

Л. Х. Файзуллина (к.х.н., доц., с.н.с.)¹, М. М. Канчурина (к.х.н., доц.)²,
А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав.каф.)³, Ф. А. Валеев (д.х.н., проф., зав.лаб.)¹

СИНТЕЗ НОВОГО АНАЛОГА ИРИДОИДОВ ТИПА *Da* НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТААННЕЛИРОВАННОГО АДДУКТА ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА

¹ Уфимский институт химии РАН, лаборатория фармакофорных циклических систем
450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: sinvmet@anrb.ru

² Башкирский государственный университет, кафедра органической и биоорганической химии
450076, г. Уфа, ул. 3. Валиди, 32; e-mail: iskakovamm@mail.ru

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: badikova_albina@mail.ru

L. Kh. Faizullina¹, M. M. Kanchurina², A. D. Badikova³, F. A. Valeev¹

SYNTHESIS OF A NEW ANALOG OF IRIDIDS OF TYPE *Da* ON BASED A CYCLOPENTAANNELATED LEVOGLUCOSENONE ADDUCT

¹ Ufa Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences
71, Oktyabrya Prospekt Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: sinvmet@anrb.ru

² Bashkir State University
32, Z. Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: iskakovamm@mail.ru

³ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: badikova_albina@mail.ru

Разработаны методы трансформации в оксетановый цикл еноновой сопряженной системы продукта цикlopентааннелирования по тандемной реакции Михаэля-нуклеофильного замещения левоглюкозенона 2,2-диметил-1,3-динитропропаном. Последующие реакции раскрытия 1,6-ангидромостика, превращения полученных продуктов в смесь гидроксаномеров и селективного окисления полукетальной функции привели к получению пантанонида, конденсированного с цикlopentanовым и оксетановым кольцами. Полученный новый лактон, обладающий топологией ряда иридоидов типа *Da* переведен в гликозид, содержащий фрагмент тетраацетилглюкозы.

Ключевые слова: аддукты Михаэля; гликозиды; иридоиды; левоглюкозенон; нитрогруппа.

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Работа выполнена по теме №АААА-А20-120012090028-3 госзадания.

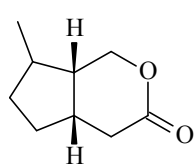
Methods have been developed for the transformation of the conjugated enone system into the oxetane ring of the cyclopentaannulation product by the tandem Michael reaction - nucleophilic substitution of levoglucosenone with 2,2-dimethyl-1,3-dinitropropane. Subsequent reactions of opening the 1,6-anhydro bridge, conversion of the obtained products into a mixture of hydroxyanomers, and selective oxidation of the semi-ketal function led to the production of pantanolide condensed with cyclopentane and oxetane rings. The resulting new lactone, which has the topology of a number of type *Da* of iridoids, was converted into a glycoside containing a tetraacetylglucose fragment.

Key words: Michael adducts; glycosides; iridoids; levoglucosenone; nitro group.

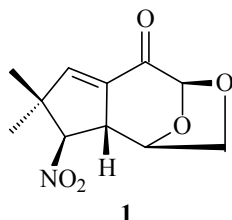
The analyzes were performed on the equipment of the Center for Collective Use «Khimiya» of the Ufa Institute of Chemistry of the RAS and the RCKP «Agidel» of the Ural Federal Research Center of the RAS. The work was carried out on the state assignment No. АААА-А20-120012090028-3.

Дата поступления 12.07.21

Иридоиды образуют обширную и важную группу изопреноидов, обладающих широким спектром биологического действия ^{1–3}. Они входят в состав многих лекарственных растений, издавна используемых в народной медицине. Ряд иридоидов, например, логанин и родственные соединения, проявляют противоопухолевую активность. С точки зрения структурного сходства иридоидов с продуктом циклопентааннелирования левоглюкозенона **1**, полученного ранее в нашей лаборатории ^{4,5}, можно отметить наличие таких общих элементов, как цикlopentanовое ядро, сочлененное с пирановым циклом, ацетальный центр, метильные заместители.



иридоид ряда *Da*



1

Учитывая то обстоятельство, что лактонный фрагмент входит в структуру не только иридоидов, но и ряда природных соединений, обладающих противоопухолевым действием, в

плане изучения взаимосвязи структура–цитотоксическая активность мы исследовали возможности трансформации углеводной части аддукта **1** в лактонный фрагмент.

Для исключения осложнения, вызванного, по всей вероятности, наличием кетогруппы, борогидридным восстановлением аддукта **1**, получили смесь спиртов **2a,b** ($\alpha:\beta=2:1$) ⁶ (схема 1).

Для упрощения состава смеси раскрытие 1,6-ангидромостики осуществили только у α -спирта **2a** путем обработки его раствора в Ac_2O действием $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (схема 2).

Эпоксидирование двойной связи в ацетатах **3a,b** провели действием *m*-CPBA в CHCl_3 . Колоночным хроматографированием на SiO_2 из реакционной массы удалось выделить аномерную смесь **4a,b** с выходом 64%. Гидролиз эпоксидов **4a,b** водно-спиртовым раствором KOH привел к образованию оксетанов **5a,b** в соотношении 1:7 ($\alpha:\beta$) (схема 3).

Образование оксетанов **5a,b**, по всей вероятности, протекает вследствие лабильности промежуточного тетраола А, превращающегося в эндиол В за счет значительной сближенности элиминирования третичной гидроксильной группы (схема 4).

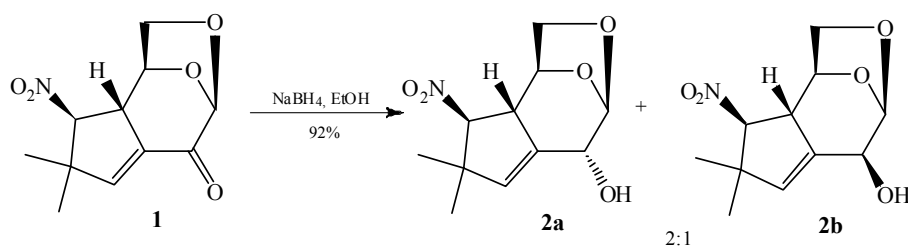


Схема 1

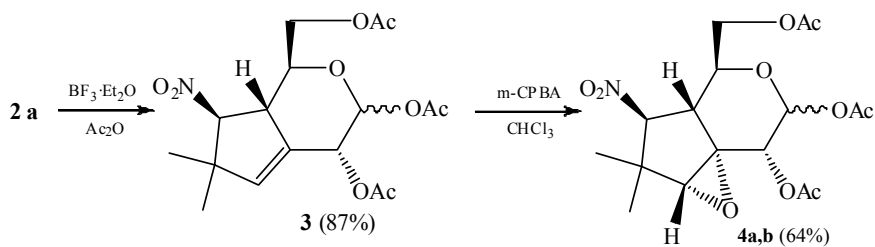


Схема 2

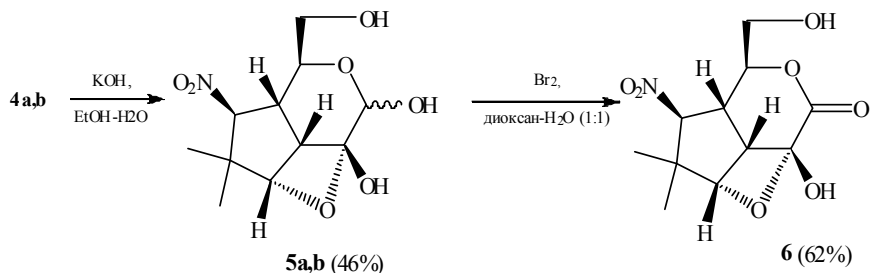


Схема 3

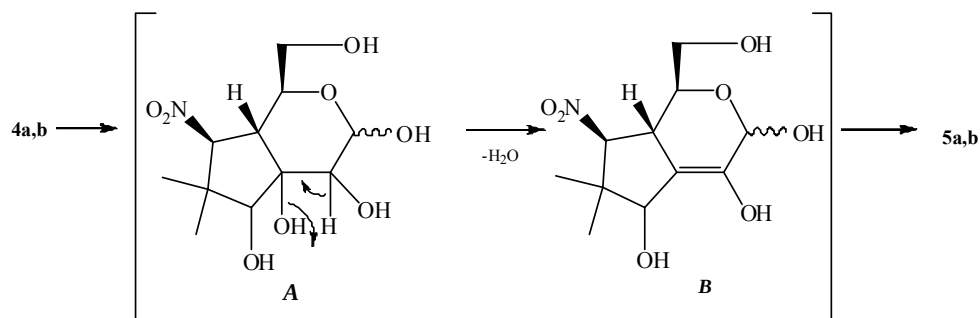


Схема 4

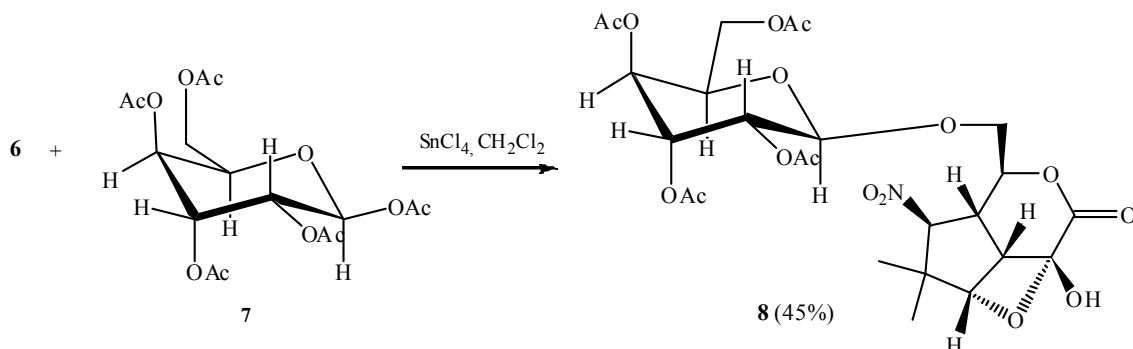


Схема 5

Окислением гидроксильной группы при ацетальном центре действием Br_2 в системе диоксан—вода получили лактон **6** (Схема 3).

Гликозилирование — завершающая стадия получения гликозидных иридоидов. Эта процедура, помимо достижения соответствия прототипу по основному фрагментному составу, перспективна в плане коррекции растворимости и ее влияния на биологические свойства **7**.

Многие иридоиды, в том числе логанин, имеют β -D-гликопиранозильный радикал, поэтому лактон **6** иридоидного ряда *D* мы гликозилировали пентаацетатом *D*-глюкозы **7**.

Так, обработкой раствора лактона **6** пентаацетатом *D*-глюкозы **7** в присутствии SnCl_4 получили глюкозид **8** с выходом 45% (схема 5).

Таким образом, на основе циклопентаанелированного аддукта **1** синтезирован лактон **8**, обладающий структурой пиранового фрагмента ряда мирмицена, гиббозида и других лактонных иридоидов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker Avance III 500 MHz (500 МГц) с рабочими частотами 500.13 МГц (^1H) и 125.47 МГц (^{13}C). Элементный анализ проводили на CHNS(O)-анализаторе Евро-2000. ИК спектры снимали на приборах UR-20 и Specord M-80 (в пленке или в вазелиновом масле). Углы оптического вращения измерены на по-

ляриметре Perkin-Elmer-341. Температуры плавления определены на приборе Boetius с визуальным устройством РНМК 05. Для аналитической ТСХ применяли пластины Sorbfil марки ПТСХ-АФ-А, изготовитель ЗАО «Сорбполимер» (г. Краснодар). Колоночная хроматография проведена с использованием силикагеля Macherey-Nagel 60 (размер частиц 0.063–0.2 мм).

(–)-(1*S*,2*R*,3*S*,8*R*)-4,4-Диметил-3-нитро-9,11-диоксатрицикло-[6.2.1.0^{2,6}]ундец-5-ен-7-он (**1**). Получен согласно ⁴.

(1*S*,2*R*,3*S*,7*R*,8*R*)-4,4-Диметил-3-нитро-9,11-диоксатрицикло-[6.2.1.0^{2,6}]ундец-5-ен-7-ол (**2a**) и (1*S*,2*R*,3*S*,7*S*,8*R*)-4,4-диметил-3-нитро-9,11-диоксатрицикло-[6.2.1.0^{2,6}]ундец-5-ен-7-ол (**2b**). К суспензии 0.43 г (1.80 ммоль) аддукта **1** в 20.0 мл EtOH при энергичном перемешивании порциями добавили 0.14 г (3.60 ммоль) NaBH_4 . После окончания реакции (контроль методом ТСХ) добавили 1.0 мл ацетона, реакционную массу упарили, остаток хроматографировали на SiO_2 , получили 0.40 г (92%) спиртов **2a,b** в соотношении 2:1 ($\alpha:\beta$). R_f 0.30 (петролейный эфир-этилацетат, 3:1). **2a**: Спектр ЯМР ^1H в CD_3COCD_3 (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.97 (с, 3H, CH_3), 1.38 (с, 3H, CH_3), 3.49 (дт, 1H, $^3J_{2-3}=9.1$, $^4J_{2-5}=2.0$, $^4J_{2-7}=2.0$, H^2), 3.63 (дд, 1H, $^2J_{10a-10b}=7.1$, $^3J_{10a-1}=4.6$, H^{10a}), 3.83 (д, 1H, $^2J_{10b-10a}=7.1$, H^{10b}), 4.06 (дд, 1H, $^3J_{7-2}=2.0$, $^3J_{7-5}=2.0$, H^7), 4.64 (д, 1H, $^3J_{1-10a}=4.6$, H^1),

4.86 (д, 1H, $^3J_{3-2}=9.1$, H³), 5.19 (с, 1H, H⁸), 5.66 (дд, 1H, $^4J_{5-2}=2.0$, $^3J_{5-7}=2.0$, H⁵). Спектр ЯМР ^{13}C в CD_3COCD_3 (δ , м.д.): 21.87 (CH₃), 27.89 (CH₃), 48.34 (C⁴), 49.37 (C²), 70.93 (C¹⁰), 72.92 (C⁷), 75.31 (C¹), 98.94 (C³), 106.05 (C⁸), 135.07 (C⁵), 136.71 (C⁶). **2b**: Спектр ЯМР ^1H в CD_3COCD_3 (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.96 (с, 3H, CH₃), 1.38 (с, 3H, CH₃), 3.70 (дд, 1H, $^3J_{2-3}=9.1$, $^4J_{2-5}=2.3$, H²), 3.71 (дд, 1H, $^2J_{10a-10b}=7.1$, $^3J_{10a-1}=4.6$, H^{10a}), 3.93 (д, 1H, $^2J_{10b-10a}=7.1$, H^{10b}), 4.16 (д, 1H, $^3J_{7-8}=4.6$, H⁷), 4.65 (д, 1H, $^3J_{1-10a}=4.8$, H^{10a}), 4.86 (д, 1H, $^3J_{3-2}=9.1$, H³), 5.41 (д, 1H, $^3J_{8-7}=4.8$, H⁸), 5.65 (д, 1H, $^4J_{5-2}=2.3$, H⁵). Спектр ЯМР ^{13}C в CD_3COCD_3 (δ , м.д.): 21.59 (CH₃), 27.68 (CH₃), 48.99 (C⁴), 50.55 (C²), 67.89 (C⁷), 71.90 (C¹⁰), 75.37 (C¹), 98.87 (C³), 99.70 (C⁸), 135.75 (C⁶), 139.08 (C⁵). Найдено (%): С 54.72, Н 6.71, N 5.47. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Вычислено (%): С 54.77, Н 6.27, N 5.81.

(1R,2S,6R,7S,9S)-9-Ацетоксиметил-6,7-диацетокси-3,3-диметил-2-нитро-8-оксабицикло[4.3.0]нон-4-ен (3). К охлажденному до 0 °С раствору 0.200 г (0.83 ммоль) соединения **2a** в 10.0 мл As_2O при перемешивании по каплям добавили 0.140 г (1.67 ммоль) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в 5.0 мл As_2O . Через 15 мин (контроль методом ТСХ) в реакционную смесь добавили лед и обработали насыщенным раствором NaHCO_3 . После обработки экстрагировали CHCl_3 (3×15.0 мл), сушили над CaCl_2 , органический слой упарили, остаток хроматографировали на SiO_2 , получили 0.20 г (87%) соединение **3**. Масло. R_f 0.50 (петролейный эфир–этилацетат, 1:1). Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.0 (с, 3H, CH₃), 1.59 (с, 3H, CH₃), 2.0 (с, 3H, CH₃), 2.10 (с, 3H, CH₃), 2.12 (с, 3H, CH₃), 4.19 (дд, 1H, $^3J_{1'-9}=4.8$, $^2J_{1'-10b}=7.3$, H^{1'a}), 4.58 (д, 1H, $^3J_{9-1'a}=4.8$, H⁹), 4.68 (д, 1H, $^2J_{1'b-1'a}=7.3$, H^{1'b}), 5.42 (д, 1H, $^3J_{6-7}=4.1$, H⁶), 5.52 (д, 1H, $^3J_{2-1}=8.3$, H²), 5.59 (уз.м, 1H, H⁴), 6.34 (д, 1H, $^3J_{7-6}=4.1$, H⁷). Спектр ЯМР ^{13}C в CDCl_3 (δ , м.д.): 21.75, 21.92, 22.27 (OCOCH_3), 24.24 (CH₃), 29.45 (CH₃), 50.12 (C¹), 50.81 (C³), 66.21 (C^{1'}), 69.05 (C⁹), 74.24 (C⁶), 89.94 (C²), 97.35 (C⁷), 130.65 (C⁵), 132.0 (C⁴), 170.0, 170.96 и 171.71 (OCOCH_3). Найдено (%): С 52.78, Н 6.31, N 3.15. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_9$. Вычислено (%): С 52.98, Н 6.02, N 3.63.

(+)-(1R,2S,4R,5S,6R,7R,9S)-9-Ацетоксиметил-6,7-диацетокси-3,3-диметил-2-нитро-4,5-эпокси-8-оксабицикло[4.3.0]нонан (4a) и (-)-(1R,2S,4R,5S,6R,7S,9S)-9-ацетоксиметил-6,7-диацетокси-3,3-диметил-2-нитро-4,5-эпокси-8-оксабицикло[4.3.0]нонан

(4b). К перемешиваемому раствору 0.58 г (2.50 ммоль) соединения **3** в CHCl_3 добавили небольшими порциями 0.26 г (1.50 ммоль) *m*-CPBA. Через 3 дня (контроль методом ТСХ) реакционную смесь обработали насыщенным раствором NaHCO_3 , сушили над CaCl_2 , органический слой упарили, остаток хроматографировали на SiO_2 , получили 0.38 г (64%) соединения **4a,b**.

4a: Масло. R_f 0.3 (петролейный эфир–этилацетат, 1:1). $[\alpha]_D^{20} + 8.1^\circ$ (с 1.0, CHCl_3). ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.9 (с, 3H, CH₃), 1.41 (с, 3H, CH₃), 2.0–2.2 (м, 9H, COCH_3), 3.1 (м, 1 H, $J=7.1$, 10.9, H^{1'b}), 3.90 (дд, 1H, $J=8.7$, H²), 4.1 (м, 2H, H⁹, H^{1'a}), 5.3 (д, 1H, $J=3.7$, H⁶), 6.41 (д, 1H, H⁷). Спектр ЯМР ^{13}C в CDCl_3 (δ , м.д.): 20.57, 20.88 (CH₃), 20.77, 22.03, 22.16 (COCH_3), 39.72 (C³), 44.73 (C¹), 64.07 (C⁵), 65.71 (C⁴), 66.47 (C^{1'}), 73.72 (C⁶), 77.22 (C⁹), 89.78 (C⁷), 92.30 (C²), 168.92, 169.58, 169.99 (C=O). **4b**: Масло. R_f 0.4 (петролейный эфир–этилацетат, 1:1). $[\alpha]_D^{20} - 28.1^\circ$ (с 1.0, CHCl_3). ЯМР ^1H в CDCl_3 (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.95 (с, 3H, CH₃), 1.45 (с, 3H, CH₃), 2.0, 2.2 и 2.5 (м, 9H, COCH_3), 3.95 (м, 1 H, $J=7.1$, 10.9, H^{1'b}), 4.15 (дд, 1H, $J=8.7$, H²), 4.19 (м, 2H, H⁹, H^{1'a}), 5.42 (д, 1H, $J=3.7$, H⁶), 6.4 (д, 1H, H⁷). Спектр ЯМР ^{13}C в CDCl_3 (δ , м.д.): 18.49 (CH₃), 20.30, 20.47, 20.96 (COCH_3), 22.07 (CH₃), 43.71 (C³), 43.03 (C¹), 62.28 (C⁵), 63.95 (C⁴), 64.19 (C^{1'}), 64.42 (C⁶), 69.54 (C⁹), 89.14 (C⁷), 90.29 (C²), 169.24, 169.67, 170.06 (C=O). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2976, 2868, 1755, 1552, 1371, 1228, 1118. Найдено (%): С 50.67, Н 5.66, N 5.65. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_{10}$. Вычислено (%): С 50.87, Н 5.78, N 3.49.

(1R,2S,4S,5S,6R,7S,9S)-9-Гидроксиметил-6,7-дигидрокси-3,3-диметил-2-нитро-4,6-эпокси-8-оксабицикло[4.3.0]нонан (5a) и (1R,2S,4S,5S,6R,7R,9S)-9-гидроксиметил-6,7-дигидрокси-3,3-диметил-2-нитро-4,6-эпокси-8-оксабицикло[4.3.0]нонан (5b). К раствору 0.74 г (1.85 ммоль) смеси эпоксидов **4a,b** в 10.0 мл системы $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1) добавили при 0 °С раствор, состоящий из 0.20 г KOH , 1.0 мл H_2O и 2.0 мл EtOH . Через 30 мин (контроль методом ТСХ) реакционную смесь нейтрализовали 10%-ным раствором HCl до pH 7, экстрагировали этилацетатом (5 × 10.0 мл), объединенные органические слои промыли насыщенным раствором NaCl , сушили над MgSO_4 , органический слой упарили, остаток хроматографировали на SiO_2 , выделили 0.18 г (46%) соединений **5a,b** в соотношении 1:7 ($\alpha:\beta$). Кристаллы. $T_{\text{пл}} = 165^\circ\text{C}$. R_f 0.47 (этилацетат). Спектр ЯМР ^1H в CD_3OD (δ , м.д.,

$J/\text{Гц}$) **5a[5b]**: 0.83 (с, 3H, CH₃), 1.25 (с, 3H, CH₃), 3.19 (дд, 1H, $^3J_{5-1}=9.4$, $^3J_{5-4}=5.5$, H⁵), 3.63 (д, 2H, $^3J_{1'-9}=4.1$, H^{1'a}, H^{1'b}), 3.69 (дд, 1H, $^3J_{1-5}=9.4$, $^3J_{1-2}=8.8$, H¹), 4.26 (т, 1H, $^3J_{9-1'}=4.1$, H⁹), 4.32 (д, 1H, $^3J_{4-5}=5.5$, H⁴) [3.92 (д, 1H, $^3J_{4-5}=5.8$, H⁴)], 4.63 (д, 1H, $^3J_{2-1}=8.8$, H²) [4.81 (д, 1H, $^3J_{2-1}=8.9$, H²)], 5.18 (с, 1H, H⁷), [4.80 (с, 1H, H⁷)]. Спектр ЯМР ^{13}C в CD₃OD (δ , м.д.) **5a[5b]**: 20.27 (CH₃), 21.04 (CH₃), 49.62 [50.12] (C³), 50.99 [51.41] (C¹), 50.83 [56.19] (C⁵), 65.48 (C^{1'}), 87.80 [87.74] (C⁹), 89.81 [83.98] (C⁴), 97.24 [96.88] (C²), 100.89 [101.64] (C⁷), 116.37 [112.61] (C⁶). Найдено (%): С 48.19, Н 6.35, N 5.26. C₁₁H₁₇NO₇. Вычислено (%): С 48.00, Н 6.23, N 5.09.

(+)-(1R,2R,5S,7R,9R)-6-Гидрокси-9-гидроксиметил-3,3-диметил-2-нитро-4,6-эпокси-8-оксабицикло[4.3.0]нонан-7-он (6). К раствору 0.10 г (0.38 ммоль) лактолов **5a,b** в 5.0 мл системы 1,4-диоксан:Н₂O (1:1) добавили 0.02 мл Br₂ (0.38 ммоль). Через 3 дня (контроль по ТСХ) реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (3 × 15.0 мл), объединенные органические слои промыли насыщенным раствором Na₂SO₃, сушили MgSO₄, органический слой упарили, остаток хроматографировали на SiO₂, выделили 0.06 г (62%) соединения **6**. Кристаллы. $T_{\text{пл}} = 138^\circ\text{C}$. R_f 0.4 (петролейный эфир-этилацетат, 1:1). $[\alpha]_D^{20} +13.1^\circ$ (с 2.6, Me₂CO). Спектр ЯМР ^1H в CD₃OD (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.97 (с, 3H, CH₃), 1.32 (с, 3H, CH₃), 3.63 (д, 1H, $^3J_{5-4}=6.8$, H⁵), 3.65 (д, 2H, $^3J_{1'-9}=4.7$, H^{1'a}, H^{1'b}), 3.85 (д, 1H, $^3J_{1-2}=9.6$, H¹), 4.32 (т, 1H, $^3J_{1'-9}=4.7$, H⁹), 4.58 (д, 1H, $^3J_{4-5}=6.8$, H⁴), 4.72 (д, 1H, $^3J_{2-1}=9.6$, H²). Спектр ЯМР ^{13}C в CD₃OD (δ , м.д.): 19.91 (CH₃), 21.37 (CH₃), 49.68 (C³), 51.88 (C¹), 52.42 (C⁵), 64.81 (C^{1'}), 87.37 (C⁴), 88.21 (C⁹), 95.16 (C²), 107.13 (C⁶), 171.59 (C⁷). Масс-спектр, m/z : 274 [MH⁺], 272 [MH⁻]. Найдено

(%): С 48.58, Н 5.17, N 5.98. C₁₁H₁₅NO₇. Вычислено (%): С 48.35, Н 5.53, N 5.13.

(1'R,2'R,5'S,7'R,9'R)-1-O-(5-гидрокси-2-гидроксиметил-8,8-диметил-9-нитро-5,7-эпокси-3-оксабицикло[4.3.0]нон-4-онил)-тетраацетил-D-глюкоза (8). К охлажденному до 0 °С раствору 0.01 г (0.04 ммоль) лактона **6** в 5.0 мл хлористого метилена добавили 0.02 г (0.04 ммоль) пентаацетата D-глюкозы **7**. Смесь перемешивали при комнатной температуре до исчезновения исходного лактона (контроль методом ТСХ). Затем растворитель упарили, остаток хроматографировали на SiO₂, получили 0.01 г (45%) гликозида **8**. Масло. R_f 0.47 (петролейный эфир-этилацетат, 1:1). ЯМР ^1H в CDCl₃ (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 1.02 (с, 3H, CH₃), 1.43 (с, 3H, CH₃), 2.04 (с, 3H, CH₃), 2.06 (с, 3H, CH₃), 2.11 (с, 3H, CH₃), 2.14 (с, 3H, CH₃), 3.72 (дд, 1H, $^3J_{6-10}=9.3$, $^3J_{6-7}=7.3$, H⁶), 3.79 (м, 1H, H^{5'}), 3.81 (дд, 2H, $^2J_{1b-1a}=10.4$, $^3J_{1b-2}=3.2$, H^{1b}), 3.89 (дд, 1H, $^3J_{10-9}=9.3$, $^3J_{10-6}=9.3$, H¹⁰), 4.06 (дд, 2H, $^2J_{1a-1b}=10.4$, $^3J_{1a-2}=3.2$, H^{1a}), 4.16 (м, 2H, H^{6'a}, H^{6'b}), 4.41 (дд, 1H, $^3J_{2-1a}=3.2$, $^3J_{2-1b}=3.2$, H²), 4.52 (д, 1H, $^3J_{7-6}=7.3$, H⁷), 4.58 (д, 1H, $^3J_{9-10}=9.3$, H⁹), 4.65 (д, 1H, $^3J_{1'-2'}=7.9$, H^{1'}), 5.04 (дд, 1H, $^3J_{2'-3'}=9.7$, $^3J_{2'-1'}=7.9$, H^{2'}), 5.13 (дд, 1H, $^3J_{4'-5'}=9.7$, $^3J_{4'-3'}=9.7$, H^{4'}), 5.27 (дд, 1H, $^3J_{3'-4'}=9.7$, $^3J_{3'-2'}=9.7$, H^{3'}). ЯМР ^{13}C в CDCl₃ (δ , м.д.): 19.73 (CH₃), 20.48 (CH₃), 20.58 (CH₃), 20.65 (CH₃), 20.66 (CH₃), 20.98 (CH₃), 48.48 (C⁸), 51.03 (C⁶), 51.54 (C¹⁰), 60.42 (C^{6'}), 67.93 (C^{4'}), 71.30 (C^{2'}), 71.88 (C¹), 72.01 (C^{5'}), 72.07 (C^{3'}), 84.45 (C²), 86.17 (C⁷), 93.70 (C⁹), 100.48 (C^{1'}), 105.54 (C⁵), 169.36 (C=O), 171.03 (C=O), 170.11 (C=O), 170.79 (C=O), 171.23 (C=O). Найдено (%): С 51.72, Н 5.71, N 1.98. C₂₅H₃₃NO₁₆. Вычислено (%): С 51.91, Н 5.86, N 2.33.

Литература

1. Sanchez-Fernandez E.M. Sintesis estereoselectivas de terpenoides bioactivos via procesos radicalarios.— Granada, 2006.— 252 p.
2. Marco-Contelles J., Ruiz-Caro J. Iridoids from carbohydrates via Pauson — Khand reaction: Synthesis of advanced highly oxygenated cyclopentane-annulated pyranosides from D-glucal derivatives // J.Org. Chem.— 1999.— V.64, №22.— Pp.8302-8310.
3. Файзуллина Л.Х., Исакова М.М., Салихов Ш.М., Сафаров М.Г., Валеев Ф.А. Гликозаминиды на основе левоглюкозенона // ЖОрХ.— 2011.— Т.47, №11.— С.1712-1715.

References

1. Sanchez-Fernandez E.M. [Sintesis estereoselectivas de terpenoides bioactivos via procesos radicalarios]. Granada, 2006, 252 p.
2. Marco-Contelles J., Ruiz-Caro J. [Iridoids from carbohydrates via Pauson — Khand reaction: Synthesis of advanced highly oxygenated cyclopentane-annulated pyranosides from D-glucal derivatives]. J.Org. Chem., 1999, vol.64, no.22, pp.8302-8310.
3. Faizullina L.K., Salikhov S.M., Valeev F.A., Isakova M.M., Safarov M.G. [Glucosaminides proceeding from levoglycosenone]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2011, vol.47, no.11, pp.1750-1754.

4. Цыпышева И.П., Валеев Ф.А., Калимуллина Л.Х., Спирихин Л.В., Сафаров М.Г. Циклопентааннелирование α -бром- и α -иодпроизводных левоглюкозенона 2,2-диметил-1,3-динитропропаном // ЖОрХ.— 2003.— Т.39, №7.— С. 1119-1120.
5. Valeev F.A., Salikhov Sh.M., Shitikova O.V., Tsypysheva I.P., Kalimullina L.Kh., Safarov M.G. Synthesis of 2-amino derivatives of levoglucosenone // Chemistry of Natural Compounds.— 2004.— Т.40, №6.— С.521-525.
6. Файзуллина Л.Х., Сафаров М.Г., Загреева И.А., Спирихин Л.В., Валеев Ф.А. Некоторые превращения продукта циклопентааннелирования левоглюкозенона // Бутлеровские сообщения.— 2009.— Т.13, №3.— С.1-6.
7. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А. Химия углеводов.— М.: Химия, 1967.— 288 с.
8. Биктагиров И.М., Каримова Р.Д., Файзуллина Л.Х., Валеев Ф.А. Направленный синтез гликозидов иридоидного типа на основе левоглюкозенона // Бутлеровские сообщения.— 2017.— Т.50, №6.— С.18-21.
4. Tsypysheva I.P., Valeev F.A., Spirikhin L.V., Kalimullina L.Kh., Safarov M.G. [Cyclopentane ring fusion to α -iodo and α -bromo levoglucosenone derivatives with 2,2-dimethyl-1,3-dinitropropane]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2003, vol.39, no.7, pp.1055-1056.
5. Valeev F.A., Salikhov Sh.M., Shitikova O.V., Tsypysheva I.P., Kalimullina L.Kh., Safarov M.G. [Synthesis of 2-amino derivatives of levoglucosenone]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2004, vol.40, no.6, pp.521-525.
6. Fayzullina L.Kh., Safarov M.G., Zagreeva I.A., Spirikhin L.V., Valeev F.A. *Nekotorye prevrashcheniya produkta tsiklopentaannelirovaniya levoglyukozenona* [Some transformations of the cyclopentaannulation product of levoglucosenone]. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov Communications], 2009, vol.13, no.3, pp.1-6.
7. Kochetkov N.K., Bochkov A.F., Dmitriev B.A. *Khimiya uglevodov* [Chemistry of carbohydrates]. Moscow, Khimiya Publ., 1967, 288 p.
8. Biktagirov I.M., Karimova R.D., Fayzullina L.Kh., Valeev F.A. *Napravlennyi sintez glikozidov iridoidnogo tipa na osnove levoglyukozenona* [Directed synthesis of iridoid type glycosides based on levoglucosenone]. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov Communications], 2017, vol.50, no.6, pp.18-21.