

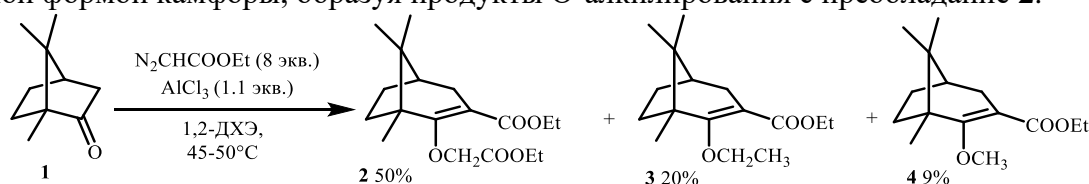
СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛ-1,8,8-ТРИМЕТИЛ-2-ОКСОБИЦИКЛО[3.2.1]ОКТАН-3-КАРБОКСИЛАТА

К.Р. Минигулова, И.М. Ткаченко, Ю.Н. Климочкин

Самарский государственный технический университет,
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская 244.

E-mail: miniguloff2010@yandex.ru

Большинство представителей монотерпеноидов, содержащих бицикло[3.2.1]октановый остов, являются биологически активными веществами и служат привлекательной платформой в поиске кандидатов в лекарственные средства. Наличие в структуре камфоры **1** эндоциклической кетогруппы позволило расширить цикл с получением соединений **2-5**. Превращение было проведено посредством реакции Бухнера-Курциуса-Шлоттербека с этилдиазоацетатом в присутствии $AlCl_3$. В ходе эксперимента было выяснено, что этилдиазоацетат взаимодействует с енольной формой камфоры, образуя продукты О-алкилирования с преобладанием **2**.



Получить целевой кетоэфир **5** удалось при обработке полученных ранее эфиров енола **2-4** 93%-ной H_2SO_4 .

Далее был осуществлен синтез серии α -функциональных производных с углерод-центрированными электрофильными агентами (**6a-6d**). В ходе гидрирования полученных продуктов алкилирования **6a** и **6c** на никеле Ренея было зафиксировано образование продуктов восстановительной лактамизации.

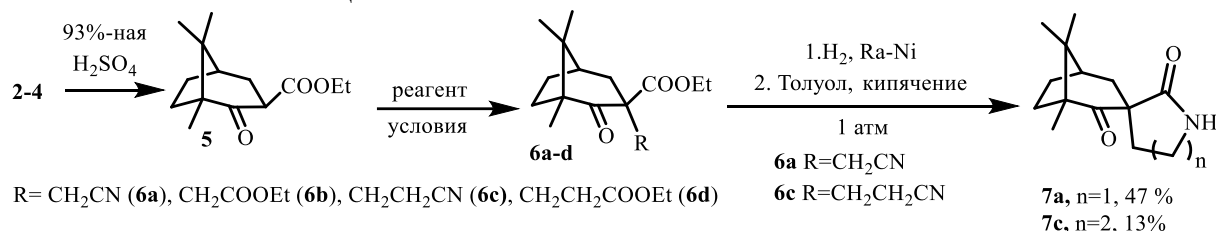
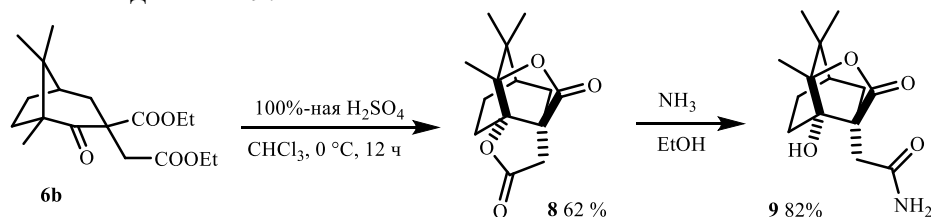


Таблица 1. Условия реакций

n	Реагент/условия	R	Продукт	Выход, %
1	$ClCH_2CN$, NaN/TGF , r.t.	CH_2CN	6a	15
2	$BrCH_2COOEt$, NaN/TGF , r.t.	CH_2COOEt	6b	14
3	$CH_2=CH-CN$, NaN/TGF , r.t.	CH_2CH_2CN	6c	49
4	$CH_2=CHCOOEt$, NaN/TGF , r.t.	CH_2CH_2COOEt	6d	36

Кетодиэфир **6b** в 100%-ной серной кислоте претерпевает скелетную перегруппировку с замыканием двух новых циклов. В результате образуется фурофуран **8** с выходом 62%, расщепление которого под действием аммиака протекает с раскрытием только одного циклического фрагмента в соединении **9**.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-20103.