ТЕРПЕНИ І ТЕРПЕНОЇДИ. БОРНЕОЛ ТА ЙОГО ЕСТЕРИ

Листван В.М., Гергало І.Ю., Листван В.В.

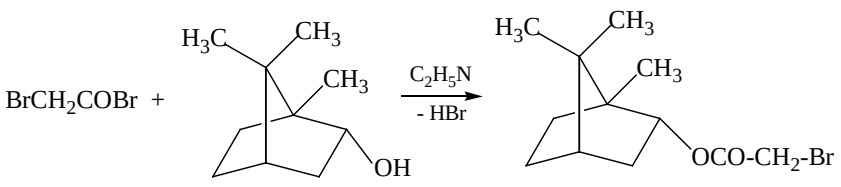
Житомирський державний університет імені Івана Франка, *listvan@ukr.net*

Поширеність терпенів і їх оксигеновмісних похідних у живій природі (головним чином, в рослинах) загальновідома. Терпени і терпеноїди є природніми органічними сполуками, відіграють певну роль в рослинних організмах, разом з тим багато з них мають виражену біологічну активність і щодо людського організму, залишаючись при цьому до певної міри нешкідливими для нього. Відома низка лікарських препаратів на основі терпенів, зокрема, похідних ментолу, тимолу та ін. [1]. Близький до ментолу є інший аліциклічний спирт (але вже біциклічний) – борнеол. Найвідомішою похідною борнеолу є продукт його окиснення – біциклічний кетон камфора, що має застосування в техніці і медицині, як і її похідні (зокрема, бромкамфора).

Борнеол теж зустрічається в природі у вигляді естерів, особливо борнілацетату, з якого переважно і добувається.

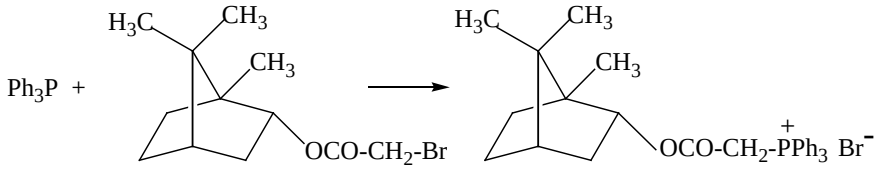
Ми розробили зручний спосіб одержання естерів борнеолу і ненасичених кислот, зокрема кислоти теж природного походження коричної (борнілсукцинату), деяких інших природних ненасичених кислот та їх синтетичних аналогів. Синтез здійснюється через фосфонієву сіль, що містить фрагмент борнеолу, та відповідний алкіліденфосфоран з наступною реакцією Віттіга. Для отримання фосфонієвої солі потрібна борніловмісна галогенопохідна.

Борніловий естер бромоетанової кислоти був отриманий взаємодією бромоацетилброміду з борнеолом.



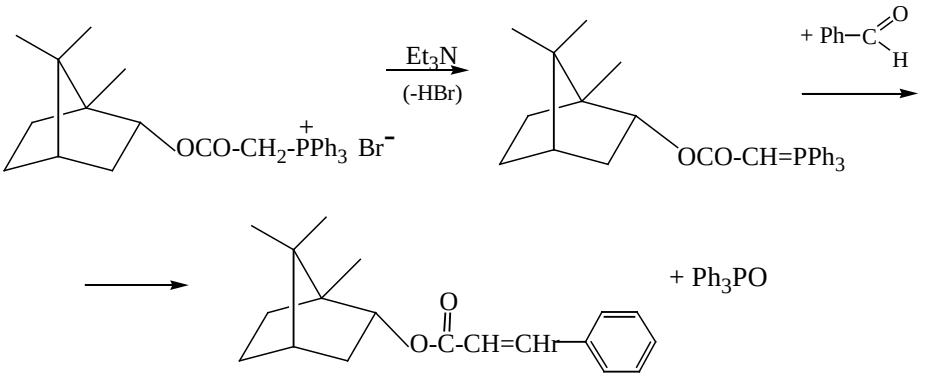
Реакція проводилась у диметилформаміді при охолодженні і у присутності піридину для зв'язування гідрогенброміду. Борнілбромоацетат утворюється у вигляді густої олії.

Далі ми вводили його в реакцію з трифенілфосфіном, отримуючи борнілвмісну фосфонієву сіль:

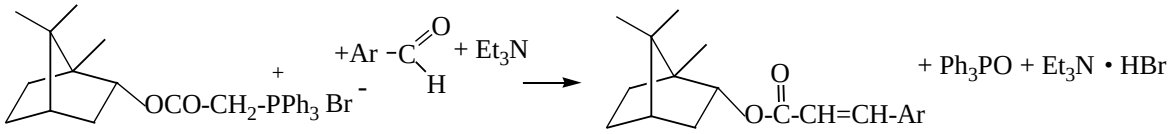


Реакція проводилась у бензені або толуені при кімнатній температурі. Фосфонієва сіль повільно, протягом декількох годин, випадає у вигляді кристалічного осаду (солі не розчинні в неполярних чи малополярних розчинниках). Вона є своєрідним естером борнеолу і може бути використана для синтезу борнілових естерів ненасичених кислот.

Для отримання цих естерів фосфонієву сіль слід перетворити у відповідний алкіліденфосфоран (фосфорілід) дією деяких основ. Зручною основою в даному випадку є триетиламін, який здатний відщеплювати HBr від похідний солей і перетворювати їх сполуки зі зв'язком P=C (фосфорани). У присутності альдегідів далі відбувається реакція Віттіга. При використанні бензальдегіду утворюється борніловий естер коричної кислоти:

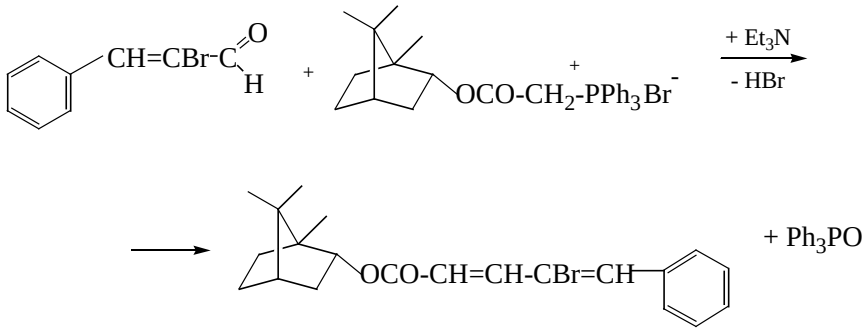


Інші ароматичні альдегіди дають в цих умовах борнілові естери заміщених коричних кислот (природних чи їх синтетичних аналогів). Загальна схема цих перетворень



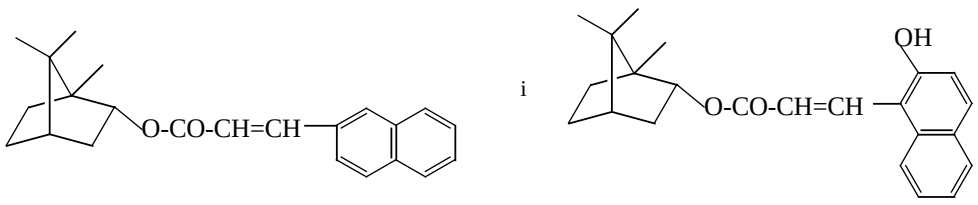
Здійснено синтези на основі низки ароматичних альдегідів бензенового ряду (п-хлоробензальдегід, 2,4-дихлоробензальдегід, м-нітробензальдегід, п-диметиламінобензальдегід, ванілін, а також альдегіди нафталенового ряду: 2-нафтойний та 2-гідрокси-1-нафтойний альдегід.

2-Бромокоричний альдегід в результаті реакції утворює естер ненасиченої кислоти з двома подвійними зв'язками (дієнової):

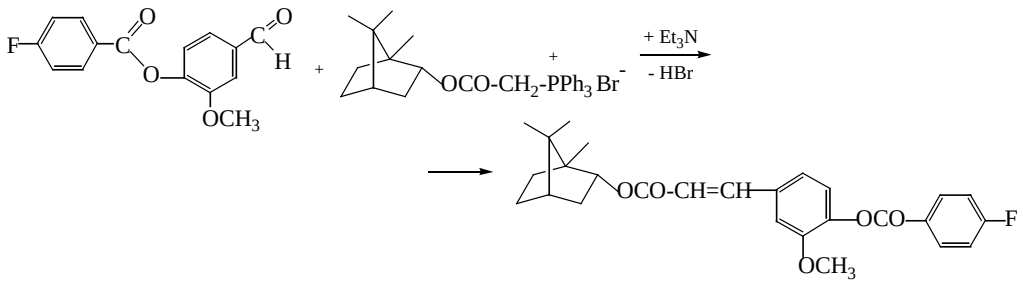


Борніловий естер 4-бромо-5-феніл-2,4-пентадієнової кислоти випадає в осад у вигляді великих безбарвних пластинчастих кристалів з Т.пл. 112-113^0 і легко перекристалізовується з етанолу. Будову речовини підтверджено даними спектроскопії ЯМР.

Нафталенові альдегіди, а саме: 2-нафтойний альдегід і 2-гідрокси-1-нафтойний альдегід дають нафталенові аналоги коричної і кумаринової кислоти відповідно:



Ацилюванням ваніліну п-флуоробензойною кислотою у присутності $POCl_3$ і піридину ми отримали відповідний ацильований альдегід, з якого далі синтезували ще складніший борінловий естер



В молекулі останньої сполуки містяться фрагменти борнеолу, ваніліну, ферулової кислоти та п-флуоробензойної кислоти і ці фрагменти безумовно будуть мати вплив на біологічну активність сполук.

1. *В.Н.Листван, В.В.Листван, А.В.Малишевская, С.Е.Дейнека.* Трифенилфосфониевые соли бензильного типа и их антимикробные свойства. //Журнал органічної та фармацевтичної хімії.- 2008.- Т.6, Вип. 4 (24).- С.77-81.