

Химия и технология органических веществ
Chemistry and technology of organic substances

УДК 547.841+547.836.1

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-5-474-482>

EDN PIYYFN



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез и свойства циклических ацеталей кетона Валлаха

Б.В. Важенин, А.А. Голованов, Ю.Г. Борисова✉, Г.З. Раскильдина, С.С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Аннотация

Цели. Конденсацией 2-(циклогексен-1-ил)циклогексанона (кетона Валлаха) с 1,2-, 1,3-диолами и 1,2-этандитиолом получить соответствующие циклогексенильные производные 1,4-диоксаспиро[4.5]декана, 1,5-диоксаспиро[5.5]ундекана и 1,4-дитиаспиро[4.5]декана; определить длительность реакции и температуру проведения процесса, при которых достигается максимально возможный выход целевых циклических производных 2-(циклогексен-1-ил)циклогексанона и оценить антикоррозионные свойства полученных ацеталей в кислой среде; на примере 1,4-диоксаспиро[4.5]декана осуществить дихлоркарбенирование и установить строение полученных изомеров.

Методы. Целевые соединения, такие как циклические ацетали, были получены классическим способом органического синтеза — конденсацией 2-(циклогексен-1-ил)циклогексанона (кетона Валлаха) с 1,2-, 1,3-диолами и 1,2-этандитиолом. Для определения качественного и количественного состава реакционных масс были использованы следующие методы анализа: газожидкостная хроматография (хроматограф Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 25 м × 0.33 мм, содержащей 100%-й полидиметилсилоксан в качестве неподвижной фазы 0.5 μm), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (прибор «BrukerAM-500» с рабочими частотами 500 и 125 МГц) и элементный микроанализ (метод экспресс-гравиметрии; хлор и серу определяли методом Шёнигера).

Результаты. В условиях термического нагрева кетона Валлаха с 1,2-, 1,3-диолами и 1,2-этандитиолом получены 1,4-диоксаспиро[4.5]декан, 1,5-диоксаспиро[5.5]ундекан и 1,4-дитиаспиро[4.5]декан с выходом 95%. Установлено, что 5,5-диметилдиоксановое производное обладает умеренным ингибирующим эффектом по отношению к кислотной коррозии углеродистой стали Ст20 при температуре 60°C. Определено, что дихлоркарбенирование 1,4-диоксаспиро[4.5]декана протекает с образованием смеси двух диастереомеров (соотношение 1 : 2), о чем свидетельствуют удвоенные сигналы атомов углерода в углеродном спектре.

Выводы. 2-(Циклогексен-1-ил)циклогексанон **1** конденсируется с 1,2-, 1,3-диолами и этандитиолом с образованием соответствующих спироциклических производных с высокими выходами. Показано, что 1,4-диоксаспиро[4.5]декан вступает в реакцию дихлоркарбенирования в условиях реакции Макоши с образованием полициклического *гем*-дихлорциклопропана в виде смеси двух диастереомеров. Найдено, что 7-(циклогекс-1-ен-1-ил)-3,3-диметил-1,5-диоксаспиро[5.5]ундекан способен тормозить коррозию стали в кислых средах.

Ключевые слова

кетон Валлаха, циклические ацетали, диолы, циклоконденсация, кислотный катализ, дихлоркарбенирование, антикоррозионная активность

Поступила: 16.11.2024

Доработана: 10.04.2025

Принята в печать: 05.09.2025

Для цитирования

Важенин Б.В., Голованов А.А., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез и свойства циклических ацеталей кетона Валлаха. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(5):474–482. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-5-474-482>

RESEARCH ARTICLE

Synthesis and properties of cyclic acetals of Wallach ketone

Bogdan V. Vazhenin, Alexander A. Golovanov, Yulianna G. Borisova✉, Gul'nara Z. Raskil'dina, Simon S. Zlotskii

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450064 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Abstract

Objectives. The work set out to obtain the corresponding cyclohexenyl derivatives of 1,4-dioxaspiro[4.5]decane, 1,5-dioxaspiro[5.5]undecane, and 1,4-dithiaspiro[4.5]decane by condensation of 2-(cyclohexen-1-yl)cyclohexanone (Wallach ketone) with 1,2-, 1,3-diols, and 1,2-ethanedithiol; to determine reaction duration and process temperature at which the maximum possible yield of the target cyclic derivatives of 2-(cyclohexen-1-yl)cyclohexanone is achieved; to evaluate the anticorrosive properties of the obtained acetals in an acidic medium; to carry out dichlorocarbenation using 1,4-dioxaspiro[4.5]decane as an example, and to establish the structure of the obtained isomers.

Methods. Target compounds including cyclic acetals were obtained by a classical organic synthesis method involving condensation of 2-(cyclohexen-1-yl)cyclohexanone (Wallach ketone) with 1,2-, 1,3-diols, and 1,2-ethanedithiol. The following analysis methods were used to determine the qualitative and quantitative composition of the reaction masses: gas-liquid chromatography (Crystallux-4000M chromatograph with a flame ionization detector, a 25 m × 0.33 mm capillary column containing 100% polydimethylsiloxane as a stationary phase 0.5 μm), nuclear magnetic resonance spectroscopy (BrukerAM-500 device with operating frequencies of 500 and 125 MHz), and elemental microanalysis (rapid gravimetry method). Chlorine and sulfur were determined by the Schöniger method.

Results. Under conditions of thermal heating of Wallach ketone with 1,2-, 1,3-diols, and 1,2-ethanedithiol, 1,4-dioxaspiro[4.5]decane, 1,5-dioxaspiro[5.5]undecane, and 1,4-dithiaspiro[4.5]decane were obtained with a yield of 95%. 5,5-Dimethyldioxane derivative was found to have a moderate inhibitory effect on acid corrosion of carbon steel St20 at a temperature of 60°C. Dichlorocarbenation of 1,4-dioxaspiro[4.5]decane was shown to occur with the formation of a mixture of two diastereomers (ratio is 1 : 2) as evidenced by doubled signals of carbon atoms in the carbon spectrum.

Conclusions. 2-(Cyclohexen-1-yl)cyclohexanone **1** condenses with 1,2-, 1,3-diols, and ethanedithiol to form the corresponding spirocyclic derivatives in high yields. It is shown that 1,4-dioxaspiro[4.5]decane undergoes dichlorocarbenation under Mąkosza reaction conditions to form polycyclic *gem*-dichlorocyclopropane as a mixture of two diastereomers. 7-(Cyclohex-1-en-1-yl)-3,3-dimethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecane is confirmed to inhibit steel corrosion in acidic media.

Keywords

Wallach ketone, cyclic acetals, diols, cyclocondensation, acid catalysis, dichlorocarbenation, anti-corrosion activity

Submitted: 16.11.2024

Revised: 10.04.2025

Accepted: 05.09.2025

For citation

Vazhenin B.V., Golovanov A.A., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and properties of cyclic acetals of Wallach ketone. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(5):474–482. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-5-474-482>

ВВЕДЕНИЕ

Линейные и циклические кетали широко используются в органической и медицинской химии [1, 2]. Так, кетали глицерина являются эффективными добавками к репеллентам [3], а диацетали диглицерола и дипентаэритрита предложены в качестве компонентов для полимерных материалов [4, 5]. В последние годы повышенное внимание исследователей привлекают кетали циклических кетонов, которые проявляют способность тормозить кислотную коррозию, снижать скорректированный диаметр пятна износа и выступать в качестве присадок к топливам и

маслам [6, 7]. Промышленный кетон — циклогексанон — используется в крупнотоннажном синтезе капролактама, полиамидов и адипиновой кислоты [8]. В ходе этих реакций в количестве 5–15% в качестве побочных продуктов образуются димеры и олигомеры циклогексанона [9, 10], среди которых основным соединением является 2-(циклогексен-1-ил)-циклогексанон — кетон Валлаха (**1**) [11]. В литературе описано получение на базе кетона **1** антималярийных [12] и антиревматоидных [9] соединений, а также компонентов реактивного топлива высокой плотности [10]. Сочетание бициклического фрагмента кетона **1** и циклоацетальной группы позволяет

создавать соединения, обладающие цитотоксичностью по отношению к опухолевым клеточным линиям [13], гербициды [14], топливные присадки [15, 16]. В этой связи целью данного исследования явилась разработка метода получения полициклических спироацеталей и спиритиоацеталей на основе 2-(циклогексен-1-ил)циклогексанона **1**.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H и ^{13}C регистрировали в CDCl_3 (25°C) на приборе Avance-III HD (Bruker, США) при рабочих частотах 500 и 125 МГц для ядер ^1H и ^{13}C соответственно. Внутренним эталоном служили остаточные сигналы растворителя: δ_{H} 7.66, δ_{C} 77.0 м.д. для спектров ^1H и ^{13}C соответственно. Газохроматографический анализ реакционных смесей и выделенных соединений выполняли на хроматографе Кристаллюкс-4000М (НПФ «Мета-Хром», Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (25 м $\times$ 0.33 мм), содержащей

100%-й полидиметилсилоксан в качестве неподвижной фазы (0.5 μm). Элементный микроанализ выполняли методом экспресс-гравиметрии; хлор и серу определяли методом Шёнигера.

Кетон **1** получали согласно известной методике [17]. Коммерчески доступные диолы (Sigma-Aldrich, США) растворители и прочие реагенты использовали без дополнительной очистки.

Физические константы, данные элементного анализа и спектральные характеристики полученных соединений приведены в табл. 1 и 2, выходы — в табл. 3.

Общая методика получения 1,4-диоксаспиро[4.5]деканов **3a,c** и дитиаспиро[4.5]декана **3b**

Смесь 35.7 г (0.20 моль) кетона **1**, 0.3 моль соответствующего диола или этандитиола, 0.3 г (1.6 ммоль, 0.8 мол. %) TsOH H_2O и 100 мл бензола нагревали с насадкой Дина–Старка в течение промежутка времени, указанного в табл. 3, контролируя состав

Таблица 1. Физические константы, данные элементного анализа и спектры ЯМР ^1H соединений **3a–d** и **4a,b**

Table 1. Physical constants, elemental analysis data and ^1H NMR spectra of compounds **3a–d** and **4a,b**

№	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ (мм рт. ст.) $T_{\text{бoil}}, ^\circ\text{C}$ (mm Hg)	Найдено, % Found, %		Брутто- формула Gross formula	Вычислено, % Calculated, %		Спектр ЯМР ^1H (500.00 МГц; δ , м.д.; J , Гц) ^1H NMR spectrum (500.00 MHz; δ , ppm; J , Hz)
		C	H		C	H	
3a	138–140 (2.0)	75.63	10.18	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$	75.63	9.97	5.47 (с, 1H), 3.87–3.69 (м, 4H), 2.06–1.88 (м, 5H), 1.67–1.59 (м, 4H), 1.56–1.34 (м, 7H), 1.22–1.12 (м, 1H) 5.47 (с, 1H), 3.87–3.69 (м, 4H), 2.06–1.88 (м, 5H), 1.67–1.59 (м, 4H), 1.56–1.34 (м, 7H), 1.22–1.12 (м, 1H)
3b ¹	151–152 (0.5)	66.01	9.09	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{S}_2$	66.09	8.72	5.72 (с, 1H), 3.24–3.13 (м, 4H), 2.24–2.16 (м, 4H), 2.06–1.93 (м, 3H), 1.77–1.33 (м, 4H), 1.62–1.48 (м, 5H), 1.31–1.20 (м, 1H) 5.72 (с, 1H), 3.24–3.13 (м, 4H), 2.24–2.16 (м, 4H), 2.06–1.93 (м, 3H), 1.77–1.33 (м, 4H), 1.62–1.48 (м, 5H), 1.31–1.20 (м, 1H)
3c	110–122 (0.4)	76.53	10.56	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$	76.23	10.24	5.44 (с, 1H), 4.04–3.98 (м, 1H), 3.88–3.71 (м, 3H), 2.76–2.70 (м, 1H), 2.25–2.16 (м, 1H), 2.06–1.87 (м, 6H), 1.79–1.50 (м, 6H), 1.43–1.20 (м, 4H), 1.06–0.98 (м, 1H) 5.44 (с, 1H), 4.04–3.98 (м, 1H), 3.88–3.71 (м, 3H), 2.76–2.70 (м, 1H), 2.25–2.16 (м, 1H), 2.06–1.87 (м, 6H), 1.79–1.50 (м, 6H), 1.43–1.20 (м, 4H), 1.06–0.98 (м, 1H)
3d	153–155 (0.6)	77.30	10.62	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$	77.22	10.67	5.40 (с, 1H), 3.71–3.66 (м, 2H), 3.57–3.50 (м, 2H), 2.80–2.76 (м, 2H), 2.00–1.91 (м, 4H), 1.68–1.44 (м, 10H), 1.04 (с, 3H), 0.67 (с, 3H) 5.40 (с, 1H), 3.71–3.66 (м, 2H), 3.57–3.50 (м, 2H), 2.80–2.76 (м, 2H), 2.00–1.91 (м, 4H), 1.68–1.44 (м, 11H), 1.04 (с, 3H), 0.67 (с, 3H)
4 ²	160–161 (0.5)	59.29	7.49	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_2$	59.02	7.27	4.04–3.91 (м), 2.58–2.49 (м), 1.86–1.01 (м) 4.04–3.91 (м), 2.58–2.49 (м), 1.86–1.01 (м)

¹Найдено 25.34% S; вычислено 25.20% S. / Found 25.34% S; calculated 25.20% S.

²Найдено 23.07% Cl; вычислено 23.23% Cl. / Found 23.07% Cl; calculated 23.23% Cl.

Таблица 2. Спектры ЯМР ^{13}C соединений **3a–d** и **4a,b**Table 2. ^{13}C NMR spectra of compounds **3a–d** and **4a,b**

№	Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц; δ , м.д.) ^{13}C NMR spectrum (125 MHz; δ , ppm)							
	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6	CH_2	R^*
3a	64.88, 64.82		110.94	52.89	137.54	124.15	36.94, 29.41, 29.00, 25.71, 25.65, 24.11, 23.62, 22.61	–
3b	45.79, 39.47		73.34	56.44	139.13	125.27	38.12, 32.03, 29.82, 26.49, 25.83, 25.65, 23.59, 22.57	–
3c	58.93, 58.72		99.40	55.36	138.68	123.58	28.61, 28.49, 28.11, 25.99, 25.64, 25.60, 23.50, 22.73, 22.58	–
3d ¹	69.36, 69.09		99.09	54.10	137.93	123.51	29.29, 28.31, 27.75, 26.10, 25.59, 23.54, 22.76, 22.66	23.07, 22.18
4a,b ²	64.77, 63.63, 63.54, 63.49		111.85, 110.90	51.40, 50.33	31.65, 29.89	32.74, 31.65	36.79, 35.23, 28.48, 27.14, 25.98, 25.44, 24.11, 23.82, 21.67, 21.10, 20.30, 20.25, 19.71, 19.65, 19.17, 19.07	–

Примечание: *R = H (**3a–3c**, **3e**, **4a,b**); Me (**3d**).

¹ δ (CMe_2): 30.15 м.д. / 30.15 ppm.

² δ (CCl_2): 74.40, 73.90 м.д. / 74.40, 73.90 ppm.

реакционной смеси методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Затем реакционную смесь охлаждали и интенсивно перемешивали в течение 5 мин с 50 мл насыщенного раствора NaHCO_3 . Водную часть трижды экстрагировали эфиром, объединенную органическую фазу сушили над Na_2SO_4 , отгоняли растворители на ротаторном испарителе, а остаток перегоняли в вакууме.

Общая методика получения 1,4-дитиаспиро[4.5]деканов **3d,e**

Смесь 35.7 г (0.20 моль) кетона **1**, 0.1 моль соответствующего диола, 0.3 г TsOH в H_2O и 100 мл бензола нагревали с насадкой Дина–Старка в течение 1 ч, затем добавляли еще 0.15 моль диола, продолжали нагревание в течение общего периода, указанного в табл. 3, контролируя состав реакционной смеси методом ГЖХ. После охлаждения реакционную массу обрабатывали так, как это указано выше.

Методика получения 6-(7,7-дихлорбицикло[4.1.0]гептан-1-ил)-1,4-диоксаспиро[4.5]декана (смеси диастереомеров **4a,b**) [16]

К раствору 11.1 г (50.0 ммоль) этиленкетала **3a**, 331 мг (1.47 ммоль) Et_3VnNCl и 0.5 мл 96%-го EtOH в 150 мл (1.85 моль) CHCl_3 при охлаждении льдом и интенсивном перемешивании верхнеприводной мешалкой (1000 об/мин) добавляли по каплям охлажденный раствор 50 г (1.25 моль) NaOH в 50 мл воды. После добавления раствора NaOH реакционную массу перемешивали еще 1 ч, после чего ГЖХ показала

Таблица 3. Синтез циклических ацеталей **3a,c,d** и тиоацетала **3b**Table 3. Synthesis of cyclic acetals **3a,c,d** and thioacetal **3b**

Диол (дитиол) Diol (dithiol)				Время реакции, ч Reaction time, h	Ацеталь (тиоацеталь) Acetal (thioacetal)	
№	R	X	n		№	Выход, % Yield, %
2a	H	O	0	2	3a	85
2b	H	S	0	2	3b	83
2c	H	O	1	6	3c	69
2d	Me	O	1	4	3d	74
2e	H	O	2	48	3e	0

полную конверсию исходного соединения **3a**. К реакционной смеси добавили 500 мл воды, органический слой отделяли, промывали 5%-й AcOH , водой и сушили над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получили 28.1 г (92%) бесцветной жидкости, постепенно темнеющей при хранении.

Методика определения антикоррозионной активности веществ в кислой среде

Испытания ингибирующей активности синтезированных соединений проводили на образцах стали Ст20 (состав, мас. %: Ni + Cu < 0.3%, As < 0.08%, Mn 0.35%, Cr < 0.25%, Si 0.17–0.37%, S 0.040%, P < 0.035%) размером 60 × 20 × 1 мм.

Перед проведением испытания образцы последовательно обрабатывали наждачными бумагами PS-11 и PS-12, измеряли площадь поверхности с помощью штангенциркуля, промывали водой, этанолом, ацетоном и сушили в эксикаторе. Коррозионной средой служил 1 М раствор соляной кислоты. Скорость коррозии измеряли гравиметрическим методом по убыли массы образца металла. Эффективность защитного действия ингибитора **3d** определяли как отношение скоростей коррозии образцов стали в ингибированном и не ингибированном 1 М растворе HCl при концентрации исследуемого соединения 4 г/л⁻¹. Ингибитор оценивали по величине коэффициента торможения $\gamma = k_0/k_{\text{инг}}$, где k_0 и $k_{\text{инг}}$ — скорости коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой ингибитора **3d**, а также по величине эффективности защиты $Z = (1 - 1/\gamma) \cdot 100$ (%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конденсацию кетона **1** с этиленгликолем **2a** проводили в стандартных условиях (кислотный катализатор, удаление воды методом Дина–Старка). При этом целевой 1,4-диоксаспиро[4.5]декан **3a** образуется с выходом 85% [18] (схема 1, табл. 3). В этих же условиях протекает реакция 1,2-этандитиола **2b** с кетоном **1**, и выход 1,4-дитиаспиро[4.5]декана **3b** составляет 83%.

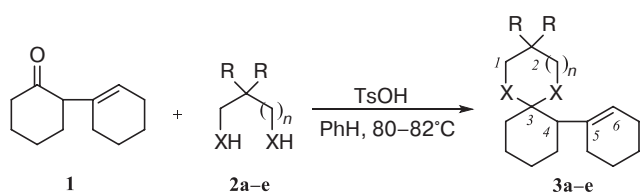


Схема 1. Взаимодействие кетона Валлаха **1** с реагентами **2a–e** (расшифровка заместителей, гетероатомов и размера цикла даны в табл. 3)

Scheme 1. Interaction of Wallach ketone **1** with reagents **2a–e** (the details of substituents, heteroatoms, and ring size are given in Table 3)

При переходе от 1,2-диолей **2a,b** к 1,3-диолам **2c,d** для достижения приемлемых выходов (64–70%) ацеталей **3c,d** было необходимо увеличение продолжительности реакции в 2–3 раза. При использовании 1,4-бутандиола **2e** образование соответствующего семизвенного цикла **3e** не наблюдалось.

Для подтверждения структуры полученных гетероциклов наиболее информативны спектры ЯМР ¹³C с привлечением методики dept-135. В спектрах ацеталей **3a,c,b** присутствуют характеристические сигналы при δ_C 58–82 м.д., соответствующие α -атомам углерода 1,3-диоксоциклоалкановых

фрагментов ($C^{1,2}$), сигналы узлового атома (C^3) при δ_C 99–113 м.д., группы CH (C^4) при δ_C 51–56 м.д., а также атомов углерода двойной связи при δ_C 137–139 (C^5) и δ_C 122–125 (C^5) м.д. В спектре ЯМР ¹³C тиацетала **3b** сигналы атомов углерода C^1 , C^2 и C^3 гетероцикла смещены в область сильного поля по сравнению с ацеталами **3a,c,b** (табл. 2). В спектрах ЯМР ¹H соединений **3a–d** надежно интерпретируется характерный сигнал протона при двойной связи (H^6) в области δ_H 5.4–5.7 м.д. Сигналы остальных протонов находятся в сильном поле и представляют собой плохо разрешенные группы мультиплетов (см. раздел «Материалы и методы», табл. 1).

Ранее было показано, что двойная углерод-углеродная связь в кетоне **1** [19, 20] и ацетале **3a** [21] достаточно активна для образования трехчленных циклов. В связи с этим, мы осуществили дихлоркарбенирование ацетала **3a** в условиях реакции Макоши с образованием *гем*-дихлорциклопропана **4**. Дихлоркарбенирование происходит с образованием смеси двух диастереомеров **4a,b**, о чем свидетельствуют удвоенные сигналы атомов углерода $C^{1,2}$ (δ_C 64.77, 63.63, 63.54, 63.49 м.д.), C^3 (δ_C 111.85, 110.90 м.д.), C^4 (δ_C 51.40, 50.33 м.д.), C^5 (δ_C 51.40, 50.33 м.д.), C^6 (δ_C 32.74, 31.65 м.д.) в спектрах ЯМР ¹³C (схема 2, табл. 2). Согласно спектрам ЯМР ¹H (по интенсивности характеристических сигналов) и результатам ГЖХ соотношение диастереомеров составляет 1 : 2.

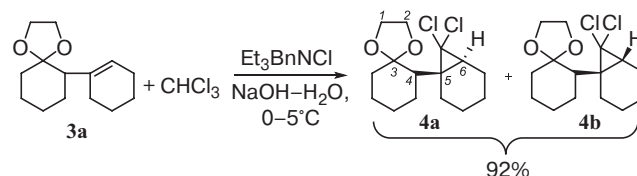


Схема 2. Карбенирование ацетала **3a** в условиях реакции Макоши

Scheme 2. Carbenation of acetal **3a** under Makosza reaction conditions

Известно, что кетон **1** обладает способностью ингибировать кислотную коррозию [22]. Мы нашли, что кеталь **3d** обладает несколько меньшим ингибирующим эффектом (67%), чем кетон **1** (85%), в условиях кислотной коррозии (1 М HCl) углеродистой стали Ст20 при 60°C. Остальные ацетали показали еще меньшую защитную способность. Таким образом, введение циклоацетального фрагмента в структуру кетона Валлаха понижает способность ингибировать кислотную коррозию стали, что, вероятно, связано с уменьшением полярности ацеталей **3** по сравнению с кетоном **1**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что 2-(циклогексен-1-ил)циклогексанон (кетон Валлаха) конденсируется с 1,2-, 1,3-диолами и этандитиолом с образованием соответствующих спироциклических производных с высокими выходами. Показано, что двойная связь циклогексенового фрагмента гетероцикла легко присоединяет дихлоркарбен в условиях реакции Макоши с образованием полициклического *гем*-дихлорциклопропана в виде смеси двух диастереомеров. Найдено, что 7-(циклогекс-1-ен-1-ил)-3,3-диметил-1,5-диоксапирано[5.5]ундекан способен тормозить коррозию стали в кислых средах.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и образования Российской Федерации в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR – 2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

Acknowledgments

The work was carried out within the state assignment of the Ministry of Science and Education of the Russian Federation in the field of scientific activity,

FEUR – 2022-0007 “Petrochemical Reagents, Oils, and Materials for Thermal Power Engineering.”

Вклад авторов

Б.В. Важенин — проведение исследований, обзор публикаций по теме статьи.

А.А. Голованов — сбор и обработка материала, статистическая обработка.

Ю.Г. Борисова — сбор и обработка материала, написание текста статьи.

Г.З. Раскильдина — консультация по вопросам планирования, методологии и реализации исследования.

С.С. Злотский — разработка концепции научной работы, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания.

Authors' contributions

B.V. Vazhenin — conducting research, literature review.

A.A. Golovanov — collecting and processing the material, statistical processing.

Yu.G. Borisova — collecting and processing the material, writing the text of the article.

G.Z. Raskil'dina — advising on planning, methodology, and implementation of the research.

S.S. Zlotskii — conceptualization of the research paper, critical revision with the introduction of valuable intellectual content.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. *gem*-Dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacyclanes: synthesis based on petroleum products and use in low-tonnage chemistry. *Rev. and Adv. in Chem.* 2023;13(1):15–27. <https://doi.org/10.1134/S2634827623700150>
2. Султанова Р.М., Борисова Ю.Г., Хуснутдинова Н.С., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. 1,3-Диоксацикланы: синтез на основе продуктов нефтехимии, химические превращения и применение. *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2023;72(10):2297–2318. <https://elibrary.ru/sudxha>
3. Romero A., Santos A., Escrig D., Simon E. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: activity and impurities formed. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011;392(1–2):19–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.036>
4. Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. Карбо- и гетероциклические соединения из нефтехимического сырья и их использование в малотоннажной химии. *Известия Уфимского Научного центра РАН.* 2019;3:5–18. <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2019-0-3-5-18>
5. Sedrik R., Bonjour O., Laanesoo S., Liblikas I., Pehk T., Jannasch P., Vares L. Chemically Recyclable poly(β -thioether ester)s based on rigid spirocyclic ketal diols derived from citric acid. *Biomacromolecules.* 2022;23(6):2685–2696. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.2c00452>

REFERENCES

1. Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. *gem*-Dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacyclanes: synthesis based on petroleum products and use in low-tonnage chemistry. *Rev. and Adv. in Chem.* 2023;13(1):15–27. <https://doi.org/10.1134/S2634827623700150>
2. Sultanova R.M. Borisova Yu.G., Khusnutdinova N.S., *et al.* 1,3-Dioxacyclanes: synthesis based on petrochemicals, chemical transformations and applications. *Russ. Chem. Bull.* 2023;72(10):2297–2318. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-4027-3> [Original Russian Text: Sultanova R.M. Borisova Yu.G., Khusnutdinova N.S., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. 1,3-Dioxacyclanes: synthesis based on petrochemicals, chemical transformations and applications. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya.* 2023;72(10):2297–2318 (in Russ.). <https://elibrary.ru/sudxha>]
3. Romero A., Santos A., Escrig D., Simon E. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: activity and impurities formed. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011;392(1–2):19–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.036>
4. Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. Carbo- and heterocyclic platform compounds from petrochemical raw materials and their use in low-tonnage chemistry (review). *Izvestiya Ufmskogo Nauchnogo tsentra RAN = Proceedings of the RAS Ufa Scientific Center.* 2019;3:5–18 (in Russ.). <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2019-0-3-5-18>

6. Lorenzo D., Simón E., Santos A. Kinetic Model of Catalytic Self-Condensation of Cyclohexanone over Amberlyst 15. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014;53(49):19117–19127. <https://doi.org/10.1021/ie5032265>
7. Mahajan Y.S., Kamath R.S., Kumbhar P.S., Mahajani S.M. Self-condensation of cyclohexanone over ion exchange resin catalysts: kinetics and selectivity aspects. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(1):25–33. <https://doi.org/10.1021/ie061275b>
8. Fisher W.B., VanPeppen J.F. Cyclohexanol and Cyclohexanone. In: Kirk-Othmer (Ed). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*: 4th ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2004. P. 425–428. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0325031206091908.a01>
9. Zhou S., Zou H., Huang G., Chen G., Zhou X., Huang S. Design, synthesis and anti-rheumatoid arthritis evaluation of double-ring conjugated enones. *Bioorg. Chem.* 2021;109(4):104701. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2021.104701>
10. Deng Q., Nie G., Pan L., Zou J.-J., Zhang X., Wang L. Highly selective self-condensation of cyclic ketones using mof-encapsulating phosphotungstic acid for renewable high-density fuel. *Green Chem.* 2015;17(8):4473–4481. <https://doi.org/10.1039/C5GC01287B>
11. Светозарский С.В., Зильберман Е.Н. Автоконденсация циклических кетонов. *Успехи химии.* 1970;39(7):1173–1189. <https://doi.org/10.1070/RC1970v039n07ABEH002006>
12. Brindisi M., Gemma S., Kunjir S., Di Cerbo L., Brogi S., Parapini S., D'Alessandro S., Taramelli D., Habluetzel A., Tapanelli S., Lamponi S., Novellino E., Campiani G., Butini S. Synthetic spirocyclic endoperoxides: new antimalarial scaffolds. *Med. Chem. Commun.* 2015;6(2):357–362. <https://doi.org/10.1039/C4MD000454J>
13. Кузьмина У.Ш., Раскильдина Г.З., Ишметова Д.В., Сахабутдинова Г.Н., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Вахитова Ю.В., Злотский С.С. Цитотоксическая активность гетероциклических соединений, содержащих гем-дихлорциклопропановый и/или 1,3-диоксациклоалкановый фрагменты, в отношении клеток линии SH-SY₅Y. *Хим.-фарм. журн.* 2021;55(12):27–32. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2021-55-12-27-32>
14. Борисова Ю.Г., Джумаев Ш.Ш., Хуснутдинова Н.С., Мрясова Л.М., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез и гербицидная активность ряда замещенных 1,3-диоксациклоалканов и гем-дихлорциклопропанов. *Журн. общей химии.* 2022;92(1):3–8. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22010012>
15. Sudarsanam P., Mallesham B., Prasad A.N., Reddy P.S., Reddy B.M. Synthesis of bio-additive fuels from acetalization of glycerol with benzaldehyde over molybdenum promoted green solid acid catalysts. *Fuel Process. Technol.* 2013;106: 539–545. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.025>
16. Kumar K., Pathak S., Upadhyayula S. Acetalization of 5-hydroxymethyl furfural into biofuel additive cyclic acetal using protic ionic liquid catalyst – A thermodynamic and kinetic analysis. *Renew. Energy.* 2021;167:282–293. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.084>
17. Bell T.W., Vargas J.R., Crispino G.A. Interannular diastereoselectivity in the hydroboration of functionalized 1-cyclohexylcyclohexenes. *J. Org. Chem.* 1989;54(8): 1978–1987. <https://doi.org/10.1021/jo00269a042>
18. Jennings P.W., Gingerich S.B. A Synthetic Scheme for the Preparation of Oxygen Labelled Furan Compounds. *J. Label. Compd. Radiopharm.* 1982;20:591–603.
19. Reese J. Über 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon, ein Isomeres des 2-Δ¹-Cyclohexenyl-cyclohexanons. *Chem. Ber.* 1942;75(4): 384–394. <https://doi.org/10.1002/cber.19420750414>
5. Sedrik R., Bonjour O., Laanesoo S., Liblikas I., Pehk T., Jannasch P., Vares L. Chemically Recyclable poly(β-thioether ester)s based on rigid spirocyclic ketal diols derived from citric acid. *Biomacromolecules.* 2022;23(6):2685–2696. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.2c00452>
6. Lorenzo D., Simón E., Santos A. Kinetic Model of Catalytic Self-Condensation of Cyclohexanone over Amberlyst 15. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014;53(49):19117–19127. <https://doi.org/10.1021/ie5032265>
7. Mahajan Y.S., Kamath R.S., Kumbhar P.S., Mahajani S.M. Self-condensation of cyclohexanone over ion exchange resin catalysts: kinetics and selectivity aspects. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47(1):25–33. <https://doi.org/10.1021/ie061275b>
8. Fisher W.B., VanPeppen J.F. Cyclohexanol and Cyclohexanone. In: Kirk-Othmer (Ed). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*: 4th ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2004. P. 425–428. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0325031206091908.a01>
9. Zhou S., Zou H., Huang G., Chen G., Zhou X., Huang S. Design, synthesis and anti-rheumatoid arthritis evaluation of double-ring conjugated enones. *Bioorg. Chem.* 2021;109(4):104701. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2021.104701>
10. Deng Q., Nie G., Pan L., Zou J.-J., Zhang X., Wang L. Highly selective self-condensation of cyclic ketones using mof-encapsulating phosphotungstic acid for renewable high-density fuel. *Green Chem.* 2015;17(8):4473–4481. <https://doi.org/10.1039/C5GC01287B>
11. Svetozarskii S.V., Zil'berman E.N. Autocondensation of Cyclic Ketones. *Russ. Chem. Reviews.* 1970;39(7):553–561. <https://doi.org/10.1070/RC1970v039n07ABEH002006> [Original Russian Text: Svetozarskii S.V., Zil'berman E.N. Autocondensation of Cyclic Ketones. *Uspekhi khimii.* 1970;39(7):1173–1189 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC1970v039n07ABEH002006>]
12. Brindisi M., Gemma S., Kunjir S., Di Cerbo L., Brogi S., Parapini S., D'Alessandro S., Taramelli D., Habluetzel A., Tapanelli S., Lamponi S., Novellino E., Campiani G., Butini S. Synthetic spirocyclic endoperoxides: new antimalarial scaffolds. *Med. Chem. Commun.* 2015;6(2):357–362. <https://doi.org/10.1039/C4MD000454J>
13. Kuz'mina U.S., Raskil'dina G.Z., Ishmetova D.V., et al. Cytotoxic Activity Against SH-SY₅Y Neuroblastoma Cells of Heterocyclic Compounds Containing gem-Dichlorocyclopropane and/or 1,3-Dioxacycloalkane Fragments. *Pharm. Chem. J.* 2022;55(12):1293–2022. <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02574-6> [Original Russian Text: Kuz'mina U.Sh., Raskil'dina G.Z., Ishmetova D.V., Sakhabutdinova G.N., Dzhumayev Sh.Sh., Borisova Yu.G., Vakhitova Yu.V., Zlotskii S.S. Cytotoxic activity of heterocyclic compounds containing gem-dichlorocyclopropane and/or 1,3-dioxacycloalkane fragments against SH-SY₅Y neuroblastoma cells. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal.* 2021;55(12):27–32 (in Russ.). <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2021-55-12-27-32>]
14. Borisova Y.G., Dzhumayev S.S., Khusnutdinova N.S. et al. Synthesis and Herbicidal Activity of Some Substituted 1,3-Dioxacycloalkanes and gem-Dichlorocyclopropanes. *Russ. J. Gen. Chem.* 2022;92(1):1–5. <https://doi.org/10.1134/S1070363222010017> [Original Russian Text: Borisova Y.G., Dzhumayev S.S., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S., Khusnutdinova N.S., Mryasova L.M. Synthesis and herbicidal activity of some substituted 1,3-dioxacycloalkanes and gem-dichlorocyclopropanes. *Zhurnal Obshchei Khimii.* 2022;92(1): 3–8 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044460X22010012>]

20. Bao J., Tian H., Yang P., Deng J., Gui J. Modular synthesis of functionalized butenolides by oxidative furan fragmentation. *Eur. J. Org. Chem.* 2020;2020(3):339–347. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901613>
21. Creese M.W., Smisman E.E. Reaction of 2-(1,2-epoxycyclohex-1-yl)cyclohexanone ketal with boron trifluoride etherate. *J. Org. Chem.* 1976;41(1):169–170. <https://doi.org/10.1021/jo00863a047>
22. Ostapenko G.I., Gloukhov P.A., Bunev A.S. Investigation of 2-Cyclohexenylcyclohexanone as Steel Corrosion Inhibitor and Surfactant in Hydrochloric Acid. *Corros. Sci.* 2014;82(5): 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.029>
15. Sudarsanam P., Mallesham B., Prasad A.N., Reddy P.S., Reddy B.M. Synthesis of bio-additive fuels from acetalization of glycerol with benzaldehyde over molybdenum promoted green solid acid catalysts. *Fuel Process. Technol.* 2013;106: 539–545. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.025>
16. Kumar K., Pathak S., Upadhyayula S. Acetalization of 5-hydroxymethyl furfural into biofuel additive cyclic acetal using protic ionic liquid catalyst – A thermodynamic and kinetic analysis. *Renew. Energy.* 2021;167:282–293. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.084>
17. Bell T.W., Vargas J.R., Crispino G.A. Interannular diastereoselectivity in the hydroboration of functionalized 1-cyclohexylcyclohexenes. *J. Org. Chem.* 1989;54(8): 1978–1987. <https://doi.org/10.1021/jo00269a042>
18. Jennings P.W., Gingerich S.B. A Synthetic Scheme for the Preparation of Oxygen Labelled Furan Compounds. *J. Label. Compd. Radiopharm.* 1982;20:591–603.
19. Reese J. Über 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon, ein Isomeres des 2- Δ^1 -Cyclohexenyl-cyclohexanons. *Chem. Ber.* 1942;75(4): 384–394. <https://doi.org/10.1002/cber.19420750414>
20. Bao J., Tian H., Yang P., Deng J., Gui J. Modular synthesis of functionalized butenolides by oxidative furan fragmentation. *Eur. J. Org. Chem.* 2020;2020(3):339–347. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901613>
21. Creese M.W., Smisman E.E. Reaction of 2-(1,2-epoxycyclohex-1-yl)cyclohexanone ketal with boron trifluoride etherate. *J. Org. Chem.* 1976;41(1):169–170. <https://doi.org/10.1021/jo00863a047>
22. Ostapenko G.I., Gloukhov P.A., Bunev A.S. Investigation of 2-Cyclohexenylcyclohexanone as Steel Corrosion Inhibitor and Surfactant in Hydrochloric Acid. *Corros. Sci.* 2014;82(5): 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.029>

Об авторах

Важенин Богдан Валентинович, лаборант, молодежная научная лаборатория «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: pan.bogdan2017@yandex.ru. ResearcherID LKO-1960-2024, SPIN-код РИНЦ 8372-0494, <https://orcid.org/0009-0003-6021-2769>

Голованов Александр Александрович, д.х.н., старший научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: aleksandgolovanov@yandex.ru. Scopus Author ID 55651599300, ResearcherID I-4040-2017, SPIN-код РИНЦ 9460-7742, <https://orcid.org/0000-0001-7133-3070>

Борисова Юлианна Геннадьевна, к.х.н., доцент кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: yulianna_borisova@mail.ru. Scopus Author ID 56526865000, ResearcherID P-9744-2017, SPIN-код РИНЦ 3777-0375, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

Раскильдина Гульнара Зинуровна, д.х.н., профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: graskildina444@mail.ru. Scopus Author ID 56069888400, ResearcherID F-1619-2017, SPIN-код РИНЦ 2183-3333, <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

Злотский Семен Соломонович, д.х.н., заведующий кафедрой общей, аналитической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: nocturne@mail.ru. Scopus Author ID 6701508202, ResearcherID W-6564-2018, SPIN-код РИНЦ 6529-3323, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

About the Authors

Bogdan V. Vazhenin, Laboratory Assistant, Youth Scientific Laboratory “Petrochemical Reagents, Oils and Materials for Thermal Power Engineering,” Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: pan.bogdan2017@yandex.ru. ResearcherID LKO-1960-2024, RSCI SPIN-code 8372-0494, <https://orcid.org/0009-0003-6021-2769>

Alexander A. Golovanov, Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: aleksandgolovanov@yandex.ru. Scopus Author ID 55651599300, ResearcherID I-4040-2017, RSCI SPIN-code 9460-7742, <https://orcid.org/0000-0001-7133-3070>

Yulianna G. Borisova, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: yulianna_borisova@mail.ru. Scopus Author ID 56526865000, ResearcherID P-9744-2017, RSCI SPIN-code 3777-0375, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

Gul'nara Z. Raskil'dina, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: graskildina444@mail.ru. Scopus Author ID 56069888400, ResearcherID F-1619-2017, RSCI SPIN-code 2183-3333, <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

Simon S. Zlotskii, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: nocturne@mail.ru. Scopus Author ID 6701508202, ResearcherID W-6564-2018, RSCI SPIN-code 6529-3323, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>