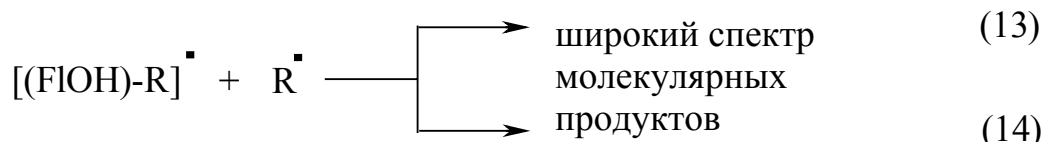


Углеродцентрированные радикалы добавок, вне зависимости от пути образования, участвуют в реакциях диспропорционирования (13) и рекомбинации (14), с образованием широкого спектра молекулярных продуктов, что подтверждено данными ВЭЖХ.



$\text{R} = \text{H}, \text{C}^{\bullet}\text{H}_2\text{CHO}, \text{НОС}^{\bullet}\text{НСН}_2\text{ОН}.$

Константы скорости взаимодействия исследованных ФЛ, за исключением катехина, с $e^-(\text{aq})$ имеют порядок $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Очевидно, что они будут успешно конкурировать с альдегидами (АА и ГА) за $e^-(\text{aq})$, о чем свидетельствует снижение выходов разложения добавок при переходе от деаэрированных растворов к N_2O -насыщенным.

Таким образом, в настоящей работе было показано, что ФЛ ингибируют цепной процесс фрагментации этиленгликоля. Полученные данные, в сочетании с уже имеющимися [2, с. 197–199], позволяют утверждать, что ФЛ могут выступать в качестве уникальных регуляторов свободно-радикальных процессов с участием углеродцентрированных радикалов в биосистемах.

Литература

1. *Shadyro O. I. et al.* Quinones as free-radical fragmentation inhibitors of biologically important molecules. *Free Rad. Res.* 2002. vol. 36. pp. 859–867.
2. *Гринцевич И. Б.* Влияние структуры флавоноидов на их реакционную способность по отношению к α -гидроксиэтильным радикалам. Исследование методом стационарного радиолитиза // Сахаровские чтения 2004 года: экологические проблемы XXI века. Минск, 2004. С. 197–199.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ О ПРИЧИНАХ ЦИС-ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Д. Г. Кананович

Реакция циклопропанирования сложных эфиров титана-циклопропановыми реагентами **1**, легко генерируемым *in situ* из реактивов Гриньяра и тетраизопропоксититана, является удобным методом синтеза моно- и дизамещенных циклопропанолов **2** [1, 2, 3] (схема 1). Интересной особенностью реакции является обычно наблюдаемая *цис*-диастереоселективность.

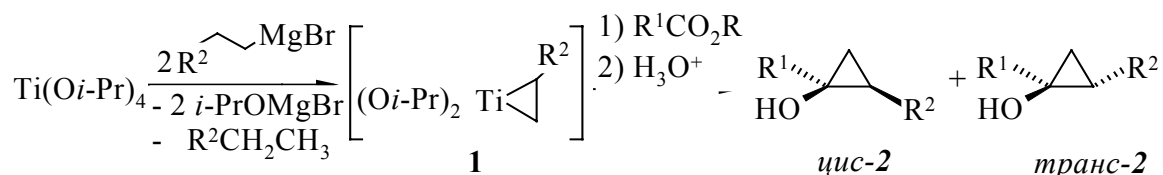


Схема 1

Механизм каталитического варианта реакции циклопропанирования сложных эфиров представлен на схеме 2 [4]. Титанацклопропан **1** образуется из тетраизопропоксититана и реактива Гриньяра через неустойчивый диалкилтитановый комплекс. Взаимодействие сложного эфира и титанацклопропана **1** начинается с образования комплекса **3** и может протекать по двум направлениям (они обозначены буквами α и β). В зависимости от того, по какой из связей Ti–C титанацклопропана в комплексе **3** происходит внедрение карбонильной группы сложного эфира, реакция протекает через изомерные титанаоксациклопентановые интермедиаты **4**, которые затем превращаются в β -оксоалкилтитаны **5**. Внутримолекулярная циклизация последних приводит к образованию соответствующих производных циклопропанола.

Основываясь на результатах квантово-химических расчетов, Ву и Ю [5] показали, что в условиях кинетического контроля α -направление преобладает над β -направлением. Стереохимию всего процесса определяет стадия циклизации β -оксоалкилтитановых интермедиатов **5**, при этом циклизация α -**5** приводит к преимущественному образованию *цис*-циклопропанола, тогда как протекание реакции по β -направлению должно приводить к *транс*-диастереоселективности. В нашем исследовании мы решили экспериментально проверить справедливость выводов Ву и Ю.

Мы смоделировали α - и β -направления реакции, изучив диастереоселективность циклизации производных β -оксоалкилтитана и β -оксоалкилцинка, которые были получены из соответствующих β -иодкетонатов: 2-иодгептанона-4 (**6a**) и 1-иод-2-метилгексанона-3 (**6b**).

Результаты, полученные при циклизации производных β -оксоалкилцинка, представлены на схеме 3. Оба иодкетона превращаются в соответствующий циклопропанол при действии цинковой пыли в тетрагидрофуране (THF) в присутствии триметилхлорсилана (TMSCl). При этом из 2-иодгептанона-4 **6a** была получена смесь *цис*- и *транс*-2-метил-1-пропилциклопропанолов **7** в соотношении 1:3 (выход – 90%), в то время как циклизация 1-иод-2-метилгексанона-3 **6b** протекает нестереоселективно (выход – 80%).

Циклизация β -иодкетонов через производные β -оксоалкилтитана была осуществлена при действии избытка циклогексилмагнийбромиды в присутствии тетраизопропоксититана (схема 4). При этом из 1-иод-2-метилгексана-3 **6б** образуется эквимолекулярная смесь *цис*- и *транс*-циклопропанолов **7** (выход – 50%), в то время как аналогичное превращение 2-иодгептана-4 **6а** приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 3:1 (выход – 35%). Циклопропанирование метилбутирата **8** также приводит к смеси *цис*- и *транс*-циклопропанолов **7** в соотношении 3:1.

Одинаковое соотношение *цис*- и *транс*-изомеров, полученное при циклизации 2-иодгептана-4 **6а** через производное β -оксоалкилтитана и при циклопропанировании метилбутирата **8** согласуется с α -направлением циклопропанирования сложных эфиров.

Циклизация 2-иодгептана-4 **6а** через образование β -оксоалкилтитана и β -оксоалкилцинка протекает с противоположной диастереоселективностью. Таким образом, *цис*-диастереоселективность наблюдается только при циклизации титановых производных. Ву и Ю предположили, что образование *цис*-циклопропанола связано со стабилизацией соответствующего переходного состояния агостическим взаимодействием между атомом титана и соседней связью С–Н [5]. С этих позиций *транс*-диастереоселективность циклизации β -оксоалкилцинка, полученного из **6а**, следует связывать с отсутствием такой стабилизации, поскольку для цинка агостическое взаимодействие нехарактерно.

Итак, результаты наших экспериментов свидетельствуют в пользу того, что реакция сложных эфиров с титанациклопропанами протекает по

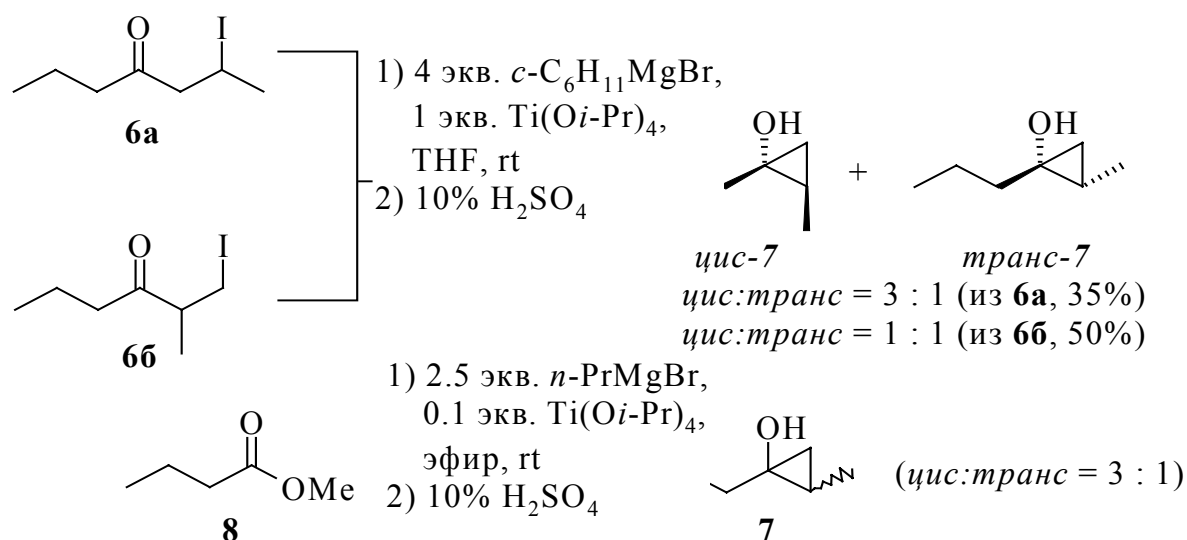


Схема 4

α -направлению, причем диастереоселективность процесса определяет стадия циклизации β -оксоалкилтитана **α -5**. Эти результаты находятся в согласии с расчетами Ву и Ю.

Литература

1. Кулинкович О. Г., Свиридов С. В., Василевский Д. А., Притыцкая Т. С. Реакция этилмагнийбромида с эфирами карбоновых кислот в присутствии тетраизопропоксититана // Ж. Орг. Хим. 1989. Т. 25. № 10. С. 2244–2245.
2. Кулинкович О. Г., Свиридов С. В., Василевский Д. А., Савченко А. И., Притыцкая Т. С. Реакция алкилмагнийгалогенидов с эфирами карбоновых кислот в присутствии тетраизопропоксититана // Ж. Орг. Хим. 1991. Т. 27. № 2. С. 294–298.
3. Кулинкович О. Г., Свиридов С. В., Василевский Д. А., Савченко А. И. Катализируемое тетраизопропоксититаном взаимодействие алкилмагнийгалогенидов со сложными эфирами как удобный метод получения замещенных циклопропанолов // Ж. Орг. Хим. 1991. Т. 27. № 7. С. 1428–1430.
4. Kulinkovich O. G. Titanacyclopropanes as versatile intermediates for carbon-carbon bond formation in reactions with unsaturated compounds // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. P. 1715–1719.
5. Wu Y. D., Yu Z. X. A theoretical study on the mechanism and diastereoselectivity of the Kulinkovich hydroxycyclopropanation reaction // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 24. P. 5777–5786.

ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕЗИЛАТОВ ЦИКЛОПРОПАНОЛОВ В ЗАМЕЩЕННЫЕ МЕТИЛИДЕНТЕТРАГИДРОФУРАНЫ

И. В. Минеева, Ю. Ю. Козырьков

Циклопропанолы нашли широкое применение в органическом синтезе благодаря способности вступать в реакции с раскрытием трехуглеродного цикла под действием электрофильных, нуклеофильных и радикальных реагентов. Замещенные циклопропанолы являются легкодоступными соединениями по реакции сложных эфиров с реактивами Гриньяра в присутствии алкоксидов титана (IV) (реакция Кулинковича) [1, 2]. На кафедре органической химии БГУ недавно был разработан одностадийный метод превращения сульфонов 1,2-диалкилзамещенных циклопропанолов в 2-замещенные 1,3-диены под действием перхлората магния [3]. Мы применили эту реакцию к мезилатам гидроксиалкилзамещенных циклопропанолов. Для этого был получен мезилат **1** из 2-бензилзамещенного ацетоуксусного эфира **2**, который после постановки этилкетальной защиты на кетогруппу вводили в реакцию циклопропанирования с этилмагнийбромидом в присутствии 20 мольн. % изопропоксида титана (IV). Гидролиз кетальной группы циклопропанола **3**, постановка мезильной защиты и взаимодействие кетона **4** с борогидридом натрия привели к