



## ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ И ГЕМ-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВ НА ОСНОВЕ 1,2-ДИХЛОРМЕТИЛБЕНЗОЛА

Ш.Ш.Джумаев<sup>1</sup>, Ю.Г.Борисова<sup>\*1</sup>, Г.З.Раскильдина<sup>1</sup>,  
Р.Р.Даминев<sup>2</sup>, С.С.Злотский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия;

<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал г.Стерлитамак, Россия

### Preparation of Cyclic Acetals and GEM-Dichlorocyclopropanes Based on 1,2-Dichloromethylbenzol

Sh.Sh.Dzhumaev<sup>\*1</sup>, Y.G.Borisova<sup>1</sup>, G.Z.Raskil'dina<sup>1</sup>, R.R.Daminev<sup>2</sup>, S.S.Zlotskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia;

<sup>2</sup>Ufa State Petroleum Technological University, Branch in Sterlitamak, Russia

#### Abstract

Using 2,2-dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane (sol-ketal) and 1,2-dichloromethylbenzene under the conditions of phase transfer catalysis, mono- and diesters containing cycloacetal fragments were synthesized. Also, with the help of dichloride, in the presence of benzene, mono- and diesters of allyl alcohol were obtained. Dichlorocyclopropanation of unsaturated ethers using chloroform, alkali and catamine AB catalyst made it possible to obtain compounds containing gem-dichlorocyclopropane fragments. O-alkylation of the sol-ketal with 1-[(alloxy)methyl]-2-(chloromethyl)benzene (mono-derivative of allyl alcohol) was used to synthesize an ether combining in its structure 1,3-dioxolane and gem-dichlorocyclopropane fragments simultaneously. The obtained substances were analyzed and confirmed by mass spectrometry («Chromatek-Kristall» instrument with Nist research database) and NMR spectroscopy («Bruker instrument»). It was found that among a number of compounds obtained, only 4-[[2-[(2,2-dichlorocyclopropyl)methoxy]methyl]-benzyl]oxy]methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane exhibits cytological activity against the cell lines HEK293, SH-SY5Y, MCF-7 and A549.

#### Keywords:

O-xylylene dichloride;  
Dichlorocyclopropanation;  
Cyclic acetals;  
Biological activity.

© 2021 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

### Введение

Ранее было показано, что полифункциональные циклические ацетали и гем-дихлорциклопропаны могут обладать высокой биологической активностью. Для полученных веществ характерно противоопухолевое [1], гербицидное [2], антиоксидантное [3], противовирусное [4], антикоагуляционное и антиагрегационное [5], анестезирующее [6] действие, и имеются данные об их использовании в синтезе антибактериальных и противомикробных средств и материалов [7]. К соединениям-лидерам с максимальной биоцидной активностью, относятся соответствующие карбо- и гетероциклические структуры, полученные на основе цис-1,4-дихлорбутена-2. Ключевой

стадией их синтеза является функционализация подвижных (аллильных) атомов хлора [8, 9].

Близкие по активности атомы хлора присутствуют в молекуле 1,2-дихлорметилбензола, который является первичным продуктом свободнорадикального хлорирования ксилола и применяется при производстве мономеров и полимеров [10, 11].

В этой связи, мы использовали как «соединение-платформа» коммерчески доступный 1,2-дихлорметилбензол 1 (о-ксилилен дихлорид) для получения карбо- и гетероциклических соединений.

### Экспериментальная часть

Анализ реакционных масс осуществлялся с помощью газожидкостной хроматографии (на аппаратно-программном комплексе «Кристалл

\*E-mail: [yulianna\\_borisova@mail.ru](mailto:yulianna_borisova@mail.ru)  
<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20210200503>

2000», Россия). Масс-спектры были получены с помощью прибора «Хроматэк-Кристалл 5000М» с базой NIST 2012 (Россия), Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (Bruker Corporation, США) с рабочими частотами 500 и 125 МГц, соответственно, в растворитель  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги приведены по шкале  $\delta$  (м.д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Константы спин-спиновой взаимодвижения (J) приведены в Гц.

В работе использовали 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолан, полученный по известной методике [12] конденсацией глицерина и ацетона.

Соединения 4-7 и 10, 11 получены аналогично методике [13].

По данной методике получены:

4-((2-хлорметил)бензил)окси]метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан **4**. Выход (**4**) 90%,  $T_{\text{кип}}=52-54$  °C (10 мм рт. ст.). Масс-спектр,  $m/e$  (I отн, %): 270/272 ( $\leq 2$ )  $M^+$ , 254/256 (25/10), 139/141 (90/40), 101 (100), 77 (73), 77 (20), 43/30.

4,4-[1,2-дифениленбис(метиленоксиметилен)] бис(2,2-диметил-1,3-диоксолан) **5**. Выход (**5**) 80%,  $T_{\text{кип}}=81-83$  °C (5 мм рт.ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.35 с (6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.43 с (6H, 2 $\text{CH}_3$ ), 3.48 т (2H, 2  $\text{CH}_2$ , J 6.1 Гц), 3.57 д (2H, 2 $\text{CH}_2$ , J 6.8 Гц), 3.76 т (2H, 2 $\text{CH}_2$ , J 9 Гц), 4.02 т (2H, 2 $\text{CH}_2$ , J 8.8 Гц), 4.08 т (2H, 2 $\text{CH}_2$ , J 6 Гц), 4.77 д (4H, 2 $\text{CH}_2$ , J 11 Гц), 7.33-7.50 м (4H, Ph-). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta\text{C}$ , м.д.: 25.32 (2 $\text{CH}_3$ ), 26.72 (2 $\text{CH}_3$ ), 66.79 (2 $\text{CH}_2$ ), 71.02 (2 $\text{CH}_2$ ), 71.24 (2 $\text{CH}_2$ ), 74.62 (2 $\text{CH}$ ), 127.77-136.33 (Ph-). Масс-спектр,  $m/e$  (I отн, %): 366 ( $\leq 3$ )  $M^+$ , 234 (40), 105 (100), 101 (100), 91 (70), 73 (20), 43 (70).

1-[(аллокси)метил]-2-(хлорметил)бензен **6**. Выход (**6**) 60%,  $T_{\text{кип}}=101-103$  °C (3 мм рт. ст.). Масс-спектр,  $m/e$  (I отн, %): 196/198 ( $\leq 1$ )  $M^+$ , 152/154 (20/7), 138/140 (100/40), 103/105 (90/40), 91 (30), 77 (30).

1,2-бис[(аллокси)метил]бензен **7**. Выход (**7**) 80%,  $T_{\text{кип}}=81-83$  °C (5 мм рт. ст.). Масс-спектр,  $m/e$  (I отн, %): 218 / ( $\leq 1$ )  $M^+$ , 160 (80), 142 (40), 131/70, 119/100, 91 (100), 77 (20), 41 (60).

4-[(2-[(аллокси)метил]бензил)окси]метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан **10**. Выход (**10**) 90%,  $T_{\text{кип}}=138$  °C (5 мм рт. ст.). Масс-спектр  $m/z$  (Iотн, %): 292 / ( $\leq 3$ )  $M^+$ , 277 (15), 234 (30), 160 (50), 131 (50), 119 (100), 105 (80), 101 (70), 91/70, 73 (20), 43 (40).

4-[(2-[(2,2-дихлорциклопропил)метокси]метил]бензил)окси]метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан **11**. Выход (**11**) 40%,  $T_{\text{кип}}=99-101$  °C (4 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.30 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 т (1H,  $\text{CH}_2$ , J 9.3 Гц), 1.61 д (1H,  $\text{CH}_2$ , J 8.4 Гц), 1.92-2.04 м (1H,  $\text{CH}$ ), 3.46 т (1H,  $\text{CH}_2$ , J 6.0 Гц), 3.57 т (1H,  $\text{CH}_2$ , J 8.5 Гц), 3.66 д (H,  $\text{CH}_2$ , J 6.8 Гц), 3.70 т (1H,  $\text{CH}_2$ , J 8.7 Гц), 3.76 т (2H, 2 $\text{CH}_2$ , J 9 Гц), 4.02 т (2H, 2 $\text{CH}_2$ , J 8.8 Гц), 4.33 т (1H,  $\text{CH}$ , J 6.9 Гц), 4.79 д (2H,  $\text{CH}_2$ , J 11.7 Гц), 4.83 д (2H,  $\text{CH}_2$ , J 11.4 Гц), 7.31-7.53 м (4H, Ph-). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta\text{C}$ , м.д.: 24.92 ( $\text{CH}_2$ ), 28.44 ( $\text{CH}$ ), 25.31 ( $\text{CH}_3$ ), 26.74 ( $\text{CH}_3$ ), 61.17 (2C), 66.30 ( $\text{CH}_2$ ), 69.12 ( $\text{CH}_2$ ), 69.45 ( $\text{CH}_2$ ), 71.01 ( $\text{CH}_2$ ), 71.62 ( $\text{CH}_2$ ), 72.04 ( $\text{CH}_2$ ), 102.54 (C), 127.57-136.23 (Ph-). Масс-спектр,

$m/e$  (I отн, %): 375/377/379 ( $\leq 3$ )  $M^+$ , 359/361/363 (10/3), 242/244 (30/8), 121/123/125 (60/45/15), 105 (90), 101 (100), 91 (50), 73/20, 43/40.

Соединения **8**, **9**, **11** получены аналогично методике [14] с применением хлороформа, 50% раствора щелочи и межфазного катализатора катамина АВ.

1-[(аллокси)метил]-2-[(2,2-дихлорциклопропил)метокси]метил]бензен **8**. Выход (**8**) 70%,  $T_{\text{кип}}=74-76$  °C (8 мм рт. ст.). Масс-спектр,  $m/e$  (I отн, %): 301/303/305 ( $\leq 3$ )  $M^+$ , 242/244 (20/10), 160 (25), 119 (100), 105/40, 91 (90), 77 (20), 31 (30).

1,2-бис[(2,2-дихлорциклопропил)метокси]метил]бензен **9**. Выход (**9**) 50%,  $T_{\text{кип}}=88-90$  °C (8 мм рт.ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.33 т (2H, 2 $\text{CH}_2$ , J 9 Гц), 1.67 д (2H, 2 $\text{CH}_2$ , J 8.8 Гц), 1.90-2.10 м (2H, 2 $\text{CH}$ ), 3.62 т (2H, 2 $\text{CH}_2$ , J 8.1 Гц), 3.75 т (2H, 2 $\text{CH}_2$ , J 7.8 Гц), 3.78 д (4H, 2 $\text{CH}_2$ , J 11 Гц), 7.30-7.55 м (4H, Ph-). ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta\text{C}$ , м.д.: 24.92 (2 $\text{CH}_2$ ), 28.40 (2 $\text{CH}$ ), 63.06 (2C), 69.86 (2 $\text{CH}_2$ ), 71.73 (2  $\text{CH}_2$ ), 128.69-141.09 (Ph-). Масс-спектр,  $m/e$  (I отн, %): 384/386/388/390 ( $\leq 1$ )  $M^+$ , 242/244 (40/20), 121/123/125 (90/55/15), 119 (100), 105/50, 91 (90), 87 (100), 77 (30), 51/53 (40/10).

4-[(2-[(2,2-дихлорциклопропил)метокси]метил]бензил)окси]метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан **11**. Выход (**11**) 40%,  $T_{\text{кип}}=99-101$  °C (4 мм рт. ст.). Масс-спектр,  $m/e$  (I отн, %): 375/377/379 ( $\leq 3$ )  $M^+$ , 359/361/363 (10/3), 242/244 (30/8), 121/123/125 (60/45/15), 105 (90), 101 (100), 91 (50), 73/20, 43/40.

## Результаты и их обсуждение

Целевые замещенные 1,3-диоксациклоалканы мы получали последовательным O-алкилированием изопропилиденового производного глицерина **2** (2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана) дихлоридом **1** (схема 1).

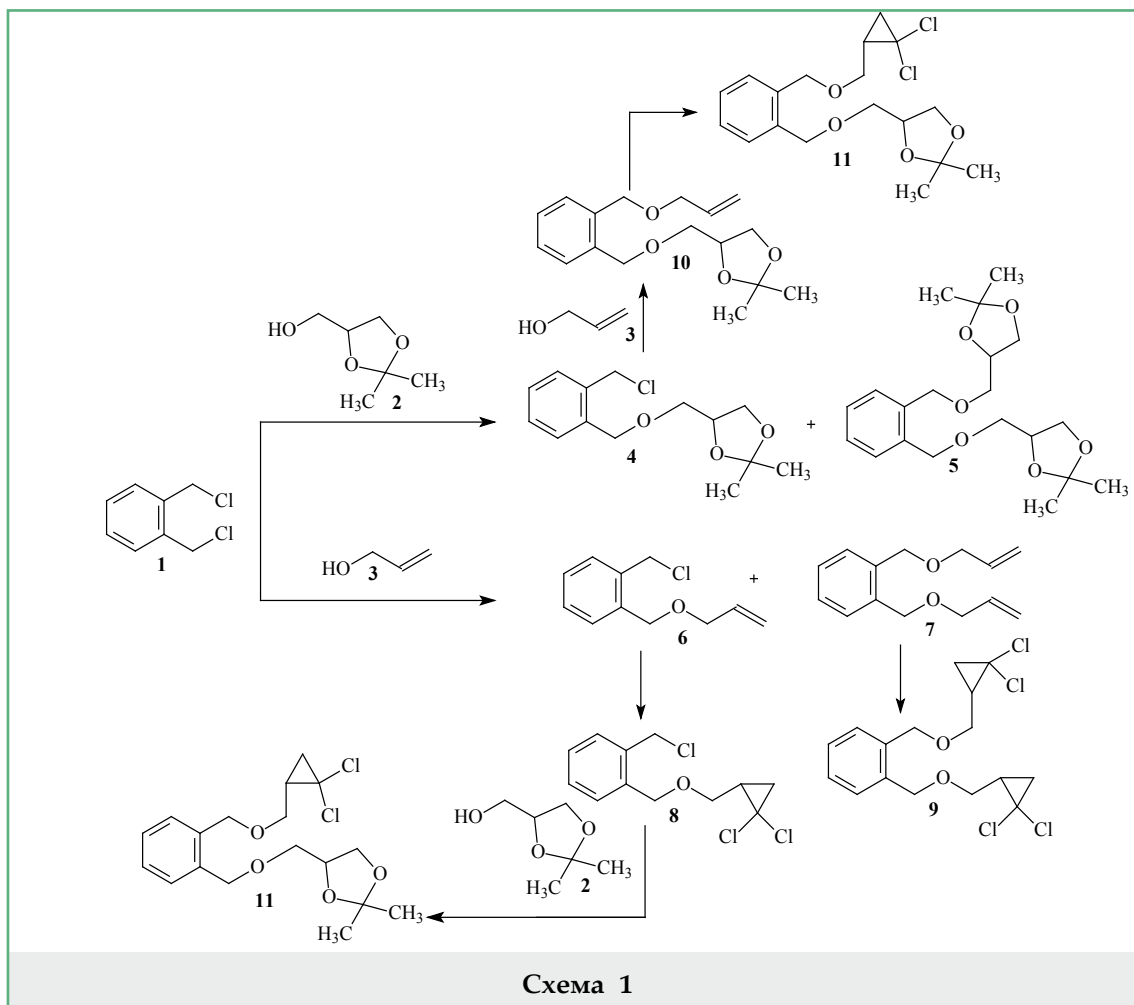
При 2-4 кратном мольном избытке соединения **1** в ходе реакции в основном образуется моноалкилированный арен **4** (выход соединения **4** в 3 раза больше, чем выход диалкилированного арена **5**). При 2-4 кратном мольном избытке спирта **2** доминирующим продуктом в реакционной массе является арен **5**, содержащий два циклоацетальных фрагмента (табл.).

Аналогично при O-алкилировании аллилового спирта **3** дихлоридом **1** также образуются соответствующие моно- **6** и диэфиры **7**. С уменьшением мольного соотношения дихлорид **1** : спирт **2** от 4 : 1 до 1 : 4 изменяется соотношение моноэфир **6** : диэфир **7** с 4 : 1 до 1 : 5 соответственно (табл.).

Из моно- **6** и диэфира **7** были получены дихлорциклопропаны по известной методике [14] при температуре 10 °C в присутствии хлороформа, щелочи и катамина АВ (схема 2) с количественными выходами ( $\geq 90$  %).

Аллиловый эфир **10** был получен с количественным выходом O-алкилированием аллилового спирта **3** хлорметилпроизводным **4** (схема 3).

Диэфир **11** (схема 3), в молекуле которо-



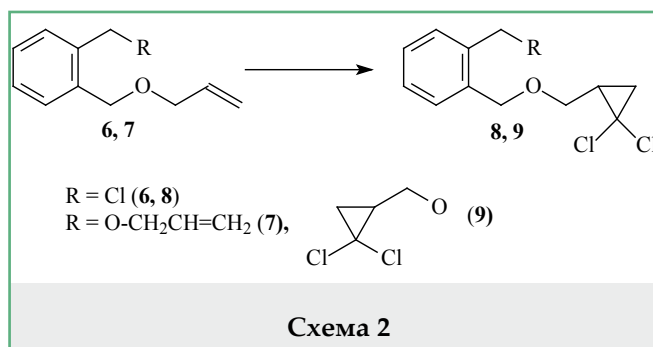
го присутствуют циклоацетальный и гем-дихлорциклопропановый фрагменты, был синтезирован двумя альтернативными способами – *O*-алкилированием монохлорида **8** (выход **11** – 70%) и дихлоркарбенированием циклического аллилового эфира **10** (выход **11** – 90%).

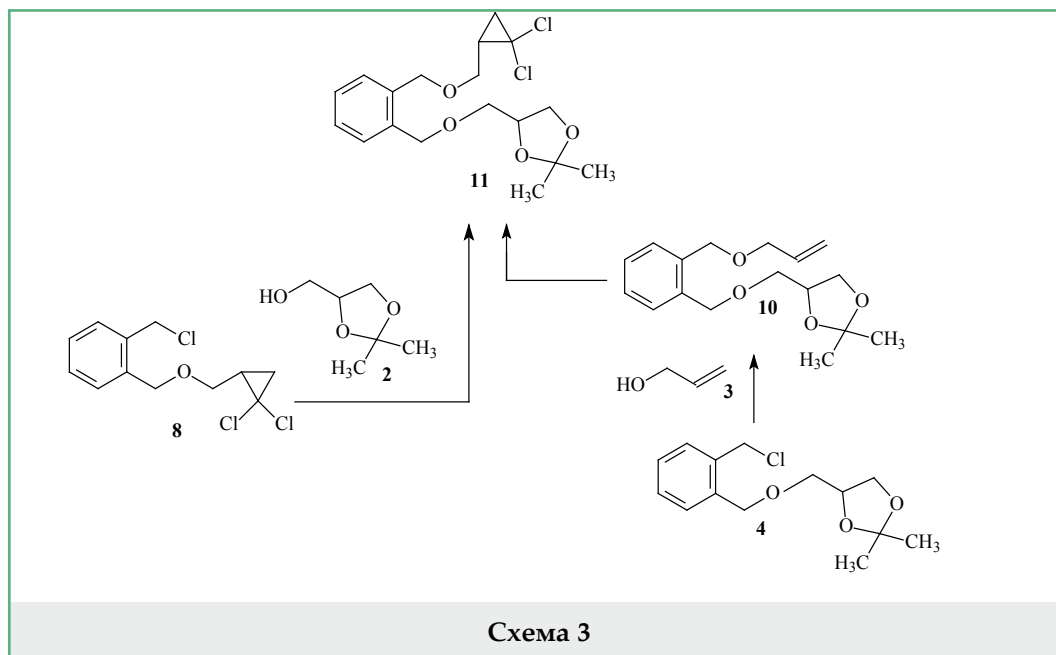
Из полученных данных следует, что предпочтительным методом получения соединения **11** является циклопропанирование олефина **10**.

Известно, что цитотоксическую активность в отношении опухолевых клеток проявляют соединения, в молекулах которых присутствуют циклоацетальный и гем-дихлорциклопропановый фрагменты [15]. Мы установили, что синтезированное нами, близкое по строению к известным биоцидам, соединение **11** проявляет высокую цитотоксическую активность в отношении клеточных линий HEK293, SH-SY5Y, MCF-7 и A549.

**Таблица 1**  
Влияние мольного соотношения  
дихлорид : спирт на выход продуктов  
(0.5 мас.% катамина АВ, 40 °С, 3 ч)

Мольное соотношение дихлорид : спирт	Выход ацеталей, % (их соотношение)
1 : 2 = 4 : 1	4 = 65%, 5 = 20% (4 : 5 = 3 : 1)
1 : 2 = 2 : 1	4 = 68%, 5 = 30% (4 : 5 = 2 : 1)
1 : 2 = 1 : 2	4 = 25%, 5 = 60% (4 : 5 = 2 : 5)
1 : 2 = 1 : 4	4 = 12%, 5 = 85% (4 : 5 = 1 : 7)
1 : 3 = 4 : 1	6 = 70%, 7 = 18% (6 : 7 = 4 : 1)
1 : 3 = 2 : 1	6 = 60%, 7 = 20% (6 : 7 = 3 : 1)
1 : 3 = 1 : 2	6 = 30%, 7 = 50% (6 : 7 = 2 : 3)
1 : 3 = 1 : 4	6 = 13%, 7 = 70% (6 : 7 = 1 : 5)





### Выводы

С количественными выходами получены простые эфиры, содержащие гем-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты. Установлено, что цитотоксическую активность в отношении клеточных линий НЕК293, SH-SY5Y, MCF-7 и A549 среди ряда полученных соединений проявляет только 4-[[2-[[[(2,2-дихлорциклопропила)метокси]метил]бензил)окси]метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2020-900 в рамках программы развития НЦМУ.

### Литература

- Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., et al. (2008). Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*, 10, 13-30.
- Yakovenko, Eu. A., Raskil'dina, G. Z., Mryasova, L. M., Zlotsky, S.S. (2019). Synthesis and herbicidal activity of some esters and amides that include saturated oxygen-containing heterocycles. *Chemistry and Technology of Organic Substances*, 3(11), 4-11.
- Сахабутдинова, Г. Н., Раскильдина, Г. З., Мешчерякова, С. А. и др. (2020). Антиоксидантная и цитотоксическая активность ряда О- и S-содержащих макроциклов. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 63(3), 83-87.
- Nguyen-Ba, N., Lee, N., Chan, L., Zacharie, B. (2000). Synthesis and antiviral activities of N-9-oxypurine 1,3-dioxolane and 1,3-oxathiolane nucleosides. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 10(19), 2223-2226.

### References

- Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., et al. (2008). Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*, 10, 13-30.
- Yakovenko, Eu. A., Raskil'dina, G. Z., Mryasova, L. M., Zlotsky, S.S. (2019). Synthesis and herbicidal activity of some esters and amides that include saturated oxygen-containing heterocycles. *Chemistry and Technology of Organic Substances*, 3(11), 4-11.
- Sakhabutdinova, G. N., Raskil'dina, G. Z., Meshcheryakova, S. A., et al. (2020). Antioxidant and cytotoxic activity of a series of O- and S-containing macrocycles. *Russian Journal Of Chemistry and Chemical Technology*, 63(3), 83-87.
- Nguyen-Ba, N., Lee, N., Chan, L., Zacharie, B. (2000). Synthesis and antiviral activities of N-9-oxypurine 1,3-dioxolane and 1,3-oxathiolane nucleosides. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 10(19), 2223-2226.

5. Раскильдина, Г. З., Сахабутдинова, Г. Н., Пурьгин, П. П. и др. (2021). Антикоагуляционная и антиагрегационная активности ряда замещенных 1,3-диоксациклоалканов и O-, S-содержащих макроциклов. *Бутлеровские сообщения*, 65(1), 53-58.
6. Zapata-Sudo, G., Pontes, L.B., Gabriel, D., et al. (2007). Sedative-hypnotic profile of novel isatin ketals. *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, 86(4), 678–685.
7. Ovsyannikova, M. N., Vol'eva, V. B., Belostotskaya, I. S. (2013). Antibacterial activity of substituted 1,3-dioxolanes. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 47, 142-145.
8. Джумаев, Ш. Ш., Борисова, Ю. Г., Раскильдина, Г. З., Злотский, С. С. (2020). Синтез и реакции цис-2,3-дизамещенных-гем-дихлорциклопропанов. *Химия и технология органических веществ*, 3(15), 4-11.
9. Kailania, M. H., Al-Bakrib, A. G., Saadeha, H., Al-Hiari, Y. M. (2012). Preparation and antimicrobial screening of novel 2,2-dichlorocyclopropane–cis-dicarbamates and comparison to their alkane and cis-alkene analogs. *Jordan Journal of Chemistry*, 7(3), 239.
10. Blinnikova, Z. K., Golding, I. R., Tsyurupa, M. P., et al. (2018). Hypercrosslinked polycondensation networks: copolymers of p-xylylene dichloride. *Polymer Science, Series B*, 60(1), 91-98.
11. Tsyurupa, M., Davankov V. (2002). Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials. *Reactive and Functional Polymers*, 53(2-3), 193-203.
12. Ramazanov, D. N., Dzhumbe, A., Nekhaev, A. I., et al. (2015). Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol. *Petroleum Chemistry*, 55(2), 140-145.
13. Raskil'dina, G. Z., Valiev, V. F., Sultanova, R. M., Zlotsky, S. S. (2015). Selective functionalization of the primary hydroxy group in triols. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88(10), 1414-1419.
14. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Zlotskii S.S. (2017). Dichlorocarbenation of conjugated diene hydrocarbons. *Petroleum Chemistry*, 57, 278-283.
15. Raskil'dina G.Z., Kuz'mina U.S., Borisova Y.G., Zlotskii S.S. (2020). Biological activity of some heterocyclic compounds based on polyol acetals and their derivatives. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 54, 909-913.
5. Raskil'dina, G. Z., Sakhabutdinova, G. N., Purygin, P. P., et al. (2021). Anticoagulant and antiaggregatory activities of a series of substituted 1,3-dioxacycloalkanes and O-, S-containing macrocycles. *Butlerov Communications*, 65(1), 53-58.
6. Zapata-Sudo, G., Pontes, L.B., Gabriel, D., et al. (2007). Sedative-hypnotic profile of novel isatin ketals. *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, 86(4), 678–685.
7. Ovsyannikova, M. N., Vol'eva, V. B., Belostotskaya, I. S. (2013). Antibacterial activity of substituted 1,3-dioxolanes. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 47, 142-145.
8. Dzhumaev Sh.Sh. Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. (2020). Synthesis and reactions of cis-2,3-disubstitutedgem-dichlorocyclopropane. *Chemistry and Technology of Organic Substances*, 3(15), 4-11.
9. Kailania, M. H., Al-Bakrib, A. G., Saadeha, H., Al-Hiari, Y. M. (2012). Preparation and antimicrobial screening of novel 2,2-dichlorocyclopropane–cis-dicarbamates and comparison to their alkane and cis-alkene analogs. *Jordan Journal of Chemistry*, 7(3), 239.
10. Blinnikova, Z. K., Golding, I. R., Tsyurupa, M. P., et al. (2018). Hypercrosslinked polycondensation networks: copolymers of p-xylylene dichloride. *Polymer Science, Series B*, 60(1), 91-98.
11. Tsyurupa, M., Davankov V. (2002). Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials. *Reactive and Functional Polymers*, 53(2-3), 193-203.
12. Ramazanov, D. N., Dzhumbe, A., Nekhaev, A. I., et al. (2015). Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol. *Petroleum Chemistry*, 55(2), 140-145.
13. Raskil'dina, G. Z., Valiev, V. F., Sultanova, R. M., Zlotsky, S. S. (2015). Selective functionalization of the primary hydroxy group in triols. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88(10), 1414-1419.
14. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Zlotskii S.S. (2017). Dichlorocarbenation of conjugated diene hydrocarbons. *Petroleum Chemistry*, 57, 278-283.
15. Raskil'dina G.Z., Kuz'mina U.S., Borisova Y.G., Zlotskii S.S. (2020). Biological activity of some heterocyclic compounds based on polyol acetals and their derivatives. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 54, 909-913.

## Получение циклических ацеталей и *гем*-дихлорциклопропанов на основе 1,2-дихлорметилбензола

Ш.Ш.Джумаев<sup>1</sup>, Ю.Г.Борисова<sup>1</sup>, Г.З.Раскильдина<sup>1</sup>,  
Р.Р.Даминев<sup>2</sup>, С.С.Злотский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия; <sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, филиал Стерлитамак, Россия.

### Реферат

Используя 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолан (золь-кеталь) и 1,2-дихлорметилбензол в условиях межфазного катализа синтезированы моно- и диэфиры, содержащие циклоацетальные фрагменты. Также, с помощью дихлорида, в присутствии бензола, были получены моно- и диэфиры аллилового спирта. Дихлорциклопропанирование непредельных эфиров с использованием хлороформа, щелочи и катализатора катамина АВ позволило получить соединения, содержащие *гем*-дихлорциклопропановые фрагменты. *O*-алкилированием золь-кетали 1-[(аллокси)метил]-2-(хлорметил)бенzenом (монопроизводным аллилового спирта) был синтезирован простой эфир, сочетающий в своем строении одновременно 1,3-диоксолановый и *гем*-дихлорциклопропановый фрагменты. Полученные вещества были проанализированы и подтверждены методами масс-спектрометрии (прибор «Хроматэк-кристалл» с исследовательской базой данных Nist) и ЯМР-спектроскопии (прибор «Bruker»). Установлено, что среди ряда полученных соединений только 4-[[2-[(2,2-дихлорциклопропил)метокси]метил]-бензил]окси]метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан проявляет цитологическую активность против клеточных линий HEK293, SH-SY5Y, MCF-7 и A549.

**Ключевые слова:** *o*-ксиллиндихлорид; дихлорциклопропанирование; циклические ацетали; биологическая активность.

## Dixlorometilbenzol-1,2-əsasında tsiklik asetal və *qem*-dixlorosiklopropanların alınması

Ş.Ş.Cumayev<sup>1</sup>, Yu.Q.Borisova<sup>1</sup>, Q.Z.Raskildina<sup>1</sup>,  
R.R.Daminyev<sup>2</sup>, S.S.Zlotskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ufa Dövlət Neft Texniki Universiteti, Ufa, Rusiya;

<sup>2</sup>Ufa Dövlət Neft Texniki Universiteti, Sterlitamak filialı, Rusiya

### Xülasə

Dimetil-2,2-oksümetil-4 dioksolan (ketal-kül)-3 və diklometilbenzol-1,2 istifadə etməklə fazalararsı kataliz şəraitində tərkibində sikloasetal fraqmentləri olan mono- və diefirlər sintez edilmişdir. Həmçinin, dixloridin köməyilə, benzolun iştirakı ilə allil spirtinin mono- və diefirləri alınmışdır. Xloroform, qələvi və katamin AB katalizatorunun istifadəsi ilə qeyri-həddi efirlərin dixlorosiklopropanlaşdırılması *qem*-dixlorosiklopropan fraqmentləri ehtiva edən birləşmələrin alınmasına imkan yaratmışdır. Ketal-külün [(alloksi) metil]-1- (xlorometil) benzen-2 (allil spirtinin monotörəməsi) ilə *O*-alkillənməsi vasitəsilə quruluş baxımından dioksolan-1,3 və *qem*-dixlorosiklopropan fraqmentləri ilə uyuşan sadə efir sintez edilmişdir. Alınan maddələr kütlə-spektrometriyası (Nist tədqiqat bazası olan «Xromatek-Kristall» cihazı) və NMR spektroskopiyası («Bruker» cihazı) üsulları ilə analiz edilib təsdiqlənmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, alınan bir sıra birləşmələr arasında HEK293, SH-SY5Y, MCF-7 və A549 qəfəs xətlərinə qarşı sitoloji aktivliyi yalnız [[2 - [[(2,2-diklorosiklopropil) metoksi] metil]-benzil]oksi] metil]-4 - dimetil-2,2-dioksolan-1,3 nümayiş etdirmişdir.

**Açar sözlər:** *o*-ksililendixlorid; dixlorosiklopropanlaşdırma; tsiklik asetallar; bioloji aktivlik.