

Реакция Михаэля левоглюкозенона с енаминами α -алкилциклоалканонов СН-кислотами и линейными нитроэфирами

© Файзуллина⁺ Лилия Халитовна, Халилова Юлия Александровна,
Галимова Юлия Сергеевна, Салихов Шамиль Мубаракovich
и Валеев* Фарид Абдуллович

Уфимский институт химии РАН. пр. Октября, 71. г. Уфа, 450054. Россия.

Тел.: (3472) 35-60-66. E-mail: sinvmet@anrb.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: левоглюкозенон, аддукты Михаэля, СН-кислоты, нитросоединения.

Аннотация

Реакции Михаэля левоглюкозенона с нуклеофилами отличаются высокой регио- и стереоселективностью. При использовании бинуклеофилов эти реакции протекают с участием связей С=C и С=О и позволяют получать конденсированные гетероциклические системы, содержащие углеводный фрагмент.

На основе аддуктов Михаэля левоглюкозенона и циклоалканонов, полученных через енамины последних, разработана схема синтеза хиральных лактонов среднего и большого размеров. С целью расширения арсенала используемых в синтезе лактонов аддуктов Михаэля изучены возможности получения продуктов 1,4-присоединения диенолята циклопентенона к левоглюкозенону, с использованием α -аллилциклогексенаминов, СН-кислот, в том числе нитросоединений. Синтез аддукта Михаэля левоглюкозенона и аллилциклогексанона осуществили енаминным способом. Попытка получения литиевого енолята действием на аддукт Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона LiNH₂ привела селективному восстановлению кетогруппы циклогексанового фрагмента с получением 4-х диастереомеров и незначительных количеств α -аллилированного аддукта Михаэля. Аддукты левоглюкозенона с этоксикарбонилциклопентаном и -циклододеканом получили с использованием СН-кислот в присутствии тетраметилгуанидина (TMG) в CH₂Cl₂. Линейные нитроаддукты Михаэля синтезировали в толуоле при действии TBA-OH-K₂CO₃. Во всех случаях реакция сопровождается образованием диастереомерной смеси аддуктов. Структура, полученных соединений установлена на основании спектров ЯМР ¹H и ¹³C с применением двумерных стандартных корреляционных методик HNCosy, HSQC, HMBC, NOESY.

Новые аддукты Михаэля перспективны для последующего использования в синтезе модифицированных лактонов среднего и большого размеров по ранее разработанной схеме, а также карбоциклических соединений для синтеза терпеноидов и их аналогов.