

## СИНТЕЗ НОНАНО-9-ЛАКТОНА, АННЕЛИРОВАННОГО С $\delta$ -ЛАКТОННЫМ ЦИКЛОМ

© 2019 г. Л. Х. Файзуллина\*, А. Р. Тагиров, Ш. М. Салихов, Ф. А. Валеев

ФГБУН «Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,  
450054, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 69

\*e-mail: sinvmet@anrb.ru

Поступила в редакцию 30 апреля 2019 г.

После доработки 16 октября 2019 г.

Принята к публикации 24 октября 2019 г.

С целью получения аннелированных дилактонов в аддуктах Михаэля левоглюкозенона циклогексанона осуществлена модификация углеводного остатка в  $\delta$ -лактон и его производные, конденсированные с октагидрохромановым бициклом. Последующее окислительное расщепление мостика в октагидрохромановом фрагменте действием РСС (пиридиний хлорхромат) привело к получению нонано-9-лактона, аннелированного в  $C^6$ – $C^7$ -положениях с  $\delta$ -лактоном и  $\delta$ -метиллактолом. Установлено, что наличие карбонильной функции в углеводном остатке препятствует разрыву С–С-связи.

**Ключевые слова:** левоглюкозенон, аддукты Михаэля, ацетали, кетали, лактоны, дилактоны, окислительный разрыв С–С-связи.

**DOI:** 10.1134/S0514749219120048

Хиральные лактоны среднего и большого размеров, получаемые в 2 стадии из аддуктов Михаэля левоглюкозенона и циклоалканонов [1–3], содержат аннелированный с лактонным кольцом углеводный остаток, привлекательный для его превращения в лактоны обычного размера цикла. Как известно,  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактоны, конденсированные с центральным карбо- или гетероциклическим кором, вносят существенный вклад в биологическую активность соответствующего природного соединения [4–12]. С целью получения конденсированного дилактона подобного строения мы изучили возможности превращения углеводного остатка в аддуктах Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона в аннелированный в положениях  $C^6$ – $C^7$  с  $\delta$ -лактоном нонано-9-лактон.

В дикетонах **1a, b** кетогруппы защитили в виде диоксоланов **2a, b** [13] и после раскрытия 1,6-ангидромостика действием  $ZnCl_2$  в  $Ac_2O$  получили ацетаты **3a, b** (схема 1).

Гидролиз диацетатов **3a, b** осуществляли действием  $KOH$ – $EtOH$ – $H_2O$ . Полученные диолы перевели в кетали **4a, b** действием  $p$ - $TsOH$  в метаноле. Альтернативный способ гидролиза-кетализации диацетатов **4a, b** действием  $MeONa$  в  $MeOH$  оказался эффективнее и привёл также к продуктам селективного метилирования только полукетальных центров (схема 2).

Об образовании соединений **4a, b** в спектре  $^1H$ – $^{13}C$  НМВС свидетельствуют корреляционные пики  $H^{5'}/C^{6'a}$  и  $OCH_3/C^{6'a}$ . Наличие эффекта Оверхаузера

Схема 1.

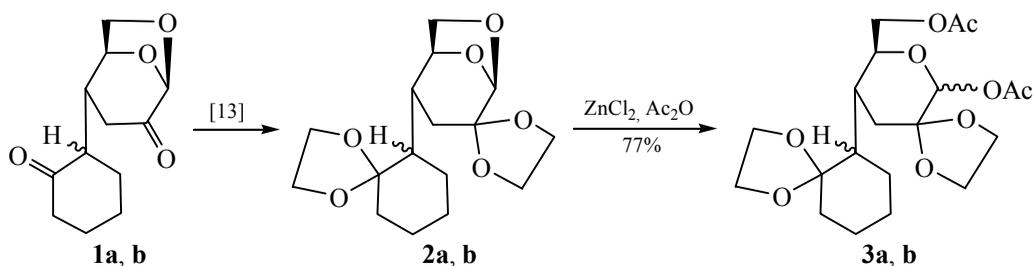
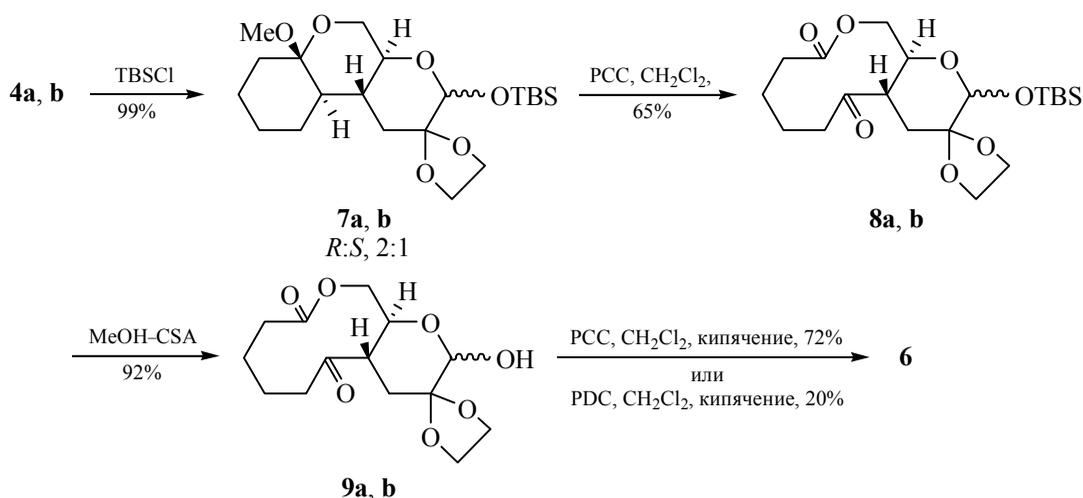




Схема 3.



Так, обработка лактолов **4a, b** TBSCl в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии имидазола привела к TBS-эфирам **7a, b**. Окислительным расщеплением C–C-связи в силанах **7a, b** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  действием PCC получили аномерные нонано-9-лактоны **8a, b**. Гидролиз защитной группы в метаноле в присутствии камфорсульфо кислоты (CSA) с хорошим выходом привел к лактолам **9a, b**, стадия окисления полуацеталей **9a, b** завершила синтез дилактона **6** с общим выходом 43% на 4 стадии (схема 3).

Для выяснения степени влияния  $\delta$ -лактонного карбонила на реакцию расщепления C–C-связи в октагидрохромановом фрагменте его метилировали действием  $\text{MeMgI}$ . После обработки полученной смеси аномерных полукеталей **10a, b** PCC произошло гладкое расщепление C–C-связи с образованием диастереомерных лактонов **11a, b** с наиболее высоким выходом в этом ряду полукеталей – 78%. (схема 4).

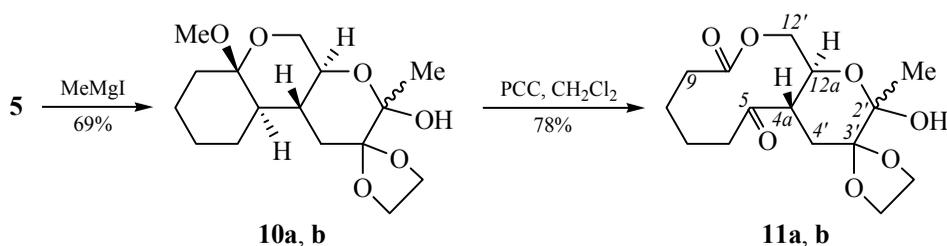
Об образовании лактонов **11a, b** свидетельствуют сигналы карбоксильной группы при 172.62 [172.47] м.д., а также корреляционный пик  $\text{H}^{12A}$ /

$\text{C}=\text{O}$  в спектре НМВС. Карбонильный атом углерода  $\text{C}^5$  регистрируется при 208.01 [208.00] м.д., который в спектре НМВС коррелирует с протонами  $\text{H}^{4A}$  и  $\text{H}^{12A}$ . Так как конфигурация центра  $\text{C}^{12a}$  в ходе реакции не затрагивается, наличие эффекта Оверхаузера между протонами  $\text{H}^{12A}$  с протоном  $\text{H}^{4a}$  позволяют утверждать о *S*-конфигурации центра  $\text{C}^{4a}$ .

Таким образом, наличие карбонильной функции в углеводном остатке полукеталей препятствует расщеплению C–C-связи. Введение метильной группы, несмотря на её удалённость от реакционного центра, как и в [14], способствует этому превращению (см. таблицу). Учитывая тот факт, что эти заместители не оказывают существенного влияния на конформацию молекулы, их действие на реакционную способность рассматриваемых полукеталей можно отнести к эффекту поля.

В результате исследования осуществлены синтезы нонано-9-лидов, в том числе аннелированного  $\delta$ -лактонным циклом, перспективные для изучения взаимосвязи структура – активность в ряду полученных лактонов из левоглюкозенона.

Схема 4.



Окисление кеталей в лактоны действием PCC.

№	Кеталь	Лактон	Выход, %
1 <sup>a</sup>			42
2 <sup>b</sup>			—
3			—
4			78
5 <sup>b</sup>			65

<sup>a</sup> [1].

<sup>b</sup> [15].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре Bruker AM-300 (Германия) с рабочими частотами 300 ( $^1\text{H}$ ) и 75.47 МГц ( $^{13}\text{C}$ ) соответственно и спектрометре Bruker Avance III (Германия), 500 МГц, растворитель  $\text{CDCl}_3$ , использование других растворителей указано в каждом конкретном случае. Масс-спектры зарегистрированы на ВЭЖХ масс-спектрометре LCMS-2010 EV Shimadzu (Япония) с одним квадруполем в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов при потенциале капилляра 4.5 и  $-3.5$  кВ соответственно, ионизация электрораспылением, элюент —

$\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$  ИК спектры сняты на приборах Shimadzu IR Prestige-21 (Япония) или Bruker Tensor 27 (Германия) (в пленке или в вазелиновом масле). Для аналитической ТСХ применяли пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (г. Краснодар). Температуры плавления измеряли на приборе Voëtius РНМК 05 (Германия). Элементный анализ проводили на СНNS(O)-анализаторе Евро-3000 (Италия). Углы оптического вращения измеряли на поляриметре Perkin Elmer-341 (США).

Реактивы PCC (98%), PDC (99%), CSA (99%), *n*-TsOH (99%) были приобретены в Sigma Aldrich, TBSCl (98%) — ABCR. Очистку растворителей

проводили по известным методикам [16–18], и они имели константы, соответствующие литературным данным [16–18].

**6a'-Метоксидекагидро-1'H-спиро([1,3]диоксолан-2,2'-пирано[2,3-с]хромен)-3'-ол (4a, b).** К раствору 880 мг (2.27 ммоль) бидиоксаланов **2a, b** в 10.0 мл  $\text{As}_2\text{O}$  при перемешивании и охлаждении добавили 380 мг (2.27 ммоль)  $\text{ZnCl}_2$  и перемешивали до исчезновения исходного (контроль методом ТСХ). Затем реакционную массу выливали в ледяной раствор 15.0 мл насыщенного водного раствора  $\text{NaHCO}_3$ , продукты реакции экстрагировали этилацетатом ( $3 \times 15$  мл). Экстракт сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли, остаток хроматографировали на  $\text{SiO}_2$ . Выход 830 мг (71%), карамель,  $R_f$  0.8 (петролейный эфир–этилацетат, 1:1). ИК спектр,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3378, 2940, 2867, 1735, 1706, 1374, 1234, 1123, 1097, 1038, 951, 908.

Раствор 830 мг (21.10 ммоль) диацетатов **3a, b** и 1 г КОН в 2.2 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 6.7 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  перемешивали 30 мин (контроль методом ТСХ). Смесь нейтрализовали 10%-ным раствором  $\text{HCl}$  до pH 7, экстрагировали  $\text{EtOAc}$  ( $3 \times 10.0$  мл), объединенные органические слои промывали насыщенным раствором  $\text{NaCl}$ , сушили  $\text{MgSO}_4$ , концентрировали, сырую смесь 0.60 г растворяли в 5 мл абсолютного метанола и добавляли каталитическое количество  $\text{TsOH}$ . По окончании реакции (контроль ТСХ) растворитель отгоняли, остаток хроматографировали. Выход 420 мг (73%) в виде смеси 2 диастереомеров в соотношении 1:1. Кристаллическое вещество, т.пл.  $252^\circ\text{C}$ .  $R_f$  0.17 (петролейный эфир–этилацетат, 1:1). ИК спектр,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3357, 2932, 2887, 1086, 1050, 990, 869, 649. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.06–1.29 м (6H,  $\text{H}^{1B}$ ,  $\text{H}^{10b}$ ,  $\text{H}^{7B}$ ,  $\text{H}^{8B}$ ,  $\text{H}^{9B}$ ,  $\text{H}^{10B}$ ) [5H,  $\text{H}^{10b}$ ,  $\text{H}^{7B}$ ,  $\text{H}^{8B}$ ,  $\text{H}^{9B}$ ,  $\text{H}^{10B}$ ], 1.51–1.72 м (4H,  $\text{H}^{7A}$ ,  $\text{H}^{8A}$ ,  $\text{H}^{9A}$ ,  $\text{H}^{10A}$ ) [5H,  $\text{H}^{1B}$ ,  $\text{H}^{7A}$ ,  $\text{H}^{8A}$ ,  $\text{H}^{9A}$ ,  $\text{H}^{10A}$ ], 1.87–2.02 м (2H,  $\text{H}^{1A}$ ,  $\text{H}^{10a}$ ) [2H,  $\text{H}^{1A}$ ,  $\text{H}^{10a}$ ], 3.01 с (3H,  $\text{CH}_3$ ) [3.18 с (3H,  $\text{CH}_3$ )], 3.27 д.т (1H,  $\text{H}^{4a}$ ,  $^3J_{4a,5A}$  5.2,  $^3J_{4a,5B}$  10.3,  $^3J_{4a,10b}$  10.3 Гц) [3.68 д.т (1H,  $\text{H}^{4a}$ ,  $^3J_{4a,5A}$  5.1,  $^3J_{4a,5B}$  10.2,  $^3J_{4a,10b}$  10.3 Гц)], 3.52 т (1H,  $\text{H}^{5A}$ ,  $^2J_{5A,5B}$  10.3,  $^3J_{5A,4a}$  10.3 Гц) [3.53 т (1H,  $\text{H}^{5A}$ ,  $^2J_{5A,5B}$  10.3,  $^3J_{5A,4a}$  10.3 Гц)], 3.65 д.д (1H,  $\text{H}^{5B}$ ,  $^2J_{5B,5A}$  10.3,  $^3J_{5B,4a}$  5.2 Гц) [3.60 д.д (1H,  $\text{H}^{5B}$ ,  $^3J_{5B,5A}$  10.3,  $^3J_{5B,4a}$  5.2 Гц)], 3.94–4.12 м (8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.78 с (1H,  $\text{H}^2$ ) [4.62 с (1H,  $\text{H}^3$ )]. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 22.26 [22.43] ( $\text{C}^9$ ), 24.75 [24.37] ( $\text{C}^8$ ), 25.34 [25.31] ( $\text{C}^{10}$ ), 31.23 [31.29] ( $\text{C}^7$ ), 35.83 [35.85] ( $\text{C}^{10a}$ ), 35.73 [30.86] ( $\text{C}^1$ ), 46.55 [46.63] ( $\text{OCH}_3$ ), 47.03 [47.19] ( $\text{C}^{10b}$ ), 62.13 [62.58] ( $\text{C}^5$ ), 65.11 [65.26] ( $\text{OCH}_2$ ), 66.05 [65.60] ( $\text{OCH}_2$ ), 74.96 [67.94] ( $\text{C}^{4a}$ ),

96.46 [92.85] ( $\text{C}^3$ ), 97.93 [98.10] ( $\text{C}^{6a}$ ), 105.39 [105.80] ( $\text{C}^2$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 301 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 59.95, H 7.97.  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 59.98, H 8.05.  $M_{\text{выч}}$  300.35.

**(4a'S,6a'S,10a'R,10b'R)-6a'-Метоксиоктагидро-1'H-спиро([1,3]диоксолан-2,2'-пиран[2,3-с]хромен)-3'(10b'H)-он (5).** а. К раствору 38.94 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и 2.02 мл пиридина в атмосфере  $\text{Ar}$  добавляли 1.515 г (14.9 ммоль)  $\text{CrO}_3$  и перемешивали 20 мин. Затем к полученной реакционной массе добавляли 0.330 г (1.15 ммоль) спирта **4a, b** и перемешивали 7 мин (контроль методом ТСХ). Реакционную смесь обрабатывали насыщенным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , продукты реакции экстрагировали эфиром ( $3 \times 10$  мл). Экстракт сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель упаривали, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Выход 0.232 г (71%).

б. К раствору 76 мг (0.25 ммоль) лактола **4a, b** в 5.0 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при тщательном перемешивании небольшими порциями добавляли 190 мг (0.5 ммоль) PDC. Через 48 ч (контроль по ТСХ) в реакционную массу добавляли 5.0 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на  $\text{SiO}_2$ . Выход 65 мг (87%).

в. К раствору 130 мг (0.43 ммоль) лактола **4a, b** в 7.0 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при тщательном перемешивании небольшими порциями добавляли 186 мг (0.86 ммоль) PCC. Через 48 ч (контроль по ТСХ) в реакционную массу добавляли 8.0 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на  $\text{SiO}_2$ . Выход 90 г (70%), белые кристаллы, т.пл.  $81^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} +123.8^\circ$  ( $c$  1.0,  $\text{CHCl}_3$ ),  $R_f$  0.5 (петролейный эфир– $\text{EtOAc}$ , 1:1). ИК спектр,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3405, 2964, 1753, 1464, 1245, 1120, 1063, 665. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.15–1.34 м (5H,  $\text{H}^{10b}$ ,  $\text{H}^{7B}$ ,  $\text{H}^{8B}$ ,  $\text{H}^{9B}$ ,  $\text{H}^{10B}$ ), 1.55–1.62 м (2H,  $\text{H}^{8A}$ ,  $\text{H}^{9A}$ ), 1.71–1.76 м (2H,  $\text{H}^{1A}$ ,  $\text{H}^{10A}$ ), 2.02 м (1H,  $\text{H}^{7A}$ ), 2.18–2.24 м (2H,  $\text{H}^{1B}$ ,  $\text{H}^{10a}$ ), 3.13 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.54 т (1H,  $\text{H}^{5A}$ ,  $^2J_{5A,5B}$  10.6,  $^3J_{5A,4a}$  10.6 Гц), 3.75 д.д (1H,  $\text{H}^{5B}$ ,  $^2J_{5B,5A}$  10.6,  $^3J_{5B,4a}$  5.3 Гц), 4.05–4.08 м (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.05–4.08 м (2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.18–4.23 м (3H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^{4a}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 22.23 ( $\text{C}^9$ ), 24.87 ( $\text{C}^8$ ), 25.24 ( $\text{C}^{10}$ ), 31.04 ( $\text{C}^7$ ), 34.49 ( $\text{C}^{10a}$ ), 35.81 ( $\text{C}^1$ ), 46.77 ( $\text{OCH}_3$ ), 47.65 ( $\text{C}^{10b}$ ), 61.30 ( $\text{C}^5$ ), 65.48 ( $\text{OCH}_2$ ), 66.09 ( $\text{OCH}_2$ ), 76.82 ( $\text{C}^{4a}$ ), 97.88 ( $\text{C}^{6a}$ ), 102.73 ( $\text{C}^2$ ), 168.06 ( $\text{C}^3$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 299 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 60.11, H 7.37.  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 60.39, H 7.43.  $M_{\text{выч}}$  298.33.

**трет-Бутил{(4a'S,6a'S,10a'R,10b'R)-6a'-метокси-декагидро-1'H-спиро([1,3]диоксолан-2,2'-пирано-**

**[2,3-с]хромен-3'-илокси}диметилсилан (7a, b).** Раствор 150 мг (0.5 ммоль) спирта **4a, b**, 150 мг (1.0 ммоль) TBSCl и 68 мг (1.0 ммоль) имидазола в 15.0 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  перемешивали при комнатной температуре. После исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ) реакционную массу разбавляли водой (20.0 мл), затем экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 $\times$ 30.0 мл), экстракт сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняли, остаток хроматографировали на  $\text{SiO}_2$ . Выход 206 мг (99%). Маслообразное вещество,  $R_f$  0.45 (петролейный эфир–EtOAc, 1:1).

**Эпимер 7a.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.10 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 0.12 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 0.92 с [9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1.13–1.24 м (3H,  $\text{H}^{10b}$ ,  $\text{H}^{7B}$ ,  $\text{H}^{8B}$ ), 1.27 т (1H,  $\text{H}^{1B}$ ,  $^2J_{1B,1A}$  13.0,  $^3J_{1B,10b}$  12.8 Гц), 1.48–1.52 м (1H,  $\text{H}^{10B}$ ), 1.54–1.59 м (2H,  $\text{H}^{9B}$ ,  $\text{H}^{8A}$ ), 1.62–1.67 м (2H,  $\text{H}^{9A}$ ,  $\text{H}^{10A}$ ), 1.71–1.75 м (1H,  $\text{H}^{7A}$ ), 1.89 д.д. (1H,  $\text{H}^{1A}$ ,  $^2J_{1A,1B}$  13.0 Гц,  $^3J_{1A,10b}$  3.8 Гц), 2.04 д.д.д.д. (1H,  $\text{H}^{10a}$ ,  $^3J_{10a,10B}$  12.9,  $^3J_{10a,10A}$  2.8 Гц), 3.25 д.т. (1H,  $\text{H}^{4a}$ ,  $^3J_{4a,5A}$  5.1,  $^3J_{4a,5B}$  10.3,  $^3J_{4a,10b}$  10.3 Гц), 3.67 д.д. (1H,  $\text{H}^{5B}$ ,  $^2J_{5B,5A}$  10.5,  $^3J_{5B,4a}$  5.2 Гц), 3.94–4.09 м (4H,  $\text{H}^{5A}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.20–4.23 м (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.63 с (1H,  $\text{H}^3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: –4.16 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), –4.20 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 18.04 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 22.87 ( $\text{C}^9$ ), 24.98 ( $\text{C}^8$ ), 25.46 ( $\text{C}^7$ ), 25.72 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 36.40 ( $\text{C}^{10a}$ ), 36.67 ( $\text{C}^1$ ), 38.58 ( $\text{C}^{10}$ ), 46.45 ( $\text{C}^{10b}$ ), 62.30 ( $\text{C}^5$ ), 65.71 ( $\text{OCH}_2$ ), 67.06 ( $\text{OCH}_2$ ), 75.35 ( $\text{C}^{4a}$ ), 95.81 ( $\text{C}^{6a}$ ), 98.61 ( $\text{C}^3$ ), 105.73 ( $\text{C}^2$ ).

**Эпимер 7b.** ИК спектр,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3457, 2954, 1715, 1472, 1252, 1075, 838, 780, 665. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.05 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 0.07 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 0.84 с [9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1.46–1.50 м (2H,  $\text{H}^{1B}$ ,  $\text{H}^{7B}$ ), 1.60–1.63 м (2H,  $\text{H}^{8B}$ ,  $\text{H}^{9B}$ ), 1.82–1.93 м (2H,  $\text{H}^{1A}$ ,  $\text{H}^{9A}$ ), 2.01–2.05 м (2H,  $\text{H}^{7A}$ ,  $\text{H}^{8A}$ ), 2.18–2.23 м (1H,  $\text{H}^{10B}$ ), 2.39–2.41 м (1H,  $\text{H}^{10A}$ ), 2.52–2.58 м (1H,  $\text{H}^{10a}$ ), 2.72–2.77 м (1H,  $\text{H}^{10b}$ ), 3.38 д.т. (1H,  $\text{H}^{4a}$ ,  $^3J_{4a,5A}$  5.4,  $^3J_{4a,5B}$  10.2,  $^3J_{4a,10b}$  10.2 Гц), 3.69 м (1H,  $\text{H}^{5B}$ ), 3.92–4.10 м (4H,  $\text{H}^{5A}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.20–4.23 м (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.52 с (1H,  $\text{H}^3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: –3.59 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), –2.96 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 18.29 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 22.96 ( $\text{C}^9$ ), 25.74 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 27.09 ( $\text{C}^8$ ), 27.91 ( $\text{C}^7$ ), 34.52 ( $\text{C}^1$ ), 36.59 ( $\text{C}^{10a}$ ), 42.29 ( $\text{C}^{10}$ ), 49.09 ( $\text{C}^{10b}$ ), 65.53 ( $\text{C}^5$ ), 66.20 ( $\text{OCH}_2$ ), 66.93 ( $\text{OCH}_2$ ), 78.25 ( $\text{C}^{4a}$ ), 98.36 ( $\text{C}^3$ ), 98.59 ( $\text{C}^{6a}$ ), 105.44 ( $\text{C}^2$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 415 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 60.71, H 9.19.  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Si}$ . Вычислено, %: C 60.83, H 9.24.  $M_{\text{выч}}$  414.24.

**(4a'S,12a'S)-2'-(трет-Бутилдиметилсилилокси)гексагидро-2'H-спиро([1,3]диоксолан-2,3'-пирано[2,3-с]оксецин)-5',10'(12'H,12a'H)-дион**

**(8a, b).** К раствору 168 мг (0.4 ммоль) TBS-эфиров **7a, b** в 5.0 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при тщательном перемешивании небольшими порциями добавляли 261 мг (1.2 ммоль) PCC. Через 48 ч (контроль по ТСХ) в реакционную массу добавляли 5.0 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на  $\text{SiO}_2$ . Выход 129 мг (65%) лактонов **8a, b**. Бесцветное маслообразное вещество,  $R_f$  0.42 (петролейный эфир–EtOAc, 1:1).

**Эпимер 8a.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.09 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 0.10 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 0.92 с (9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 1.42–1.48 м (1H,  $\text{H}^{7B}$ ), 1.52–1.58 м (1H,  $\text{H}^{8B}$ ), 1.72 д.д. (1H,  $\text{H}^{4B}$ ,  $^2J_{4B,4A}$  13.7,  $^3J_{4B,4a}$  3.9 Гц), 1.82–1.90 м (1H,  $\text{H}^{8A}$ ), 2.01–2.08 м (1H,  $\text{H}^{4A}$ ,  $\text{H}^{7A}$ ), 2.23–2.34 м (2H,  $\text{H}^{6B}$ ,  $\text{H}^{9B}$ ), 2.42–2.53 м (2H,  $\text{H}^{6A}$ ,  $\text{H}^{9A}$ ), 2.82 д.д.д.д. (1H,  $\text{H}^{4a}$ ,  $^3J_{4a,12a}$  5.9,  $^3J_{4a,4B}$  3.9,  $^3J_{4a,4A}$  9.8 Гц), 3.92–4.06 м (5H,  $\text{H}^{12B}$ ,  $\text{H}^{12a}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.18–4.20 м (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.42 т (1H,  $\text{H}^{12A}$ ,  $^2J_{12A,12B}$  10.7,  $^3J_{12A,12a}$  10.7 Гц), 4.68 с (1H,  $\text{H}^2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: –5.28 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), –4.32 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 17.99 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 20.38 ( $\text{C}^8$ ), 22.47 ( $\text{C}^7$ ), 25.58, 25.65, 25.70 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 34.07 ( $\text{C}^9$ ), 35.83 ( $\text{C}^4$ ), 41.09 ( $\text{C}^6$ ), 52.75 ( $\text{C}^{4a}$ ), 64.39 ( $\text{C}^{12}$ ), 65.74 ( $\text{OCH}_2$ ), 67.06 ( $\text{OCH}_2$ ), 75.12 ( $\text{C}^{12a}$ ), 97.94 ( $\text{C}^2$ ), 104.37 ( $\text{C}^3$ ), 172.23 ( $\text{C}^{10}$ ), 207.96 ( $\text{C}^5$ ).

**Эпимер 8b.** ИК спектр,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2956, 2857, 1740, 1706, 1472, 1252, 1249, 1193, 1068, 841, 782, 756. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.11 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 0.13 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 0.90 с [9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 1.52 д.д. (1H,  $\text{H}^{4B}$ ,  $^2J_{4B,4A}$  13.6,  $^3J_{4B,4a}$  3.9 Гц), 1.56–1.62 м (2H,  $\text{H}^{7B}$ ,  $\text{H}^{8B}$ ), 1.68 т (1H,  $\text{H}^{4A}$ ,  $^2J_{4A,4B}$  13.6,  $^3J_{4A,4a}$  13.6 Гц), 1.92–1.95 м (1H,  $\text{H}^{7A}$ ), 2.08–2.11 м (1H,  $\text{H}^{8A}$ ), 2.26–2.36 м (2H,  $\text{H}^{9B}$ ,  $\text{H}^{6B}$ ), 2.44–2.55 м (2H,  $\text{H}^{9A}$ ,  $\text{H}^{6A}$ ), 2.85–2.89 м (1H,  $\text{H}^{4a}$ ), 3.51 т.д. (1H,  $\text{H}^{12a}$ ,  $^3J_{12a,4a}$  10.6,  $^3J_{12a,12A}$  10.6,  $^3J_{12a,12A}$  5.6 Гц), 3.65 д.д. (1H,  $\text{H}^{12B}$ ,  $^2J_{12B,12A}$  10.6,  $^3J_{12B,12a}$  5.6 Гц), 3.93–4.22 м (5H,  $\text{H}^{12A}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.54 с (1H,  $\text{H}^2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: –5.33 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), –4.22 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 18.08 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 20.31 ( $\text{C}^8$ ), 23.29 ( $\text{C}^7$ ), 25.70 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ], 34.05 ( $\text{C}^9$ ), 35.84 ( $\text{C}^4$ ), 42.47 ( $\text{C}^6$ ), 52.81 ( $\text{C}^{4a}$ ), 62.57 ( $\text{C}^{12}$ ), 65.64 ( $\text{OCH}_2$ ), 66.97 ( $\text{OCH}_2$ ), 69.87 ( $\text{C}^{12a}$ ), 98.59 ( $\text{C}^2$ ), 106.12 ( $\text{C}^3$ ), 172.42 ( $\text{C}^{10}$ ), 207.85 ( $\text{C}^5$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 415 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 57.85, H 8.21.  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{Si}$ . Вычислено, %: C 57.94, H 8.27.  $M_{\text{выч}}$  414.57.

**(4a'S,12a'S)-2'-Гидроксигексагидро-2'H-спиро([1,3]диоксолан-2,3'-пирано[2,3-с]оксецин)-5',10'(12'H,12a'H)-дион (9a, b).** К раствору 105 мг (0.25 ммоль) TBS-эфиров **8a, b** в 5.0 мл MeOH добавляли каталитические количества CSA. Через

24 ч (контроль по ТСХ) в реакционную массу добавляли воду и экстрагировали EtOAc (3×20 мл), экстракт сушили MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривали, остаток хроматографировали на SiO<sub>2</sub>. Выход 70 мг (92%) лактолов **9a, b**, белые кристаллы, т.пл. 268°C, R<sub>f</sub> 0.1 (петролейный эфир–EtOAc, 1:1). ИК спектр, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>: 3430, 2931, 1734, 1707, 1441, 1248, 1163, 1047, 952, 632. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.45–1.54 м (2H, H<sup>7B</sup> [H<sup>7B</sup>]), 1.57–1.62 м (3H, H<sup>8B</sup>, [H<sup>8B</sup>, H<sup>4B</sup>]), 1.79–1.89 м (3H, H<sup>4B</sup>, [H<sup>7A</sup>, H<sup>7A</sup>]), 2.02–2.09 м (1H, H<sup>4A</sup>, [H<sup>8A</sup>, H<sup>8A</sup>]), 2.23–2.37 м (5H, H<sup>9B</sup>, H<sup>6B</sup>, [H<sup>9B</sup>, H<sup>6B</sup>, H<sup>4A</sup>]), 2.44–2.54 м (4H, H<sup>9A</sup>, H<sup>6A</sup>, [H<sup>9A</sup>, H<sup>6A</sup>]), 2.78 д.д.д.д (1H, H<sup>4a</sup>, <sup>3</sup>J<sub>4a,12a</sub> 6.4, <sup>3</sup>J<sub>4a,4B</sub> 3.9, <sup>3</sup>J<sub>4a,4A</sub> 10.3 Гц) [2.85 д.д.д.д (1H, H<sup>4a</sup>, <sup>3</sup>J<sub>4a,12a</sub> 5.8, <sup>3</sup>J<sub>4a,4B</sub> 4.1, <sup>3</sup>J<sub>4a,4A</sub> 9.9 Гц)], 3.34 с (1H, OH) [3.34 д (1H, OH, <sup>3</sup>J<sub>2,OH</sub> 6.7 Гц)], 3.93–4.09 м (7H, H<sup>12a</sup>, CH<sub>2</sub>O) [4.47 д.д.д (1H, H<sup>12a</sup>, <sup>2</sup>J<sub>12a,12A</sub> 10.6, <sup>3</sup>J<sub>12a,12B</sub> 4.4 Гц)], 4.14–4.18 м (3H, H<sup>12B</sup>, [H<sup>12A</sup>], CH<sub>2</sub>O), 4.39 т.т (1H, H<sup>12A</sup>, <sup>2</sup>J<sub>12A,12B</sub> 10.7, <sup>3</sup>J<sub>12A,12a</sub> 10.7 Гц), 4.80 с (1H, H<sup>2</sup>) [4.73 д (1H, H<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J<sub>OH,2</sub> 6.7 Гц)]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 20.26 [20.26] (C<sup>8</sup>), 22.51 [22.45] (C<sup>7</sup>), 34.06 [34.09] (C<sup>9</sup>), 35.02 [30.21] (C<sup>4</sup>), 41.86 [40.10] (C<sup>6</sup>), 52.86 [52.54] (C<sup>4a</sup>), 64.35 [64.88] (C<sup>12</sup>), 65.30 [65.41] (OCH<sub>2</sub>), 65.71 [66.23] (OCH<sub>2</sub>), 74.95 [67.55] (C<sup>12a</sup>), 95.96 [92.23] (C<sup>2</sup>), 104.04 [104.61] (C<sup>3</sup>), 172.57 [172.42] (C<sup>10</sup>), 207.81 [207.69] (C<sup>5</sup>). Масс-спектр, m/z: 301 [M + H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 55.94, H 6.68. C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: C 55.99, H 6.71. M<sub>выч</sub> 300.30.

**(4a'S,12a'S)-Гексагидро-2'H-спиро([1,3]диоксолан-2,3'-пирано[2,3-c]оксицеин)-2',5',10'-(12'H,12a'H)-трион (6).** а. Раствор 83 мг (0.27 ммоль) спирта **9a, b** и 118 мг (1.1 ммоль) PCC в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> кипятили в течение 3 ч. После исчезновения исходного спирта (контроль по ТСХ) реакционную массу охлаждали, добавляли 5.0 мл Et<sub>2</sub>O, отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на SiO<sub>2</sub>. Выход 60 мг (72%).

б. К раствору 40 мг (0.13 ммоль) лактола **9a, b** в 5.0 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при тщательном перемешивании небольшими порциями добавляли 20 мг (0.53 ммоль) PDC. Через 48 ч (контроль по ТСХ) в реакционную массу добавляли 5.0 мл Et<sub>2</sub>O, отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на SiO<sub>2</sub>. Выход 10 мг (20%).

в. Раствор 148 мг (0.49 ммоль) спирта **4a, b** и 424 мг (1.9 ммоль) PCC в 3.0 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> кипятили в течение 12 ч. После исчезновения исходного спирта (контроль по ТСХ) реакционную массу охлаждали, добавляли 5.0 мл Et<sub>2</sub>O, отфильтровывали осадок,

фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на SiO<sub>2</sub>. Выход 38 мг (26%), белые кристаллы, т.пл. 156°C, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> –30.1° (с 0.86, CHCl<sub>3</sub>), R<sub>f</sub> 0.3 (петролейный эфир–EtOAc, 1:1). ИК спектр, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>: 2964, 1737, 1420, 1284, 1229, 1114, 1036, 958, 742. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.48–1.52 м (1H, H<sup>8B</sup>), 1.60–1.64 м (1H, H<sup>7B</sup>), 1.89–1.91 м (1H, H<sup>8A</sup>), 2.04 д.д. (1H, H<sup>9B</sup>, <sup>2</sup>J<sub>9B,9A</sub> 14.2, <sup>3</sup>J<sub>9B,8A</sub> 4.4, <sup>3</sup>J<sub>9B,8B</sub> 9.8 Гц), 2.09–2.17 м (1H, H<sup>7A</sup>), 2.29 д.д.д.д (1H, H<sup>4B</sup>, <sup>2</sup>J<sub>4B,4A</sub> 11.6, <sup>3</sup>J<sub>4B,4a</sub> 2.4 Гц), 2.45 м (2H, H<sup>9A</sup>, H<sup>6B</sup>), 2.51 д.д.д.д. (1H, H<sup>4A</sup>, <sup>2</sup>J<sub>4A,4B</sub> 11.6, <sup>3</sup>J<sub>4A,4a</sub> 7.5 Гц), 2.62 м (1H, H<sup>6A</sup>), 3.14 д.д.д.д (1H, H<sup>4a</sup>, <sup>3</sup>J<sub>4a,12a</sub> 4.6, <sup>3</sup>J<sub>4a,4B</sub> 7.5 Гц), 4.05–4.14 м (4H, CH<sub>2</sub>O, H<sup>12B</sup>), 4.37 м (1H, CH<sub>2</sub>O), 4.52 т (1H, H<sup>12A</sup>, <sup>2</sup>J<sub>12A,12B</sub> 10.9, <sup>3</sup>J<sub>12A,4a</sub> 10.8 Гц), 4.78 д.д.д (1H, H<sup>12a</sup>, <sup>3</sup>J<sub>12a,4a</sub> 4.6, <sup>3</sup>J<sub>12a,12A</sub> 10.8, <sup>3</sup>J<sub>12a,12B</sub> 4.6 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 20.25 (C<sup>8</sup>), 22.52 (C<sup>7</sup>), 33.92 (C<sup>4</sup>), 34.55 (C<sup>9</sup>), 41.09 (C<sup>6</sup>), 50.14 (C<sup>4a</sup>), 63.55 (C<sup>12</sup>), 65.49 (OCH<sub>2</sub>), 66.82 (OCH<sub>2</sub>), 78.46 (C<sup>12a</sup>), 100.96 (C<sup>2</sup>), 166.29 (C<sup>10</sup>), 171.95 (C<sup>2</sup>), 205.81 (C<sup>5</sup>). Масс-спектр, m/z: 299 [M + H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 56.29, H 6.00. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: C 56.37, H 6.08. M<sub>выч</sub> 298.29.

**(4a'S,6a'S,10a'R,10b'R)-6a'-Метокси-3'-метил-декагидро-1'H-спиро([1,3]диоксолан-2,2'-пирано[2,3-c]хромен)-3'-ол (10a, b).** К раствору 200 мг (0.7 ммоль) лактона **5** в 3.0 мл Et<sub>2</sub>O при перемешивании добавляли 0.3 мл (0.7 ммоль) MeMgI. Через 15 мин (контроль по ТСХ) в реакционную массу добавляли 1.0 мл насыщенного водного раствора NH<sub>4</sub>Cl, продукты реакции экстрагировали этилацетатом (2×5.0 мл). Экстракт сушили MgSO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Выход 145 мг (69%) эпимерных спиртов **10a, b** в соотношении 1:1. Масло, R<sub>f</sub> 0.33 (петролейный эфир–EtOAc, 1:1). ИК спектр, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>: 3338, 3082, 2984, 2468, 1309, 1043, 991, 1170, 936, 700. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.10–1.32 м (6H, H<sup>1B</sup>, H<sup>7B</sup>, H<sup>8B</sup>, H<sup>9B</sup>, H<sup>10B</sup>, H<sup>10b</sup>) [1.10–1.32 м (5H, H<sup>7B</sup>, H<sup>8B</sup>, H<sup>9B</sup>, H<sup>10B</sup>, H<sup>10b</sup>)], 1.49–1.59 м (2H, H<sup>8A</sup>, H<sup>9A</sup>) [1.49–1.59 м (3H, H<sup>1B</sup>, H<sup>8A</sup>, H<sup>9A</sup>)], 1.68–1.71 м (2H, H<sup>7A</sup>, H<sup>10A</sup>) [1.68–1.71 м (2H, H<sup>7A</sup>, H<sup>10A</sup>)], 1.89–2.07 м (2H, H<sup>1A</sup>, H<sup>10a</sup>) [1.89–2.07 м (2H, H<sup>1A</sup>, H<sup>10a</sup>)], 3.11 с (3H, OCH<sub>3</sub>) [3.12 с (3H, OCH<sub>3</sub>)], 3.29 д.т (1H, H<sup>4a</sup>, <sup>3</sup>J<sub>4a,10b</sub> 10.3, <sup>3</sup>J<sub>4a,5B</sub> 10.3, <sup>3</sup>J<sub>4a,5A</sub> 5.2 Гц) [3.81 д.т (1H, H<sup>4a</sup>, <sup>3</sup>J<sub>4a,10b</sub> 10.3, <sup>3</sup>J<sub>4a,5B</sub> 10.3, <sup>3</sup>J<sub>4a,5A</sub> 5.2 Гц)], 3.52 т (1H, H<sup>5B</sup>, <sup>2</sup>J<sub>5B,5A</sub> 10.3, <sup>3</sup>J<sub>5B,4a</sub> 10.3 Гц) [3.53 т (1H, H<sup>5B</sup>, <sup>2</sup>J<sub>5B,5A</sub> 10.3, <sup>3</sup>J<sub>5B,4a</sub> 10.3 Гц)], 3.68 д.д (1H, H<sup>5A</sup>, <sup>2</sup>J<sub>5A,5B</sub> 10.3, <sup>3</sup>J<sub>5A,4a</sub> 5.2 Гц) [3.62 д.д (1H, H<sup>5A</sup>, <sup>2</sup>J<sub>5A,5B</sub> 10.3, <sup>3</sup>J<sub>5A,4a</sub> 5.2 Гц)], 3.94–4.03 м (4H, CH<sub>2</sub>O) [3.97–4.17 м (4H, CH<sub>2</sub>O)], 4.62 с (1H, H<sup>3</sup>) [4.79 с (1H, H<sup>3</sup>)]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ,

м.д.: 22.25 [25.26] ( $C^9$ ), 24.74 [24.37] ( $C^8$ ), 25.34 [25.31] ( $C^{10}$ ), 31.29 [31.23] ( $C^7$ ), 35.73 [30.86] ( $C^1$ ), 35.83 [35.85] ( $C^{10a}$ ), 46.55 [46.63] ( $OCH_3$ ), 47.03 [47.19] ( $C^{10b}$ ), 62.13 [62.58] ( $C^5$ ), 65.11 [65.26] ( $CH_2O$ ), 65.60 [66.06] ( $CH_2O$ ), 74.96 [67.94] ( $C^{4a}$ ), 96.46 [92.85] ( $C^3$ ), 97.93 [98.10] ( $C^{6a}$ ), 105.39 [105.80] ( $C^2$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 315 [ $M + H$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 61.09, Н 8.27.  $C_{16}H_{26}O_6$ . Вычислено, %: С 61.13, Н 8.34.  $M_{\text{выч}}$  314.37.

**(4a'S,12a'S)-2'-Гидрокси-2'-метилгексагидро-2'Н-спиро([1,3]диоксолан-2,3'-пирано[2,3-с]оксецин)-5',10'(12'Н,12a'Н)-дион (11a, b).** К раствору 100 мг (0.30 ммоль) лактолов **10a, b** в 5.0 мл  $CH_2Cl_2$  при тщательном перемешивании небольшими порциями добавляли 140 мг (0.60 ммоль) РСС. Через 48 ч (контроль по ТСХ) в реакционную массу добавляли 5.0 мл  $Et_2O$ , отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на  $SiO_2$ . Выход 81 мг (78%) лактонов **11a, b**. Белые кристаллы, т.пл. 106°C,  $R_f$  0.22 (петролейный эфир– $EtOAc$ , 1:1). ИК спектр,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $cm^{-1}$ : 3487, 2954, 2854, 1735, 1706, 1457, 1378, 1249, 1170, 1049, 912, 768, 721. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.35 с ( $CH_3$ ) [1.53 с ( $CH_3$ )], 1.54–1.62 м {(4H,  $H^{7B}$ ,  $H^{8B}$ ), [ $H^{7B}$ ,  $H^{8B}$ ]}, 1.59 д.д. (1H,  $H^{4B}$ ,  $^2J_{4B,4A}$  13.1,  $^3J_{4B,4a}$  3.8 Гц) [1.73 д.д. (1H,  $H^{4B}$ ,  $^2J_{4B,4A}$  13.0,  $^3J_{4B,4a}$  3.7 Гц)], 1.82–1.88 м {(2H,  $H^{8A}$ ) [ $H^{8A}$ ]}, 1.93–2.01 м {(2H,  $H^{7A}$ ) [ $H^{7A}$ ]}, 2.23–2.30 м {(2H,  $H^{9B}$ ), [ $H^{9B}$ ]}, [2.15 д.д. (1H,  $H^{4A}$ ,  $^2J_{4A,4B}$  13.0,  $^3J_{4A,4a}$  13.8 Гц)], 2.23–2.52 м {7H,  $H^{6A}$ ,  $H^{6B}$ ,  $H^{9A}$ ) [ $H^{6A}$ ,  $H^{6B}$ ,  $H^{9A}$ ]}, 2.82 д.д.д. (1H,  $H^{4a}$ ,  $^3J_{4a,12a}$  10.5,  $^3J_{4a,4A}$  13.8,  $^3J_{4a,4B}$  3.8 Гц) [2.78 д.д.д. (1H,  $H^{4a}$ ,  $^3J_{4a,12a}$  10.3,  $^3J_{4a,4A}$  13.7,  $^3J_{4a,4B}$  3.7 Гц)], 3.96–4.04 м (10H,  $CH_2O$ ,  $H^{12B}$ )[ $CH_2O$ ,  $H^{12B}$ ], 4.07–4.13 м (3H,  $H^{12A}$ ) [ $H^{12A}$ ,  $H^{12a}$ ], 4.30 т (1H,  $H^{12A}$ ,  $^2J_{12A,12B}$  10.6,  $^3J_{12A,12a}$  10.6 Гц) [4.39 т (1H,  $H^{12A}$ ,  $^2J_{12A,12B}$  10.5,  $^3J_{12A,12a}$  10.5 Гц)], 4.48 д.т. (1H,  $H^{12a}$ ,  $^3J_{12a,12A}$  10.6,  $^3J_{12a,12B}$  4.4,  $^3J_{12a,4a}$  10.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 20.26 [20.31] ( $C^8$ ), 22.00 [18.19] ( $CH_3$ ), 22.49 [22.53] ( $C^7$ ), 31.25 [33.33] ( $C^4$ ), 34.08 [34.13] ( $C^9$ ), 39.95 [40.97] ( $C^6$ ), 53.34 [52.91] ( $C^{4a}$ ), 65.02 [65.06] ( $C^{12}$ ), 65.59 [65.80] ( $OCH_2$ ), 66.01 [66.02] ( $OCH_2$ ), 68.86 [73.00] ( $C^{12a}$ ), 97.50 [98.50] ( $C^2$ ), 106.14 [106.18] ( $C^3$ ), 172.61 [172.60] ( $C^{10}$ ), 208.00 [208.01] ( $C^5$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 315 [ $M + H$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 57.29, Н 7.10.  $C_{15}H_{22}O_7$ . Вычислено, %: С 57.32, Н 7.05.  $M_{\text{выч}}$  314.33.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН г. Уфа.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по теме № АААА-А17-117011910022-5 госзадания и финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-43-020166-р\_а).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Халилова Ю.А., Спирихин Л.В., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. *ЖОрХ*. **2014**, *50*, 117. [Khalilova Yu.A., Spirikhin L.V., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 125.] doi 10.1134/S1070428014010229
2. Тагиров А.Р., Файзуллина Л.Х., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. *Бутлеровские сообщ.* **2014**, *39*, 48.
3. Файзуллина Л.Х., Халилова Я.А., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 598. [Faizullina L.Kh., Khalilova Y.A., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 598.] doi 10.1007/s10593-018-2314-y
4. Fraga В.М. *Natural Product Rep.* **1994**, *11*, 533. doi 10.1039/np9941100533
5. Collins I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **1999**, 1377. doi 10.1039/A808137I
6. Blay G., Cardona M.L., Garcia B., Pedro J.R. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6172. doi 10.1021/jo00021a040
7. Blay G., Cardona M.L., Garcia B., Pedro J.R. *Tetrahedron.* **1989**, *45*, 5925. doi 10.1016/S0040-4020(01)89119-5
8. Patel R.M., Puranik V.G., Argade N.P. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6312. doi 10.1039/C1OB05709J
9. Girard A., Greck Ch., Gene't J.P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4259. doi 10.1016/S0040-4039(98)00697-2
10. Mehl F., Bombarda I., Vanthuyne N., Faure R., Gaydou E.M. *Food Chem.* **2010**, *121*, 98. doi 10.1016/j.foodchem.2009.12.010
11. Negishi E., Kotora M. *Tetrahedron.* **1997**, *53*, 6707. doi 10.1016/S0040-4020(97)00199-3
12. Grieco P.A., Nishizawa M., Burke S.D., Marinovic N. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1612. doi 10.1021/ja00422a072
13. Галимова Ю.С., Тагиров А.Р., Файзуллина Л.Х., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 377. [Galimova Yu.S., Tagirov A.R., Faizullina L.Kh., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. *Rus. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 374.] doi 10.1134/S1070428017030113
14. Borowitz I.J., Williams G.J., Gross L., Rapp R.D. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2013. doi 10.1021/jo01269a067

15. Тагиров А.Р., Файзуллина Л.Х., Еникеева Д.Р., Галимова Ю.С., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. *ЖОрХ*. **2018**, *54*, 723. [Tagirov A.R., Faizullina L.Kh., Enikeeva D.R., Galimova Yu.S., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 723.] doi 10.1134/S1070428018050093
16. Вайсберг А., Прооскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. *Органические растворители*. М.: Наука. **1958**, 518.
17. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир. **1976**, 541.
18. Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K. *The Techniques of Chemistry. Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: A Wiley – Interscience publication. **1986**, 1325.

## Synthesis of Nonano-9-lacton Annelated with a $\delta$ -Lacton Cycle

L. Kh. Faizullina\*, A. R. Tagirov, Sh. M. Salikhov, and F. A. Valeev

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Researcher Centre, RAS,  
450054, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 69  
\*e-mail: sinvmet@anrb.ru*

Received April 30, 2019; revised October 16, 2019; accepted October 24, 2019

In order to obtain annelated dilactones in Michael adducts of levoglucosenone and cyclohexanone the carbohydrate residue was modified into a  $\delta$ -lactone and its derivatives condensed with an octahydrochroman bicycle. Subsequent oxidative cleavage of the bridge in the octahydrochromanic fragment by PCC resulted in nonano-9-lactone, annelated at C<sup>6</sup>–C<sup>7</sup> positions with  $\delta$ -lactone and  $\delta$ -methyl lactol. It has been established that the presence of a carbonyl function in the carbohydrate residue prevents the rupture of the C–C bond.

**Keywords:** levoglucosenone, Michael adducts, acetals, ketals, lactones, dialactones, C–C bond oxidative breakdown