

КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ИЗ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ

© Г.З. Раскильдина, Р.М. Султанова, С.С. Злотский

Рассмотрены способы получения базовых соединений-платформ – замещенных *гем*-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксацикланов. Приведены некоторые реакции *O*-, *N*-, *C*-алкилирования с целью синтеза гетероциклов, содержащих *гем*-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты. Представлены данные по радикальной полимеризации, сополимеризации, низкотемпературному озонолу, каталитической изомеризации винил-*гем*-дихлорциклопропанов, а также по использованию диазокарбонильных соединений в синтезе различных гетероциклических систем из базовых нефтехимических соединений-платформ.

Показаны возможности применения синтезированных веществ в качестве биологически активных соединений, а также препаратов, способных ингибировать кислотную коррозию металлов.

Ключевые слова: алкены; *гем*-дихлорциклопропаны; 1,3-диоксацикланы; СН-, NH- и OH-алкилирование; простые и сложные эфиры; дзосоединения; макрогетероциклы; биологическая активность; ингибиторы; антиоксиданты.

Современная малотоннажная химия и тонкий органический синтез базируются на ограниченном числе соединений-платформ, сырьем для которых являются дешевые и доступные продукты нефтехимии [1]. К базовым соединениям-платформам относятся простейшие производные

олефинов и диенов – замещенные *гем*-дихлорциклопропаны и 1,3-диоксацикланы [2–11]. Эти соединения легко с количественным выходом образуются в результате присоединения дихлоркарбена по двойным углерод-углеродным связям и реакции Принса [8, 9, 12–15] (схема 1).

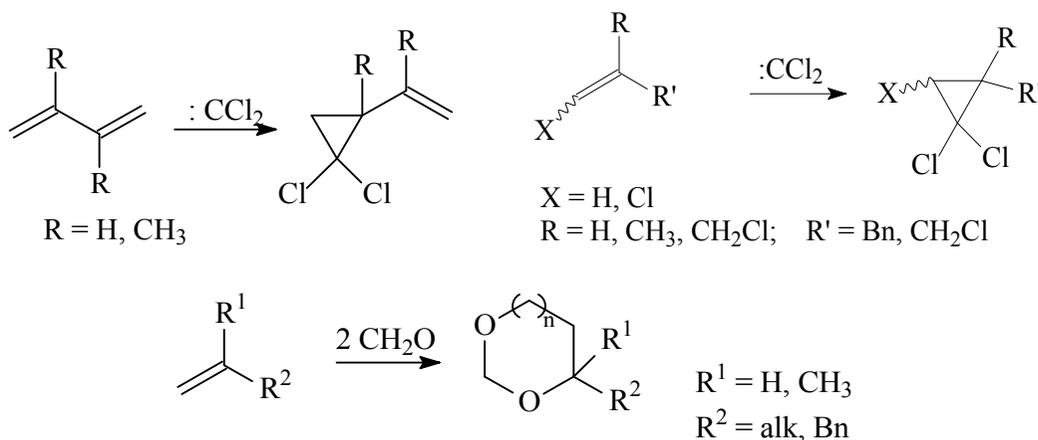


Схема 1

РАСКИЛЬДИНА Гульнара Зинуровна – к.х.н., Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: graskildina444@mail.ru

СУЛТАНОВА Римма Марсельевна – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, e-mail: sultanova_rm@anrb.ru

ЗЛОТСКИЙ Семен Соломонович – д.х.н., Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: nocturne@mail.ru

Разработаны удобные методы получения непредельных 1,3-диоксацикланов из доступных соединений ацетиленового ряда [16–18].

Дивинилбензолы широко используются при получении сетчатых полимеров и синтетических смол [19, 20]. На их основе нами синтезированы полифункциональные *гем*-дихлорциклопропаны и 1,3-диоксаны [21] (схема 2).

Доступные α -окиси и триолы (глицерин, 1,1,1-триоксиметилалканы и др.) служат источниками фенол-, хлорметил- и оксиметил-1,3-диоксацикланов [22–27]. Следует отметить, что триолы способны образовывать с альдеги-

дами смесь пяти- и шестизвенных циклов, тогда как с кетонами они реагируют селективно, образуя только 1,3-диоксолановый фрагмент (схема 3).

Промышленные 1,3-диены мы использовали для разработки новых путей синтеза 1,3-диоксоланов, содержащих циклопропановый фрагмент [28]. Целевые бициклические продукты с выходом более 90% образуются в результате монокарбенирования исходного диена с последующим окислением до 2-(2,2-дихлорциклопропил)оксирана и конденсацией эпоксида с формальдегидом (схема 4).

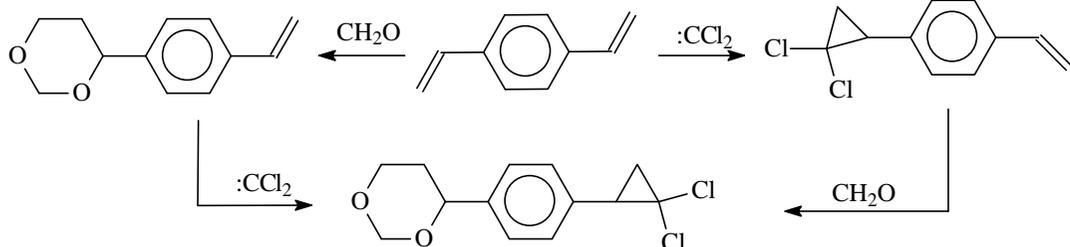


Схема 2

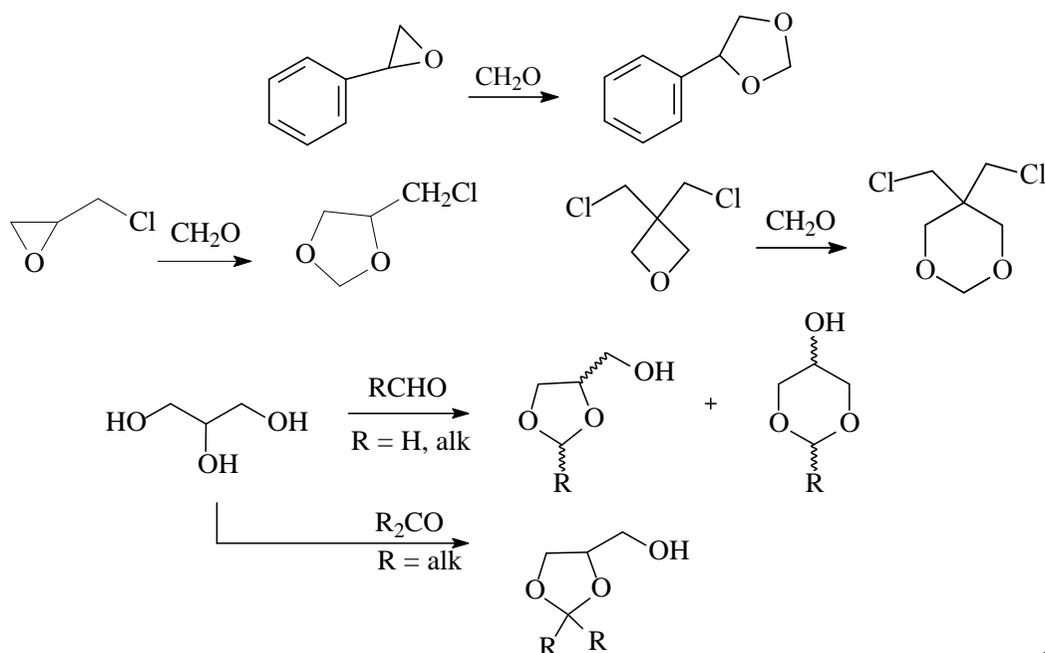


Схема 3

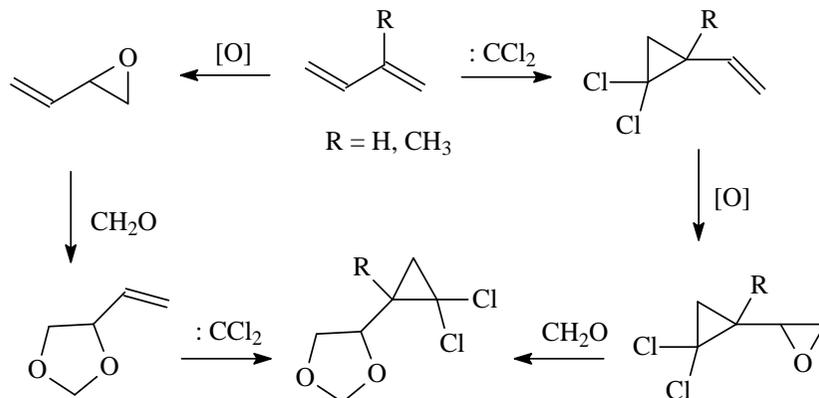


Схема 4

Ранее отмечалось [29], что термолиз (450–550°C) винил-*гем*-дихлорциклопропанов сопровождается их трансформацией до циклопентенов и циклопентадиенов. Нами [30] разработана региоселективная низкотемпературная (180–250°C) каталитическая изомеризация алкенилциклопропанов до *гем*-дихлорциклопентенов на промышленных цеолитах (схема 5).

В лучших условиях выход целевых *гем*-дихлорциклопентенов составляет более 90% масс., (селективность $\geq 95\%$).

Образующиеся при радикальной полимеризации и сополимеризации винил-*гем*-дихлорциклопропанов макромолекулы имеют стереоблочную полиеновую структуру и в них циклопропановые группы отсутствуют [31, 32]. Линейное строение полимера объясняется быстрой перегруппировкой промежуточных циклических радикалов (схема 6).

Винил-*гем*-дихлорциклопропаны в результате низкотемпературного озоннолиза образуются

соответствующие альдегиды и сложные эфиры [33–35] (схема 7).

Этим методом в одну стадию получен ряд карбонильных и карбоксильных *гем*-дихлорциклопропанов.

Соединения с хлорметильными и гидроксиметильными группами широко используются в реакциях *O*- и *N*-алкилирования [22, 36–38]. В частности, простые алкиловые и ариловые эфиры получены *O*-алкилированием соответствующих спиртов и фенолов 4-хлорметил-1,3-диоксоланами [36, 39]. *N*-алкилированием 6-метилурацила нами синтезированы соответствующие моно- и дизамещенные гетероциклы, содержащие *гем*-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагмент. Третичные гидроксиметиламины с *гем*-дихлорциклопропановыми и 1,3-диоксолановыми группами [40] были вовлечены в реакцию с фенилизоцианатом и хлорангидридами кислот для синтеза соответствующих уретанов и сложных эфиров [41] (схема 8).

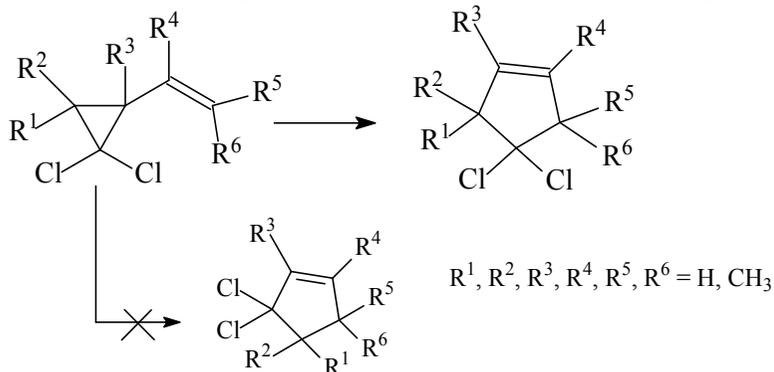


Схема 5

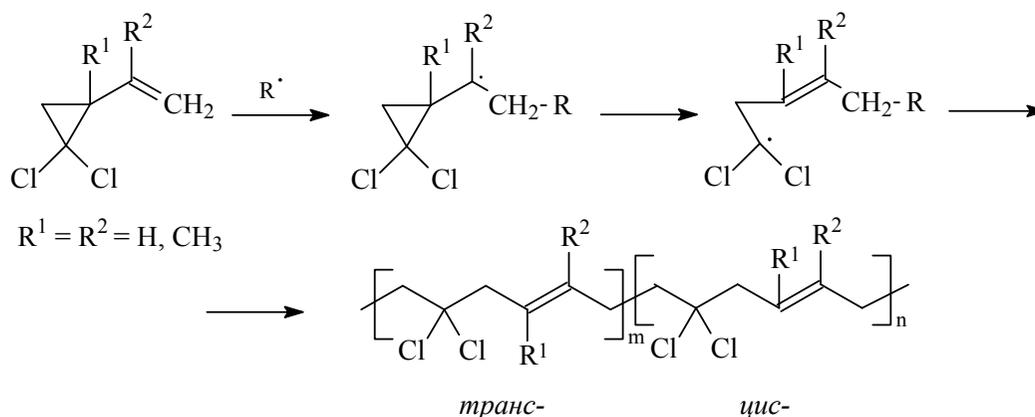


Схема 6

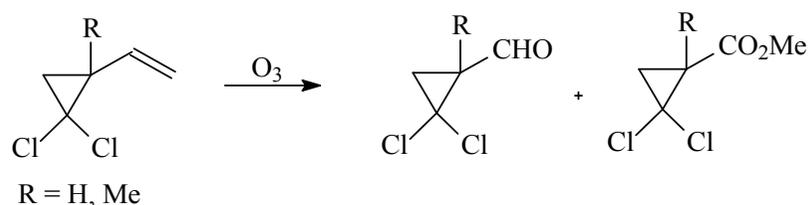


Схема 7

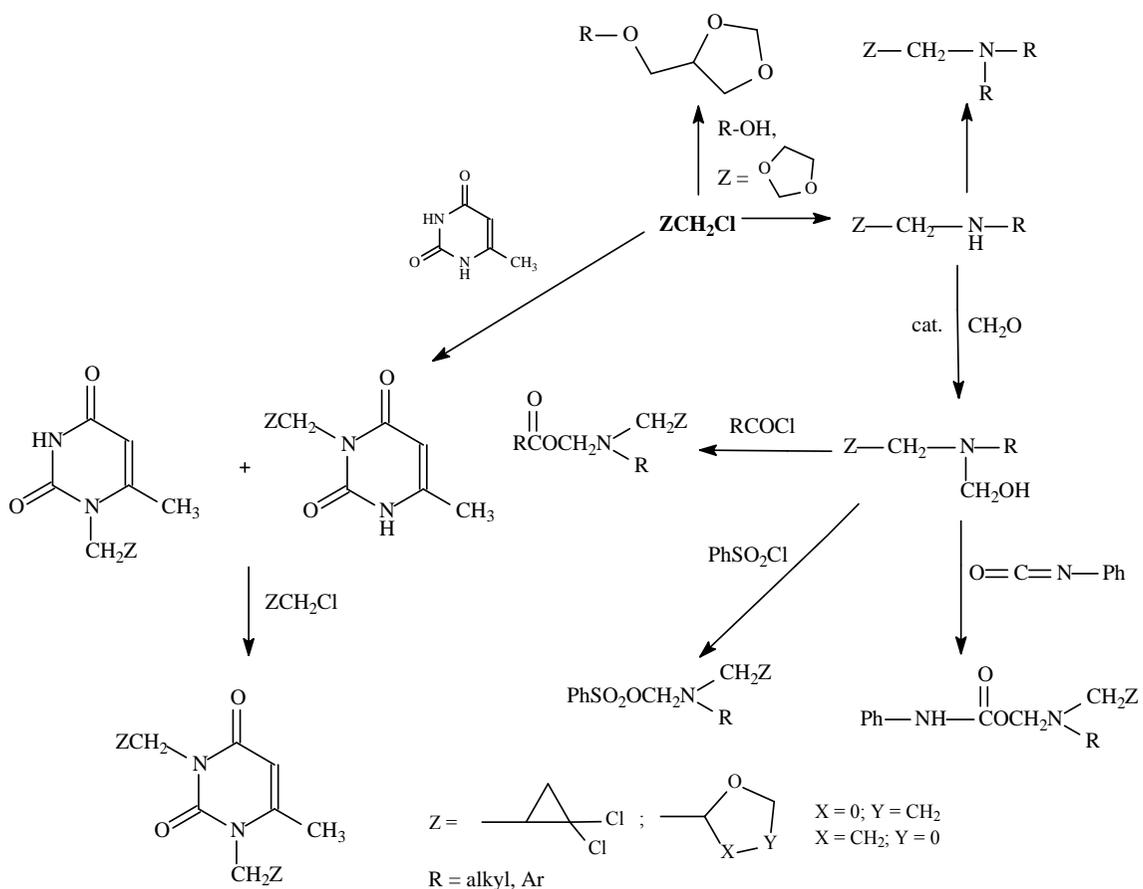


Схема 8

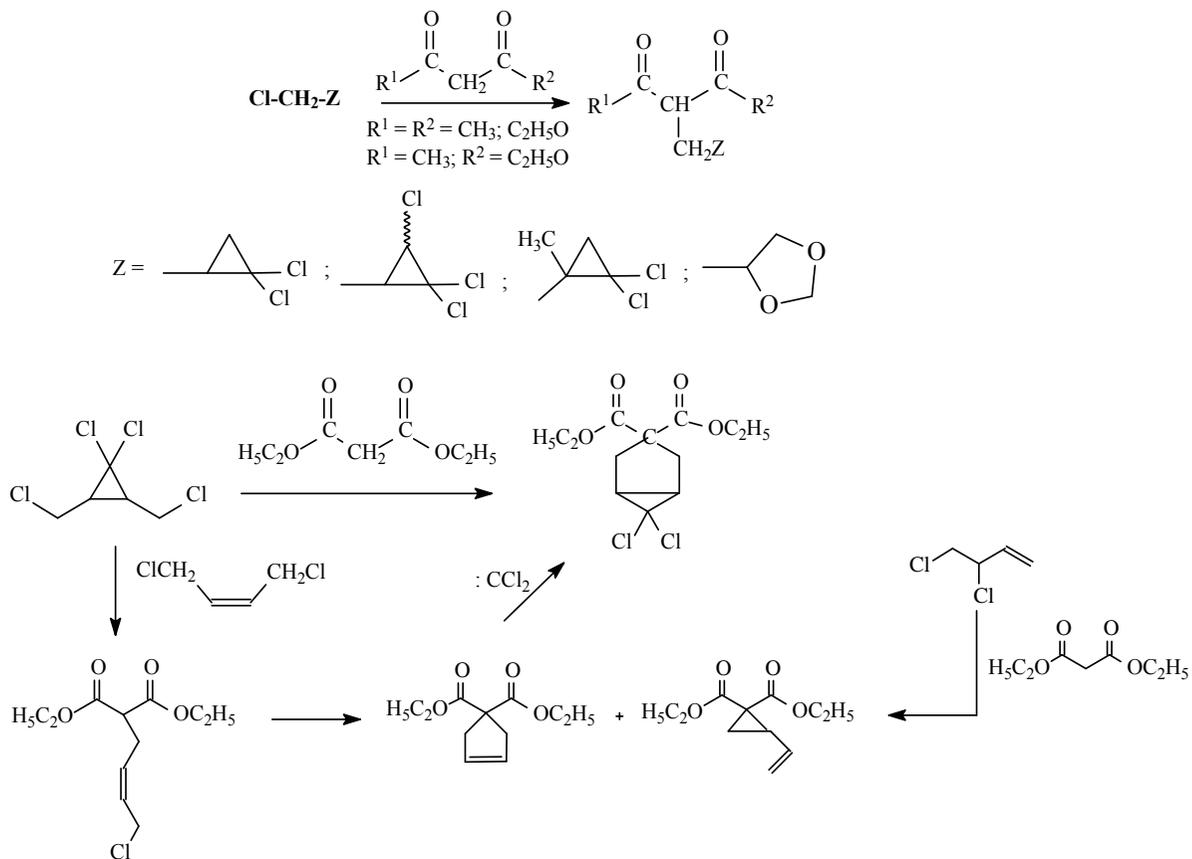


Схема 9

СН-алкилированием β-дикарбонильных соединений хлорметил-гем-дихлорциклопропанами, 4-хлорметил-1,3-диоксоланами и 2,3-дихлорметил-гем-дихлорциклопропаном нами получены новые замещенные малонаты, циклопентены и винилциклопропаны, а также диэтил-6,6-дихлоробицикло[3.1.0]гексан-3,3-дикарбоксилаты [42–44] (схема 9).

Разработан [44] новый метод синтеза спиро-гем-дихлорциклопропилмалонатов и на их основе соответствующих барбитуратов, которые обладают высокой биологической и фармакологической активностью [45–47] (схема 10).

2,2-Диметил-1,3-диоксолан («золькеталь») и другие гетероциклические спирты мы использовали в реакции с диазосоединениями с целью синтеза новых полифункциональных реагентов [48–52]. Разработаны высокоэффективные способы получения с количественными выходами этил-α-алкокси-3-оксобутаноатов и аналогов краун-эфиров [53, 54] (схема 11).

Промежуточные карбены внедряются по О-Н связям, либо по С-О связям. Региоселективность определяется типом катализатора и условиями процесса.

Практическое применение синтезированных замещенных гем-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксацикланов

В ряду полученных веществ обнаружены [55] хлорсодержащие 1,3-диоксаланы и ариловые эфиры, обладающие высокой рострегулирующей способностью по отношению к подсолнечнику и пшенице (табл. 1). Соединения-лидеры – новые гербициды на основе замещенных циклических кеталей и их производных – были получены на основе коммерчески доступных хлорангидридов фенокси- и 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот, мочевины, амидов бензойной и *n*-толуолсульфоновой кислот, уретанов и пиперазина [56–59].

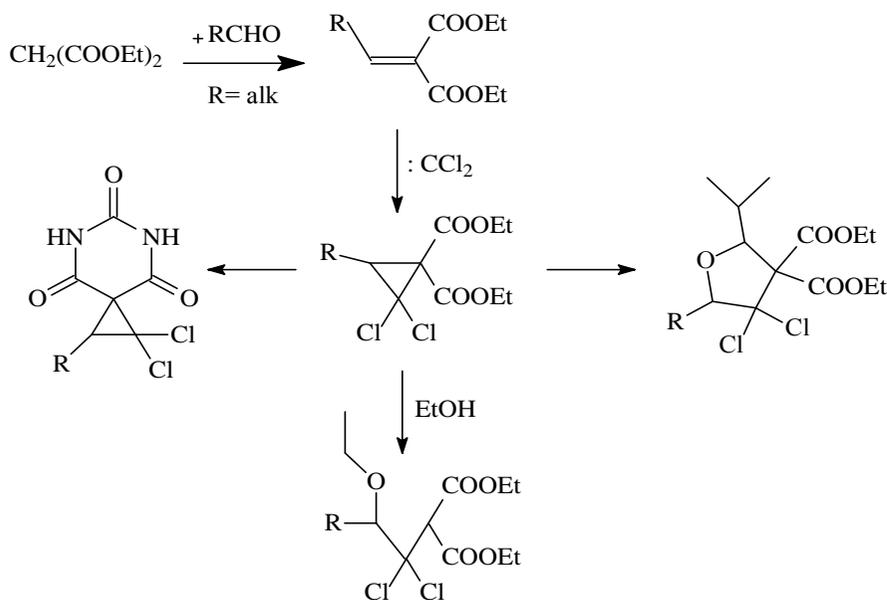


Схема 10

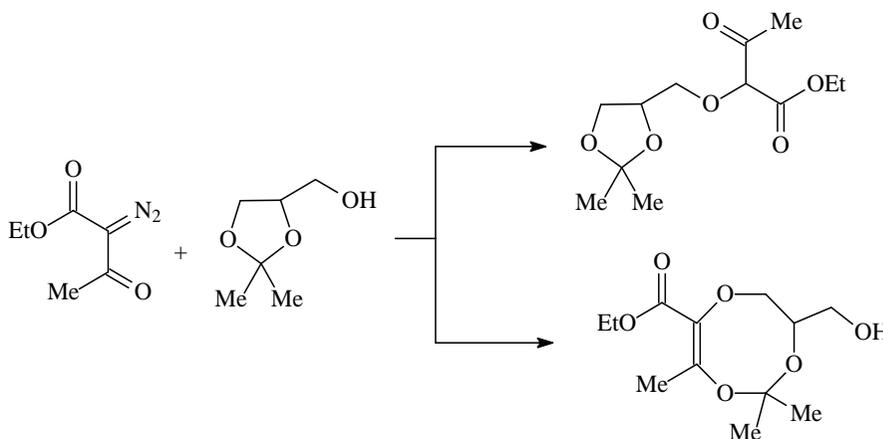
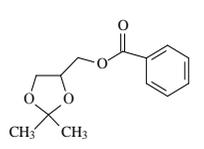
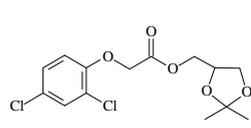
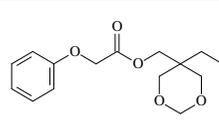
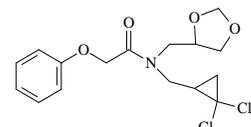
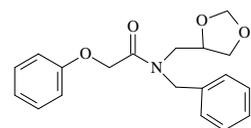


Схема 11

Гербицидная активность некоторых соединений ряда замещенных 1,3-диоксациклопропанов и гем-дихлорциклопропанов ($t = 24-25^{\circ}\text{C}$, эталон «Октапон Экстра»)

Препарат	Концентрация, мг/л	Пшеница				Горох			
		длина побега		масса побега		длина побега		масса побега	
		средняя, мм	ингибирование, %	средняя, г	ингибирование, %	средняя, мм	ингибирование, %	средняя, мм	ингибирование, %
Контроль (без гербицидов)		98	–	0.20	–	42	–	0.58	–
	50/5*	93	8	0.17	15	41	2	0.54	7
	100/10*	99	2	0.15	25	39	7	0.49	16
	50/5*	12	84	0.1	30	7	62	0.66	9
	100/10*	10	86	0.9	38	7	59	0.64	10
	50/5*	28	60	0.11	60	11	27	0.62	1
	50/5*	66	39	0.13	25	–	–	–	–
	100/10*	51	53	0.1	40	–	–	–	–
	50/5*	50	64	0.11	59	–	–	–	–
Эталон	50/5*	47	53	0.13	35	15	63	0.51	12
	100/10*	33	65	0.11	45	12	72	0.50	14

Примечание. * Концентрация для гороха.

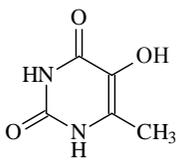
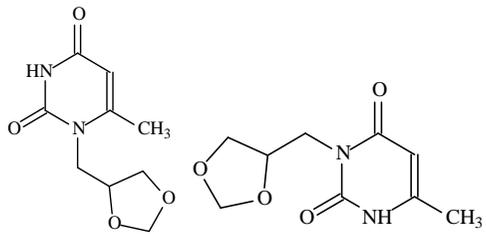
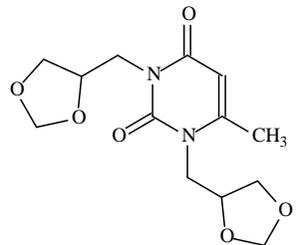
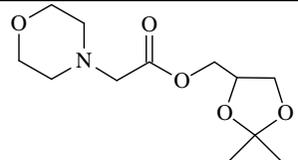
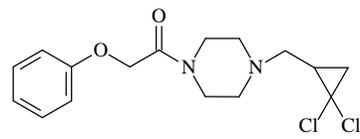
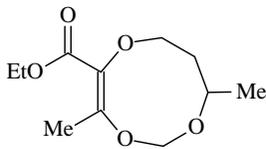
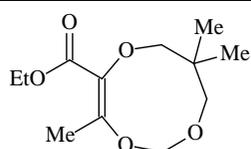
В результате изучения биологической активности ряда синтезированных соединений [39, 60] были определены полициклические молекулы, обладающие высоким антиокислительным действием (табл. 2).

Известна важность создания веществ, обладающих как антиоксидантными, так и прооксидантными свойствами [60, 62]. Разнонаправленное действие синтезированных нами соединений (табл. 2) определяет перспективность создания на их основе новых биоактивных реагентов данного типа.

В ряду синтезированных нами аминов обнаружены реагенты (табл. 3), способные эффективно тормозить электрохимическую коррозию конструкционных металлов в агрессивных средах добычи, транспорта и переработки нефти [63–66].

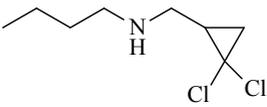
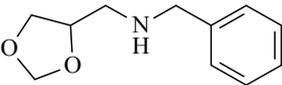
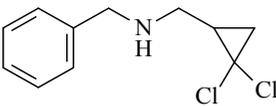
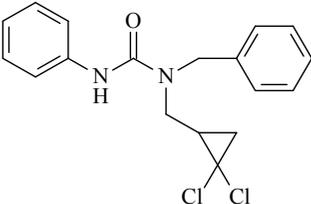
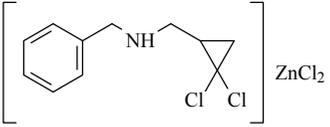
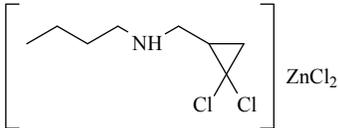
Комплексные ингибиторы (табл. 3) на основе аминов, содержащих гем-дихлорциклопропанное ядро, обладают степенью защиты в интервале 85–95% и по этому показателю превосходят известные импортные материалы.

Влияние ряда замещенных 1,3-диоксацикланов и гем-дихлорциклопропанов на процессы свободнорадикального окисления в модельных системах (АФК – активные формы кислорода и ПОЛ – перекисное окисление липидов) *in vitro*

Соединение	Модель АФК		Модель ПОЛ	
	S, %	I _{max} , %	S, %	I _{max} , %
Контроль	100	100	100	100
 Эталон ¹ – 5-гидрокси-6-метил-урацил	32	39	49	51
	62	64	151	123
	22	42	87	87
	45	65	113	132
	53	66	109	116
	30	75	55	49
	21	90	58	42

¹Эталон – ингибитор свободнорадикального окисления в биологических системах [61].

Торможение электрохимической коррозии аминами и аммонийными солями, содержащими гем-дихлорциклопропановый и 1,3-диоксолановый фрагменты ($t = 24\text{--}25^\circ\text{C}$, H_2O , концентрация исследуемого соединения 0.05 г/л , $6.5 \leq \text{pH} \leq 7$)

Соединение	Защитный эффект, %
	74
	55
	77
	70
	85
	95

Выводы. Представленные материалы свидетельствуют о широких возможностях использования доступных винил-, хлорметил- и оксиметил-гем-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксацикланов в тонком органическом синтезе.

На основе этих соединений-платформ могут быть получены различные полифункциональные реактивы, реагенты, биологически активные и лекарственные соединения.

Высокие выходы, простота технологического оформления и отсутствие токсичных побочных продуктов определяют важность и пер-

спективность производства и применения замещенных гем-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксаланов.

Работа выполнена при поддержке гранта Республики Башкортостан для молодых ученых (договор № 21 ГР от 14.03.2019).

Литература

1. Моисеев И.И. «Зеленая химия» в технологии продуктов основного органического синтеза // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, №3. С. 347–357.

2. Зефилов Н.С., Казимирчик, Лукин К.А. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М.: Наука, 1985. 152 с.
3. Арбузова Т.В., Хамидуллина А.Р., Злотский С.С. Синтезы на основе винил-гем-дихлорциклопропанов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, Вып. 6. С. 15–19.
4. Fedorynski M. Syntheses of gem-dihalocyclopropanes and their use in organic synthesis, Chem. Rev. 2003. Vol. 103. P. 1099–1132.
5. Dolbier Jr.W.R., Battiste M.A. Structure synthesis, and chemical reactions of fluorinated cyclopropanes and cyclopropenes // Chem. Rev. 2003. Vol. 103. P. 1071–1098.
6. Thankachan A.P., Sindhu K.S., Krishnan K.K., Anilkumar G. Recent advances in the syntheses, transformations and applications of 1,1-dihalocyclopropanes // Org. Biomol. Chem. 2015. Vol. 13. P. 8780–8802.
7. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Яныбин В.М., Злотский С.С. Дихлоркарбенирование сопряженных диеновых углеводородов // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 2. С. 220–225.
8. Копсов С.В., Злотский С.С. Кислотно-катализируемая конденсация винил-гем-дихлорциклопропанов с формальдегидом в неводных средах // ЖПХ. 2008. Т. 81, № 3. С. 490–492.
9. Хамидуллина А.Р., Брусенцова Е.А., Злотский С.С. Алкилирование бензола и толуола винил-гем-дихлорциклопропанами // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, Вып. 9. С. 106–108.
10. Латыпова Ф.Н., Вильданов Ф.Ш., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Химия циклических ацеталей и их аналогов в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58, № 8. С. 3–21.
11. Рахманкулов Д.Л., Рольник Л.З., Злотский С.С. Межфазный катализ в химии 1,3-диоксанов // Прогресс химии кислородсодержащих гетероциклов. ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». Уфа: Изд-во Реактив, 1992. С. 97–115.
12. Makosza M., Wawrzyniewicz M. Reactions of organic anions. XXIV. Catalytic method for preparation of dichlorocyclopropane derivatives in aqueous medium // Tetrahedron Lett. 1969, V. 53. P. 4659–4662.
13. Шавшукова С.Ю., Злотский С.С. Использование микроволнового излучения в органическом синтезе. Основные реакции и методы воздействия. Germany: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. 85 с.
14. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Успехи химии гем-дихлорциклопропанов. Саарбрюкен: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. 89 с.
15. Копсов С.В., Злотский С.С. Винил-гем-дихлорциклопропаны в реакции Принса // Башкирский химический журнал. 2006. Т. 13, № 4. С. 141–142.
16. Голованов А.А., Раскильдина Г.З., Бекин В.В., Бунев А.С., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Синтез циклических ацеталей карбонильных соединений ацетиленового ряда // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 7. С. 1757–1760.
17. Лукичева С.А., Голованов А.А., Начкебия Я.А., Бекин В.В., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез и некоторые превращения циклических ацеталей пропаргилового альдегида // Журнал общей химии. 2018. Т. 88, Вып. 2. С. 333–337.
18. Злотский С.С., Раскильдина Г.З., Голованов А.А., Бормотин А.А., Бекин В.В. Синтез 1,3-диоксациклан-2-илзамещенных 1,2,3-триазолов // Доклады Академии наук. 2017. Т. 472, Вып. 1. С. 43–46.
19. Музавлевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Магеррамов А.М., Шихалиев Н.Г., Гурбанова Н.В., Ненайденко В.Г. Синтез производных пара-дивинилбензола реакцией каталитического олефинирования // Вестн. Моск. уни-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52, № 6. С. 456–460.
20. West K., Wang C., Batsanov A.S., Bryce M.R. Are terminal aryl butadiynes stable? Synthesis and X-ray crystal structures of a series of aryl- and heteroaryl-butadiynes (Ar-C C-C C-H) // Org. Biomol. Chem. 2008. № 6. P. 1934.
21. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Спирихин Л.В., Злотский С.С. Синтез производных дивинилбензола, содержащих гем-дихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019. Вып. 6. С. 1212–1216.
22. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С. Селективная функционализация первичной гидроксильной группы в триолах // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, Вып. 10. С. 1414–1419.
23. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С. Получение, строение и превращения циклических формалей глицерина // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. Т. 9, Вып. 10. С. 2095–2099.
24. Рахманкулов Д.Л., Ковач Я., Крутошников А., Иловский Д., Злотский С.С., Рольник Л.З., Сергеева Л.Г. Прогресс химии кислородсодержащих гетероциклов. Уфа: Изд-во Реактив, 1992. 152 с.
25. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 5. 280 с.
26. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Современная химия циклических ацеталей. Получение, реакции, свойства. Саарбрюкен. LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. 87 с.
27. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Спирихин Л.В., Злотский С.С. Получение и физико-химические характеристики изомерных 2-, 4-замещенных 1,3-диоксациклоалканов // Химия и технология органических веществ. Раздел «Органический синтез». 2019. №1 (9). С. 4–12.

28. Аминова Э.К., Казакова А.Н., Проскурни-на М.В., Злотский С.С. Синтез циклических ацеталей, содержащих гем-дихлорциклопропановый фрагмент // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56 (6). С. 11–13.
29. Tomas Hudlicky and Josephine W. Reed. From discovery to application: 50 years of the vinylcyclopropane-cyclopentene rearrangement and its impact on the synthesis of natural products // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 4864–4876.
30. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Давлетшин А.Р., Злотский С.С. Каталитическая изомеризация замещенных винилциклопропанов // Доклады Академии наук 2019. Т. 479, Вып. 3. С. 18–22.
31. Клеттер Е.А. Дихлоркарбенирование сопряженных диеновых углеводородов и некоторые реакции алкенил-гем-дихлорциклопропанов: дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2009. 134 с.
32. Злотский С.С., Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Казакова А.Н. Превращения гем-дихлорциклопропанов: синтезы циклических и ациклических гетероатомных соединений // Вестник Академии наук РБ. 2012. Т. 17, № 4. С. 30–34.
33. Раскильдина Г.З., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Султанова Р.М., Ишмуратов Г.Ю., Злотский С.С. Новый метод получения алкоксисусных кислот // Доклады Академии наук. 2015. Т. 462, № 3. С. 1–3.
34. Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Ишмуратов Г.Ю., Злотский С.С. Низкотемпературный озонлиз алкенил-гем-дихлорциклопропанов // Журнал органической химии. 2018. Т. 54, Вып. 6. С. 78–82.
35. Legostaeva Y.V., Garifullina L.R., Raskildina G.Z., Sultanova R.M., Ishmuratov G.Yu., Zlotsky S.S. Reactions of peroxide products of ozonolysis of allyl ethers/esters in the AcOH-CH₂Cl₂ system on treatment with semicarbazide hydrochloride // *Letters in Organic Chemistry*. 2016. Vol. 13. No. 9. P. 652–656.
36. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С. Получение, строение и превращения циклических формалей глицерина // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. Т. 9, Вып. 10. С. 2095–2099.
37. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Озден И.В., Мещерякова С.А., Спирихин Л.В., Злотский С.С. Синтез производных пиримидин-2,4(1H,3H)-дионон, содержащих N-алкильные заместители // Журнал общей химии. 2017. Т. 87, Вып. 8. С. 1386–1389.
38. Тимофеева С.А., Раскильдина Г.З., Спирихин Л.В., Злотский С.С. Синтез аминокислотных производных 1,3,5-триазинов, содержащих гетеро- и карбоциклические фрагменты // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 2. С. 250–254.
39. Тимофеева С.А., Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л., Злотский С.С. Синтез и ингибирующее действие моноэфиров пирокатехинов // Нефтехимия. 2012. Т. 52, № 6. С. 465–469.
40. Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Миракян С.М., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Получение и превращения третичных гидросиметиламинов, содержащих гем-дихлорциклопропановый и циклоацетальный фрагменты // Известия вузов. 2017. Т. 60, Вып. 10. С. 16–21.
41. Яковенко Е.А., Булатова Ю.И., Миракян С.М., Валиев В.Ф., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Раскильдина Г.З. Производные спиртов и аминов, содержащих циклопропановый и циклоацетальный фрагмент // Башкирский химический журнал, 2016. Т. 23, № 4. С. 94.
42. Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Синтез новых спироциклопропилмалонатов и барбитуратов // Доклады академии наук. 2017. Т. 476, № 1. 177–182.
43. Borisova Yu. G., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S. Synthesis of gem-dichlorocyclopropylmethylmalonates and decarboxylation // *Roumanian Journal of Chemistry*. 2016. V. 61, No. 1. P. 29–33.
44. Бахтизин Р.Н., Бузник В.М., Греков С.Н., Дедов А.Г., Докичев В.А., Дудников Ю.В., Злотский С.С., Иванова Е.А., Лобакова Е.С., Михайлова Н.Н., Раскильдина Г.З., Санджиева Д.А., Темкин О.Н., Флид В.Р. Получение реактивов, реагентов, инновационных материалов из нефтехимического сырья и их использование в Отечественном ТЭК // ФГБОУ ВО «Уфимский нефтяной технический ун-т», 2016. 138 с.
45. William Fraser, Colin J. Suckling, Hamish C.S. Wood. Latent inhibitors. Part 7. Inhibition of dihydroorotate dehydrogenase by spirocyclopropanobarbiturates // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1990. V. 1. P. 3137–3144.
46. Maquoi E., Sounni N.E., Devy L., Olivier F., Frankenne F., Krell H.-W., Grams F., Foidart J.-M., Noel A. Anti-invasive, antitumoral, and antiangiogenic efficacy of a pyrimidine-2, 4, 6-trione derivative, an orally active and selective matrix metalloproteinases inhibitor // *Clin. Canc. Res.* 2004. V. 10. P. 4038–4047.
47. Wakamatsu T., Tanaka T., Oda S., Nishi K., Harada H., Daijo H., Takabuchi S., Kai S., Fukuda K., Hirota K. Fentanyl activates hypoxia-inducible factor 1 in neuronal SH-SY5Y cells and mice under non-hypoxic conditions in a μ -opioid receptor-dependent manner // *Europ. J. Pharm.* 2009. V. 617. P. 17–22.
48. Султанова Р.М., Каташова В.Р., Петров Д.А., Фатыхов А.А., Злотский С.С., Докичев В.А. Rh₂(OAc)₄-catalyzed reaction of 1,3-dioxanes with methyl diazoacetate // Известия Академии наук. Серия химическая. 2001. Т. 50, № 5. С. 828–830.
49. Sultanova R. M., Khanova M. D., Dokichev V.A. Catalytic Interaction of 1,3-Diheteracycloalkanes with Diazocompounds // *ARKIVOC*. 2009. V. IX. P. 236–247.
50. Ханова М.Д., Султанова Р.М., Злотский С.С., Докичев В.А. Катализируемое Rh₂(OAc)₄ взаимодействие метилдизаоацетата с непредельными гетероциклическими производными карбониль-

ных соединений // Доклады Академии наук. 2007. Т. 414 (1). С. 106–108.

51. Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Султанова Р.М. Диазосоединения в синтезе О- и S-содержащих макрогетероциклов // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11, № 2. С. 166–172.

52. Шайхуллина Г.Н., Султанова Р.М., Байкова И.П., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Циклические ацетали в синтезе полиоксамакроциклов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 1. С. 164–167.

53. Сахабугдинова Г.Н., Байкова И.П., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Султанова Р.М. Каталитическое взаимодействие этил-2- diazo-3-оксобутаноата со спиртами // Журнал органической химии. 2018. Т. 54, Вып. 3. С. 369–372.

54. Сахабугдинова Г.Н., Байкова И.П., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., Султанова Р.М. Rh(II)-Катализируемое взаимодействие салицилового альдегида и его производных с диазокарбонильными соединениями // Журнал органической химии. 2018. Т. 54, Вып. 12. С. 1758–1762.

55. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Валиев В.Ф., Михайлова Н.Н., Злотский С.С., Заиков Г.Е., Емелина О.Ю. Замещенные простые эфиры и ацетали, обладающие биологической активностью // Вестник Казанского технического университета. 2014. Т. 17, № 15. С. 166.

56. Ганиуллина Э.Р., Вороненко Б.И., Кузнецов В.М., Мазитов Р.М., Злотский С.С., Дехтярь Т.Ф. Гербицидная и биологическая активность гем-дихлорциклопропанов на основе арилаллиловых эфиров // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15, № 3. С. 53–56.

57. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Мрясова Л.М., Кузнецов В.М., Злотский С.С. Регуляторы роста растений на основе циклических кеталей и их производных // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, Вып. 1. С. 95–101.

58. Сафаров М.Г. Гербициды: 2,4-Д. Сорос. обзор. журн. 2001. Т. 7, № 9. С. 57–62.

59. Раскильдина Г.З., Яковенко Е.А., Мрясова Л.М., Злотский С.С. Синтез и гербицидная активность эфиров и амидов арилоксиуксусных кислот, содержащих циклоацетальный фрагмент // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62, Вып. 1. С. 91–97.

60. Варданян Р.Л., Варданян Л.Р., Айрапетян С.А., Арутюнян Л.Р., Арутюнян Р.С. Антиоксидантное и прооксидантное действие аскорбиновой кислоты // Хим. раст. сырья. 2015. №1. С. 113–119.

61. Петрова И.В., Катаев В.А., Мещерякова С.А., Николаева К.В., Мунасипова Д.А., Фархутдинов Р.Р. Биологические свойства новых производных урацила // Медицинский вестник Башкортостана. 2013. Т. 8, № 6. С. 163.

62. Лалетин В.С., Колесниченко Л.С. Липоевая кислота как потенциальный прооксидант // Сибирский медицинский журнал. 2010. № 1. С. 72–74.

63. Солоп Г.Р., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. Опыт разработки и применения ингибиторов коррозии на основе органических соединений // Органический синтез и нефтехимия в УГНТУ. Итоги и перспективы: науч. обзор. Уфа: Гилем, 2018. С. 124–152.

64. Миракян С.М., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Раскильдина Г.З., Чанышев Р.Р., Злотский С.С. Торможение электрохимической коррозии некоторыми карбо- и гетероциклическими соединениями // Башкирский химический журнал. 2017. Т. 24, № 1. С. 15–17.

65. Миракян С.М., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Раскильдина Г.З. Поляризационные исследования ингибирующей эффективности некоторых вторичных аминов // Башкирский химический журнал. 2017. Т. 24, № 2. С. 42–45.

66. Миракян С.М., Латыпов О.Р., Джумаев Ш.Ш., Раскильдина Г.З., Бугай Д.Е., Злотский С.С. Бицидное действие аминов, содержащих гем-дихлорциклопропановый или диоксолановый фрагменты // Башкирский химический журнал. 2018. Т. 25, № 1. С. 99–101.

References

1. Moiseev I.I. "Green Chemistry" in the technology of products of basic organic synthesis // Kinetics and catalysis. 2011. Т. 52. № 3. P. 347-357.

2. Zefirov NS, Kazimirchik, Lukin KA Cycloaddition of dichlorocarbene to olefins. M.: Science, 1985. 152 p.

3. Arbuzov T.V., Khamidullina A.R., Zlotsky S.S. Vinyl-gem-dichlorocyclopropane syntheses // Russian journal of Chemistry and Chem. technology. 2007. Т. 50. Vol. 6. P. 15-19.

4. Fedorynski M. Syntheses of gem-dihalocyclopropanes and Chem. Rev. 2003. Vol. 103. P. 1099-1132.

5. Dolbier Jr.W.R., Battiste M.A. Chemical synthesis of cyclopropanes and cyclopropenes // Chem. Rev. 2003. Vol. 103. P. 1071-1098.

6. Thankachan A.P., Sindhu K.S., Krishnan K.K., Anilkumar G. Recent Advances of 1,1-dihalocyclopropanes // Org. Biomol. Chem. 2015. Vol. 13. P. 8780–8802.

7. Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Yanybin V.M., Zlotsky S.S. Dichlorocarbonylation of conjugated diene hydrocarbons // Petrochemistry. 2017. V. 57. No. 2. P. 220-225.

8. Kopsov S.V., Zlotsky S.S. Acid-catalyzed condensation of vinyl hemdichlorocyclopropanes with formaldehyde in non-aqueous media // Journal of Applied chemistry. 2008. Т. 81. No. 3. P. 490-49.

9. Khamidullina A.R., Brusentsova E.A., Zlotsky S.S. Alkylation of benzene and toluene with vinyl-gem-dichlorocyclopropanes // Russian journal of Chemistry and Chem. technology. 2008. Т. 51. Vol. 9. P. 106-108.

10. Latypova F.N., Vildanov F.Sh., Chanyshiev R.R., Zlotsky S.S. Chemistry of cyclic acetals and their

analogues in the works of the scientific school D.L. Rakhmankulova // Russian journal of Chemistry and Chem. technology. 2015. V. 58. No. 8. P. 3-21.

11. Rakhmankulov D.L., Rolnik L.Z., Zlotsky S.S. Interphase catalysis in the chemistry of 1,3-dioxanes // Progress in the chemistry of oxygen-containing heterocycles. "Ufa State Petroleum Technical University". Ufa: Reaktiv Publishing House, 1992. P. 97-115.

12. Makosza M., Wawrzyniewicz M. Reactions of organic anions. XXIV. Catalytic method for preparation of dichlorocyclopropane derivatives in aqueous medium // Tetrahedron Lett. 1969, Vol. 53, P. 4659-4662.

13. Shavshukova S.Yu., Zlotsky S.S. The use of microwave radiation in organic synthesis. Main reactions and methods of exposure. Germany: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. 85 p.

14. Bogomazova A.A., Mikhailova N.N., Zlotsky S.S. Advances in chemistry hem-dichlorocyclopropanes. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. 89 p.

15. Kopsov S.V., Zlotsky S.S. Vinyl-hem-dichlorocyclopropanes in Prince's reaction // Bashkir Chemical Journal. 2006. Vol. 13. No. 4. P. 141-142.

16. Golovanov A.A., Raskildina G.Z., Bekin V.V., Bunev A.S., Mikhailova N.N., Zlotsky S.S. Synthesis of cyclic acetals of carbonyl compounds of the acetylene series // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Division of Chemical Sciences. 2016. No. 7. P. 1757-1760.

17. Lukicheva S.A., Golovanov A.A., Nachkebia Ya.A., Bekin V.V., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S. Synthesis and some transformations of cyclic acetals of propargyl aldehyde // Journal of General Chemistry. 2018. Vol. 88. No. 2. P. 333-337.

18. Zlotsky S.S., Raskildina G.Z., Golovanov A.A., Bormotin A.A., Bekin V.V. Synthesis of 1,3-dioxacyclan-2-yl-substituted 1,2,3-triazoles // Doklady Chemistry. 2017. Vol. 472. No. 1. P. 43-46.

19. Muzavlevsky V.M., Balenkova E.S., Shastin A.V., Magerramov A.M., Shikhaliev N.G., Gurbanova N.V., Nenaydenko V.G. Synthesis of par-divinylbenzene derivatives by catalytic olefination reaction // Vestnik Moscow university. Ser. 2. Chemistry. 2011. Vol. 52. No. 6. P. 456-460.

20. West K., Wang C., Batsanov A.S., Bryce M.R. Are terminal aryl butadiynes stable? Synthesis and X-ray crystal structures of a series of aryl- and heteroaryl-butadiynes (Ar-C C-C C-H) // Org. Biomol.Chem. 2008. No. 6. P. 1934.

21. Raskildina G.Z., Borisova Yu.G., Spirikhin L.V., Zlotsky S.S. Synthesis of divinylbenzene derivatives containing gem-dichlorocyclopropane and cycloacetal fragments // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Division of Chemical Sciences. 2019. Vol. 6. P. 1212-1216.

22. Raskildina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. Selective functionalization of the primary hydroxyl group in triols // Journal of Applied Chemistry. 2015. T. 88. Vol. 10. pp. 1414-1419.

23. Raskildina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. Production, structure and transformations of cyclic formals of glycerol // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Division of Chemical Sciences. 2015. T. 9. Vol. 10. P. 2095-2099.

24. Rakhmankulov DL, Kovach J., Krutoshnikova A., Ilovsky D., Zlotsky S.S., Rolnik L.Z., Sergeeva L.G. Progress in chemistry of oxygen-containing heterocycles // Ufa: Reaktiv Publishing House, 1992. 152 p.

25. Rakhmankulov DL, Karakhanov R.A., Zlotsky S.S., Kantor E.A., Imashev U.B., Syrkin A.M. Results of science and technology. Technology of organic substances. M.: VINITI, 1979. T. 5. 280 p.

26. Bogomazova A.A., Mikhailova N.N., Zlotsky S.S. Modern chemistry of cyclic acetals. Receiving, reactions, properties. Saarbrücken. LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. 87 c.

27. Raskildina G.Z., Borisova Yu.G., Spirikhin L.V., Zlotsky S.S. Preparation and physico-chemical characteristics of isomeric 2-, 4-substituted 1,3-dioxacycloalkanes // Chemistry and technology of organic substances. Section "Organic Synthesis". 2019. №1 (9). C. 4-12.

28. Aminova, E.K., Kazakova, AN, Proskurnin, MV, Zlotsky, S.S. Synthesis of cyclic acetals containing gem-dichlorocyclopropane fragment // Russian journal of Chemistry and Chem. technology. 2013. V. 56 (6). Pp. 11-13.

29. Tomas Hudlicky and Josephine W. Reed. From discovery to application: 50 years of the vinylcyclopropane-cyclopentene rearrangement and its impact on the synthesis of natural products // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. R. 4864-4876.

30. Raskildina G.Z., Borisova Yu.G., Davletshin A.R., Zlotsky S.S. Catalytic isomerization of substituted vinylcyclopropanes // Doklady Chemistry. 2019. Vol. 479. No. 3. P. 18-22.

31. Kletter E.A. Dichlorocarbenylation of conjugated diene hydrocarbons and some alkenyl-gem-dichlorocyclopropane reactions: dis. ... cand. chemical sciences. Ufa, 2009. 134 p.

32. Zlotsky S.S., Bogomazova A.A., Mikhailova N.N., Kazakova A.N. Gem-dichlorocyclopropane transformations: synthesis of cyclic and acyclic heteroatomic compounds // Vestnik Akademii nauk Respubliki Bashkortostan. 2012. V. 17. No. 4. P. 30-34.

33. Raskildina G.Z., Legostaeva Yu.V., Garifullina L.R., Sultanova R.M., Ishmuratov G.Yu., Zlotsky S.S. New method of obtaining alkoxyacetic acids // Doklady Chemistry. 2015. V. 462. № 3. P. 1-3.

34. Legostaeva, Yu.V., Garifullina, L.R., Raskildina, G.Z., Sultanova, R.M., Ishmuratov, G.Yu., Zlotsky, S.S. Low-temperature ozonolysis of alkenyl-gem-dichlorocyclopropanes // Journal of Organic Chemistry. 2018. Vol. 54. No. 6. P. 78-82.

35. Legostaeva Y.V., Garifullina L.R., Raskildina G.Z., Sultanova R.M., Ishmuratov G.Yu., Zlotsky S.S. Peroxide Chemicals Acid-CH₂Cl₂ Hydrochloride / Acids / Esters in the Acid-Allyl ethers / esters in the AcOH-

CH₂Cl₂ // Letters in Organic Chemistry. 2016. Vol. 13. No. 9. P. 652-656.

36. Raskildina G.Z., Valiev V.F., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. Production, structure and transformations of cyclic formals of glycerol // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Division of Chemical Sciences. 2015. T. 9. Vol. 10. pp. 2095-2099.

37. Raskildina G.Z., Valiev V.F., Ozden I.V., Meshcheryakova S.A., Spirikhin L.V., Zlotsky S.S. Synthesis of pyrimidine-2,4(1H, 3H)-dionic derivatives containing N-alkyl substituents // Journal of General Chemistry. 2017. T. 87. Vol. 8. P. 1386-1389.

38. Timofeeva S.A., Raskildina G.Z., Spirikhin L.V., Zlotsky S.S. Synthesis of amino derivatives of 1,3,5-triazines containing hetero- and carbocyclic fragments // Journal of Applied Chemistry. 2012. T. 85, No. 2. S. 250-254.

39. Timofeeva S.A., Yakupova L.R., Safiullin R.L., Zlotsky S.S. Synthesis and inhibitory effect of pyrocatechol monoesters // Petrochemistry. 2012. Vol. 52. No. 6. P. 465-469.

40. Raskildina G.Z., Valiev V.F., Mirakyan S.M., Chanyshv R.R., Zlotsky S.S. Preparation and transformations of tertiary hydroxymethylamines containing gem-dichlorocyclopropane and cycloacetal fragments // Russian journal of Chemistry and Chem. technology. 2017. T. 60. Vol. 10. P. 16-21.

41. Yakovenko E.A., Bulatova Yu.I., Mirakyan S.M., Valiev V.F., Borisova Yu.G., Mikhailova N.N., Raskildina G.Z. Derivatives of alcohols and amines containing cyclopropane and cycloacetal fragment // Bashkir Chemical Journal. 2016. V. 23. No. 4. P. 94-98.

42. Borisova Yu.G., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S., Synthesis of New spirocyclopropylmalonates and barbiturates // Doklady Chemistry. 2017. V. 476. No. 1. P. 177-182.

43. Borisova Yu. G., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S. Synthesis of gem-dichlorocyclopropylmethylmalonates and decarboxylation // Roumanian Journal of Chemistry. 2016. Vol. 61. No. 1. P. 29-33.

44. Bakhtizin R.N., Buznik V.M., Grekov S.N., Dedov A.G., Dokichev V.A., Dudnikov Yu.V., Zlotsky S.S., Ivanova E.A., Lobakova, E.S., Mikhailova, N.N., Raskildina, G.Z., Sanjjeva, D.A., Temkin O.N., Flid V.R. Receiving reagents, reagents, innovative materials from petrochemical raw materials and their use in the domestic fuel and energy complex // Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Ufa State Petroleum Technological University", 2016. 138 p.

45. William Fraser, Colin J. Suckling, Hamish C.S. Wood. Latent inhibitors. Part 7. Inhibition of dihydroorotate dehydrogenase by spirocyclopropanobarbiturates // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1990. No. 1. P. 3137-3144.

46. Maquoi E., Sounni N.E., Devy L., Olivier F., Franken F., Krell H.-W., Grams F., Foidart J.-M., Noel A. Anti-invasive, antitumoral, and antiangiogenic efficacy of a pyrimidine-2, 4, 6-trione inhibitor, orally

active and selective matrix metalloproteinases inhibitor // Clin. Canc. Res. 2004. No. 10. P. 4038-4047.

47. Wakamatsu T., Tanaka T., Oda S., Nishi K., Harada H., Daijo H., Takabuchi S., Kai S., Fukuda K., Hirota K. Fentanyl activates hypoxia-inducible factor 1 in neuronal SH-SY5Y cells and mice under non-hypoxic conditions in a μ -opioid receptor-dependent manner // Europ. J. Pharm. 2009. V. 617. P. 17-22.

48. Sultanova R.M., Katashova V.R., Petrov D.A., Fatykhov A.A., Zlotsky S.S., Dokichev V.A. Rh₂(OAc)₄-catalyzed reaction of 1,3-dioxanes with methyl diazoacetate // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Division of Chemical Sciences. 2001. Vol. 50. No. 5. P. 828-830.

49. Sultanova R. M., Khanova M. D., Dokichev V.A. Catalytic Interaction of 1,3-Diheteracycloalkanes with diazocompounds // ARKIVOC. 2009. Vol. IX. P. 236-247.

50. Khanova M.D., Sultanova R.M., Zlotsky S.S., Dokichev V.A. Catalyzed Rh₂(OAc)₄ interaction of methyl diazoacetate with unsaturated heterocyclic derivatives of carbonyl compounds // Doklady Chemistry. 2007. Vol. 414 (1). P. 106-108.

51. Raskildina G.Z., Zlotsky S.S., Sultanova R.M. Diazo compounds in the synthesis of O- and S-containing macroheterocycles // Macroheterocycles. 2018. Vol. 11. No. 2. P. 166-172.

52. Shayhullina G.N., Sultanova R.M., Baikova I.P., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S. Cyclic acetals in the synthesis of polyoxamacrocycles // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Division of Chemical Sciences. 2017. No. 1. P. 164-167.

53. Sakhabutdinova G.N., Baikova I.P., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S., Sultanova R.M. Catalytic interaction of ethyl-2-diazo-3-oxobutanoate with alcohols // Journal of Organic Chemistry. 2018. Vol. 54. No. 3.P. 369-372.

54. Sakhabutdinova G.N., Baikova I.P., Raskildina G.Z., Zlotsky S.S., Sultanova R.M. Rh(II) -catalyzed interaction of salicylic aldehyde and its derivatives with diazocarbonyl compounds // Journal of Organic Chemistry. 2018. Vol. 54. No. 12. P. 1758-1762.

55. Raskildina G.Z., Borisova Yu.G., Valiev V.F., Mikhailova N.N., Zlotsky S.S., Zaikov G.E., Emelina O.Yu. Substituted ethers and acetals with biological activity // Bulletin of Kazan Technical University. 2014. V. 17. No. 15. P. 166-168.

56. Ganiullina E.R., Voronenko B.I., Kuznetsov V.M., Mazitov R.M., Zlotsky S.S., Dekhtyar T.F. Herbicidal and biological activity of gem-dichlorocyclopropanes based on arylallyl ethers // Bashkir Chemical Journal. 2008. V. 15. No. 3. S. 53-56.

57. Raskildina G.Z., Borisova Y.G., Mikhailova N.N., Mryasova L.M., Kuznets V.M., Zlotsky S.S. Plant growth regulators based on cyclic ketals and their derivatives // Russian journal of Chemistry and Chem. technology. 2017. Vol. 60. No. 1.P. 95-101.

58. Safarov M.G. Herbicides: 2,4-D. Soros. arr. journals 2001. Vol. 7. No. 9 (20). P. 57-62.

59. Raskildina G.Z., Yakovenko E.A., Mryasova L.M., Zlotsky S.S. Synthesis and herbicidal activity of esters and amides of aryloxyacetic acids containing a cycloacetal fragment // Russian journal of Chemistry and Chem. technology. 2019. T. 62. Vol. 1. P. 91-97.

60. Vardanyan R.L., Vardanyan L.R., Airapetyan S.A., Arutyunyan L.R., Arutyunyan R.S. Antioxidant and prooxidant action of ascorbic acid. Chem. var. raw materials. 2015. No. 1. P. 113-119.

61. Petrova I.V., Kataev V.A., Meshcheryakova S.A., Nikolaeva K.V., Munasipova D.A., Farhutdinov R.R. Biological properties of new derivatives of uracil // Bashkortostan Medical Journal. 2013. Vol. 8. No. 6. P. 163-169.

62. Laletin VS, Kolesnichenko L.S. Lipoic acid as a potential pro-oxidant // The Siberian Scientific Medical Journal. 2010. No. 1. P. 72-74.

63. Solop G.R., Latypov OR, Bugay D.E. Experience in the development and use of corrosion inhibitors

based on organic compounds. In Proc. scientific proceedings USPTU "Organic synthesis and petrochemistry in USPTU. Results and Prospects: scientific. overview. Ufa: Publishing house "Gilem", 2018. P. 124-152.

64. Mirakyan S.M., Latipov OR, Bugay D.E., Raskildina G.Z., Chanyshv R.R., Zlotsky S.S. Inhibition of electrochemical corrosion by some carboxy- and heterocyclic compounds // Bashkir Chemical Journal. 2017. V. 24. No. 1. P. 15-17.

65. Mirakyan S.M., Latypov O.R., Bugay D.E., Raskildina G.Z. Polarization studies of the inhibitory effectiveness of certain secondary amines / Bashkir Chemical Journal. 2017. V. 24. No. 2. P. 42-45.

66. Mirakyan S.M., Latipov O.R., Dzhumaev Sh.Sh., Raskildina G.Z., Bugay D.E., Zlotsky S.S. Biocidal action of amines containing gem-dichlorocyclopropane or dioxolane fragments / Bashkir Chemical Journal. 2018. Vol. 25. No. 1. P. 99-101.



CARBO- AND HETEROCYCLIC PLATFORM COMPOUNDS FROM PETROCHEMICAL RAW MATERIALS AND THEIR USE IN LOW-TONNAGE CHEMISTRY (REVIEW)

© G.Z. Raskildina¹, R.M. Sultanova², S.S. Zlotsky¹

¹Ufa State Petroleum Technological University,
1, ulitsa Kosmonavtov, 450062, Ufa, Russian Federation

²Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

Consideration is given to the methods for preparing basic platform compounds, including substituted *gem*-dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacyclanes. Some reactions of *O*-, *N*-, *C*-alkylation are shown to synthesize heterocycles containing *gem*-dichlorocyclopropane and 1,3-dioxolane fragments. The data are presented on radical polymerization, copolymerization, low-temperature ozonolysis, catalytic isomerization of vinyl-*gem*-dichlorocyclopropanes, and also on the use of diazocarbonyl compounds in the synthesis of various heterocyclic systems from basic petrochemical platform compounds.

The possibilities are shown to use the synthesized substances as biologically active compounds, as well as drugs capable of inhibiting acid corrosion of metals.

Key words: alkenes, *gem*-dichlorocyclopropane, 1,3-dioxacyclanes, CH-, NH- and OH-alkylation, ethers and esters, diazo compounds, macroheterocycles, biological activity, inhibitors, antioxidants.