

2. Холмберг Б., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.:Бином. Лаборатория знания, 2007.
3. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
4. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды Л.: Химия, 1982.

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ В СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОМ СИНТЕЗЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Н. Коваленко, Д. М. Зубрицкий

Производные циклопропана, содержащие электронодонорные или электроноакцепторные заместители, способны подвергаться в мягких условиях разнообразным реакциям раскрытия трехуглеродного цикла [1]. Многие превращения такого типа характеризуются высоким уровнем диастерео- или энантиоселективности, и могут быть использованы в направленном стереоселективном синтезе природных веществ.

Получение оптически активных *гем*-дигалоциклопропанкарбоновых кислот имеет важное значение, поскольку данные соединения используются в синтезе широкого круга практически полезных веществ и природных соединений [2, 3]. Большое внимание в органической химии уделяется синтезу соединений метилразветвленной структуры. В данной работе предложен оригинальный подход синтезу подобных соединений, основанный на получении оптически активных (1*R*,3*S*)- и (1*S*,3*R*)-2,2-дихлор-3-метил-1-циклопропанкарбоновых кислот и раскрытии трехуглеродного цикла в их производных.

Оптически активные кислоты были получены расщеплением соответствующей рацемической кислоты *I* хиральными аминами (рис. 1).

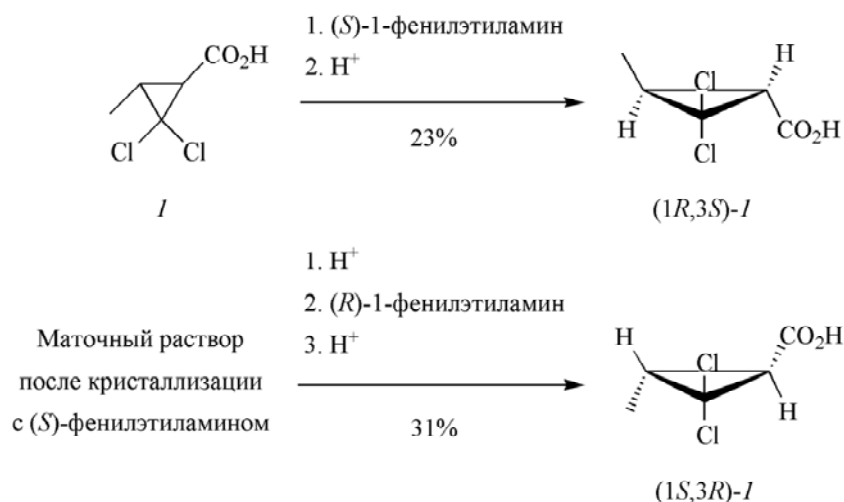


Рис. 1

Соединения (1R,3S)-1 и (1S,3R)-1 были переведены в метиловые эфиры (1R,3S)-2 и (1S,3R)-2 путем кипячения в метаноле в присутствии серной кислоты. Из указанных эфиров действием метилата натрия в метаноле были получены метиловые эфиры (3S)- и (3R)-3-метил-4,4,4-триметоксибутановой кислоты (3S)-3 и (3R)-3, последующее восстановление которых алюмогидридом лития в тетрагидрофуране привело к образованию соединений (3S)-4 и (3R)-4. Превращением спиртов (3S)-4 и (3R)-4 в бромиды и реакцией сочетания бромидов с гексилмагнийбромидом были получены ацетали (2S)-5 и (2R)-5. Гидролиз ацеталей в уксусной кислоте привел к образованию альдегидов (2S)-6 и (2R)-6, которые затем были восстановлены алюмогидридом лития до соответствующих спиртов (2S)-7 и (2R)-7 (рис. 2).

Полученный таким образом (2S)-2-метилдеканол-1 (2S)-7 после перевода в хлорид был использован в нашей лаборатории для синтеза полового феромона рыжего соснового пилильщика, опасного вредителя лесов Беларуси. Энантиомерный избыток спирта (2S)-7 был определен по ¹H ЯМР спектру его сложного эфира с (S)-(-)-кислотой Мошера и составил 99%. Энантиомерный избыток (2R)-2-метилдеканол-1 (2R)-7, определенный аналогичным образом, составил более 99%.

Нами также разработан циклопропанольный подход к синтезу капсаицина 8, который является действующим острым началом жгучих перцев рода *Capsicum* и проявляет широкий спектр биологической активности (рис. 3).

Исходным соединением в синтезе является 2-изобутилиденциклогексанон 9. Обработка 9 эквимолекулярным количеством иодоводорода в бензоле с последующим действием цинка в присутствии хлортриизопропоксититана на промежуточно образующиеся β-иодкетоны приводит к образованию с высоким выходом экзо-7-изопропилбицикло[4.1.0]гептанола-1 экзо-10. Окислительная фрагментация трехуглеродного цикла в его триметилсилиловом эфире экзо-11 при действии фенилиодозодиацетата в уксусной кислоте дает (E)-8-метилнонен-6-овую кислоту транс-12 с высоким выходом (82%) и превосходной стереоселективностью (транс : цис >99 : 1 по данным ГЖХ). Путем последовательного превращения кислоты в хлорангидрид и сочетания с ванилил-амином с успехом получен капсаицин 8.

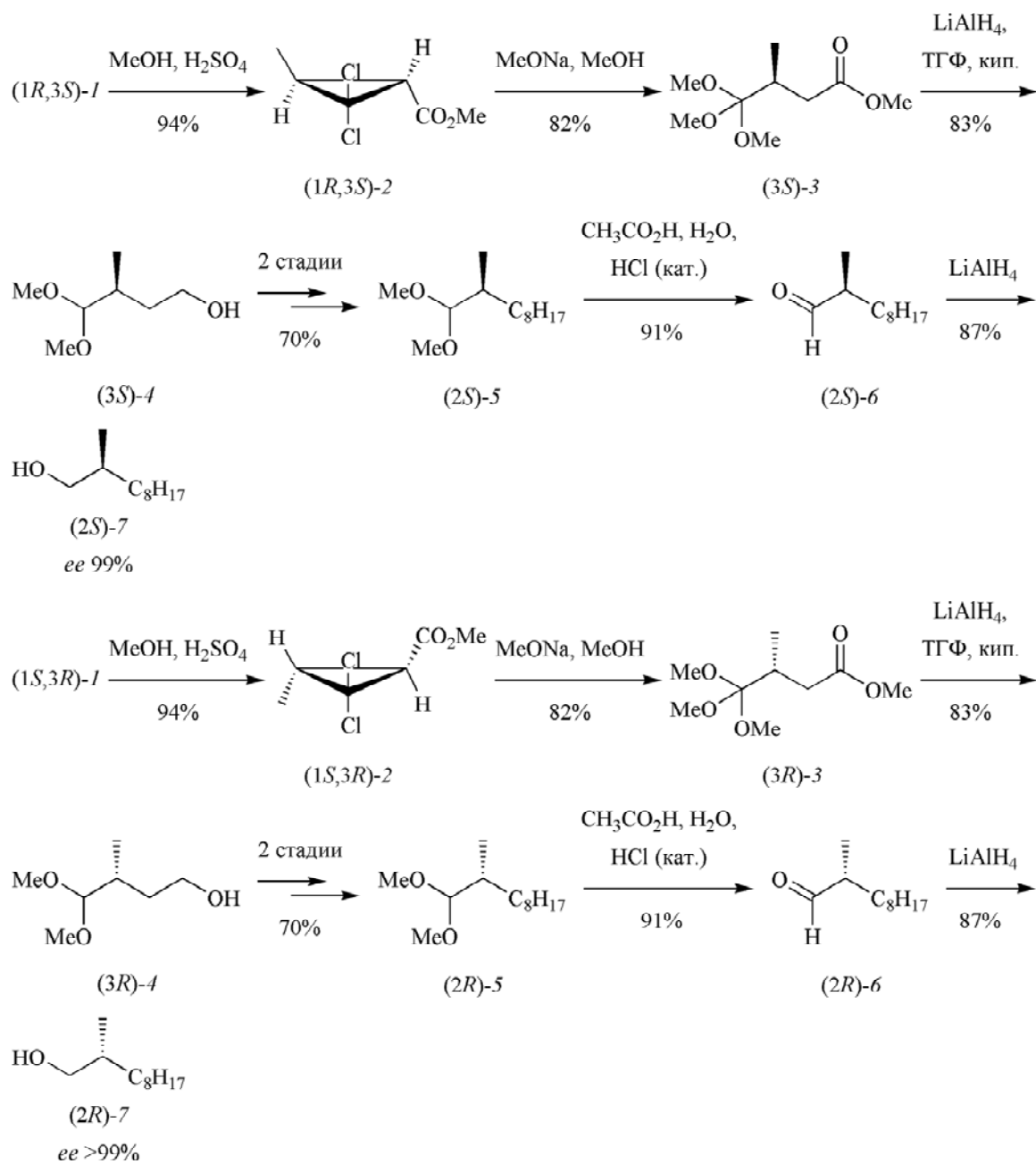


Рис. 2

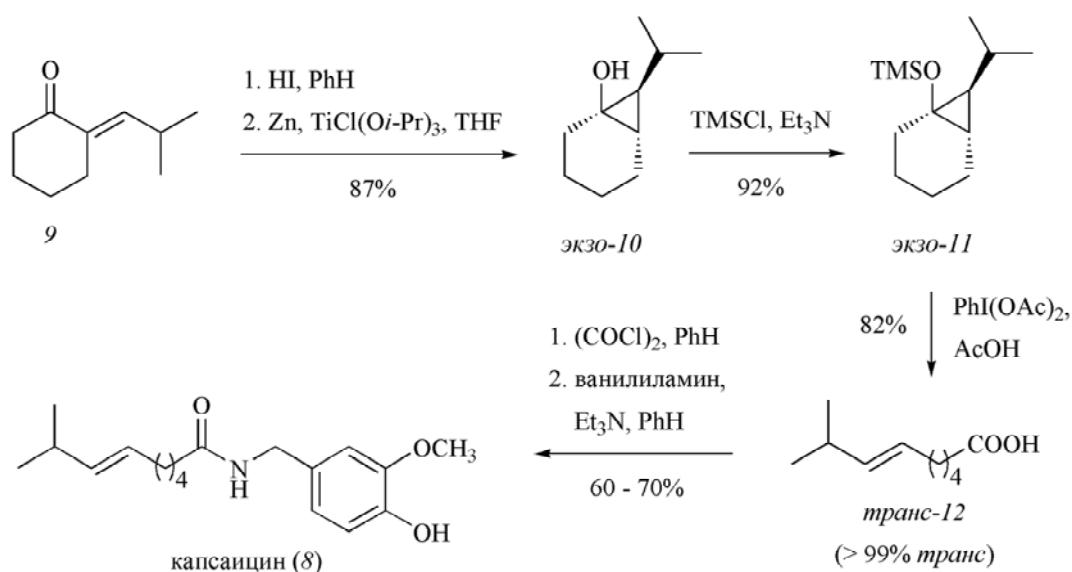


Рис. 3

Литература

1. Яновская Л. А., Домбровский В. А., Хусид А. Х. Циклопропаны с функциональными группами. М.: Наука, 1980. 224 с.
2. Fedoryński M. Syntheses of *gem*-dihalocyclopropanes and their use in organic synthesis // Chem. Rev. 2003. Vol. 103, № 4. P. 1099–1132.
3. Baird M. S., Licence P., Tverezovsky V. V., Bolesov I. G., Clegg W. Enantiomerically pure 2,2-dibromocyclopropanecarboxylic acids, simple chiral building blocks // Tetrahedron. 1999. Vol. 55, № 9. P. 2773–2784.

ЭТИЛИРОВАНИЕ И ГИДРОКСИЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ ИЗОПРОПОКСИДА ТИТАНА(IV)

Ю. Ю. Кожемякин, Ю. А. Коник, Д. Г. Кананович, В. Е. Исаков

При действии алкилмагниггалогенидов на алкоксиды титана(IV) генерируются алкоксититанацклопропановые реагенты, взаимодействие которых с ненасыщенными субстратами является удобным методом получения ряда ценных синтетических полупродуктов [1]. Разработка энантиоселективных вариантов проведения таких превращений с использованием хиральных алкоксидов титана(IV) является наиболее перспективным направлением их дальнейшего развития [2]. Для эффективной реализации этого подхода необходимо, чтобы реакции протекали каталитически, что и явилось целью настоящего исследования.

Известно, что реакция этилмагнигбромидом с аллиловыми спиртами в присутствии стехиометрических количеств изопропоксида титана(IV) приводит к продуктам формального S_N2' замещения гидроксильной