

Гомологизация и перегруппировки в ряду би- и трициклических кетонов и их производных

В.А. Гладаренко

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

Обоснования. Лактоны представляют собой циклические сложные эфиры, содержащиеся в широком спектре природных соединений [1]. Синтетический потенциал лактонов включает возможность их превращения в соответствующие аналоги γ -аминоасляной кислоты, которые могут быть использованы в терапии нейродегенеративных заболеваний [2].

Цель — гомологизация и перегруппировки би- и трициклических карбонильных соединений и их производных.

Методы. Подтверждение структуры полученных соединений производилось с помощью физико-химических методов анализа: тонкослойной хроматографии, измерения температуры плавления, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Результаты. Гомологизация для бициклических терпеноидов и родственных им соединений в литературе практически не описана, что представляет собой предпочтительное направление для дальнейшего изучения. На примере взаимодействия камфенилона (1) с этилдиазоацетатом (2) в присутствии $AlCl_3$ удалось получить продукты расширения цикла 3а-с. При гидролизе смеси эфиров енола 3а-с образуется β -кетозфир 4, для которого были изучены некоторые химические свойства. Были получены α -замещенные производные 6, 8, а также β -гидроксиэфир 7 и гомокамфенилон 5, которые являются перспективными субстратами

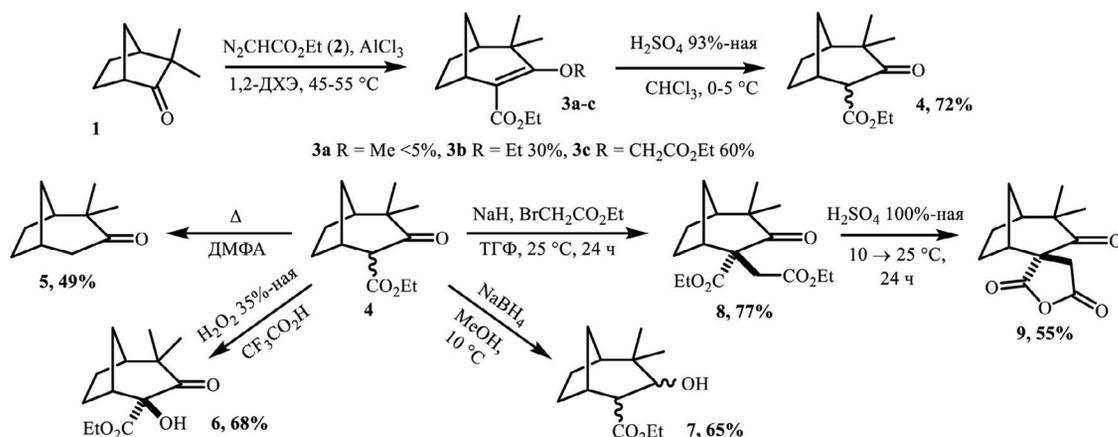


Рис. 1. Схема синтеза β -кетозфира и его химические свойства

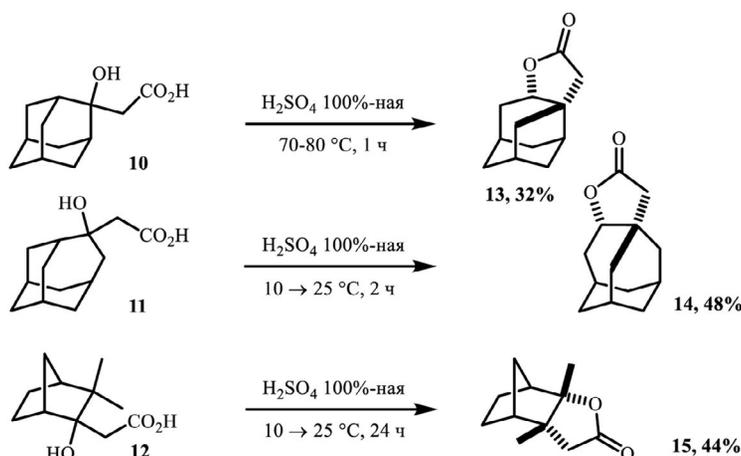


Рис. 2. Схема взаимодействия β -гидроксикислот со 100 %-ной серной кислотой

для изучения перегруппировок по типу Вагнера–Меервейна. В результате взаимодействия диэфира 8 со 100 % серной кислотой образуется спироциклический ангидрид 9, вместо предполагаемого продукта перегруппировки (рис. 1).

Следующий этап работы заключался в изучении скелетных перегруппировок би- и трициклических производных, на примере субстратов адамантанового ряда и его гомолога. В условиях реакции Реформатского были получены β-гидроксикислоты, которые далее обрабатывали концентрированной серной кислотой. При взаимодействии соединений 10, 11 и 12 со 100 % H₂SO₄ были получены продукты перегруппировки 13, 14 и 15 соответственно (рис. 2).

Выводы. Изучена возможность α-функционализации и восстановления гомологов камфенилона. Отдельно показана возможность получения β-гидроксикислот в условиях реакции Реформатского для некоторых би- и трициклических кетонов, которые являются перспективными субстратами для скелетных перегруппировок.

Ключевые слова: гомологизация; скелетная перегруппировка; β-кетозфиры; реакция Реформатского; β-гидроксикислоты; лактоны.

Список литературы

1. Rayabharapu D.K., Cheng C.-H. Synthesis of seven-membered lactones via nickel- and zinc-catalyzed highly regio- and stereoselective cyclization of 2-iodobenzyl alcohols with propiolates // J Am Chem Soc. 2002. Vol. 124, N 20. P. 5630–5631. doi: 10.1021/ja017390p
2. Kim S.-J., Kang H.-Y., Sherman D.H. Synthesis of triketide d-lactones // Synthesis. 2001. T 12, P. 1790–1793. doi: 10.1055/s-2001-17514

Сведения об авторе:

Владислав Александрович Гладаренко — магистрант, группа 1-ХТФ-23ХТФ-104М, химикотехнологический факультет; инженер НИС кафедры «Органическая химия»; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: gladarenko.va@mail.ru

Сведения о научном руководителе:

Илья Михайлович Ткаченко — кандидат химических наук; доцент кафедры «Органическая химия»; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: ilya.m.tkachenko@gmail.com