α-направлению, причем диастереоселективность процесса определяет стадия циклизации β-оксоалкилтитана **α-5**. Эти результаты находится 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.

ПРЕВРАЩНИЕ 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 сульфонатов 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

искомому соединению **1**, которое в реакции с 4,5 эквив. перхлората магния и 6,5 эквив. триэтиламина в смеси диэтиловый эфир – дихлорметан в одну стадию превращался в 3-бензил-2-метил-4-метилидентетрагидрофуран **5** с выходом 50 % (схема 1).

Мезилат циклопропанола **6**, полученный из сложного эфира **7** реакцией циклопропанирования с поледующим мезилированием циклопропанола **8** и удалением тетрагидропиранильной защиты, также вступал в реакцию с перхлоратом магния в присутствии триэтиламина, давая соответствующий 4-метилиден-2-фенилтетрагидрофурана **9** с выходом 55 % (схема 2).

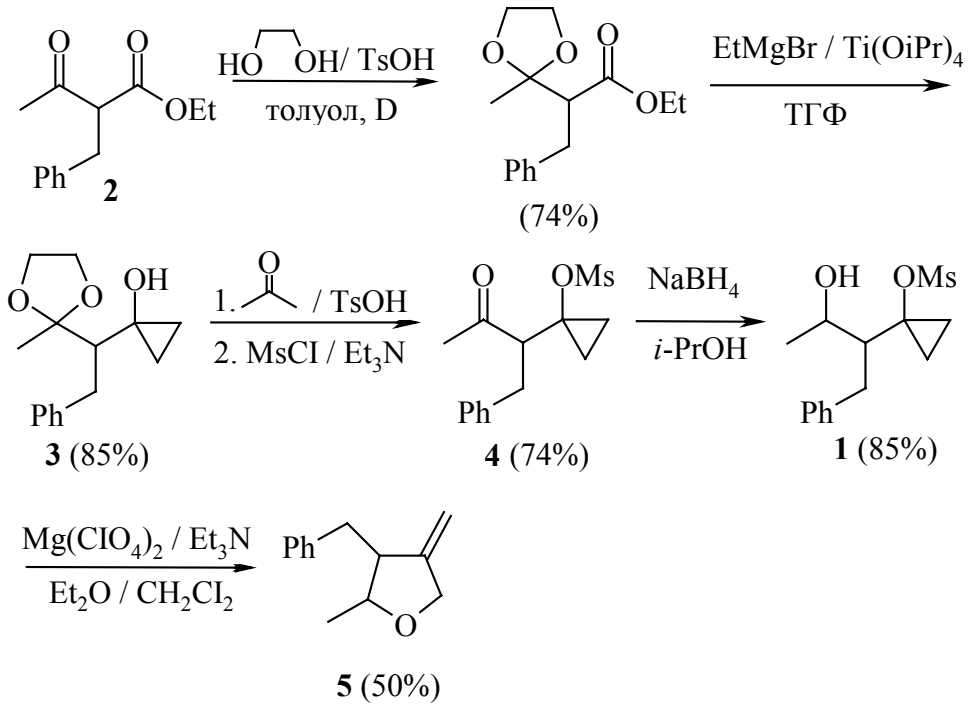


Схема 1

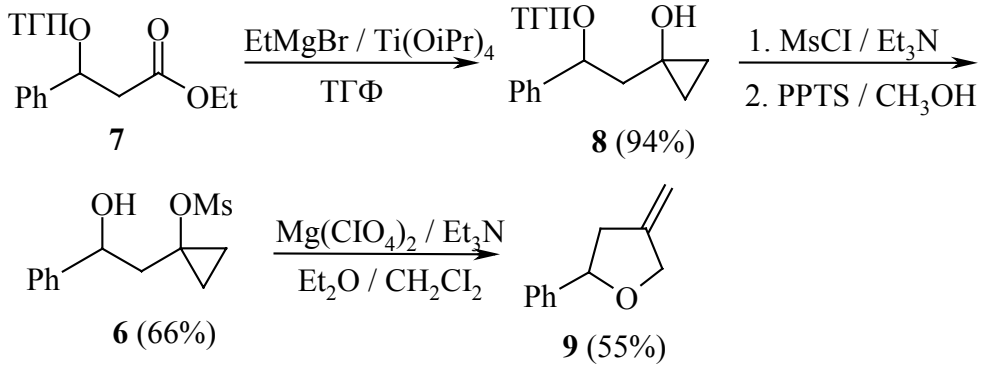
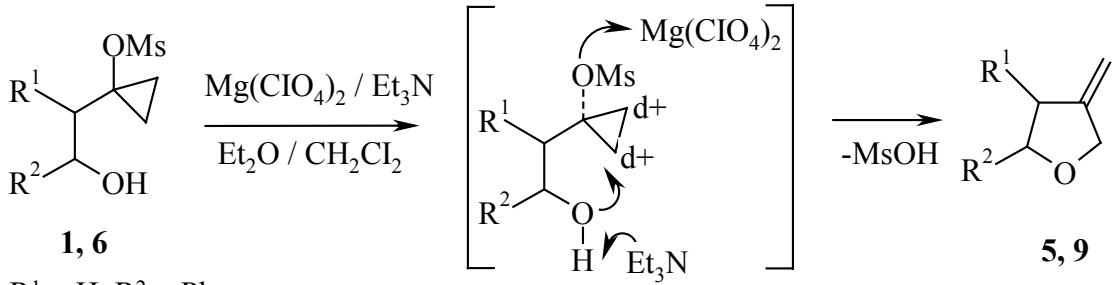


Схема 2

Образование замещенных 4-метиленфуранов 5 и 9, по-видимому, протекает путем промотирования перхлоратом магния разрыва связи углерод-кислород в молекуле мезилатов циклопропанолов 1, 6. Этот разрыв связи индуцирует катионную циклопропил-аллильную изомеризацию, в ходе которой развивающийся на С2 атоме углерода трехчленного цикла положительный заряд за счет внутримолекулярного взаимодействия с атомом кислорода гидроксильной группы образует пятичленный цикл (схема 3).

Метилентетрагидрофуран входит как структурный фрагмент во многие природные соединения [4]. Кроме этого, полученные метилидентетрагидрофураны могут быть окислены оксидом хрома (VI) по описанной методике [5] в α-метилен-γ-бутиролактоны, которые обладают широким спектром биологической активности [6,7] (схема 4).

Структуры всех полученных соединений были подтверждены методом ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

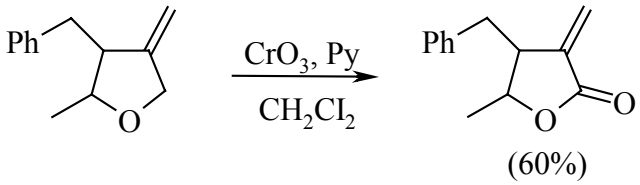


1, 6

R^1 = H, R^2 = Ph
R^1 = Bn, R^2 = CH_3

5, 9

Схема 3



(60%)

Схема 4

Литература

1. *Кулинкович О. Г.*, *Свиридов С. В.*, *Василевский Д. А.*, *Притыцкая Т. С.* Реакции этилмагнийбромида с эфирами карбоновых кислот в присутствии тетраизопропоксититана // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 10. С. 2244–2245.
2. *Kulinkovich O. G.*, *Sviridov S. V.*, *Vasilevski D. A.* Titanium (IV) isopropoxide-catalyzed formation of 1-substituted cyclopropanols in the reaction of ethylmagnesium bromide with methyl alkanecarboxylates // Synthesis. 1991. P. 234–235.
3. *Kozyrkov Yu. Yu.*, *Kulinkovich O. G.* A convenient and stereoselective method for the

preparation of 2-substituted 1,3-alkadienes from 1,2-disubstituted cyclopropanols // Synlett. 2004. P. 344–346.
4. *Takao K*., *Hara M*., *Tsujita T*. Total synthesis of (+)-cheimonophyllon E, a bisabolane sesquiterpenoid // Tetrahedron Lett. 2001. V. 42. P. 46654668.
5. *Табатобаиан К*., *Мамагхани М*., *Наваи-Дыва Т*. Исследование синтеза нового α-метилен-γ-бутиролактонного комплекса кобалоксима в качестве катализатора // ЖОрХ. 2002. Т. 38. Вып. 2. С. 229–232.
6. *Hoffman H. M. R*., *Rabe J*. Synthesis and biological activity of α-methylene-γ-butyrolactones // Angew. Chem.Int.Ed. Engl. 1985. V. 24. P. 94–110.
7. *Grieco P. A*. Methods for the synthesis of α-methylenelactones. // Synthesis.1975. P. 67–82.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФЛАВОНОИДОВ МЕТОДАМИ УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ВЭЖХ

В. В. Пашковский, И. Б. Гринцевич

ВВЕДЕНИЕ

Флавоноиды (ФЛ) – класс растительных полифенолов с преимущественно антиоксидантной активностью. Радиолиз растворов ФЛ исследовался в контексте процессов, протекающих при радиационной стерилизации лекарственных форм, а также как возможный инструмент структурной модификации. Кроме того, известно, что α-гидроксиэтильные радикалы (ГЭР), образующиеся в процессе микросомального окисления в печени, частично обусловливают разрушающее действие на печень этилового спирта. В литературе предложено два, отчасти противоречивых, механизма взаимодействия ФЛ с ГЭР: А) присоединение радикала, преимущественно в кольцо С (по С(2)–С(3)-двойной связи [1, с. 213–215]; Б) раскрытие кольца С с образованием эфиров ароматических кетокислот [2, с. 28–39].

Целью данной работы является исследование свободнорадикальных превращений ФЛ при радиолизе деаэрированных этанольных (ЭТ) растворов, деаэрированных и N_2O-насыщенных водных растворов этиленгликоля (ЭГ) и 2-метоксиэтанола (МЭ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нумерация атомов скелета ФЛ и структурные формулы использованных соединений представлены на рис. 1. ФЛ (Sigma/Aldrich) использовались без дополнительной очистки. Растворители (включая воду) очищали двукратной перегонкой.