

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ
И ЭТЕРИФИКАЦИИ α -ГИДРОКСИКИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

**Н. Г. ОБОСЯН^{а,б}, О. А. ГАРИБЯН^а, Г. М. МАКАРЯН^а,
Л. К. АКОПЯН^{а,б} и А. Б. САРГСЯН^а**

^а Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

^б Армянский государственный педагогический университет им. Х.Абовяна

Армения, 0010, Ереван, пр. Тиграна Меца, 17

E-mail: ninahobosyan@mail.ru

Поступило 18 VI 2019

Показано, что реакция сложных эфиров α -гидроксикислот с 3-бромпроп-1-еном в присутствии оксида серебра (I), наряду с ожидаемым О-аллилированием, сопровождается частичной переэтерификацией. В случае этилманделата происходит также С-аллилирование, приводящее к полифункциональным соединениям с четвертичным атомом углерода в α -положении. Расширены пределы приложимости реакций взаимодействия S-молочной кислоты с изомасляным альдегидом с образованием диоксоланонов и их производных.

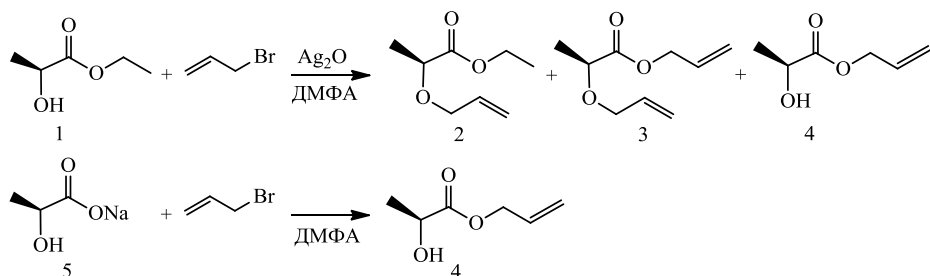
Библ.ссылки 14.

Одной из главных задач современного органического синтеза является получение соединений с высокой оптической чистотой из доступных реагентов. Таковыми, например, являются хиральные α -гидроксикислоты, представляющие собой исходный материал для широкого спектра энантиоселективных превращений [1]. Хиральные центры этих простых соединений можно использовать для контроля за введением дополнительных стереогенных центров и планирования синтеза природных низкомолекулярных биорегуляторов [2-7].

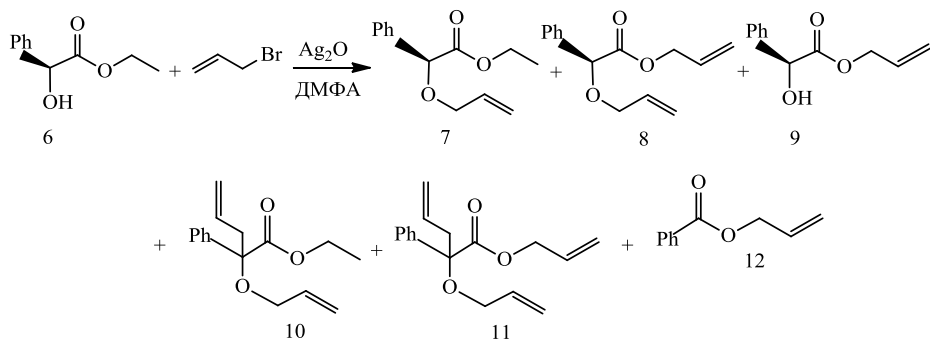
В продолжение работ в этой области нами была поставлена цель разработать методы синтеза О-аллилированных производных молочной и миндальной кислот. Одним из наиболее используемых методов синтеза сложных эфиров является реакция алкоголятлов сложных эфиров α -оксикислот с алкилгалогенидами. Для получения алкоксидов в качестве

основания обычно используются щелочные металлы, амид или гидрид натрия. Алкоксиды являются сильными основаниями, поэтому с образованием эфиров часто конкурирует вызываемая щелочью рацемизация [8]. Во избежание жестких щелочных условий О-алкилирования в ряде работ использовался оксид серебра (I) [8,9]. Однако при попытке применить этот метод для синтеза этил (*S*)-2-оксипроп-2'-енилпропаноата (**2**) из этил (*S*)-2-оксипропаноата (**1**) и 1-бром-2-пропена мы столкнулись с необычной реакцией переэтерификации. Так, по типичной экспериментальной методике **1** и 3-бромпроп-1-ен в присутствии оксида серебра (I) при комнатной температуре в диметилформамиде (ДМФА) перемешивали 20 ч. Наряду с ожидаемым продуктом — этил (*S*)-2-оксипроп-2'-енилпропаноатом (**2**), обнаружили проп-2'-енил (*S*)-2-оксипроп-2'-енилпропаноат (**3**) в соотношении 2:1 (по ГЖХ).

Диагностическим сигналом в ЯМР ^1H для соединения **3** является дублет при 4.63 м.д., относящийся к аллильным протонам сложноэфирной группы. Аллильные протоны при другом атоме кислорода в продуктах **2** и **3** проявляются при 3.94 и 4.12 м.д. в виде дублет дублет триплетов. В реакционной смеси в количестве 10% по ГЖХ обнаружен также проп-2'-енил (*S*)-2-оксипропаноат (**4**), который идентифицирован как известный образец, получаемый из натриевой соли (*S*)-2-оксипропановой кислоты (**5**) и 3-бромпроп-1-ена в ДМФА.



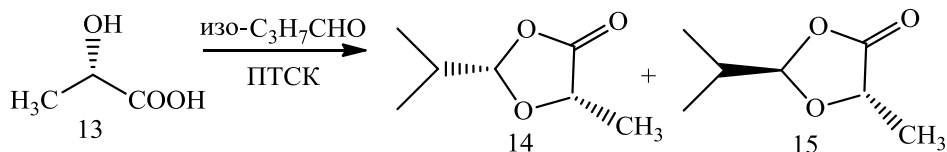
Картина еще более осложняется при замене **1** на этил (*S*)-2-фенил-2-оксиэтанوات (**6**). Кроме этил (*S*)-2-фенил-2-проп-2'-еноксизэтаната (**7**), проп-2'-енил (*S*)-2-фенил-2-проп-2'-еноксизэтаната (**8**) и проп-2'-енил (*S*)-2-фенил-2-оксиэтаната (**9**), являющихся аналогами соединений **2-4**, идентифицированы также этил 2-фенил-2-проп-2'-енокси-4-пентеноат (**10**), проп-2'-енил 2-фенил-2-проп-2'-енокси-4-пентеноат (**11**) и проп-2'-енилбензоат (**12**) в соотношении 7:8:9:10:11:12 81:6:3:6:1:3 (по ГЖХ). Несмотря на то, что реакция протекает с эквимольным количеством субстрата и реагента, для достижения полной конверсии использовали двойной избыток 3-бромпроп-1-ена и оксида серебра (I).



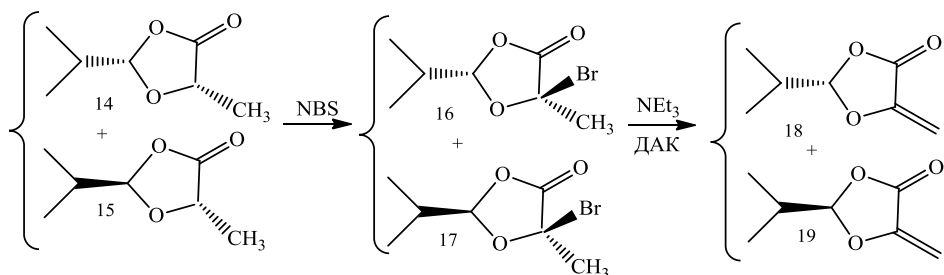
Образование продуктов C-аллилирования может быть предположительно объяснено на основе принципа ЖМКО [10,11]. По всей вероятности, оксид серебра (I), выступая в роли основания, координируется с α -водородом, генерируя на C2-углероде частичный отрицательный заряд. Фенильная группа, в отличие от метильной (в случае производных молочной кислоты), дополнительно делокализирует заряд, понижая электронную плотность на C2-углеродном атоме, делая, тем самым, енолят-ион более мягким основанием Льюиса. С другой стороны, ион серебра (I) образует с 3-бромпроп-1-еном π -комплекс (мягкую кислоту Льюиса), который затем эффективно алкилирует енолят-ион. Следует отметить, что в случае алкилгалогенидов, являющихся более жесткими кислотами Льюиса, C-алкилирование енолят-аниона не наблюдается [12]. Обнаружение минорных количеств **12** можно объяснить вторичным окислением и декарбоксилированием соединений **7** или **8** под действием оксида серебра (I).

О-аллилированные продукты могут быть использованы в радикальных реакциях, инициируемых соединениями марганца (III) [13], а разработанная методика C-аллилирования позволяет синтезировать труднодоступные полифункциональные соединения с четвертичным атомом углерода.

Другим направлением данной работы было расширение пределов приложимости реакций с участием S-молочной кислоты с образованием соединений с двумя хиральными центрами. Так, исследовано взаимодействие S-молочной кислоты (**13**) с изомасляным альдегидом в условиях кислотного катализа *пара*-толуолсульфокислотой (ПТСК). Перегонкой реакционной смеси была получена смесь 2-изопропил-5-метил-1,3-диоксолан-4-онов **14** (2*S*, 5*S*) и **15** (2*R*, 5*S*) в соотношении 2.5:1 по ЯМР ¹H. Следует отметить, что при препаративном хроматографировании сырой реакционной смеси (без перегонки) на оксиде алюминия марки L 5/40 наблюдается изменение соотношения диастереомерных диоксоланонов (1:1), по-видимому, вследствие влияния природы сорбента.



Смесь **14** и **15** бромировали *N*-бромсукцинимидом (NBS) в кипящем CCl_4 и получили смесь 5-бром-2-изопропил-5-метил-1,3-диоксолан-4-онов **16** (*2R*, *5R*) и **17** (*2S*, *5R*), которую дегидрогалогенировали кипячением в бензольном растворе триэтиламина с добавлением каталитических количеств динитрила азо-*бис*-изомасляной кислоты (ДАК). После препаративного хроматографирования выделяли смесь (*S*) и (*R*)-2-изопропил-5-метил-1,3-диоксолан-4-онов **18** и **19**.



Как смесь **18** и **19**, так и отдельные ее составляющие при индивидуальном получении являются перспективными потенциальными диенофилами и могут быть использованы в синтезе низкомолекулярных биорегуляторов, в том числе и фронталина — агрегационного феромона жуков-короедов, таких, как *Dendroctonus brevicomis* и *D. Frontalis* [14].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на спектрометре “Mercury-300” (Varian, 300 МГц), ИК-спектры сняты на спектрометре “UR-20”. ГЖХ анализ осуществлен на приборе “Chrom-5” с пламенно-ионизационным детектором; стеклянная капиллярная колонка 25 м × 0.2 мм с SE-30; газ-носитель — азот; скорость газа — 30 мл/мин. Для колоночной хроматографии применен силикагель марки L 40/100. ТСХ осуществлена на пластинах “Silufol UV-254”, обнаружение — УФ-облучением, парами йода и раствором KMnO_4 . Препаративное хроматографирование осуществлено на оксиде алюминия марки L 5/40 и силикагеле марки L 5/40 для хроматографии. Использованы оптически активные коммерческие сложные эфиры молочной и миндальной кислот, а также (*S*)-молочная кислота, производимые компанией Aldrich.

Аллилирование этил (*S*)-2-оксипропаноата (1). К раствору 7.85 г (0.075 моля) **1** и 18.15 г (0.15 моля) 3-бромпроп-1-ена в 150 мл ДМФА в

течение 30 мин добавляли по порциям 34.70 г (0.15 моля) свежеприготовленного оксида серебра. Перемешивали 20 ч при 25°C, добавляли эфир, осадок фильтровали, промывали эфиром. Фильтрат обрабатывали водой, разбавленным раствором HCl, содой и сушили MgSO₄. После удаления эфира выделяли 7.53 г сырого продукта, который очищали на колонке с силикагелем (элюент – петролейный эфир-диэтиловый эфир от 19:1 до 4:1). Выделяли: *I фракция* – 1.44 г проп-2'-енил (S)-2-окси-проп-2'-енилпропаноата (**3**). Выход 19.3%, который включает также количество сложного эфира **3**, содержащегося в смеси **2** и **3**. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1050, 1080, 1180, 1642, 1750. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 1.36 д (3H, H³, J=7.50); 3.94 ддт (1H, CHOCH₂, J=11.10; 6.05; 1.34); 4.05 м (1H, H²); 4.12 д д т (1H, CHOCH₂, J=11.10; 6.05; 1.34); 4.63 уш.д (2H, COOCH₂, J=6.00); 5.12 д д (1H, CH₂=CH при гидроксигруппе, J=10.40; 1.34); 5.21 д д (1H, CH₂=CH при карбоксигруппе, J=10.40; 1.34); 5.27 д д (1H, CH₂=CH при гидроксигруппе, J=15.80; 1.34); 5.33 д д (1H, CH₂=CH при карбоксигруппе, J=15.8; 1.34); 5.82-6.03 м (2H, CH₂=CH, при гидроксигруппе и карбоксигруппе). *II фракция* – 4.08 г смеси **2** и **3** в соотношении 3:1. Выход 25.8%. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 1.23 т (3H, CH₃CH₂, J=7.00); 1.29 д (3H, H³, J=7.5); 3.91 м (1H, H²); 3.97 ддт (1H, CHOCH₂, J=11.00; 6.00; 1.30); 4.05 ддт (1H, CHOCH₂, J=11.00; 6.00; 1.30); 4.18 м (2H, COOCH₂); 5.12 дд (1H, CH=CH₂, J=10.1; 1.3); 5.28 дд (1H, CH=CH₂, J=15.8; 1.34); 5.82-5.98 м (1H, CH=CH₂). *III фракция* – 1.87 г проп-2'-енил (S)-2-окси-пропаноата (**4**), спектральные данные которого совпадают с данными, полученными путем встречного синтеза соединения **4**. Выход 19.2%.

Проп-2'-енил (S)-2-оксипропаноат (4). Смесь 5.6 г (0.05 моля) натриевой соли (S)-2-оксипропановой кислоты (**5**) и 6.05 г (0.05 моля) 3-бромпроп-1-ена в 125 мл ДМФА перемешивали при 25°C 4 ч. К реакционной смеси добавляли 50 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки промывали сначала разбавленной HCl, а затем водой, сушили MgSO₄. После удаления эфира остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – петролейный эфир - диэтиловый эфир 15:1). Выделяли 2.1 г проп-2'-енил (S)-2-оксипропаноата (**8**). Выход 32.0%, n_D^{20} 1.4369. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1640, 1720, 3600. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 1.35 д (3H, CH₃, J=7.00); 4.18 с (1H, OH); 4.26 м (1H, H²); 4.61 дд (2H, OCH₂, J =7.00; 1.34); 5.21 дд (1H, CH=CH₂, J=10.40; 1.34); 5.33 дд (1H, CH=CH₂, J=15.80; 1.34); 5.88-6.02 м (1H, CH=CH₂). Найдено, %: C 55.83; H 7.94. C₆H₁₀O₃. Вычислено, %: C 55.37; H 7.74.

Аллилирование этил (S)-2-фенил-2-оксиэтаната (6). Аналогично предыдущему из 23.20 г (0.1 моля) оксида серебра, 9.00 г (0.05 моля) **6** и 12.1 г (0.1 моля) 3-бромпроп-1-ена получили 9.5 г сырого продукта. Очищали хроматографированием на колонке, наполненной силикагелем (элюент – гексан-эфир от 50:1 до 4:1). Выделяли: *I фракция* – 0.22 г проп-2'-енил бензоата (**12**). Выход 3.0%. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600, 1648,

1720. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $G\text{ц}$: 4.84 дт (2H, OCH_2 , $J=7.00$; 1.30); 5.30 д д (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J=10.40$; 1.30); 5.43 дд (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J=15.80$; 1.35); 5.98-6.12 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.44 т (2H, Ph, $J=8.00$); 7.57 т (1H, Ph, $J=8.00$); 8.05 д (2H, Ph, $J=7.00$). II фракция – 0.682 г смеси **10** и **11** с соотношением 4:1. В спектре ЯМР ^1H , наряду с сигналами этил 2-фенил-2-проп-2'-енокси-4-пентеноата (**10**), обнаружены также сигналы проп-2'-енил 2-фенил-2-проп-2'-енокси-4-пентеноата (**11**): 4.64 д (2H, COCH_2 , $J=7.00$); 5.2-5.4 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.80-5.90 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). Выход **15** 1.0%. III фракция – 0.384 г этил 2-фенил-2-проп-2'-енокси-4-пентеноата (**14**). Выход 11.4%. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1638, 1720. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $G\text{ц}$: 1.23 т (3H, CH_3 , $J=7.00$); 3.00 дд (1H, H^3 , $J=10.00$; 1.30); 3.05 дд (1H, H^3 , $J=11.10$; 1.34); 3.86 дд (1H, COCH_2 , $J=10.00$; 1.34); 4.04 дд (1H, COCH_2 , $J=10.00$; 1.34), 4.20 кв (2H, CH_2CH_3 , $J=7.00$); 5.05 дд (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ при гидроксилье, $J=10.20$; 1.34); 5.11 дд (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ при гидроксилье, $J=15.80$; 1.34); 5.18 д д (1H, H^5 , $J=10.2$; 1.34); 5.36 д д (1H, H^5 , $J=15.80$; 1.30); 5.62-5.78 м (1H, H^4); 5.90-6.04 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ при гидроксилье); 7.30-7.39 м (3H, Ph); 7.50 д (2H, Ph, $J=8.00$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.17 (CH_3), 40.34 (C^3), 61.26 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 65.60 (CH_2CH_3), 83.94 (C^2), 116.23, 118.39 (C^5 , $\text{CH}_2=\text{C}$), 126.21, 127.79, 128.15 (C_6H_5), 132.24 (C^4), 134.59 (OCH_2CH), 172.04 (C^1). IV фракция – 6.82 г смеси **7** и **8** в соотношении 92:8. Выходы **7** и **8** равны 57.0 и 4.7%, соответственно. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600, 1642, 1750. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $G\text{ц}$: **7**: 1.23 т (3H, CH_3 , $J=7.00$); 4.06 д (2H, CH_2OCH_2 , $J=7.00$); 4.20 кв (2H, CH_2CH_3 , $J=7.00$); 4.93 с (1H, H^2); 5.22 дд (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J=10.20$; 1.34); 5.33 дд (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J=15.80$; 1.34); 5.95-6.04 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.32-7.41 м (3H, Ph); 7.48 д (2H, Ph, $J=8.00$). Наряду с вышеупомянутыми сигналами обнаружены также сигналы, относящиеся к проп-2'-енил (S)-2-фенил-2-проп-2'-еноксиэтану (**8**): Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: **8**. 4.64 м (COOCH_2), 5.18-5.40 м ($\text{CH}=\text{CH}_2$) и 5.80 м ($\text{CH}=\text{CH}_2$). V фракция – 0.215 г проп-2'-енил (S)-2-фенил-2-оксиэтану (**9**). Выход 2.2%. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1640, 1740, 3500. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $G\text{ц}$: 2.00 уш с (1H, OH), 4.64 д (2H, COOCH_2 , $J=6.00$); 5.12 дд (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J=10.40$; 1.34); 5.18 с (1H, H^2); 5.25 дд (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J=15.80$; 1.34); 5.95-6.05 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 7.30-7.45 м (5H, Ph).

Получение смеси 2-изопропил-5-метил-1,3-диоксолан-4-онов 14 и 15. Смешали 7.4 г (0.082 моля) (S)-молочной кислоты (**13**), 13 мл (0.16 моля) изомасляного альдегида, 0.16 г ПТСК, 70 мл бензола и 0.3 мл серной кислоты. Установили аппарат Дина-Старка и кипятили реакционную смесь в течение 3 ч. Смесь промыли водой, нейтрализовали содой, экстрагировали эфиром 3 раза по 30 мл, сушили MgSO_4 , отогнали эфир, перегонкой в вакууме выделяли 8.38 г (71%) смеси диастереоизомеров 2-изопропил-5-метил-1,3-диоксолан-4-онов **14** (2S,5S) и **15** (2R,5S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $G\text{ц}$: 1.05(S,S) и 1.15(R,S) д (6H, CH_3 ,

$J=7.00$); 1.45(S, S) и 1.56(R, S) д (3H, CH₃, $J=7.00$); 2.05 м (6H, CH); 4.35(S, S) и 4.45(R, S) кв (1H, CH, $J=7.00$); 5.27(S, S) и 5.38(R, S) д (1H, CH, $J=7.00$). Найдено, %: С 58.92; Н 8.01. С₇H₁₂O₃. Вычислено, %: С 58.32; Н 8.39.

Получение смеси 2-изопропил-5-метилен-1,3-диоксолан-4-онов 18 и 19. К 4.75 г (0.033 моля) смеси 2-изопропил-5-метил-1,3-диоксолан-4-онов **14** и **15** добавили 5.88 г (0.033 моля) NBS и 50 мл CCl₄ и кипятили на водяной бане в течение 4 ч. Отогнали растворитель, к смеси бромдиоксоланов **16** и **17** добавляли 0.025 моля триэтиламина, каталитических количеств ДАК, 50 мл бензола и кипятили 3 ч. Отфильтровали соль, промыли бензолом, удалили растворитель. Выделили 2.5 г сырой смеси **18** и **19**, 0.255 г которой делили препаративно (элюэнт – CCl₄-эфир, 5:1), и выделяли 0.175 г (68%) смеси 2-изопропил-5-метилен-1,3-диоксолан-4-онов **18** и **19**. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., Гц: 1.05 и 1.15д (6H, CH₃, $J=7.00$), 2.15 м (6H, CH); 4.7 и 4.75д (1H, =CH, $J=1.8$); 5.14 и 5.16д (1H, =CH, $J=1.8$); 5.6 д (1H, CH, $J=7.0$). Найдено, %: С 57.94; Н 6.99; I 70.24. С₇H₁₀O₃. Вычислено, %: С 57.14; Н 7.09.

α-ՆԻՐՕՔՍԻԹՈՒՆԵՐԻ ՈՒ ԴՐԱՆՑ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՏԵՂԱԿԱՄԱՆ ԵՎ ԷՍԹԵՐԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ԱՌԱՆՁՆԱՏԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

**Ն. Գ. ՀՈԲՈՍՅԱՆ, Ն. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ,
Լ. Կ. ՆԱԿՈԲՅԱՆ և Ն. Բ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

Ցույց է տրվել, որ α-օքսիթթուների էսթերների փոխազդեցությունը 3-բրոմպրոպ-1-ենի հետ արծաթի (I) օքսիդի ներկայությամբ, սպասվող O-ալիլացմանը զուգընթաց, ուղեկցվում է մասնակի վերաէսթերացմամբ: Նշաթիվի էթիլէսթերի դեպքում տեղի է ունենում նաև C-ալիլացում՝ հանգեցնելով α-դիրքում չորրորդային ածխածնի ատոմով բազմաֆանկյունալ միացությունների առաջացմանը: Դիօքսլանոնների և դրանց ածանցյալների ստացմամբ ընդլայնվել են (S)-կաթնաթթվի և իզոկարապալեհհիդի փոխազդեցության հնարավորությունները:

ON SOME FEATURES OF THE SUBSTITUTION AND ESTERIFICATION REACTIONS OF α-HYDROXY ACIDS AND THEIR DERIVATIVES

**N. G. HOBOSYAN^{a,b}, H. A. GHARIBYAN^a, G. M. MAKARYAN^a,
L. K. HAKOBYAN^{a,b} and H. B. SARGSYAN^a**

^a The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyan Ave., Yerevan, 0014, Armenia

^b Kh. Abovyan Armenian State Pedagogical University
17, Tigran Mets Str., Yerevan, 0010, Armenia
E-mail: ninahobosyan@mail.ru

It has been shown that the reaction of α-hydroxy acid esters with 3-bromoprop-1-ene in the presence of silver (I) oxide, along with the expected O-allylation, is accompanied by partial trans-esterification. When treated with l-bromo-2-propene, ethyl (S)-lactate affords ethyl 2-oxyprop-2'-enylpropionate, a target molecule, along with

partial trans-esterification products, prop-2'-enyl-2-oxyprop-2'-enylpropionate and prop-2'-enyl-2-oxypropionate. In the case of mandelic ester, the new reaction pathway, C-allylation upon α -carbon atom, has been discovered. Thus, silver (I) oxide mediated process gives products 7:8:9:10:11:12 in a ratio of 81:6:3:6:1:3 (by GLC). The products are isolated by means of column chromatography and are fully characterized (^1H , ^{13}C NMR, IR), O-allylated products will serve as a starting material in manganese(III)-mediated radical reactions, while C-allylation process provides an entry to polyfunctional compounds with quaternary carbon atom, otherwise hardly accessible. The interaction of (S)-lactic acid with isobutyraldehyde under conditions of acid catalysis with PTSA was studied. A mixture of 2-isopropyl-5-methyl-1,3-dioxolan-4-ones **14** and **15** in a ratio of 2.5:1 was obtained according to the ^1H NMR. A mixture of **14** and **15** was brominated with NBS in boiling CCl_4 to obtain a mixture of bromodioxolanones **16** and **17**, which was dehydrohalogenated by boiling in a benzene solution of triethylamine with the addition of catalytic amounts of DAA. After preparative chromatography, a mixture of (S)- and (R)-2-isopropyl-5-methylene-1,3-dioxolan-4-ones **18** and **19** was isolated. Compounds **18** and **19** are promising potential dienophiles and can be used in the synthesis of low-molecular-weight bioregulators.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Coppola G.M, Schuster H.F. α -Hydroxy Acids in Enantioselective Syntheses. Weinheim: Wiley-VCH; 1997, 494 p.
- [2] Yoshida M., Terumine T., Masaki E., Hara Sh. // J. Org. Chem., 2013, v.78, p.10853.
- [3] Steward K.M, Corbett M.T., Goodman C.G., Johnson J.S. // J. Am. Chem. Soc., 2012, v.134, p.20197.
- [4] Howard B.E., Woerpel K. A. // Org.Lett., 2007, v.9, p.4651.
- [5] Winneroski L.L., Yanping Xu. // J. Org. Chem., 2004, v.69, p.4948.
- [6] Heravi M.M, Mohammadkhani L. // J. Organometal. Chem., 2018, v. 869, p.106.
- [7] Watanabe K, Andou Y, Shirai Y, Nishida H. // Chemistry Letters, 2013, v.42, p.159.
- [8] Takai K., Heathcock C.H. // J. Org. Chem., 1985, v.50, p.3247.
- [9] O' Brien R.E., Schaefer H. // J. Am. Chem. Soc., 1962, v.84, p.1021.
- [10] Пирсон Р.Дж. // Успехи химии, 1971, т. 40, с.1259.
- [11] Tse-Lok Ho. // Tetrahedron, 1985, v, 41, p.1.
- [12] Confalone P.N., Ko S.S. // Tetrahedron Lett., 1984, v. 25, p.947.
- [13] (a) Melikyan G.G. // Organic Reactions, 1997,v.49 (3), p.427. (b) Melikyan G.G. // Synthesis, 1993, p. 833.
- [14] Mori K. // Determination of Structure including Absolute Configuration of Bioactive Natural Products in Comprehensive Natural Products II, 2010, v. 9, p. 147.