 2-хлор-2-фенилэтилацетата (82) [21].



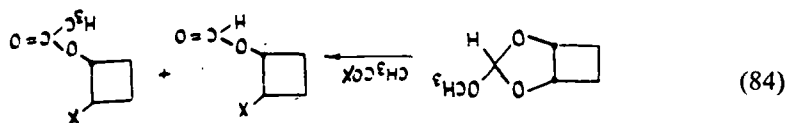
Такое же соотношение между продуктами получено в результате реакции 2,4-диметил-2-этокси- и 2-метил-2-метокси-4-фенил-1,3-диоксоланов с триметилсилилхлоридом [140].

Следует заметить, что реакция триметилсилилхлорида с 2-метокси-2, 5, 5-триметил-1,3-диоксаном и с 2-метокси-1,3-диоксепаном не даёт ожидаемых эфиров [140]. Тогда как с тритилхлоридом упомянутые выше ортоэфир образуют соответствующие хлорацетаты с выходом 83 и 38% [21].

В работе [34] сообщается о синтезе циклобутан-*транс*-галоид эфиров (выход 31—100%) реакцией ортоэфиров *цис*-циклобутандиола-1,2 с триметилгалоидсиланами либо с ацетилгалоидами (83), (X = Cl, Br, I; R = H, CH₃, C₆H₅).

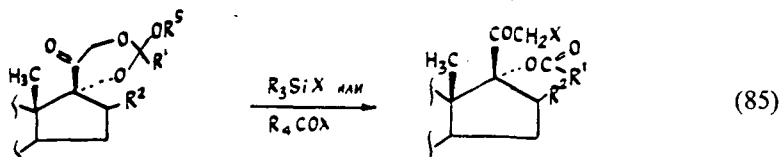


Селективность реакции с ацетилгалоидами увеличивается в ряду: ортоформат < ортоацетат < ортобензоат. Реакция ортоформата циклобутан-*цис*-1,2-диола с ацетилгалоидами помимо основного продукта-*транс*-2-галоидформилоксициклобутана (I) (выход 31—55%) сопровождается образованием (с выходом 2%) побочного продукта-*транс*-2-галоид-ацетоксициклобутана (II), (84), [34].

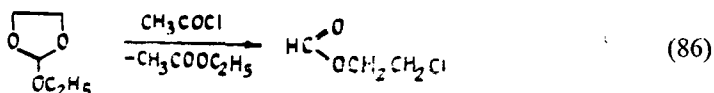


Введение заместителя в 3-положение циклобутанового кольца приводит к увеличению региоселективности реакции ортоэфиров с триметил-галоид-силанами [34].

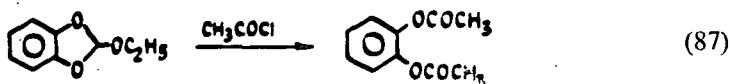
Высокая селективность реакции ортоэфиров с алкилсилангалоидами или с ацилгалогенидами позволила использовать ее в синтезе 17-ацилокси-21-галоид-прегненидионов (85) [143] (X=F, Cl, Br, I).



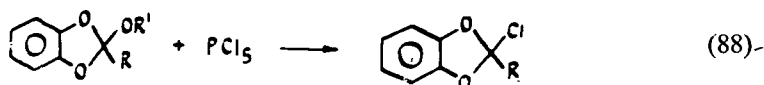
Реакция 2-этокси-1,3-диоксолана с хлористым ацетилом протекает с образованием с выходом 72% хлорэтилформиата (86) [141].



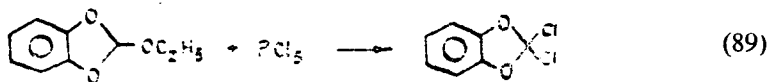
Но 2-этокси-4,5-бензо-1,3-диоксолан, взаимодействуя с хлористым ацетилом образует диацетат пирокатехина (87) [142].



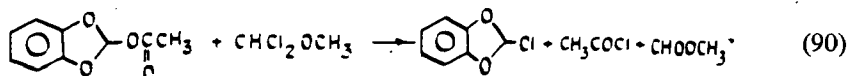
2-Алкокси-1,2-бензодиоксолы взаимодействуют с пятихлористым фосфором с замещением алкокси-группы на хлор; в результате образуются 2-хлор-1,3-бензодиоксолы (88), [15] (R=C₆H₅, CO₂C₂H₅; R¹=CH₃, C₂H₅).



Этилортоформат пирокатехина с PCl₅ образует иной продукт: 2,2-дихлор-1,3-бензодиоксол (89) [142].

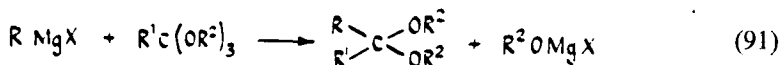


Незамещенный 2-хлор-1,3-бензодиоксол получен из 2-ацетокси-1,3-бензодиоксола взаимодействием с дихлорметиловым эфиром (90) [144].

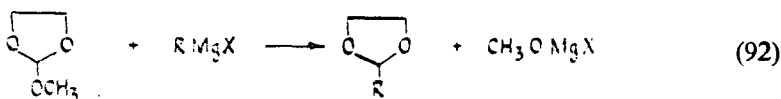


Взаимодействие с металлоорганическими соединениями

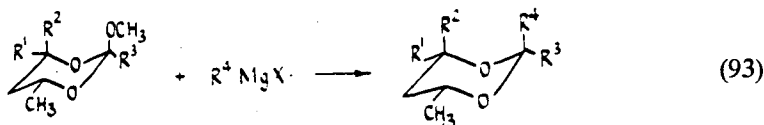
Реакция линейных ортоэфиров с магни-органическими соединениями представляет хорошо известный способ получения ацеталей и кеталей (91) [146]:



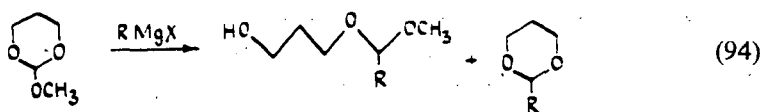
Аналогично, в результате реакции циклического ортоэфира, 2-метокси-1,3-диоксолана, с разнообразными Mg-органическими соединениями получен ряд циклических ацеталей (выход 9—39%) (92) [147], (R = *n*-C₃H₇, *n*-C₄H₉, C₆H₅, *o*-, *m*-, *n*-CH₃C₆H₄, *n*-ClC₆H₄, *m*-, *n*-CH₃OC₆H₄).



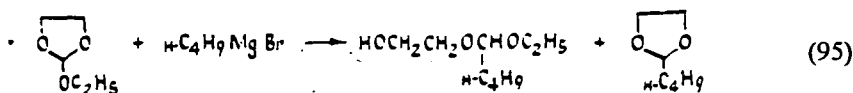
В работе [25] описано взаимодействие 2-метокси-1,3-диоксанов с реактивами Гриньяра, которое происходит с высокой стереоселективностью. *Транс*-изомеры в преимущественной конформации «кресло» с аксиальной ориентацией метокси-группы как ортоформиаты, так и ортоацетаты, превосходно реагируют с различными реактивами Гриньяра при комнатной температуре (1 час, диэтиловый эфир) и образуют с выходами 55—95% соответствующие аксиально-замещенные 2-алкил-1,3-диоксаны (93) (R¹, R², R³ = H, CH₃; R⁴ = CH₃, C₂H₅, изо-C₃H₇, C₆H₅, *n*-FC₆H₄, *n*-BrC₆H₄, *n*-CF₃C₆H₄). Продуктов расщепления диоксанового цикла не обнаружено.



В противоположность, *цис*-изомеры в этих условиях не реагируют. Незамещенный в цикле 2-метокси-1,3-диоксан в реакции с реактивами Гриньяра менее реакционноспособен, чем *транс*-2-метокси-4,6-алкилзамещенные-1,3-диоксаны и образует в основном продукт расщепления эндоциклической C—O-связи (94) [145] (R = CH₃; кипение 12 час).

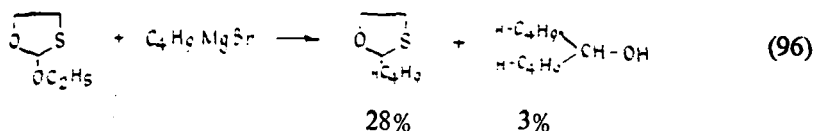


Аналогичное расщепление эндоциклической С—О-связи обнаружено в реакции 2-этоксис-1,3-диоксолана с *n*-бутилмагнийбромидом (95) [46].



Образование 2-*n*-бутил-1,3-диоксолана-продукта расщепления экзоциклической С—О-связи-происходит только при использовании избытка реактива Гриньяра [46].

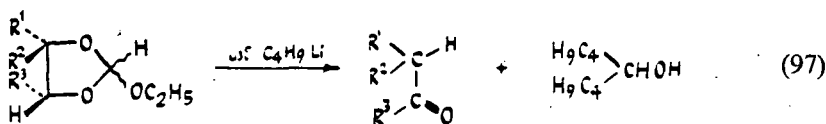
2-Этоксис-1,3-оксатиолан с избытком бутилмагнийбромида реагирует с образованием 2-*n*-бутил-1,3-оксатиолана, как основного продукта (96) [46].



2-Этоксис-1,3-дитиолан в аналогичных условиях (25°C, 3 часа, (C₂H₅)₂O) с бутилмагнийбромидом не взаимодействует [46].

Реакцией 2-этоксис-1,3-диоксолана и 2-этоксис-1,3-оксатиолана с бутиллитием получены 5-нонанол и 5-бутил-5-нонанол; из 2-этоксис-1,3-дитиолана-5-нонантиол и 5-бутил-5-нонантиол [46].

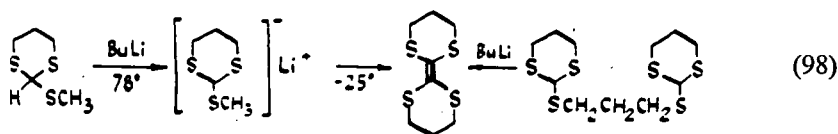
Взаимодействием 4,5-фенилзамещенных 2-этоксис-1,3-диоксоланов с бутиллитием помимо 5-нонанола с выходом 25—80% выделены карбонильные соединения (97) [18], (R¹, R², R³=H, C₆H₅).



2-Метоксис-1,3-диоксаны в реакции с литийалкилами при комнатной температуре оказались не реакционноспособными [25].

В работе [148] сообщается, что 4-этил-2,6,7-триоксабицикло[2,2,2]октан взаимодействует при 60°C с избытком бутиллития, образуя *транс*-олефины.

Циклические тиоортоэферы взаимодействуя с литийалкилами на холоду (−78°C) легко дают производные [49, 151], которые при −25°C разлагаются с образованием тетраэтиленов (98) [45].



Взаимодействие 2-фенилтио-1,3-дитиана с бутиллитием при −78°C с последующей обработкой D₂O дает сложную смесь продуктов, состоящую из дейтерированного 1,3-дитиана (20%), дифенилдисульфида (10%) и тетраэтилена (33%) [152].

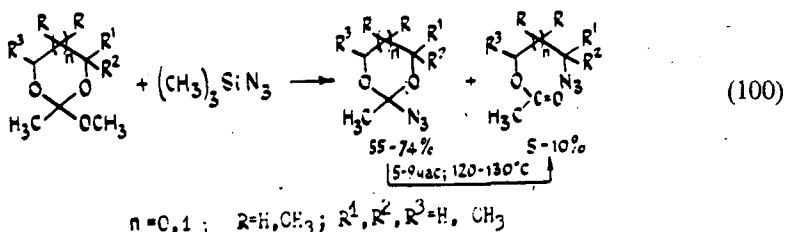
1,2-Ди-(1,3-дителиланил-2-тио)-этан с бутиллитием реагирует по схеме (99) [47].



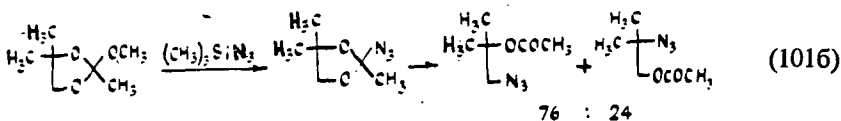
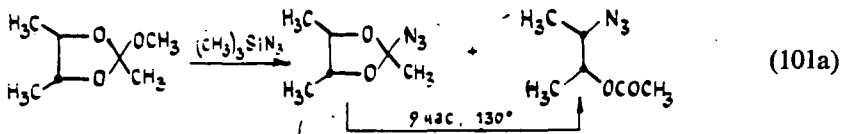
Более подробно реакции карбанионов, стабилизированных атомами серы освещены в обзоре [153].

Реакции с другими нуклеофильными реагентами

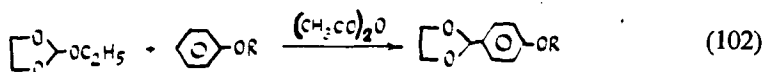
В работе [158] изучено взаимодействие циклических ортоацетатов с триметилсилилазидом, приводящее к 2-азидо-1,3-диоксациклоалкану в качестве основного продукта (55—74%) и ациклическому азидоацетату (5—10%) (100).



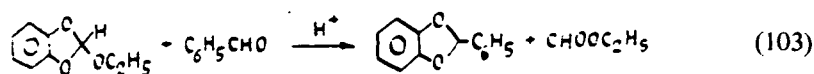
Последний образуется с выходом 69—91% при нагревании 2-азидо-1,3-диоксациклоалкана в течении 5—9 час, при 120—130°. Аналогично реакции 2-алкокси-1,3-диоксациклоалканов с HCl, триметилсилилхлоридом, тритилхлоридом взаимодействии с триметилсилил азидом происходит с обращением конфигурации диольной части молекулы (101a), и преимущественной атакой аниона N₃⁻ по незамещенному C(5)-атому цикла (101б).



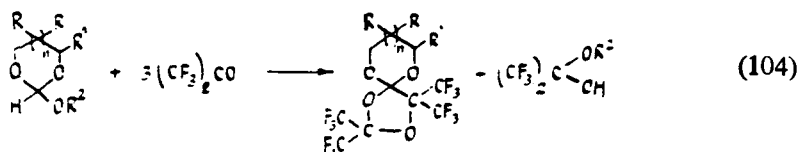
Обнаружено, что при кипячении 2-этокси-1,3-диоксолана с эфирами фенолов в уксусном ангидриде образуются циклические ацетали ароматических альдегидов (102) [159].



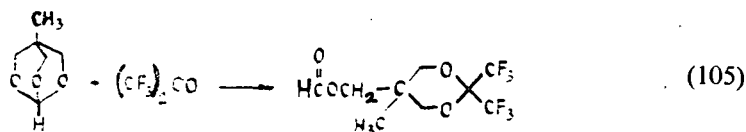
2-Этокси-1,3-бензодиоксол вступает в кислотнo-катализируемое взаимодействие с бензальдегидом с образованием 2-фенил-1,3-бензодиоксола и этилформиата (103) [15].



С гексафторацетоном 2-метокси-1,3-диоксациклоалканы взаимодействуют с образованием спироциклических ортоэфиров (104) [26, 160], ($n=0, 1$; $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}^1=\text{H}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{изо-C}_3\text{H}_7$; $\text{R}^2=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).

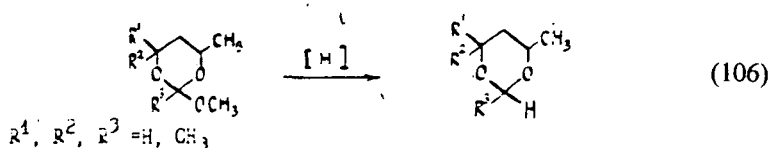


4-Метил-2, 6, 7-триоксабицикло[2, 2, 2]октан в аналогичной реакции образует циклический кеталь гексафторацетона (105) [26].

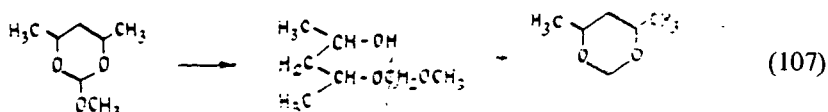


Восстановление гидридами металлов

Изучено [150] восстановление ряда 2-метокси-1,3-диоксанов с LiAlH_4 , LiAlD_4 и смешанными алюмодейтеридами (AlD_3 , AlD_2Cl , AlDCl_2). Эксперименты показали, что расщепление экзоциклической $\text{C}-\text{O}$ связи преобладает над расщеплением цикла (106): продукты, обусловленные реакциями расщепления кольца, составляют менее 15%.

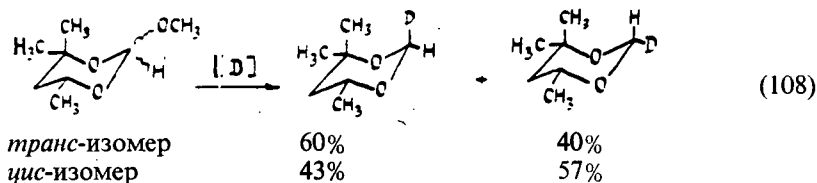


Например, при восстановлении 2-метокси-4,6-диметил-1,3-диоксана продукт расщепления цикла выделен с выходом 10% (107).



Восстановление ортоформиатов и ортоацетатов с LiAlH_4 и LiAlD_4 протекает медленно и требует большого избытка реагентов. В противоположность, восстановление с AlD_3 , AlH_3 , AlD_2Cl , AlH_2Cl , AlDCl_2 , AlHCl_2 идет легко и с высокими выходами.

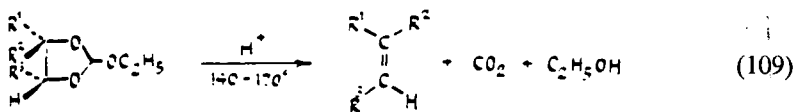
Реакция ортоформиатов с LiAlD_4 и AlD_3 протекает с преобладающим сохранением конфигурации. Так из *транс*-4, 4, 6-триметил-2-метокси-1,3-диоксана образуется преимущественно аксиально-замещенный 2-дейтерий-4, 4, 6-триметил-1,3-диоксан, а в результате восстановления *цис*-изомера экваториально-замещенный 2-дейтерий-4, 4, 6-триметил-1,3-диоксан (108).



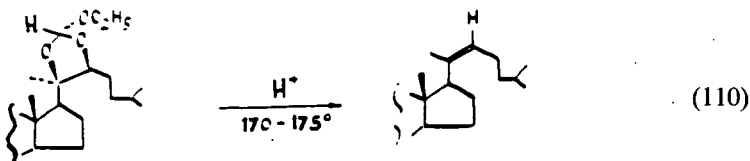
Но восстановление каждого из изомеров 4, 4, 6-триметил-2-метокси-1,3-диоксана с AlDCl_2 или AlD_2Cl приводит в основном к продукту с аксиальным дейтерием во 2-ом положении. Ортоацетаты восстанавливаются с большей стереоселективностью, чем ортоформиаты: образуется только продукт с экваториальной метильной группой во втором положении.

Реакции разложения

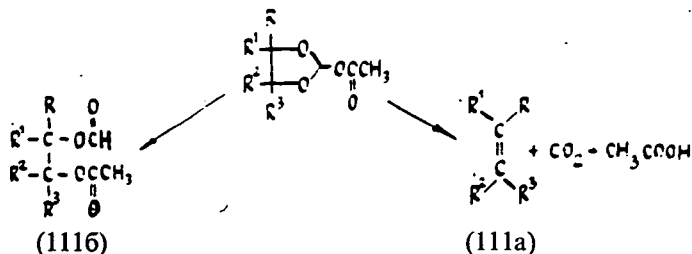
Циклические ортоэферы — соединения термически неустойчивые. Нагревание 2-этоксис-1,3-диоксоланов при 140—170°C в течение 2—5 часов в присутствии бензойной кислоты приводит к образованию соответствующих олефинов с выходом 72—96% (109) [$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$, алкил, C_6H_5 , $-\text{C}\equiv\text{CR}$].



Высокий выход и селективность реакции позволяют использовать ее в стереонаправленном синтезе моносахарида, содержащего двойную связь [35], или (*Z*)-20(22)-дегидрохолестерола (110) [36].

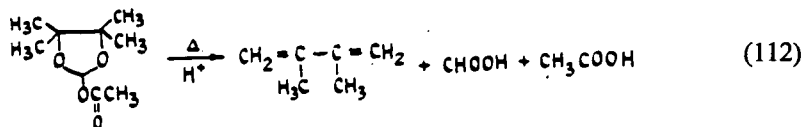


Термическое разложение 2-ацетокси-1,3-диоксоланов при 120—140°C без растворителя и катализатора идет по двум направлениям (111а), (111б) [149], ($R, R^1, R^2, R^3 = H, CH_3, CH_2Cl$).

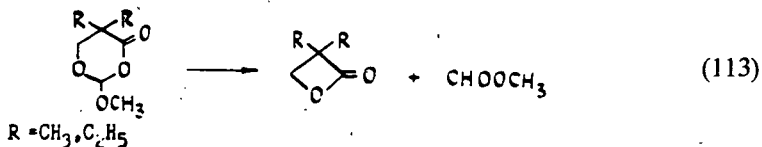


Направление реакции зависит от заместителей у С(4) и С(5) атомов диоксоланового цикла. Присутствие их способствует протеканию реакции по пути (111б). Особенно велико влияние электроноакцепторных заместителей. В среде малополярного растворителя (*o*-ксилола) 2-ацетокси-1,3-диоксоланы разлагаются исключительно с образованием олефинов по пути (111а).

В присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты термическое разложение 4, 4, 5, 5-тетраметил-2-ацетокси-1,3-диоксолана идет по иной схеме (112) [149].

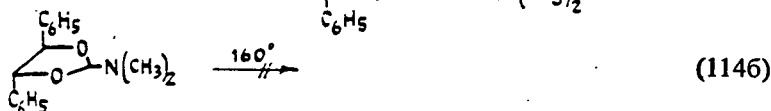
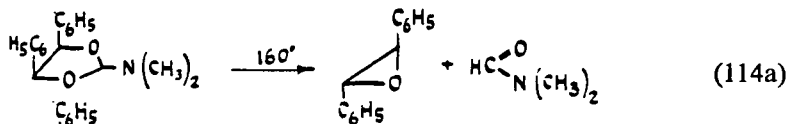


5,5-Диалкил-2-метокси-4-оксо-1,3-диоксаны при нагревании до 150—200°C разлагаются до β -лактонов и метилформиата (113) [42, 43].

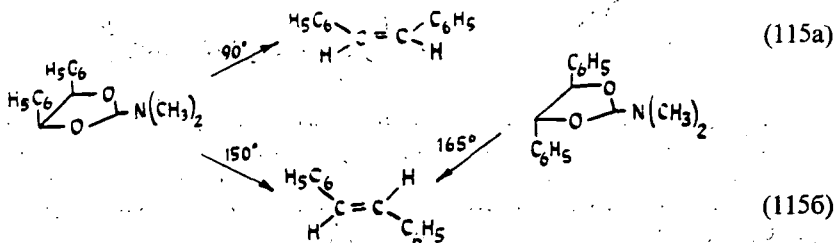


Разложение 5,5-диалкил-2-метокси-4-оксо-1,3-диоксана ускоряется в среде полярных растворителей, таких как тетраметилсульфон, и в присутствии кислот.

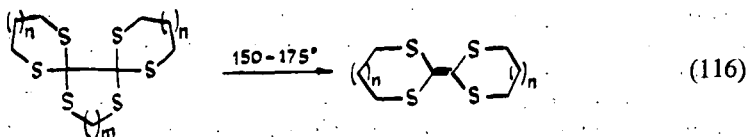
Цис- и *транс*-4,5-дифенил-2-(*N,N*-диметиламино)-1,3-диоксоланы значительно различаются по своей устойчивости. Так, *цис*-изомер при нагревании до 160°C разлагается на *транс*-дифенилоксиран и диметилформамид (114а), тогда как *транс*-изомер в этих условиях стабилен (114б) [52]



Нагревание *цис*-4,5-дифенил-2-(N, N-диметиламино)-1,3-диоксолана в среде уксусного ангидрида при 90°C в течение 1,5 часов приводит к образованию с выходом 75% *цис*-дифенил этена (115a). При температуре 150°C основным продуктом разложения является *транс*-дифенилетен (115б), который был получен также с выходом 80% разложением *транс*-изомера в среде уксусного ангидрида при 165°C в течение 3 часов [52].

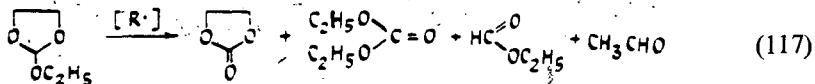


Продолжительным кипячением (150—175°C) циклических ортотиооксалатов в растворе декалина или бромбензола получены с выходом 70—82% циклическое тетратиоэтилены (116) [42], (n=0, 1; m=1, 2).



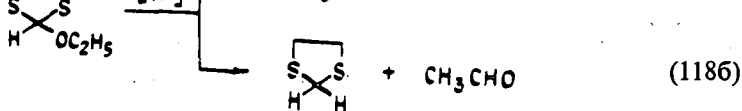
Гомолитические превращения

Обнаружено, что всободнорадикальные превращения 2-этоксип-1,3-диоксолана приводят к образованию этиленкарбоната, этилформиата и ацетальдегида (117) [154].

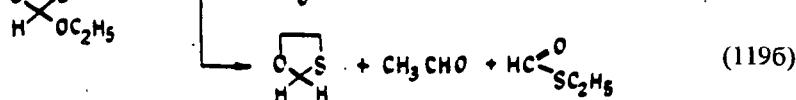
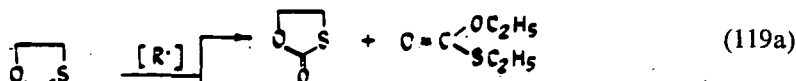


Основным продуктом свободнорадикальных превращений 1,2-ди(1,3-диоксаланил-2)оксизтана является этиленкарбонат [154].

2-Этоксип-1,3-дителиолан под действием инициаторов (перекись трет.-бутила, перекись лауроила, дициклогексилоксикарбонат) превращается в 2-оксо-1,3-дителиолан (118a), 1-3-дителиолан и ацетальдегид (118б) [155].



В продуктах свободнорадикальных превращений 2-этокси-1,3-оксатиолана помимо 1,3-оксатиолана, ацетальдегида (119б) и 2-оксо-1,3-оксатиолана (119а) идентифицированы тиоэфиры муравьиной кислоты и угольной кислоты [155].

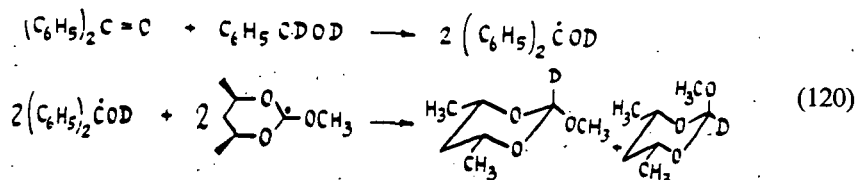


На основании изучения состава продуктов авторами сделан вывод, что на первой стадии гомолитического превращения 2-этокси-1,3-дигетероциклопентанов образуется радикал путем отрыва атома Н из 2-го положения цикла (направления (118а) и (119а)) или из α -положения этоксильного заместителя при С(2) (направления (118б) и (119б)) [155].

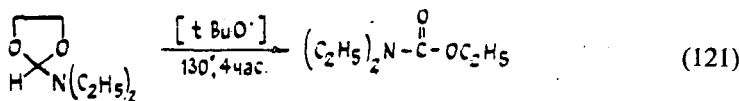
В работе [156] изучена относительная реакционная способность *цис*- и *транс*-изомеров 2-метокси-1,3-диоксанов на стадии отрыва атома Н *трет.*-бутоксильными радикалами. Повышенную реакционную способность *цис*-4,6-диметил-2-метокси-1,3-диоксана относительно *транс*-изомера авторы объясняют благоприятными стереоэлектронными взаимодействиями в *цис*-изомере между С—Н-связью и неподеленными парами электронов атомов кислорода цикла.

Фотоиницируемое взаимодействие 4,6-диметил-2-метокси-1,3-диоксанов с бензофеноном сопровождается эпимеризацией ортоэфира. Причем, в отличие от кислотно-катализируемой эпимеризации преимущественно образуется менее стабильный *цис*-4,6-диметил-2-метокси-1,3-диоксан (*цис-транс* = 2:1) (120) [156].

2-(N, N-диэтиламино)-1,3-диоксолан под действием *трет.*-бутоксильных



радикалов при 130°C претерпевает изомеризацию в этиловый эфир N, N-диэтилкарбаминовой кислоты (выход 82% при конверсии 30%) (121) [157].

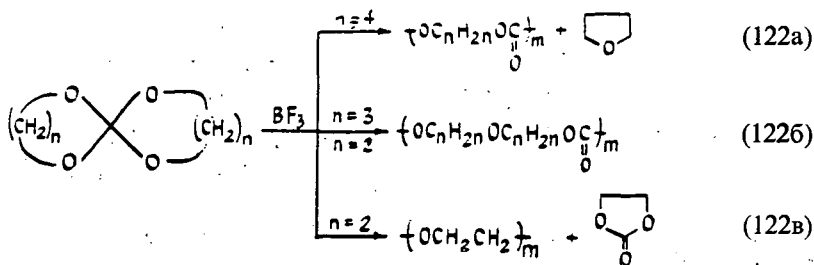


Реакции полимеризации

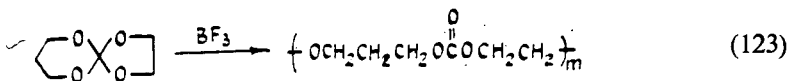
Под действием кислот Льюиса (BF_3 , SnCl_4) бициклические ортокарбонаты легко подвергаются катионной полимеризации. Направление полимеризации и состав продуктов определяется строением исходного мономера.

Обнаружено, что полимеризация семичленных циклических ортокарбонатов сопровождается выделением тетрагидрофурана и поликарбоната 1,4-диола

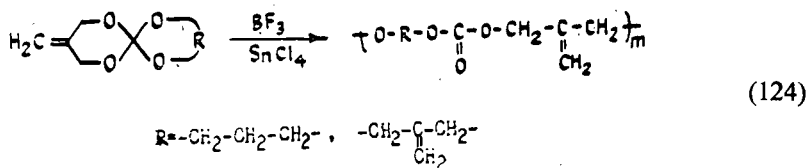
(122a) [162, 163]; шестичленные циклические ортокарбонаты образуют полиэфиркарбонаты (122б) [161—165], тогда как пятичленные циклы полимеризуются с выделением этиленкарбоната и, наряду с полиэфиркарбонатом, образуется полиэтиленоксид (122б), (122в) [162, 163].



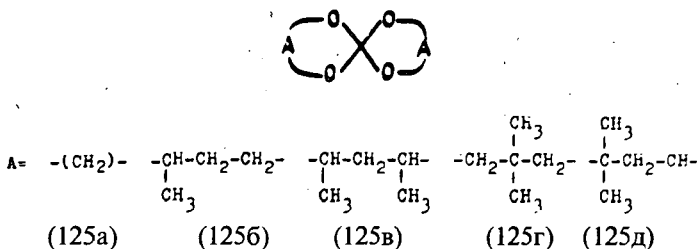
Несимметричный спироортокарбонат, содержащий 6-ти и 5-членные циклы полимеризуется в присутствии BF_3 с образованием с выходом 76% полиэфиркарбоната (123) [163].



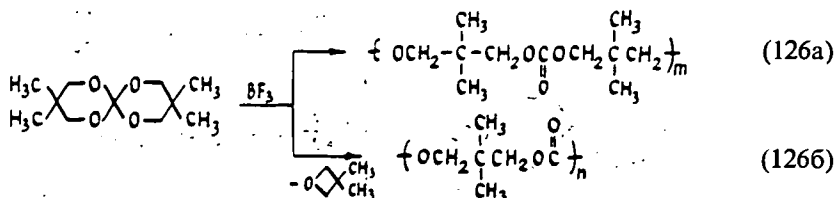
3-Метилен- и 3,9-диметилен-1, 5, 7, 11-тетраоксаспиро[5, 5]-ундеканы в результате катионной полимеризации с выходом 72—90% образуют полиэфиркарбонат, содержащей метиленовые фрагменты (124). При нагревании до 110—120°C он превращается в пространственношитый полимер [164, 165].



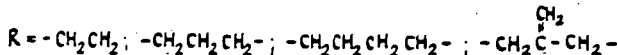
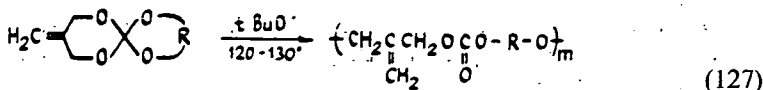
Метильные заместители в α-положении к кислороду цикла (2, 4, 8, 10-положения) уменьшают реакционную способность 1, 5, 7, 11-тетраоксаспиро [5,5] ундекана в полимеризации, но не изменяют направления реакции [163]. Относительная скорость полимеризации уменьшается в ряду (125a) > (125б) > (125в) > (125г) > (125д).



Метильные заместители в β -положении (3 и 9 положения) влияют как на реакционную способность, так и на направление полимеризации [163]. Направление (126б) преобладает, поскольку выход поликарбоната в 3—4 раза выше, чем выход полиэфиркарбоната (126а) [163].

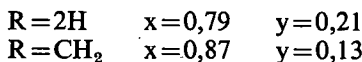
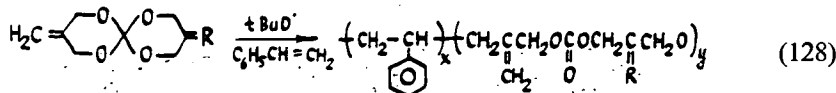


В работе [166] изучена радикальная полимеризация несимметричных спи-роортокарбонатов, содержащих метиленовый заместитель (127).



Полимеризация, инициируемая *tert*-бутоксильными радикалами протекает в более жестких условиях, чем катионная полимеризация и со значительно меньшим выходом образующегося полимера [166].

3-Метилен- и 3,9-диметилен-1,5,7,11-тетраоксаспиро[5,5]ундеканы вступают в радикальную сополимеризацию со стиролом (128) [166].



Литература

- [1] Межеряцкий, В. В., Е. П. Олехнович, С. М. Лукьянов, Г. Н. Дорофеевко: Ортоэфир в органической синтезе, Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1976.
- [2] Межеряцкий, В. В., Е. П. Олехнович, Г. Н. Дорофеевко: Успехи хим. **42**, 896 (1973).
- [3] Кранес, И. Ж., У. К. Стирна, А. Ф. Алексис 546, 624; Chem. Abstr. **86**, 172465x (1977).
- [4] Wellner, W., H. Gruber: Ger. pat. 2,625,392; Chem. Abstr. **88**, 122799e (1978).
- [5] Eicken, K., R. Huber: Ger. pat. 2,550,965; Chem. Abstr. **87**, 102308v (1977).
- [6] Wood, L. L.: U.S. pat. 3,644,276; Chem. Abstr. **77**, 49506y (1972).
- [7] Jayne, G. J. J., C. J. Hanington, H. F. Askeev: Fr. pat. 2,339,668; Chem. Abstr. **88**, 194319w (1978).
- [8] Choi, N. S., J. Heller: Ger. pat. 2,602,944; Chem. Abstr. **85**, 144014k (1976).
- [9] Capozza, R. C.: Ger. pat. 2,715,502; Chem. Abstr. **88**, 51358x (1978).
- [10] Marx, M.: U.S. pat. 3,733,318; Chem. Abstr. **79**, 32184k (1973).
- [11] DeWolfe, R. H.: Synthesis 1974, 153.
- [12] DeWolfe, R. H.: Carboxylic Ortho Acid Derivatives, Academic Press, New York—London, 1970.

- [13] Post, H. W.: The Chemistry of the Aliphatic Ortho Esters, Reinhold Publ. Corp., New York, 1943.
- [14] Baganz, H., L. Domaschke: Chem. Ber. **91**, 650 (1958).
- [15] Gross, H., J. Rusche: Chem. Ber. **99**, 2625 (1966).
- [16] Salce, L., E. F. Schoenewaldt: U.S. pat. 3,941,801; Chem. Abstr. **85**, 33008s (1976).
- [17] Soulier, J., M. Farines, R. M. Authier, M. Fournier: J. Heterocycl. Chem. **13**, 1125 (1976).
- [18] Josan, J. S., F. W. Eastwood: Aust. J. Chem. **21**, 2013 (1968).
- [19] Кубина, И. К., И. Мусантаева, П. В. Щелкунов в сб. «Экспериментальные исследования в химии и биологии», Вып. 2, Караганда, 1975, с. 164.
- [20] Itoh, O., Y. Ichikawa, H. Katano, K. Ichikawa: Bull. Chem. Soc. Japan. **49**, 1353 (1976).
- [21] Newman, M. S., C. H. Chen: J. Amer. Chem. Soc. **95**, 278 (1973).
- [22] Moss, G. I., G. Crank, F. W. Eastwood: J. Chem. Soc. (D) **1970**, 206.
- [23] Stetter, H., K. H. Steinacker: Chem. Ber. **86**, 790 (1953).
- [24] Winstein, S., L. Goodman: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4368 (1954).
- [25] Eliel, E. L., F. W. Nader: J. Amer. Chem. Soc. **92**, 584 (1970).
- [26] Braun, R. A.: J. Org. Chem. **31**, 1147 (1966).
- [27] Kankaanperä, A.: Suom. Kemistilehti **B43**, 133 (1970).
- [28] Scheeren, J. W., P. M. op den Brouw.: Synthesis **1975**, 527.
- [29] Мухтарян, В. Г.: Ж. Общ. Хим. **10**, 667 (1940).
- [30] Buchanan, J. G., A. R. Edgar: Carbohydr. Res. **49**, 289 (1976).
- [31] Bergstrom, R. G., M. J. Cashen, Y. Chiang, A. J. Kresge: J. Org. Chem. **44**, 1639 (1979).
- [32] Чалова, О. Б., Е. А. Кантор, Р. А. Караханов, Д. Л. Рахманкулов: Получение 2-этоксигидро-1,3-диоксациклоанов из триэтилортоформата и диолов. Деп. в ОНИИТЭХим., Черкассы, № 192 хп-Д 80.
- [33] Ахматдинов, Р. Т., О. Б. Чалова, Е. А. Кантор, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **16**, 962 (1980).
- [34] Hartman, W., H. G. Heine, D. Wendisch: Tetrahedron Lett. **1977**, 2263.
- [35] Josan, J. S., F. W. Eastwood: Carbohydr. Res. **7**, 161 (1968).
- [36] Byon, C. Y., M. Gut: J. Org. Chem. **41**, 3716 (1976).
- [37] Kelly, R. C., V. VanRheenen: Tetrahedron Lett. **1976**, 1067.
- [38] Doering, W. v. E., L. K. Levy: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 509 (1955).
- [39] Hall, H. K., Fr. DeBlauwe, T. Pyriadi: J. Amer. Chem. Soc. **97**, 3854 (1975).
- [40] Stetter, H., K. H. Steinacker: Chem. Ber. **87**, 205 (1954).
- [41] Mehrotra, R. C., R. P. Narain: Indian J. Appl. Chem. **28**, 53 (1965).
- [42] Blume, R. C.: Tetrahedron Lett. **1969**, 1047.
- [43] Blume, R. C.: U.S. pat. 3,503,993; Chem. Abstr. **73**, 14860z (1970).
- [44] Olschwang, D.: Thioorthoesters, acetals d'amides, dithio acetals d'amides: nouvelles fonctions trivalentes mixte, Marseille l'Universite d'stiix-Marseille; Centre de Saint-Jerome.
- [45] Seebach, D., K. H. Geiss, A. K. Beck, B. Graf, H. Daum: Chem. Ber. **105**, 3280 (1972).
- [46] Tanimoto, S., T. Miyake, M. Okano: Bull. Inst. Chem. Res. **55**, 276 (1977).
- [47] Coffen, D. L., J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett, N. D. Canfield: J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2258 (1971).
- [48] Davidovich, Yu. A., L. A. Danakova, S. V. Rogozhin: U.S.S.R. pat. 513,038; Chem. Abstr. **85**, 108623z (1976).
- [49] Coffen, D. L.: J. Heterocycl. Chem. **7**, 201 (1970).
- [50] Crank, G., F. W. Eastwood: Aust. J. Chem. **18**, 1967 (1965).
- [51] Butt, M. I., D. G. Neilson, K. M. Watson, Z. Ullah: J. C. S., Perkin I **1977**, 2328.
- [52] Eastwood, F. W., K. J. Harrington, J. S. Josan, J. L. Pura: Tetrahedron Lett. **1970**, 5223.
- [53] Meerwein, H., W. Florian, N. Schön, G. Stopp: Ann. Chem. **641**, 1 (1961).
- [54] Bredereck, H., G. Simchen, S. Rebsdatt, W. Kantkeher, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffman, P. Grieshaber: Chem. Ber. **101**, 41 (1968).
- [55] Arnold, Z., M. Kornilov: Collect. Czech. Chem. Commun. **29**, 645 (1964).
- [56] Brachel, H. v.: Ger. pat. 1,156,780; Chem. Abstr. **60**, 5344b (1964).
- [57] Brachel, H. v., R. Merten: Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. **1962**, 592.
- [58] Чалова, О. Б., Е. А. Кантор, Р. А. Караханов, Т. К. Киладзе, Д. Л. Рахманкулов: Изв. АН Груз. ССР, **6**, 281 (1980).
- [59] Chalova, O. B., E. A. Kantor, N. E. Maksimova, D. L. Rakhmankulov, A. M. Syrkin, G. P. Chistoedova: U.S.S.R. pat. 771,098; Chem. Abstr. **94**, 175130k (1981).
- [60] Чалова, О. Б. в сб. «Химия и технология кислород-содержащих гетероциклических соединений», Уфа, УНИ, 1979, с. 36.

- [61] *Hiratani, K., T. Nakai, M. Okawara*: Bull. Chem. Soc. Japan. **46**, 3510 (1973).
- [62] *McElvain, S. M., J. T. Venerable*: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1661 (1950).
- [63] *McElvain, S. M., C. L. Aldridge*: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3993 (1953).
- [64] *McElvain, S. M., R. E. Starn*: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4571 (1955).
- [65] *Лапука, Л. Ф., О. Б. Чалова, Е. А. Кантор, Т. А. Рудкевич, Т. К. Киладзе* в сб. «Химия и технология ацеталей», Уфа, УНИ, 1980, с. 78.
- [66] *Meerwein, H.*: Angew. Chem. **67**, 374 (1955).
- [67] *Bodenbenner, K.*: Ann. Chem. **623**, 183 (1959).
- [68] *Winstein, S., R. E. Buckles*: J. Amer. Chem. Soc. **65**, 613 (1943).
- [69] *Schneider, G., Ö. K. J. Kovács*: Chem. Commun. **1965**, 202.
- [70] *Rüchardt, C., H. Brinkmann*: Chem. Ber. **108**, 3224 (1975).
- [71] *Lemieux, R. U., A. R. Morgan*: Can. J. Chem. **43**, 2199 (1965).
- [72] *Кочетков, Н. К., А. Я. Хсрлин, А. Ф. Бочков*: Докл. АН СССР **161**, 1342 (1965).
- [73] *Kochetkov, N. K., A. J. Khorlin, A. F. Vochkov*: Tetrahedron **23**, 693 (1967).
- [74] *Fletcher, H. G., R. K. Ness*: Amer. Chem. Soc. **77**, 5337 (1955).
- [75] *Бочков, А. Ф., Т. А. Соколовская, Н. К. Кочетков*: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1968**, 1570.
- [76] *Бочков, А. Ф., И. В., Обручников, Н. К. Кочетков*: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1971**, 1282.
- [77] *Hanessian, S., J. Vspoub*: Carbohydr. Res. **44**, C14 (1975).
- [78] *Самитов, Ю. Ю., З. И. Зеликман, Т. П. Косулина, В. Г. Кульневич*: Хим. гетероцикл. соед. **1977**, 182.
- [79] *Зеликман, З. Е., Т. П. Косулина, В. Г. Кульневич, Г. Н. Дорофеенко, Л. В. Межерская*: Хим. гетероцикл. соед. **1976**, 169.
- [80] *Meerwein, H., K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunnert, K. Wunderlich*: Ann. Chem. **632**, 38 (1960).
- [81] *Chiang, Y., A. J. Kresge, C. I. Young*: Finn. Chem. Lett. **1978**, 13.
- [82] *Berlinger, F. M., S. A. Galton*: J. Org. Chem. **32**, 2630 (1967).
- [83] *Межерская, Л. В.*: Канд. дисс., Ростов-на-Дону, 1973.
- [84] *Blunt, J. W., M. P. Hartshorn, D. N. Kirk*: J. Chem. Soc. **1964**, 1073.
- [85] *Pazdro, K. M., W. Polaczkowa*: Roczn. Chem. **44**, 1823 (1970).
- [86] *Kabusz, S., W. Tritschler*: Synthesis **1971**, 312.
- [87] *Tritschler, W., S. Kcłusz*: Synthesis **1972**, 32.
- [88] *Nakai, T., M. Okawara*: Tetrahedron Lett. **1967**, 3835.
- [89] *McElvain, S. M., M. J. Curry*: J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3781 (1948).
- [90] *Gross, H., J. Freiberg, B. Costisella*: Chem. Ber. **101**, 1250 (1968).
- [91] *Hine, J., D. Ricard, R. Perz*: J. Org. Chem. **38**, 110 (1973).
- [92] *Bladon, P., G. C. Forrest*: Chem. Commun. **1966**, 481.
- [93] *Meerwein, H., H. Sönke*: J. Prakt. Chem. **137**, 295 (1933).
- [94] *Meerwein, H., H. Sönke*: Chem. Ber. **64**, 2375 (1931).
- [95] *Meerwein, H., G. Hinze*: Ann. Chem. **484**, 1 (1931).
- [96] *Coffen, D. L.*: Chem. Commun. **1967**, 1089.
- [97] *Broekema, R. J.*: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **94**, 209 (1975).
- [98] *Scheeren, J. W., H. J. M. Goossens, A. W. H. Top*: Synthesis **1978**, 283.
- [99] *Чалова, О. Б., Е. А. Кантор, Т. К. Киладзе* в сб. «Химия и технология ацеталей», Уфа, УНИ, 1980, с. 79.
- [100] *Чалова, О. Б., Е. Г. Галкин, Е. М. Вырыпаев, Е. А. Кантор, А. И. Наймушин, А. М. Сыркин, Д. Л. Рахманкулов*: Ж. Прикл. Хим. **54**, 369 (1981).
- [101] *Eliel, E. L., C. A. Giza*: J. Org. Chem. **33**, 3754 (1968).
- [102] *Nader, F. W., E. L. Eliel*: J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3050 (1970).
- [103] *Лапука, Л. Ф., О. Б. Чалова, Е. А. Кантор, Т. К. Киладзе, Д. Л. Рахманкулов*: Хим. гетероцикл. соед. **1981**, 1182.
- [104] *Лапука, Л. Ф., О. Б. Чалова, Е. А. Кантор, Т. К. Киладзе, Д. Л. Рахманкулов*: Докл. АН СССР **258**, 116 (1980).
- [105] *Самитов, Ю. Ю., Р. С. Мусавилов, Ф. Х. Каратаева, Е. А. Кантор, Д. Л. Рахманкулов, Н. А. Никифорова*: Ж. Орг. Хим. **14**, 2483 (1978).
- [106] *Зеликман, З. И., Ю. Ю. Самитов, Т. П. Косулина, В. Г. Кульневич, Б. А. Тертов*: Хим. гетероцикл. соед. **1978**, 1172.
- [107] *Чалова, О. Б., Г. П. Чистоедова* в сб. «Актуальные проблемы нефтехимии», Уфа, НИИНефтехим., 1979, с. 17.
- [108] *Chiang, Y., A. J. Kresge, P. Salomaa, C. I. Young*: J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4494 (1974).
- [109] *Cordes, E. H., H. B. Bull*: Chem. Rev. **74**, 581 (1974).

- [110] Ahmad, M., R. G. Bergstrom, M. J. Cashen, A. J. Kresge, R. A. McClelland, P. F. Powell: J. Amer. Chem. Soc. **99**, 4827 (1977).
- [111] Ahmad, M., R. G. Bergstrom, M. J. Cashen, Y. Chiang, A. J. Kresge, R. A. McClelland, P. F. Powell: J. Amer. Chem. Soc. **101**, 2669 (1979).
- [112] McClelland, R. A., M. Ahmad, J. Bohonek, S. Gedge: Can. J. Chem. **57**, 1531 (1979).
- [113] McClelland, R. A., S. Gedge, J. Bohonek: J. Org. Chem. **46**, 886 (1981).
- [114] Chiang, Y., A. J. Kresge, C. I. Young: J. Org. Chem. **44**, 619 (1979).
- [115] Bouab, O., G. Lamaty, C. Moreau: J. C. S., Chem. Commun. **1978**, 678.
- [116] Capon, B., A. K. Ghosh: J. Amer. Chem. Soc. **103**, 1765 (1981).
- [117] Gloede, J., L. Haase, H. Gross: Z. Chem. **9**, 201 (1969).
- [118] McClelland, R. A.: J. Amer. Chem. Soc. **100**, 1844 (1978).
- [119] McClelland, R. A., M. Ahmad: J. Org. Chem. **44**, 1855 (1979).
- [120] Hiratani, K., T. Nakai, M. Okawara: Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 3510 (1973).
- [121] Ellison, R. A., W. D. Woessner, C. C. Williams: J. Org. Chem. **39**, 1430 (1974).
- [122] Smith, R. A. J., G. S. Keng: Tetrahedron Lett. **1978**, 675.
- [123] Бочков, А. Ф., Л. Г. Крецу: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1971**, 2803.
- [124] Garegg, P. J., I. Kvarnström: Acta Chem. Scand. **B30**, 655 (1976).
- [125] Бочков, А. Ф., Я. В. Возный, В. Н. Чернецкий, В. М. Дашунин, А. В. Родионов: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1975**, 420.
- [126] Бочков, А. Ф., И. В. Обручников, Н. К. Кочетков: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1971**, 1291.
- [127] Уварова, Н. И., Н. Ф. Самошина, Г. И. Ошиток, Г. Б. Еляков: Ж. Орг. Хим. **12**, 1431 (1976).
- [128] Бочков, А. Ф., Я. В. Возный, В. М. Калиневич, А. С. Шашков, Н. К. Кочетков: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1975**, 415.
- [129] Бочков, А. Ф., И. В. Обручников, Н. К. Кочетков: Ж. Общ. Хим. **42**, 2766 (1972).
- [130] Бочков, А. Ф., В. И. Бетанелли, Н. К. Кочетков: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1974**, 1379.
- [131] Кочетков, Н. К., А. Я. Хорлин, А. Ф. Бочков: Ж. Общ. Хим. **37**, 338 (1967).
- [132] Magnusson, G.: Carbohydr. Res. **56**, 188 (1977).
- [133] Schneider, Gy.: Tetrahedron Lett. **1966**, 5921.
- [134] Meerwein, H., V. Hederich, H. Morschel, K. Wunderlich: Ann. Chem. **635**, 1 (1960).
- [135] Story, P. R., M. Saunders: J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4876 (1962).
- [136] Ахматдинов, Р. Т., О. Б. Чалова, Е. А. Кантор, Д. Л. Рахманкулов в сб. «Химия карбокатионов», Новосибирск, 1979, с. 108.
- [137] Scheeren, J. W., A. P. M. van der Veek, W. Stevens: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 195 (1969).
- [138] Van der Veek, A. P. M.: 2-Acetoxy-1,3-dioxolanes and 2-acetoxy-1,3-benzodioxole, Krips Repro N. V.—Meppel, 1971.
- [139] Hunig, S.: Angew. Chem. **76**, 400 (1964).
- [140] Newman, M. S., D. R. Olson: J. Org. Chem. **38**, 4203 (1973).
- [141] Baganz, H., L. Domaschke: Chem. Ber. **91**, 653 (1958).
- [142] Gross, H., A. Rieche, E. Höft: Chem. Ber. **94**, 544 (1961).
- [143] Yoshiaki, K., M. Kazuhiko, T. Seki, I. Tanaka: Ger. pat. 2,613,875; Chem. Abstr. **86**, 90137c (1977).
- [144] De Priester, W., A. P. M. van der Veek: Tetrahedron Lett. **1969**, 5003.
- [145] Bailey, W. F., A. A. Croteau: Tetrahedron Lett. **22**, 545 (1981).
- [146] Stetter, H., E. Reske: Chem. Ber. **103**, 643 (1970).
- [147] Tanimoto, S., S. Shimojo, R. Oda: Yuki. Gosei Kagaku, Kyokai Shi **26**, 435 (1968); Chem. Abstr. **69**, 77137g (1968).
- [148] Berlin, K. D., B. S. Rathore: Tetrahedron Lett. **1964**, 2547.
- [149] Van der Veek, A. P. M., F. H. Putten: Tetrahedron Lett. **1970**, 3951.
- [150] Eliel, E. L., F. W. Nader: J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3045 (1970).
- [151] Seebach, D.: Angew. Chem. **79**, 468 (1967).
- [152] Smith, R. A. J., A. R. Lal: Aust. J. Chem. **32**, 353 (1979).
- [153] Gröbel, B. T., D. Seebach: Synthesis **1977**, 357.
- [154] Костюкевич, Л. Л. в сб. «Химия и технология ацеталей», Уфа, 1980, с. 106.
- [155] Батырбаев, Н. А., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. Орг. Хим. **17**, 1539 (1981).
- [156] Beckwith, A. L. J., C. J. Easton: J. Amer. Chem. Soc. **103**, 615 (1981).
- [157] Лапинова, А. А., В. В. Зорин, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Хим. гетероцикл. соед. **1981**, 701.
- [158] Hartmann, W., H. G. Heine: Tetrahedron Lett. **1979**, 513.

- [159] Дорофеевко, Г. Н., Л. В. Межеруцкая, А. Л. Вассерман: Хим. гетероцикл. соед. 1971, 569.
- [160] Braun, R. A.: J. Org. Chem. 31, 3828 (1966).
- [161] Bailey, W. J.: J. Elastoplast 5, 142 (1973).
- [162] Sakai, S., T. Fujinami, S. Sakurai: J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 11, 631 (1973).
- [163] Fujinami, T., H. Tsuji, S. Sakai: Polym. J. 9, 553 (1977).
- [164] Endo, T., W. J. Bailey: Makromol. Chem. 176, 2897 (1975).
- [165] Bailey, W. J., T. Endo: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 14, 1735 (1976).
- [166] Endo, T., W. J. Bailey: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 13, 2525 (1975).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 2-ALKOXY-1,3-DIOXACYCLO- ALKANES AND THEIR HETEROANALOGUES

D. L. Rakhmankulov, M. Bartók, O. B. Chalova,
T. K. Kiladze, E. A. Kantor, Á. Molnár and R. A. Karakhanov

Methods of synthesis of 2-alkoxy-1,3-dioxacycloalkanes and their heteroanalogues from acyclic orthoesters, formamid, acetonitrile, oxiranes, 1,3-dioxacycloalkyl salts and other compounds are given. The directions of fragmentation during mass-spectral analysis as well as stereostructure of 2-alkoxy-1,3-dioxacycloalkanes are discussed. Chemical properties are represented by reactions with water, alcohols, acids, anhydrides, halogenation agents, Grignard compounds, metal hydrides, as well as thermal decomposition, polymerization and homolytic transformations.