

# ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСКРЫТИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОБУТАНОЛА

**Коротина В.Г**

*Белорусский государственный университет, Минск.*

*vlada.korotina.rook@protonmail.com*

*науч. рук. – Д. А. Асташко, канд. хим. наук, доц.*

**Асташко Д.А.**

*Белорусский государственный университет, Минск.*

*astashko@bsu.by*

Циклобутановые производные могут быть использованы в качестве строительных блоков новых молекул в органической химии. Благодаря наличию напряжения в кольце они могут вступать в реакции, протекающие с раскрытием цикла. Целью нашей работы являлось получение производных циклобутанола из доступных исходных соединений и осуществление их окислительного раскрытия под действием катализаторов на основе марганца или кобальта.

**Ключевые слова:** циклопропанола; циклобутаноны; циклобутанола; окисление, реакции, катализируемые марганцем и кобальтам; дикетоны; органический синтез.

В 2001 году группой учёных под руководством Куликовича было осуществлено марганец катализируемое раскрытие 1-алкил циклопропанолов кислородом с образованием циклических пероксидов [1]. В 2016 году было опубликовано исследование по проведению раскрытия циклобутанолов под действием катализатора Mn(III) с образованием радикальных частиц, которые взаимодействовали с дитретбутилазодикарбоксилатом, формируя при этом соответствующие гидразинил кетоны [2].

Целью нашего исследования было осуществление реакции окислительного раскрытия производных циклобутанола кислородом в присутствии катализаторов на основе марганца или кобальта, а также разработка удобного подхода к синтезу исходных 1-алкилциклобутанолов.

Синтез исходных соединений для получения производных циклобутанола был осуществлён с использованием перегруппировки циклопропанола (**2**) в кислых условиях. Циклопропанол (**2**) был синтезирован из этиллактата, который вводили в реакцию циклопропанирования по методу Куликовича [3]. Циклопропанирование субстратов, содержащих гидроксильную группу обычно проводится с использованием защитных групп, что позволяет получить циклопропанола с хорошим выходом 76 % [4]. Использование данного метода в нашей работе является нецелесообразным, поскольку это создало бы сложности при проведении перегруппировки, так как образующиеся продукты гидролиза обладают близкой к 2-ме-

тилциклобутанону (**3**) температурой кипения, в то время как сам циклобутанон является легколетучим соединением. Осуществление циклопропанирования этиллактата позволило получить 1-(1-гидроксиэтил)циклопропан-1-ол с выходом 60 %. По реакции Гриньяра 2-метилциклобутанона (**3**) с  $n\text{-PrMgBr}$  был получен 2-метил-1-пропилциклобутанол (**4**) (схема 1).

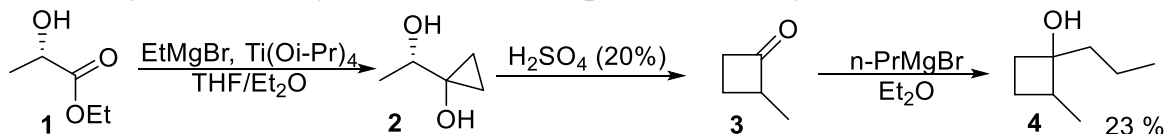


Схема 1

Во время выполнения данного исследования вышла статья французских учёных, где обсуждалось окислительное раскрытие производных циклобутанола под действием  $\text{Co}(\text{acac})_2$  с образованием 1,2-диоксанолов, но в приведённых условиях нам не удалось осуществить раскрытие циклобутанола (**4**) с образованием соединений данного ряда [5]. В результате были получены дикетон и гидроксикетон с небольшими выходами в соотношении 1/1, однако достигнуть полной степени конверсии исходного соединения так и не удалось.

Циклобутанол (**4**) вводили в реакцию раскрытия кислородом с использованием катализатора  $\text{Mn}(\text{acac})_2$  (0,05 экв.) в ацетонитриле при комнатной температуре, но в реакционной смеси было зарегистрировано только исходное соединение. Увеличение количества катализатора до 0,1 экв. также не дало результатов. Тогда на основании статьи 2016 года, в которой помимо катализатора дополнительно был использован соокислитель на основе соединений гипервалентного иода и бидентантный лиганд [2], похожие условия были применены нами к соединению **4**. Изначально был добавлен только соокислитель (IBX), но реакция не протекала. И только после добавления бидентантного лиганда (1,10-фенантролина), нам удалось достигнуть полной конверсии исходного соединения с образованием двух продуктов реакции дикетона 36% (**7**) и гидроксикетона 18% (**6**), но на это потребовалось 4 дня (схема 2).

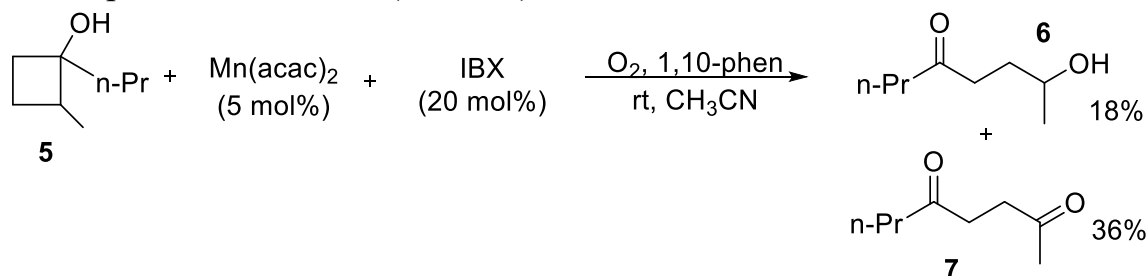


Схема 2

Для оптимизации условий протекания реакции она была проведена при повышенной температуре ( $35^\circ\text{C}$ ), что значительно сократило время кон-

версии исходного соединения в продукты реакции. В Таблице 1 приведены данные по осуществлению раскрытия 2-метил-1-пропилциклобутанола (**4**) в различных условиях.

Таблица 1

Раскрытие 2-метил-1-пропилциклобутанола (**4**) в различных условиях

Реагенты	Выход <sup>1</sup>
ИВА (0,2 экв)	Нет реакции
Mn(acac) <sub>2</sub> (0,05 экв)	
Mn(acac) <sub>2</sub> (0,1 экв)	
Mn(acac) <sub>2</sub> (0,05 экв), IBX (0,2 экв)	
Mn(acac) <sub>2</sub> (0,05 экв), IBX (0,2 экв), 1,10-фенантролин (0,05 экв)	Дикетон 36 % Гидроксикетон 18 %
Mn(acac) <sub>3</sub> (0,2 экв), ИВА (0,2 экв)	Нет продуктов
Mn(acac) <sub>3</sub> (0,2 экв), ИВА (0,2 экв), bathophen (0,22 экв)	Дикетон 40 % Гидроксикетон 18,7 %
Mn(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (0,2 экв), ИВА (0,2 экв), bathophen (0,22 экв), O <sub>2</sub> , 35°C	Дикетон 50 % Гидроксикетон 23 %

<sup>1</sup>Выходы выделенных и очищенных продуктов.

Как видно из Таблицы 1 наиболее оптимальными условия для осуществления раскрытия 2-метил-1-пропилциклобутанола (**4**) были получены при использовании Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, являющегося более дешёвым катализатором, с использованием ИВА в качестве соокислителя, что позволило получить дикетон и гидроксикетон с выходами 50% и 23% соответственно (схема 3).

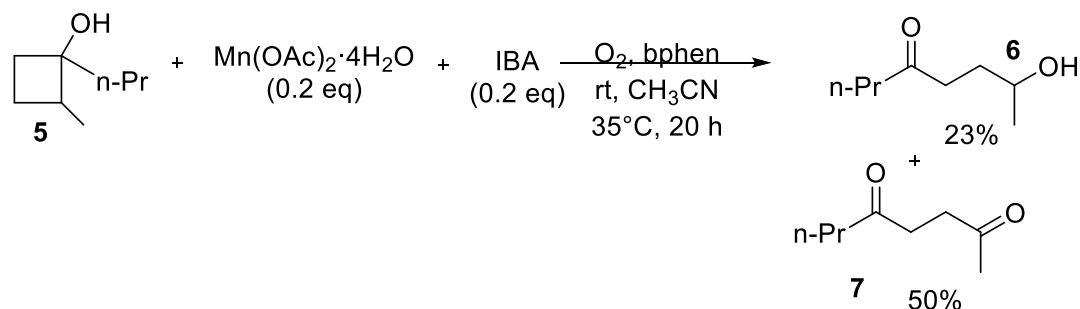


Схема 3

Поскольку использование кислорода с воспламеняющимися жидкостями является небезопасным, то нами была проведена реакция окислительного раскрытия циклобутанола (**4**) кислородом воздуха. При этом в качестве основного продукта был получен октан-2,5-дион (**7**).

Таким образом нами был осуществлён синтез 2-метил-1-пропилциклобутанола из этиллактата через реакции циклопропанирования по Кулинковичу и расширения цикла, полученного циклопропанола без выделения и очистки промежуточных соединений. Показано, что полученный продукт окисляется кислородом воздуха в присутствии ацетата марганца и ИВА в качестве соокислителя с образованием в качестве основного продукта соответствующего 1,4-дикетона.

#### Библиографические ссылки

1. Synthesis of  $\alpha,\beta$ -Epoxy Ketones from Alkyl- and Arylsubstituted Cyclopropanols / *O. Kulinkovich [et al.]* // *Synthesis*. – 2004. – Vol. 2001, № 10. – P. s-2001-16089.
2. Wang, D. Manganese-Promoted Ring-Opening Hydrazination of Cyclobutanols: Synthesis of Alkyl Hydrazines / *D. Wang, R. Ren, C. Zhu* // *J. Org. Chem.* – 2016. – Vol. 81, № 17. – P. 8043-8049.
3. *Kulinkovich, O.G.* Titanium(IV) Isopropoxide-Catalyzed Formation of 1-Substituted Cyclopropanols in the Reaction of Ethylmagnesium Bromide with Methyl Alkanecarboxylates / *O.G. Kulinkovich, S.V. Sviridov, D.A. Vasilevski* // *Synthesis*. – 1991. – Vol. 1991, № 03. – P. 234-234.
4. *Shklyaruck, D.* The First Synthesis of Spirocyclic Sulfates from Tertiary Cyclopropanols and Their Reaction with Normant Homocuprates / *D. Shklyaruck, A. Fedarkevich, Y. Kozyrkov* // *Synlett*. – 2014. – Vol. 25, № 13. – P. 1855-1858.
5. Oxidative Ring Expansion of Cyclobutanols: Access to Functionalized 1,2-Dioxanes. Oxidative Ring Expansion of Cyclobutanols / *M.M.L. Martín López [et al.]*. – 2020.