

Региоселективное восстановление кетогрупп в аддукте Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона

© Файзуллина⁺ Лилия Халитовна, Галимова Юлия Сергеевна,
Халилова Юлия Александровна, Тагиров Артур Ринатович
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, селективное восстановление кетогрупп.

Аннотация

Аддукты Михаэля левоглюкозенона и циклоалканонов являются удобными хиральными соединениями для синтеза различных биологически активных соединений благодаря наличию 2-х реакционноспособных кетогрупп, латентных альдегидной и виц-диольной функций. Реакция раскрытия 1,6-ангидромостика действием HCl-MeOH позволила разработать на базе полученных аддуктов Михаэля схему синтеза хиральных лактонов среднего и большого размеров. На основе аддукта левоглюкозенона и циклогексанона найдены способы избирательного восстановления ацетального центра действием TMSCl-NaI, изучены реакции внутримолекулярной альдольной конденсации. Разработаны способы дифференциации кетогрупп в аддуктах Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона, протекающие региоселективно по кетогруппе углеводного остатка: кетализация с образованием диоксоланов и диметилкетала; реакция Виттига-Кори с образованием дихлорметилиденового производного; реакция Кори-Чайковского с получением эпоксида. В данной статье мы сообщаем о способах региоселективного восстановления кетогрупп в аддуктах Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона. Так, нами обнаружено, что при восстановлении диастереомерных аддуктов Михаэля NaBH₄ и Red-Al оказались активными, но не селективными восстанавливающими реагентами. NH₂Li и NaBH(OAc)₃ проявили высокую региоселективность по отношению к кетогруппам циклогексанонового фрагмента и углеводного остатка соответственно. Последний и микробиологический способы с использованием *Saccharomyces cerevisiae* демонстрируют сходные региохимические результаты восстановления кетогрупп в аддуктах.