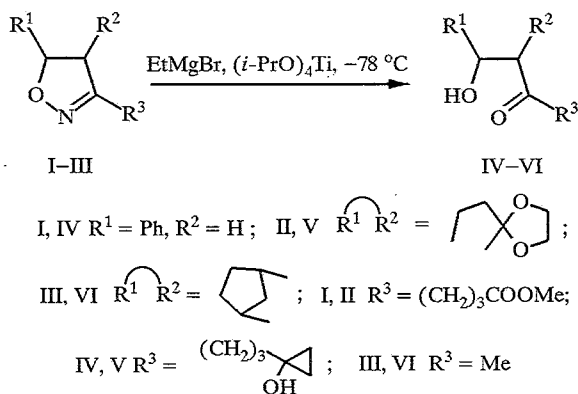


**РАСЩЕПЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ИЗОКСАЗОЛИНА
РЕАГЕНТАМИ ГРИНЬЯРА В ПРИСУТСТВИИ
ТЕТРАИЗОПРОПОКСИТИТАНА**

Изоксазолы в условиях реакции Гриньяра расщепляются с образованием с-аминокетонов [1—3]. О раскрытии изоксазолинового цикла реагентами Гриньяра не известно. Нами обнаружено, что при взаимодействии производных 2-изоксазолина I—III с этилмагнийбромидом в присутствии тетраизопропоксититана наряду с присоединением этилмагнийбромида по карбоксильной группе (в случае соединений I и II) с образованием трехчленного карбоцикла (циклопропанирование по Кулинковичу [4, 5]) происходит расщепление гетероцикла по связи N—O с образованием соответствующих гидроксикетонов IV—VI. Следует отметить, что в отсутствие одного из реагентов (этилмагнийбромида или тетраизопропоксититана) в интервале температур $-78^{\circ}\text{C} \dots +20^{\circ}\text{C}$ расщепление изоксазолинового цикла не наблюдается.



К охлажденному до -78°C этилмагнийбромиду, полученному из 10 ммоль бромистого этила в 20 мл диэтилового эфира, добавляют 1 ммоль тетраизопропоксититана в 15 мл эфира. Затем по каплям за 15...20 мин добавляют 1 ммоль соответствующего производного изоксазолина в 20 мл ТГФ. В течение часа температуру реакционной смеси доводят до 0°C и выливают в 50 мл охлажденной до 0°C 5% серной кислоты. Органический слой отделяют, водную часть экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой, сушат Na_2SO_4 и упаривают. Продукты реакции выделяют препаративной хроматографией на силикагеле.

1-Гидрокси-6-(1-гидроксициклопропил)-1-фенилгексан-3-он (IV). Выход 40%. ИК спектр: 3380...3400, 3050, 1610, 1013 cm^{-1} . Спектр ПМР (CDCl_3): 0,44 (2H, т, CH_2); 0,72 (2H, т, CH_2); 1,54 (2H, т, CH_2); 1,84 (2H, м, CH_2); 2,58 (2H, т, CH_2); 2,78 (1H, д, д, $J = 3,5$; 17,0 Гц, CH_2); 2,98 (1H, д, д, $J = 8,5$; 17,0 Гц, CH_2); 3,40 (1H, с, OH); 5,18 (1H, д, д, $J = 3,5$; 8,5 Гц, 1-H); 7,06 (1H, с, OH); 7,36 м. д. (5H, м, Ph). Найдено, %: C 72,21; H 8,08. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 72,55; H 8,12.

2-(4-(1-Гидроксициклопропил)-2-оксобутил)-3,3-этилендиоксициклопентан-1-ол (V). Выход 12%. ИК спектр: 3400, 3050, 1710, 1190, 1160, 1105, 1020 cm^{-1} . Спектр ПМР (CDCl_3): 0,44 (2H, т, CH_2); 0,74 (2H, т, CH_2); 1,24...1,98 (6H, м, CH_2); 2,40...2,78 (4H, м, CH_2); 3,08 (1H, д, д, $J = 6,0$; 3,0 Гц, CH); 3,98 (4H, м, $\text{OCH}_2, \text{CH}_2\text{—O}$); 4,58 (1H, д, д, $J = 14,0$; 6,0 Гц, CH); 5,0 (1H, уш. с, OH); 6,72 м. д. (1H, уш. с, OH). Найдено, %: C 61,95; H 8,11. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 62,20; H 8,20.

3-Ацетилбисцикло[2.2.1]гептан-2-ол (VI). Выход 50%. ИК спектр: 3450, 1710, 1358 cm^{-1} . Спектр ПМР (CDCl_3): 0,84...1,60 (5H, м); 1,82 (1H, д, м, $\text{C}_7\text{H-син}$, $J_{\text{gem}} = 10,0$ Гц); 2,18 (3H, с, CH_3); 2,28 (1H, уш. с, CH); 2,38 (1H, д, $J = 4,0$ Гц, CH); 2,70 (1H, $J = 7,2$ Гц, CH); 2,04 (1H, уш. с, OH); 4,09 м. д. (1H, $J = 7,2$ Гц, CH). Найдено, %: C 70,18; H 9,18. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 70,10; H 9,15.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочетков Н. К., Соколов С. Д. // ЖОХ. — 1963. — Т. 33. — С. 1442.
2. Grünanger P., Vita-Finzi P. // Chemistry of Heterocyclic Compounds / Ed. E. Taylor. — New York, 1991. — Vol. 49. — 856 p.
3. Ахрем А. А., Лахвич Ф. А., Хрипач В. А. // ХГС. — 1981. — № 9. — С. 1155.
4. Кулинкович О. Г., Свиридов С. В., Василевский Д. А., Савченко А. И. // ЖОрХ. — 1991. — Т. 27. — С. 294.
5. Lee J., Kim H., Kim Cha J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1996. — Vol. 118, N 1. — P. 291.

Ж. В. Игнатович, Т. В. Чернихова, Р. В. Скупская,
Н. Ф. Бондарь, Е. В. Королева, Ф. А. Лахвич

*Институт биоорганической химии
НАН Беларуси, Минск 220141*

Поступило в редакцию 15.12.98

ХГС. — 1999. — № 2. — С. 277
