

Аддукт Дильса-Альдера левоглюкозенона и изопрена в подходах к иридоидам

© Файзуллина¹⁺ Лилия Халитовна, Каримова² Регина Данилевна,
Рябова³ Алена Сергеевна, Галимзянова³ Наиля Фауатовна
и Валеев^{1*} Фарид Абдуллович

¹ Уфимский институт химии РАН. пр. Октября, 71. г. Уфа, 450054. Россия.
Тел: (3472) 35-60-66. E-mail: sinvmet@anrb.ru

² Башкирский государственный университет. ул. Заки Валиди, 32а. г. Уфа, 450076. Россия.
Тел: (3472) 29-97-07. E-mail: chemistry@bsunet.ru

³ Уфимский институт биологии РАН. пр. Октября, 71. г. Уфа, 450054. Россия.
Тел: (3472) 35-57-04. E-mail: galnailya@yandex.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: иридоиды, левоглюкозенон, аддукты Дильса-Альдера, альдольная конденсация.

Аннотация

Одним из наиболее широко распространенных путей получения сложных природных соединений является использование в химических синтезах оптически активных, но более простых, а потому доступных соединений. Таким хиральным источником является левоглюкозенон, обладающий уникальной структурой, высокой реакционной способностью и в то же время достаточной стабильностью; он нашел применение в синтезе ряда природных соединений и продолжает изучаться в этом плане. Благодаря способности левоглюкозенона взаимодействовать с 1,3-диенами по реакции Дильса-Альдера в стереоконтролируемых условиях, динитросоединениями по реакции Михаэля открывается возможность для получения хиральных производных, перспективных для использования в синтезах широкого класса природных соединений, в том числе, терпеноидов. В продолжение работ в направлении иридоидов нами разработан новый подход на основе аддукта Дильса-Альдера левоглюкозенона и изопрена - 4-метил-10,12-диоксатрицикло[7.2.1.0^{2,7}]додец-4-ен-8-она (**1**). Так, учитывая тот факт, что при кипячении аддукта Дильса-Альдера левоглюкозенона и изопрена **1** в бензоле в присутствии *p*-TsOH происходит изомеризация двойной связи, мы изучили возможности синтеза иридоидов с использованием изомеризованного аддукта – 4-метил-10,12-диоксатрицикло[7.2.1.0^{2,7}]додец-3-ен-8-она (**2**).

Озонолитическое расщепление двойной связи и последующая обработка озонидов Me₂S в аддукте **2** привели к нестабильному альдегидокетону (**3**) – (1*S*,2*S*,3*R*,5*R*)-4-оксо-3-(3-оксобутил)-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октан-2-карбальдегиду. Окисление полученного дикарбонильного соединения **3** KMnO₄ протекало со значительным осмолением, тогда как окисление по Джонсу гладко приводило к кислоте. Попытка хроматографического выделения кислоты оказалась безуспешной. Поэтому кислоту без выделения этерифицировали diazometаном, полученный эфир **4** – (1*S*,2*S*,3*R*,5*R*)-метил-4-оксо-3-(3-оксобутил)-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октан-2-карбоксилат идентифицировали.

Внутримолекулярную альдольную конденсацию в дикетоне **4** осуществили в бензоле в присутствии каталитического количества DBU (1,8-дiazобицикло[5.4.0]-ундец-7-ена). Структура соединения – метил (1*R*,9*S*)-2-гидрокси-4-оксо-11,12-диоксатрицикло[7.2.1.0^{2,7}]додекан-8-карбоксилата (**5**) была доказана на основании спектров ЯМР ¹H и ¹³C. Изучена фунгицидная активность полученного целевого соединения. Так, соединение **5** в концентрации 0.5% в DMSO (диметилсульфоксид) оказывало выраженное фунгистатическое действие на развитие *Rhizoctoniasolani*, задерживая рост мицелия и формирование хламидоспор.