

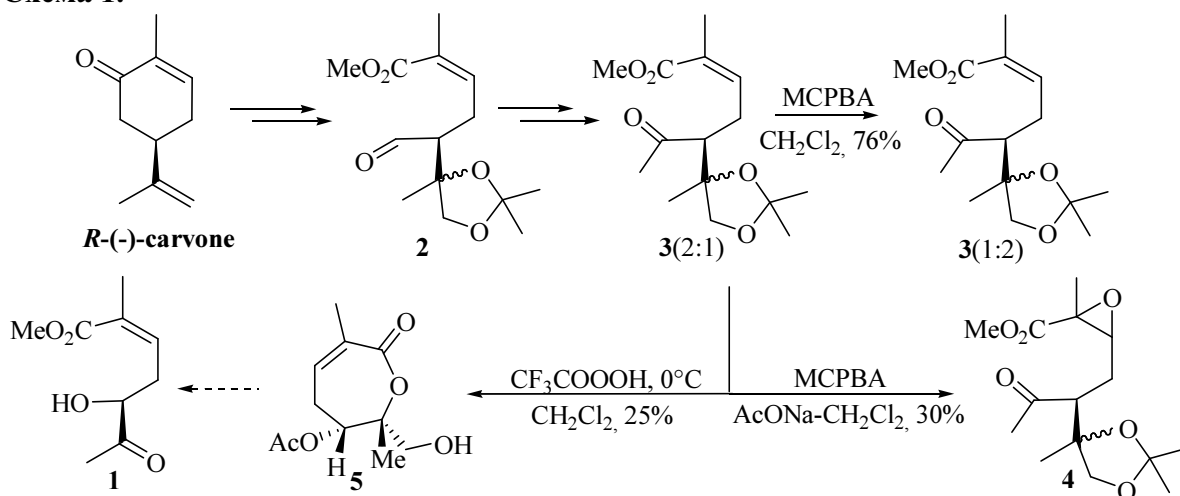
DOI: 10.15643/vnrm-2023-25

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ В РЕАКЦИЯХ БАЙЕРА-ВИЛЛИГЕРАС НАДКИСЛОТАМИ РАЗНОТИПНО ФУНКЦИОналиЗИРОВАННОГО БЛОКА, СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТЫ ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, АЦЕТОНИДА С ЧЕТВЕРТИЧНЫМ ЦЕНТРОМ И МЕТИЛКЕТОНА

Сунагатуллина Г.Р.

Уфимский институт химии УФИЦ РАН,
лаборатория синтеза низкомолекулярных биорегуляторов, Уфа, Россия
e-mail: gsunagatullina95@mail.ru

В данной работе с целью выхода к нор-спирту **1** и испытания в реакциях Байера-Виллигера (B-V) с надкислотами из **2** [1] был приготовлен блок **3** (Схема 1). Спирт **1** запланирован для использования в синтезе азиридинов аналогов эпотилона В по разработанной в [1] схеме.

Схема 1.

Синтез метилкетона **3** из альдегида **2** выполнен в традиционном варианте конденсацией с MeMgI и последующим окислением образующегося спирта. Метилкетон **3** вводили в реакцию Байера-Виллигера с 1.5 экв. MCPBA в CH₂Cl₂ при 40°C. После обработки реакционной массы и хроматографической очистки на SiO₂ выделили ацетонид **3** с измененным изомерным составом. Так, если в исходном **3** изомерный состав определялся как 2:1, то в новом продукте это соотношение поменялось на обратное, т.е. как 1:2.

Далее изучены реакции **3** в системах MCPBA-AcONa/CH₂Cl₂ и CF₃CO₃H. Для подавления кислотно-катализируемой изомеризации ацетонида **3** реакцию Байера-Виллигера провели в системе MCPBA-AcONa. При этом, однако, был выделен с умеренным выходом эпоксид **4**.

Обнадеживающие результаты были получены в реакции **3** с трифторнадуксусной кислотой. В реакции эквимольных количеств **3** и трифторнадуксусной кислоты происходило быстрое израсходование **3** с образованием смеси продуктов. После очистки колоночной хроматографией на SiO₂ удалось выделить основной лактон **5**, который содержит необходимые для последующей работы группы и функции. По сути **5** – это предшественник в формировании через **1** ключевого тиазолсодержащего блока Ерo.

Возможные пути образования и структуры **3** и **5** приняты на основании данных квантовохимических расчетов и 2D спектров.

Литература

1. Валеев Р.Ф., Сунагатуллина Г.Р., Лоза В.В., Лобов А.Н., Мифтахов М.С. // Журнал органической химии. 2021. Т.57. №6. С.802–819.