

Модификация нитрофункции в аддукте Михаэля α -бромлевоглюкозенона и 2,2-диметил-1,3-динитропропана

© Файзуллина¹⁺ Лилия Халитовна, Канчурина² Миннигуль Махамадьяновна 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. З. Валиди, 32. г. Уфа, 450076. Россия.

E-mail: iskakovamm@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: левоглюкозенон, аддукты Михаэля, нитрогруппа, реакция Неффа.

Аннотация

Нитросоединения широко используются в органическом синтезе благодаря возможности трансформации их в карбонильные производные по реакции Неффа, в амины, нитрилы, оксимы, гидроксил-амины и имины путем восстановления нитрогруппы. (-)-(1S,2R,3S,8R)-4,4-Диметил-3-нитро-9,11-диоксатрицикло-[6.2.1.02,6]-ундец-5-ен-7-он (**1**) является перспективным соединением для синтеза циклопентаноидов. Структурное сходство его с иридоидами, протоиллудановыми сесквитерпеноидами стимулировали нас на изучение возможностей этого соединения в этом направлении. Для трансформации нитропроизводных по реакции Неффа известны различные методы: (1) обработка нитронатов кислотой, (2) окисление нитронатов и (3) восстановление нитроалкенов. Попытки модификации нитрогруппы в аддукте **1** привели к неожиданным результатам. Так, усилия по переводению нитрогруппы в карбонильную в стандартных условиях реакции Нефа не приводили к желаемому результату – исходное соединение оказывалось инертным. Обработка аддукта **1** 15%-ным водным раствором $TiCl_3$ привела к гидроксилрованию еноновой системы по гетерореакции Михаэля с получением трициклических спиртов с хорошим выходом в соотношении 1:6 ($\alpha:\beta$). Установлено, что снятие сопряжения в блокировании кетофункции диоксолановой защитной группой либо гидрированием или эпоксидированием двойной связи позволяет реализовать реакцию Нефа путем расщепления *аци*-нитроформы озонном или оксоном (гидропероксид моносульфата калия) в присутствии Na_2HPO_4-NaOH . Разработаны методы модификации нитрогруппы в (-)-(1S, 2R,3S,8R)-4,4-диметил-3-нитро-9,11-диоксатрицикло[6.2.1.02,6]ундец-5-ен-7-оне (**1**), позволяющие осуществить её трансформацию в спирты, оксимы и амины. Восстановление нитрогруппы осуществили борогидридом никеля *in situ* и Ni/Ra. Гидростаннирование диоксоланового производного действием $Bu_3SnH - AIBN$ в кипящем толуоле привела к получению оксима (-)-(1S,2R,8R)-4,4-диметил-7,7-этилендиокси-9,11-диоксатрицикло[6.2.1.02,6]ундец-5-ен-3-она.