

УДК 547.917

# ОКИСЛЕНИЕ ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ АДДУКТОВ МИХАЭЛЯ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА ПО БАЙЕРУ–ВИЛЛИГЕРУ В ДИЛАКТОН

© 2020 г. Л. Х. Файзуллина\*, Ю. С. Галимова, 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 04 июля 2019 г.

После доработки 25 ноября 2019 г.

Принята к публикации 27 ноября 2019 г.

При окислении диастереомерных аддуктов Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона 5 эквивалентами  $\text{H}_2\text{O}_2$  в изопропанолу при  $60^\circ\text{C}$  происходит селективное образование  $\gamma$ -лактона. Использование 50 эквивалентов  $\text{H}_2\text{O}_2$  в этих же условиях с высоким выходом приводит к 6-кето-нонано-9-лактону, аннелированному с  $\gamma$ -лактонным кольцом. В отличие от 6-кетонано-9-лактонов, аннелированных пирановым циклом, в этом случае кетогруппа взаимодействует с тозилгидразином, давая гидразон.

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

**DOI:** 10.31857/S0514749220020032

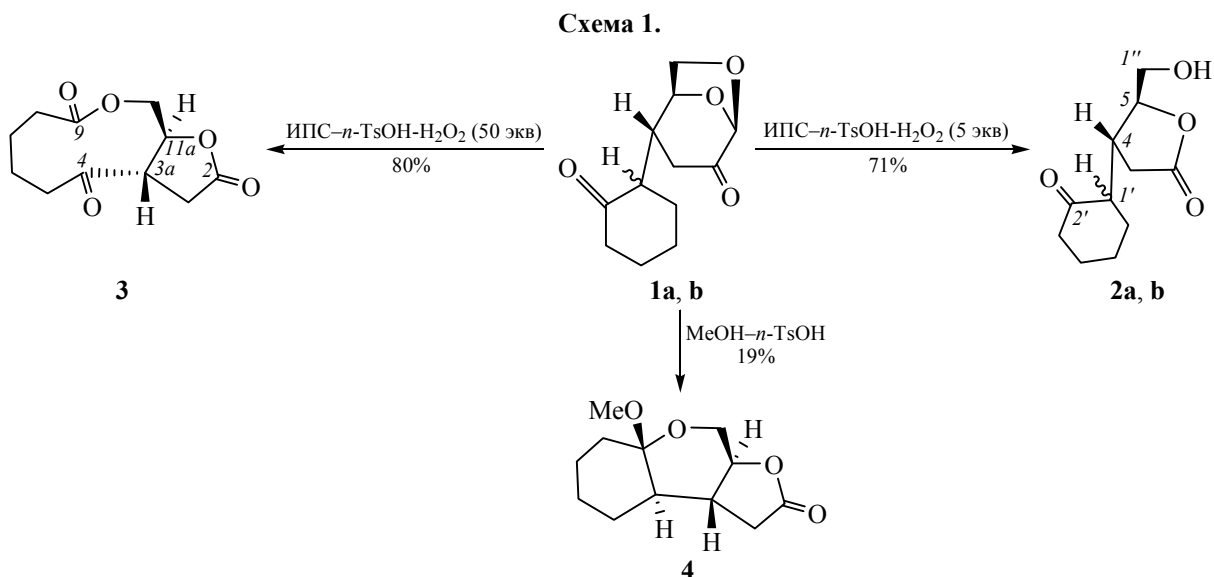
Аддукты Михаэля левоглюкозенона и циклоалканонов **1a**, **b** [1] являются перспективными хиральными соединениями для использования в синтезе карбо- и гетероциклических соединений. Как было установлено, две кетогруппы по своей природе различаются и в ряде случаев достаточно гладко региоселективно модифицируются [2]. Кроме того, различия в окружении кетогрупп также позволяют осуществить внутримолекулярную этерификацию только по одной из них. Так, раскрытие 1,6-ангидромостика в аддуктах **1a**, **b** приводит к внутримолекулярной защите кетогруппы циклоалкананового фрагмента с образованием декагидрохроменового бицикла [3, 4], расщепление мостика в котором является ключевой стадией в синтезе кетолактонов среднего и большого размеров циклов [4–6].

Как известно [7–11], окисление по Байеру–Виллигеру как самого левоглюкозенона, так и его производных протекает достаточно гладко с превращением углеводного остатка в  $\gamma$ -лактонный фрагмент. В случае аддуктов Михаэля левоглюкозенона и циклоалкананов эта реакция вследствие

наличия двух кетогрупп труднопредсказуема. При селективном окислении углеводного остатка последующие превращения укладываются в рамки схемы синтеза лактонов среднего и большого размеров циклов, то есть в результате внутримолекулярной циклизации образуется октагидрохроменое ядро, расщепление мостика которого завершит образование дилактона.

С целью выяснения возможности реализации такого короткого пути синтеза дилактона мы изучили реакцию окисления дикетонов **1a**, **b** по Байеру–Виллигеру. Как оказалось, при обработке раствора дикетонов **1a**, **b** в изопропанолу при  $60^\circ\text{C}$  в присутствии *p*-TsOH 5 эквивалентами 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (добавлена порциями в течение 48 ч при  $60^\circ\text{C}$ ) происходило региоспецифичное окисление углеводного остатка с образованием изомерных  $\gamma$ -лактонов **2a**, **b** с выходом 71% (схема 1).

Строение диастереомерных  $\gamma$ -лактонов **2a**, **b** подтверждается сигналами углеродов  $\text{C}^2$  при 177.02 [177.20] м.д. и  $\text{C}^{1'}$  при 63.87 [64.08] м.д., а также корреляционными взаимодействиями  $\text{H}^4/\text{C}^{1'}$ ,  $\text{H}^5/\text{C}^{1'}$  и  $\text{H}^4/\text{C}^{2'}$  в спектре  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  НМВС.



При обработке диастереомерных diketонов **1a, b** 50-кратным избытком 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  в аналогичных условиях произошло образование дилактона **3** с выходом 80% (схема 1). Наше первоначальное предположение о том, что после образования  $\gamma$ -лактона происходит расщепление мостика в спонтанно образовавшемся октагидрохроменовом фрагменте интермедиата **A** не подтвердилось (схема 2), поскольку попытка расщепления C–C-связи в индивидуальном соединении **4**, полученным из гаммалактонов **2a, b** в метаноле в присутствии *p*-TsOH, даже в условиях 50-кратного избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  оказалась безуспешной (схема 2).

Строение дилактона **3** подтверждается сигналами четвертичных углеродов  $\text{C}^2$  при 173.48 м.д.,  $\text{C}^4$  при 207.37 м.д. и  $\text{C}^9$  при 172.33 м.д., а также

корреляционными взаимодействиями  $\text{H}^4/\text{C}^{3a}$ ,  $\text{H}^{11}/\text{C}^9$  и  $\text{H}^{4a}/\text{C}^5$  в спектре  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  НМВС.

Изменение структуры аннелированного с нонано-9-лактонным циклом фрагмента повлияло на реакционную способность кетогруппы. Как оказалось, в отличие от ранее полученных кетолактонов, содержащих углеводный остаток, кетогруппа взаимодействует с тозилгидразином, приводя к получению гидразона **6** с хорошим выходом. Попытка превращения кетодилактона **3** в диметилкеталь путем обработки  $\text{HCl}$ – $\text{MeOH}$  привела к образованию дизамещенного производного фурана **5** (схема 3).

По всей вероятности, образованию соединения **5** предшествуют стадия внутримолекулярной пере-

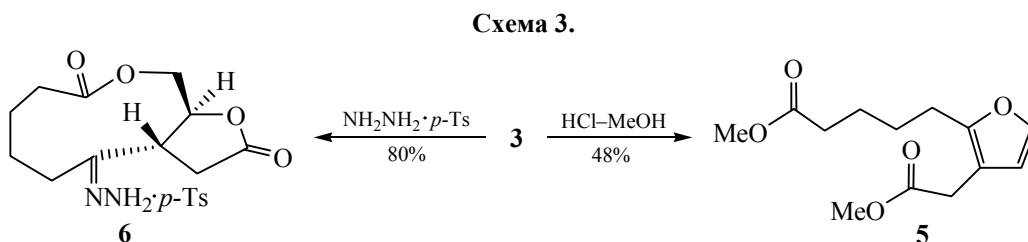
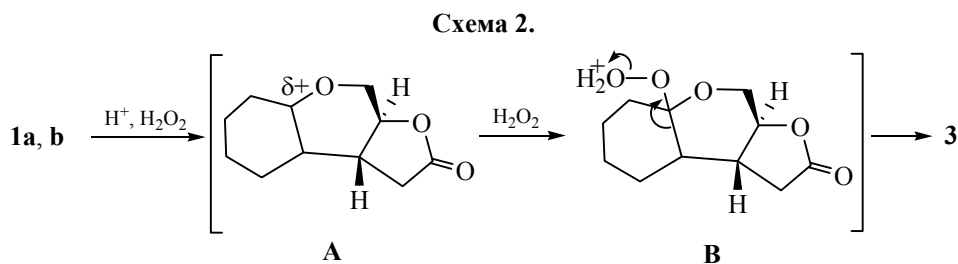
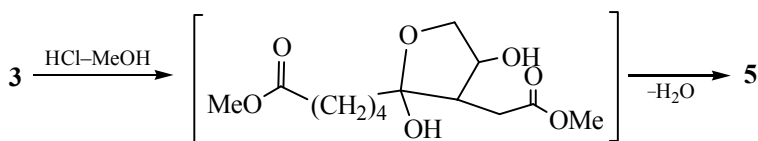


Схема 4.



этерификации с последующей дегидратацией в диэфир **5** (схема 4).

Таким образом, разработан короткий способ получения дилактона из диастереомерных аддуктов Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона. Полученные соединения дилактон **3** и его тозилпроизводное **6** – представляют с собой перспективные соединения для изучения фунгицидных и цитотоксических свойств.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записывали на спектрометре Bruker AM-300 с рабочими частотами 300 (<sup>1</sup>H) и 75.47 (<sup>13</sup>C) МГц соответственно и спектрометре Bruker Avance III, 500 МГц, растворитель CDCl<sub>3</sub>, использование других растворителей указано в каждом конкретном случае. Масс-спектры зарегистрированы на хромато–масс–спектрометре фирмы Hewlett Packard, хроматографе HP 6890 с масс–селективным детектором HP 5973. Для аналитической ТСХ применяли пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (г. Краснодар). Температуры плавления измеряли на приборе Voëtius PHMK 05. Элементный анализ проводили на CHNS(O)-анализаторе Евро-2000. Углы оптического вращения измеряли на поляриметре Perkin Elmer-341.

**(5S)-5-(Гидроксиметил)-4-(2-оксоциклогексил)дигидрофуран-2(3H)-он (2a, b).** К раствору (0.20 г, 0.89 ммоль) дикетонов **1a, b** в изопропанол (5.0 мл) при перемешивании добавили небольшими порциями 0.045 мл (4.5 ммоль) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) и 2.0 мг *p*-TsOH и перемешивали при 60°C в течение 48 ч до исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ). Затем реакционную массу довели до комнатной температуры и обработали насыщенным водным раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и продукт реакции экстрагировали (2×5.0 мл) EtOAc. Объединенные органические слои сушили над MgSO<sub>4</sub>, растворитель отогнали, остаток хроматографировали. Выход 0.13 г (71%) в виде смеси двух диастереомеров в соотношении 3:1. Карамель. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.36–1.39 м

[1.42–1.47] (1H, 6'-CH<sub>B</sub>), 1.62–1.70 м (2H, 5'-CH<sub>B</sub>, 4'-CH<sub>B</sub>), 1.92–1.97 м (1H, 4'-CH<sub>A</sub>) [совпали], 2.08–2.13 м (2H, 6'-CH<sub>A</sub>, 5'-CH<sub>A</sub>) [совпали], 2.23–2.28 м [2.26–2.30] (1H, 3-CH<sub>B</sub>), 2.29–2.35 м (1H, 3'-CH<sub>B</sub>) [совпали], 2.38–2.42 м (1H, 3'-CH<sub>A</sub>) [совпали], 2.73–2.80 м (2H, 3-CH<sub>A</sub>, 1'-CH) [м (1H, 1'-CH)], 2.82–2.86 м (1H, 3-CH<sub>A</sub>), 3.72–3.78 м (1H, 1''-CH<sub>B</sub>) [совпали], 3.86–3.92 м (1H, 1''-CH<sub>A</sub>) [совпали], 4.27 т (1H, 5-CH, *J* 3.3, 6.4, 3.0) [4.27 д.д. (1H, CH, *J* 3.9, 6.9, 3.0)]. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 24.98 [совпали] (C<sup>4'</sup>), 27.93 [27.65] (C<sup>5'</sup>), 31.18 [30.13] (C<sup>6'</sup>), 32.00 [33.05] (C<sup>3</sup>), 35.60 [35.23] (C<sup>1'</sup>), 42.40 [42.32] (C<sup>3</sup>), 53.34 [53.46] (C<sup>4</sup>), 63.88 [64.08] (C<sup>1''</sup>), 84.72 [83.26] (C<sup>5</sup>), 177.02 [177.20] (C<sup>2</sup>), 212.03 [211.57] (C<sup>2</sup>). Масс-спектр, *m/z*: 212 [*M* + H]<sup>+</sup>. Найдено, %: C 67.29; H 8.17. C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: C 62.25; H 7.60.

**(3aS,11aS)-Гексагидро-2H-фуру[2,3-с]оксецин-2,4,9(11H,11aH)-трион (3).** К раствору (1.00 г, 4.5 ммоль) дикетонов **1a, b** в изопропанол (10.0 мл) при перемешивании добавили одной порцией 6.9 мл (225.0 ммоль) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) и 0.1 г *p*-TsOH и перемешивали при 60°C в течение 7 ч до исчезновения исходного соединения (контроль по ТСХ). Затем реакционную массу довели до комнатной температуры и обработали насыщенным водным раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и продукт реакции экстрагировали (2×15.0 мл) EtOAc. Объединенные органические слои сушили над MgSO<sub>4</sub>, растворитель отогнали, остаток хроматографировали. Выход 0.80 г (80%). Кристаллическое вещество, т.пл. 128–130°C. [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> –3.9° (*c* 0.88, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). *R*<sub>f</sub> 0.50 (петролейный эфир–этилацетат, 1:1). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.41–1.45 м (1H, 7-CH<sub>B</sub>), 1.70–1.78 м (1H, 6-CH<sub>B</sub>), 2.03–2.05 м (1H, 6-CH<sub>A</sub>), 2.11–2.14 м (1H, 7-CH<sub>A</sub>), 2.21 д.д.д.д (1H, 8-CH<sub>B</sub>, *J* 2.5, 12.0, 12.0, 2.6, 4.0, 12.1), 2.36 д.кв. (1H, 5-CH<sub>B</sub>, *J* 13.8, 6.0, 9.9, 9.9, 3.9, 6.0), 2.51 д.д.д.д (1H, 8-CH<sub>A</sub>, *J* 2.5, 6.8, 9.3, 2.4, 6.9, 9.3), 2.60 д.д. (1H, 3-CH<sub>B</sub>, *J* 7.7, 9.4, 7.7, 17.1), 2.73 д.д.д.д (1H, 5-CH<sub>A</sub>, *J* 3.1, 9.0, 3.2, 12.2, 1.6, 4.8), 2.83 д.д. (1H, 3-CH<sub>A</sub>, *J* 12.3, 4.7, 12.4, 17.1), 3.32 д.д.д.д (1H, 3a-CH, *J* 7.7, 9.7, 4.6, 7.7, 9.8), 4.18 д.д. (1H, 11-CH<sub>B</sub>, *J* 3.3, 7.7, 4.4, 10.2, 5.8), 4.48 д.д.д.д (1H, 11a-CH, *J* 4.4, 9.8, 6.4, 4.4,

10.8), 4.67 т (1H, 11A-CH,  $J$  10.8, 10.4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 21.07 ( $\text{C}^6$ ), 23.17 ( $\text{C}^7$ ), 33.44 ( $\text{C}^8$ ), 34.05 ( $\text{C}^3$ ), 41.76 ( $\text{C}^5$ ), 53.91 ( $\text{C}^{3a}$ ), 62.88 ( $\text{C}^{11}$ ), 79.52 ( $\text{C}^{11a}$ ), 172.33 ( $\text{C}^9$ ), 173.48 ( $\text{C}^2$ ), 207.37 ( $\text{C}^4$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 227 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: С 58.35; Н 6.19.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 58.40; Н 6.24.

**(3aS,5aS,9aR,9bR)-5a-Метоксиоктагидро-1H-фууро[2,3-с]хромен-2(9bH)-он (4).** 0.10 г (0.05 ммоль) лактонов **2a**, **b** растворили в 3.0 мл абсолютного метанола и добавили каталитические количества *p*-TsOH. По окончании реакции (контроль по ТСХ) растворитель отгоняли, остаток хроматографировали. Выход 0.02 г (19%). Карамель.  $R_f$  0.5 (петролейный эфир–этилацетат, 1:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 0.97–1.04 м (1H, 9- $\text{CH}_A$ ), 1.08–1.14 м (1H, 8- $\text{CH}_A$ ), 1.17–1.24 м (1H, 9- $\text{CH}_B$ ), 1.39 д.д.д (1H, 6- $\text{CH}_A$ ,  $J$  4.4, 4.7, 4.8, 13.0), 1.54–1.62 м (2H, 6- $\text{CH}_B$ , 8- $\text{CH}_B$ ), 1.73–1.78 м (1H, 7- $\text{CH}_A$ ), 1.91 д.д (1H, 9a-CH,  $J$  6.3, 6.5, 11.8), 2.16 м (1H, 7- $\text{CH}_B$ ), 2.38 д.д.д (1H, 9b-CH,  $J$  8.5, 8.8, 3.0, 5.5, 11.8), 2.46 к (1H, 1- $\text{CH}_A$ ,  $J$  9.1, 16.1), 2.65 д.д (1H, 1- $\text{CH}_B$ ,  $J$  3.1, 16.1, 19.2), 3.09 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.17 д.д (1H, 4- $\text{CH}_A$ ,  $J$  2.6, 12.4), 4.33 д.д (1H, 4- $\text{CH}_B$ ,  $J$  3.6, 12.4), 4.48 к (1H, 3a-CH,  $J$  4.9, 3.0, 6.3, 1.7, 7.9). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 22.59 ( $\text{C}^7$ ), 23.99 ( $\text{C}^8$ ), 29.98 ( $\text{C}^6$ ), 30.54 ( $\text{C}^9$ ), 34.41 ( $\text{C}^1$ ), 41.65 ( $\text{C}^{9a}$ ), 46.58 ( $\text{C}^{9b}$ ), 50.79 ( $\text{OCH}_3$ ), 68.55 ( $\text{C}^4$ ), 73.86 ( $\text{C}^{3a}$ ), 107.69 ( $\text{C}^{5a}$ ), 171.46 ( $\text{C}^2$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 227 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: С 63.68; Н 7.94.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 63.70; Н 8.02.

**Метил 5-[3-(2-метокси-2-оксоэтил)фуран-2-ил]пентаноат (5).** К раствору 0.24 г (1.06 ммоль) diketона **3** в 5.0 мл метанола при 0°C добавили 3.0 мл 21%-ного раствора HCl в метаноле. Раствор перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре (контроль методом ТСХ). Затем реакционную массу нейтрализовали насыщенным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  (pH 6), продукты реакции экстрагировали  $\text{EtOAc}$  (3×7.0 мл). Экстракт сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отогнали, остаток хроматографировали на  $\text{SiO}_2$ . Выход 0.125 г (48%). Масло. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.60–1.70 м (4H, 3- $\text{CH}_2$ , 4- $\text{CH}_2$ ), 2.28–2.32 м (2H, 2- $\text{CH}_2$ ), 2.57–2.62 м (2H, 5- $\text{CH}_2$ ), 3.35 м (2H, 2''- $\text{CH}_2$ ), 3.65 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.68 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.30 м (1H, 5'-CH), 7.21 м (1H, 4'-CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 24.37 ( $\text{C}^4$ ), 25.56 ( $\text{C}^5$ ), 27.77 ( $\text{C}^2$ ), 30.74 ( $\text{C}^{2''}$ ), 33.73 ( $\text{C}^2$ ), 51.46 ( $\text{OCH}_3$ ), 51.95 ( $\text{OCH}_3$ ), 111.65 ( $\text{C}^5$ ), 111.81 ( $\text{C}^2$ ), 140.36 ( $\text{C}^4$ ), 171.79 ( $\text{C}^{1''}$ ), 173.87 ( $\text{C}^1$ ).

Масс-спектр,  $m/z$ : 255 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: С 61.35; Н 7.17.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 61.40; Н 7.14.

**N<sup>1</sup>-(2,9-Диоксогексагидро-2H-фууро[2,3-с]оксецин-4(5H,11H,11aH)-илиден)-4-метилбензенсульфоногидразид (6).** К раствору 0.10 г (0.44 ммоль) дилактон **3** в 7.0 мл MeOH добавляли 0.16 г (0.88 ммоль) тозилгидрозина и перемешивали до исчезновения исходного соединения (контроль методом ТСХ) (~ 96 ч). В результате реакции выпадали кристаллы. Реакционную массу фильтровали, кристаллы промывали холодным метанолом, остаток растворителя откачивали под вакуумом. Выход 0.14 г (80%). Белые кристаллы, т.пл. 249–251°C.  $R_f$  0.3 (петролейный эфир–этилацетат, 2:1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMSO),  $\delta$ , м.д.: 0.97–1.03 м (1H, 7- $\text{CH}_B$ ), 1.17–1.25 м (1H, 6- $\text{CH}_B$ ), 1.48–1.54 м (1H, 6- $\text{CH}_A$ ), 1.67–1.73 м (1H, 7- $\text{CH}_A$ ), 1.87 д.т (1H, 8- $\text{CH}_B$ ,  $J$  4.7, 9.6, 14.0), 2.11 д.д.т (1H, 5- $\text{CH}_B$ ,  $J$  3.7, 7.0, 4.0, 12.1, 12.3), 2.22 д.д (1H, 3- $\text{CH}_B$ ,  $J$  5.9, 11.3, 17.2), 2.18–2.32 м (4H, 8- $\text{CH}_A$ ,  $\text{CH}_3$ ), 2.58–2.65 м (1H, 5- $\text{CH}_A$ ), 2.68 д.д (1H, 3- $\text{CH}_A$ ,  $J$  8.8, 8.9, 17.2), 3.13 д.д.д.д (1H, 3a-CH,  $J$  8.9, 9.1, 11.3), 4.18 д (1H, 11- $\text{CH}_B$ ,  $J$  10.0), 4.22 д.д.д (1H, 11a-CH,  $J$  10.0, 10.3, 5.2, 7.2), 4.68 д.д.д.д (1H, 11a-CH,  $J$  5.2, 9.1, 5.1, 10.3), 7.38 д.д (2H $^m_{\text{аром}}$ ), 7.71 д.д (2H $^o_{\text{аром}}$ ), 10.40 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (DMSO),  $\delta$ , м.д.: 21.45 ( $\text{CH}_3$ ), 22.22 ( $\text{C}^3$ ), 23.11 ( $\text{C}^6$ ), 30.13 ( $\text{C}^7$ ), 34.72 ( $\text{C}^8$ ), 36.08 ( $\text{C}^5$ ), 44.73 ( $\text{C}^{3a}$ ), 64.05 ( $\text{C}^{11}$ ), 79.24 ( $\text{C}^{11a}$ ), 127.97 ( $\text{C}^o_{\text{аром}}$ ), ( $\text{C}^m_{\text{аром}}$ ), 136.39 ( $\text{C}^n_{\text{аром}}$ ), 143.79 ( $\text{C}^n_{\text{аром}}$ ), 158.41 ( $\text{C}^4$ ), 171.99 ( $\text{C}^9$ ), 174.66 ( $\text{C}^2$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 395 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: С 54.79; Н 5.63.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ . Вычислено, %: С 54.81; Н 5.62.  $M$  394.444.

## 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-p\_a).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Халилова Ю.А., Тагиров А.Р., Доронина О.Ю., Спирихин Л.В., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. *ЖОрХ*. **2014**, *50*, 110–116. [Khalilova Yu.A., Spirikhin L.V., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 125–135.] doi 10.1134/S1070428014010217
2. Галимова Ю.С., Тагиров А.Р., Файзуллина Л.Х., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 377–383. [Galimova Yu.S., Tagirov A.R., Faizullina L.Kh., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 374–380.] doi 10.1134/S1070428017030113
3. Тагиров А.Р., Биктагиров И.М., Галимова Ю.С., Файзуллина Л.Х., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. *ЖОрХ*. **2015**, *51*, 587–592. [Tagirov A.R., Biktagirov I.M., Galimova Yu.S., Faizullina L.Kh., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 569–875.] doi 10.1134/S1070428015040181
4. Халилова Ю. А., Спирихин Л. В., Салихов Ш. М., Валеев Ф. А. *ЖОрХ*. **2014**, *50*, 117–127. [Khalilova Yu.A., Spirikhin L.V., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 125–135.] doi 10.1134/S1070428014010229
5. Тагиров А.Р., Файзуллина Л.Х., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. *Бутлеров. сообщ.* **2014**, *39*, 48–50. doi jbc-01/14-39-10-48
6. Faizullina L.Kh., Khalilova Y.A., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 598–603. doi 10.1007/s10593-018-2314-y
7. Masumoto K., Takashi E., Koshi K., Koji O., Hiroshi K., Hajime M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 670–672. doi 10.1246/bcsj.68.670
8. Валеев Ф.А., Гайсина И.Н., Сагитдинова Х.Ф., Шитикова О.В., Мифтахов М.С. *ЖОрХ*. **1996**, *32*, 1365–1370. [Valeev F.A., Gaisina I.N., Sagitdinova Kh.F., Shitikova O.V., Miftakhov M.S. *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, *32*, 1319–1324.]
9. Валеев Ф.А., Гайсина И.Н., Мифтахов М.С. *Изв. АН. Сер. хим.* **1996**, *45*, 2047–2049. [Valeev F.A., Gaisina I.N., Miftakhov M.S. *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 1942–1944.] doi 10.1007/BF01457782
10. Flourat A.L., Peru A.A.M., Teixeira A.R.S., Brunissen F., Allais F. *Green Chem.* **2015**, *17*, 404–412. doi 10.1039/C4GC01231C
11. Davydova A.N., Pershin A.A., Sharipov B.T., Valeev F.A., *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 271–272. doi 10.1016/j.mencom.2015.07.013

## Oxidation of Diastereomeric Adducts of Michael Levoglucosenone and by Bayer–Williger in Dilakton

L. Kh. Faizullina\*, Yu. S. Galimovna, and F. A. Valeev

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

Received July 4, 2019; revised November 25, 2019; accepted November 27, 2019

During the oxidation of the diastereomeric Michael adducts of levoglucosenone and cyclohexanone with 5 equivalents of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in isopropanol at 60°C the  $\gamma$ -lactone is selectively formed. Using 50 equivalents of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under the same conditions in high yield leads to a 6-keto-nonano-9-lactone, annelated with a  $\gamma$ -lactone ring. Unlike 6-ketonono-9-lactones, annelated by the pyran cycle, in this case the ketogroup reacts with tosylhydrazine, giving hydrazone.

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