

Л. Х. Файзуллина (к.х.н., доц., с.н.с.)¹, Ю. С. Галимова (м.н.с.)¹,
А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав.каф.)², Ш. М. Салихов (к.х.н., с.н.с.)¹,
Ф. А. Валеев (д.х.н., проф., зав.лаб.)¹

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОКСАЦИКЛИЗАЦИЯ В ПРОИЗВОДНОМ АДДУКТА МИХАЭЛЯ ЛЕВОГЛЮКОЗЕНОНА И КАРБОЭТОКСИЦИКЛОДОДЕКАНОНА

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

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра физической и органической химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: badikova_albina@mail.ru

L. Kh. Faizullina¹, Yu. S. Galimova¹, A. D. Badikova², Sh. M. Salikhov¹, F. A. Valeev¹

INTRAMOLECULAR OXACYCLIZATION IN A DERIVATIVE OF MICHAEL'S ADDUCT OF LEVOGLUCOSENE AND CARBOETHOXYCYCLODODECANONE

¹ Ufa Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences

71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: sinvmet@anrb.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: badikova_albina@mail.ru

В результате дегидробромирования смеси 3,3'-дибром- и 3-бромпроизводных защищенных по кетогруппе сахарного остатка диастереомерных аддуктов Михаэля левоглюкозенона и α -карбоэтоксиклододеканона под действием NaHCO_3 в кипящем DMSO осуществлена внутримолекулярная оксациклизация в полициклическое соединение с центральным тетрагидрофурановым кольцом, аннелированным с одной стороны макроциклом, с другой – пирановым кольцом. Обработка этой смеси дибромидов $\text{Bu}_4\text{NI-Zn}$ в растворе EtOAc-EtOH и воздействии ультразвука завершилось полураскрытием диоксолановой защитной группы с образованием енолэфира.

Ключевые слова: аддукты Михаэля; ацетали; кетали, левоглюкозенон; тетрагидрофурановые производные.

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН. Работа выполнена по теме госзадания №122031400259-1 «Углеводы в синтезе хиральных карбо- и гетероциклических биологически активных соединений».

As a result of dehydrobromination of a mixture of 3,3'-dibromo- and 3-bromo derivatives of diastereomeric Michael adducts of levoglucosenone and α -carboethoxycyclododecanone protected at the keto group of the sugar residue by the action of NaHCO_3 in refluxing DMSO, intramolecular oxacyclization into a polycyclic compound with a central tetrahydrofuran ring annelated on one side by a macrocycle was performed, with another pyran ring. The treatment of a this mixture of dibromides by $\text{Bu}_4\text{NI-Zn}$ in an EtOAc-EtOH solution and exposure to ultrasound resulted in the half-opening of the dioxolane protective group with the formation of enol ether.

Key words: acetals; ketals; levoglucosenone; Michael adducts; tetrahydrofuran derivatives.

The analyzes were carried out on the equipment of the Center «Khimiya» of the Ufa Institute of Chemistry and the RCKP «Agidel» of the UFRC of the RAS. The work was carried out on the topic No.122031400259-1 of the state assignment «Carbohydrates in the synthesis of chiral carbo- and heterocyclic biological active compounds».

Дата поступления 07.09.22

Фурановый цикл входит в состав молекул целого ряда биологически активных природных соединений разнообразного структурного типа. Так, хорошо известный токсин мухоморов мускарин в качестве центрального фрагмента содержит тетрагидрофурановый цикл. Помимо целого ряда природных бутенолидов сам фуран и его тетрагидропроизводные представляют собой важный структурный элемент большого числа морских полициклических терпеноидов¹⁻⁷. Например, несколько тетрагидрофурановых колец образуют центральный кор цитотоксического скваленового производного; он входит в структуру окадаиновой кислоты и пектенотоксинов, образуя кислородный мостик в пергидроазуленовой циклической системе; тетрагидрофуран содержится в противовирусном дитерпеноиде диктиоксиде. Аналогичный кислородный мостик тетрагидрофуран образует в цитотоксических дитерпеноидах кладиелинах и элеутезидах (схема 1).

Ранее при разработке методов синтеза хиральных макролидов в качестве базисного соединения мы использовали аддукт Михаэля левоглюкозенона и циклодodeканона⁸. Кроме того, нам удалось реализовать внутримолекулярную альдольную циклизацию этого соединения в 14-членный карбоцикл с кетонным мостиком⁹. Рассмат-

ривая этот аддукт с точки зрения его использования в синтезе полициклического аннелированного тетрагидрофурана, можно заметить, что его 1,5-дикетонный фрагмент перспективен для его замыкания в тетрагидрофурановый цикл, аннелированный макроциклом с одной стороны, и сахарным остатком с другой. К сожалению, наши попытки осуществить это внутримолекулярное превращение путем енолизации кетогрупп оказались безуспешны и на первый взгляд, более перспективным приемом для этого казалось использование его α -бромпроизводного по карбоциклическому фрагменту. Синтез последнего оказался проблематичным вследствие низкой региоселективности бромирования циклогексанового фрагмента, поэтому более подходящими представляются аддукты Михаэля левоглюкозенона и карбоэтоксидоциклодodeканона **1a,b**.

К сожалению, попытка бромирования диастереомерных аддуктов **1a,b** действием Br_2 в CHCl_3 привела к продуктам ретро-реакции Михаэля, а по отношению к NBS эти аддукты оказались инертными. С целью исключения ретро-реакции Михаэля кетогруппу углеводного фрагмента в аддуктах **1a,b** селективно блокировали в виде диоксоланов **4a,b**¹⁰ (схема 2).

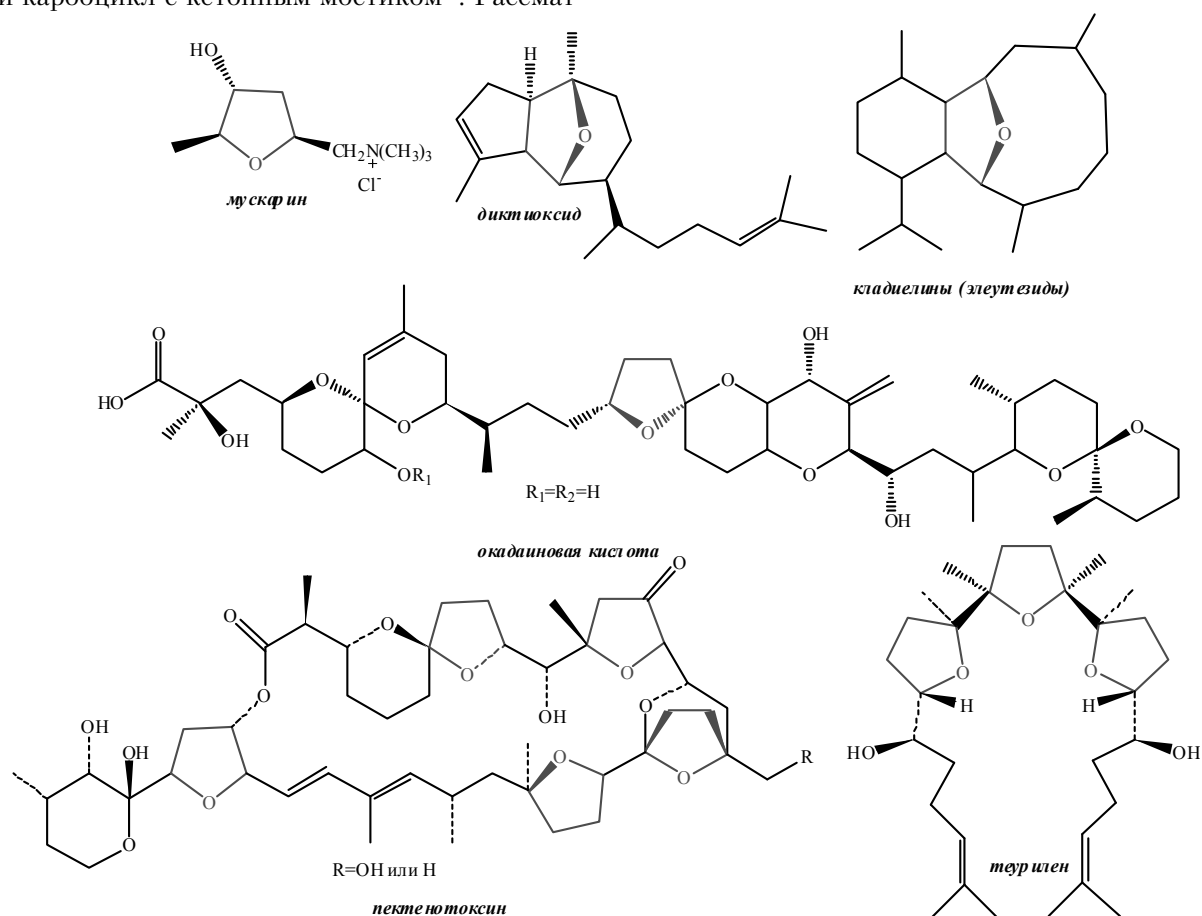


Схема 1

Бромирование соединений **4a,b** молекулярным бромом в присутствии CCl_4 в хлороформе привело к трудноразделимым α -бромпроизводным **5a,b** и **6a,b** с выходом 54%; из реакционной массы был выделен также продукт бромирования-снятия диоксолановой группы – дикетобромиды **7a,b** (схема 3).

Об образовании диастереомерных дикетобромидов **7a,b** в спектре ЯМР ^{13}C свидетельствует наличие сигнала карбонильного атома углерода 4-С при 193.55 [193.39] м.д. и отсутствие сигналов диоксолановой защитной группы. В спектре ЯМР ^1H сигнал протона 3-BrCH проявляется в виде синглетов при 4.41 [4.59] м.д., а их углеродные атомы – при 40.97 [41.35] м.д. В спектре НМВС наблюдаются корреляционные пики $\text{H}^2/\text{C}^{2'}$, $\text{H}^2/\text{C}^{1'}$, H^7/C^5 и H^3/C^4 , указывающие на строение предполагаемой структуры соединений **7a,b**.

Попытка осуществления внутримолекулярной циклизации путем ультразвукового облучения трудно разделяемой смеси диастереомерных диоксоланов **5a,b** и **6a,b** с $\text{Zn-Bu}_4\text{NI}$ ^{12–15} в раство-

ре EtOAc-EtOH привела к диастереомерным енолэфирам **8a,b** (схема 4).

Об образовании диастереомерных енолэфиров **8a,b** с раскрытием оксиранового цикла в спектре ^1H - ^{13}C -НМВС свидетельствуют корреляционные пики H^5/C^4 , H^3/C^4 , $\text{HCH}_2\text{O}/\text{C}^4$, $\text{H}^2/\text{C}^{2'}$, $\text{H}^{3\text{A}}/\text{C}^{2'}$ и H^7/C^5 . Сигнал четвертичного углерода C^4 в спектре ЯМР ^{13}C проявляется при 153.43 м.д. [155.99 м.д.]. Наличие эффекта NOE между протонами $\text{H}^{7\beta}/\text{H}^2$ является следствием сохранения R-конфигурации центра C^2 .

В то же время кипячение раствора смеси диастереомерных бромидов **5a,b** и **6a,b** в DMSO в присутствии NaHCO_3 ¹¹ действительно привело к диастереомерным фурановым производным **9a,b** (схема 5).

Об образовании фуранового цикла енольного типа **9a,b** в спектре НМВС свидетельствуют корреляционные пики $\text{H}^{18}/\text{C}^{17\text{a}}$, H^{18}/C^2 , $\text{H}^7/\text{C}^{7\text{a}}$. Атомы C^6 , C^3 и C^2 бициклической системы левоглюкозенона в реакции не затрагиваются, они сохраняют свою абсолютную конфигурацию; до-

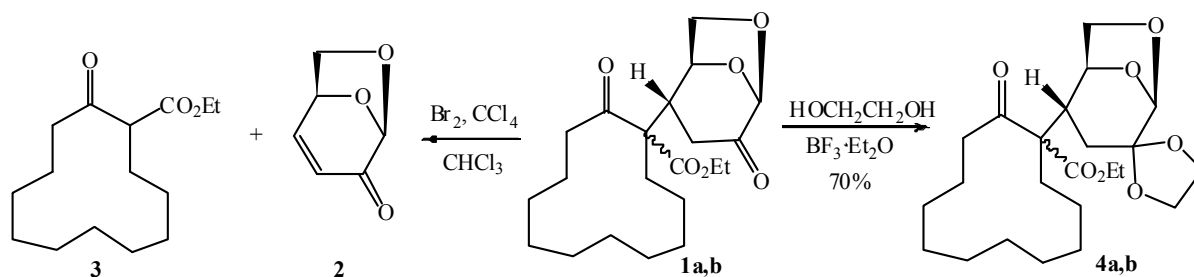


Схема 2

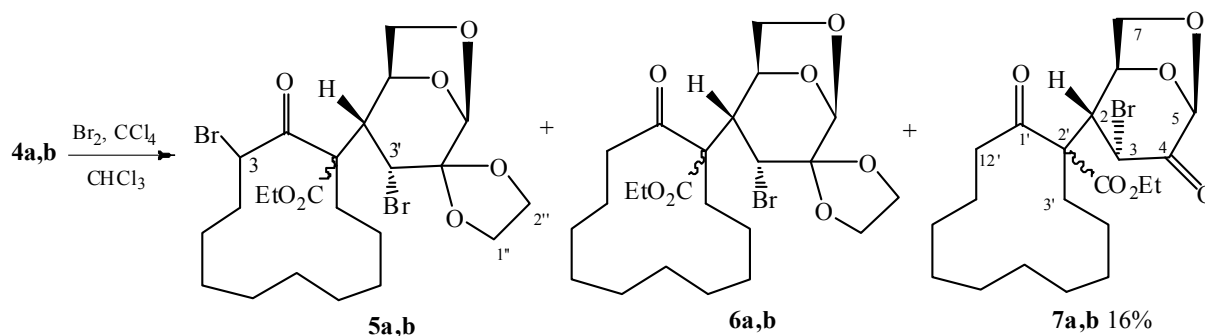


Схема 3

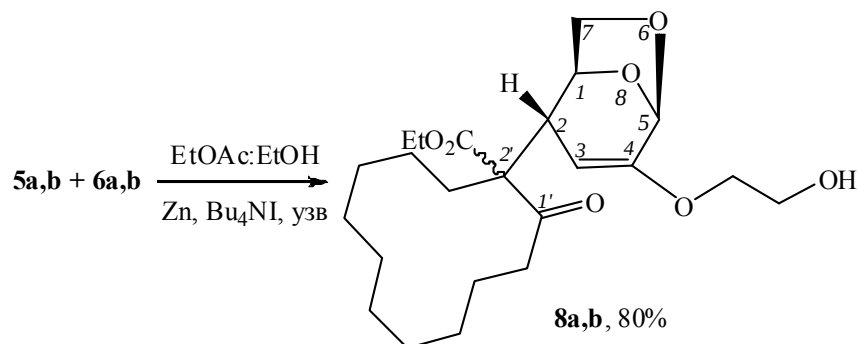


Схема 4

полнительным доказательством этого предположения является наличие взаимодействия $H^{5\beta}/C^3$, $H^{1'}/C^2$ и $H^{2'}/C^2$ в спектре НМБС. Наличие эффекта NOE между протонами $H^{5\beta}/H^7$ и $H^{5\beta}/H^{18}$ является следствием *R*-конфигурации центров C^7 и C^{18} .

По всей вероятности, образование енол-эфиров **9a,b** стимулируется генерацией енона в результате дегидробромирования дибромидов **5a,b**; последующие превращения происходят согласно ¹¹ по схеме ⁶.

Таким образом, в результате дегидробромирования диоксолановых производных диастереомерных аддуктов Михаэля левоглюкозенона и карбоэтоксициклододеканона **5a,b** и **6a,b** удалось осуществить синтез полициклической системы с центральным тетрагидрофурановым фрагментом.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записаны на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записывали на спектрометре Bruker AM-300 с рабочими частотами 300 (¹H) и 75.47 МГц (¹³C) соответственно и спектрометре Bruker Avance III, 500 МГц, растворитель CDCl₃, использование других растворителей указано в каждом конкретном случае. Масс-спектры зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре фирмы Hewlett Packard, хроматограф 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 Voetius PHMK 05. Элементный анализ проводили на CHNS(O)-анализаторе Евро-2000. Углы оптического вращения измеряли на поляриметре Perkin Elmer-341.

Этил 3-бром-1-((1*S*,2*R*,3*R*,5*R*)-3'-бром-6,8-диоксаспиро[бицикло[3.2.1]октан-4,2'-[1,3]диоксолан]-2-ил)-2-оксоциклододеканкарбоксилат (**5a,b**), этил 1-((1*S*,2*R*,3*R*,5*R*)-3-бром-6,8-диоксаспиро[бицикло[3.2.1]октан-4,2'-[1,3]диоксолан]-2-ил)-2-оксоцикло-додеканкарбоксилат (**6a,b**), этил 1-((1*S*,2*R*,3*R*,5*R*)-3-бром-4-оксо-6,8-диоксацикло[3.2.1]октан-2-ил)-2-оксоциклододеканкарбоксилат (**7a,b**). 1.50 г (3.54 ммоль) Диоксоланов **4a,b** растворяли в 10.0 мл CHCl₃, добавляли 0.68 г (4.24 ммоль) Br₂ в 1.0 мл CCl₄ и перемешивали при комнатной температуре до окончания реакции (контроль по ТСХ). Реакционную массу обрабатывали насыщенным водным раствором NaHCO₃ и экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 15.0 мл). Экстракт сушили CaCl₂, растворитель отгоняли, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Выход **5a,b** и **6a,b** 1.11 г (54%) в соотношении 1:1 и **7a,b** 0.25 г (16%).

Смесь **5a,b** и **6a,b**: Карамель, *R_f* 0.4 (EtOAc-петролейный эфир 1:3). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.20-1.64 [1.01-1.55] м (16H, CH₂, OEt), 2.12-2.34 [2.11-2.35] м (3H, H^{3'B}, H^{4'A}, H^{11'B}), 2.41-2.50 [2.42-2.52] м (1H, H^{11'A}), 2.91-3.00 [2.92-3.01] м (1H, H^{3'A}), 3.14 д (1H, H², ³J_{2,3} 4.3 Гц) [3.19 д (1H,

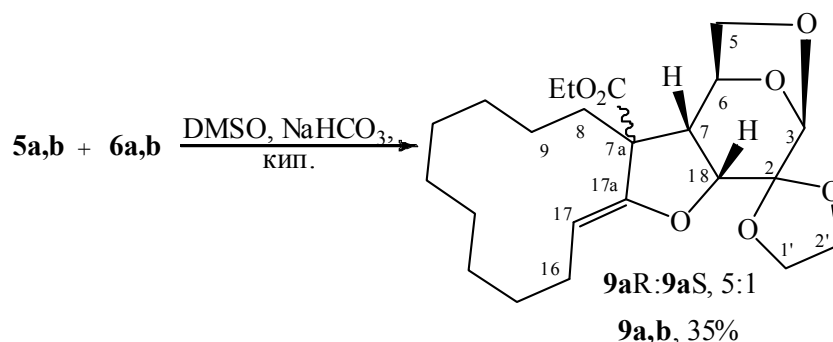


Схема 5

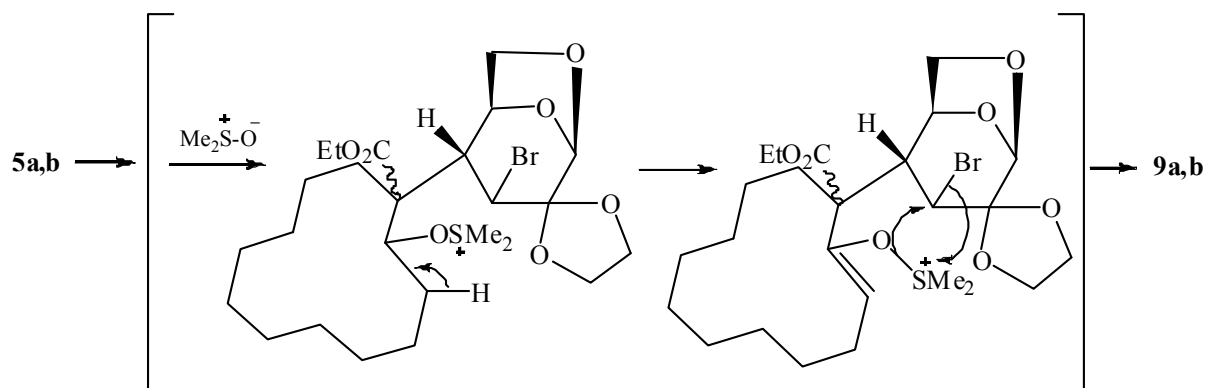


Схема 6

H^2 , $^3J_{2,3}$ 5.7 Гц], 3.88-4.30 [3.92-4.32] м (9H, H^3 , H^{7A} , H^{7B} , $H^{1'A}$, $H^{1'B}$, $H^{2'A}$, $H^{2'B}$, OEt), 4.73 [4.78] д (1H, H^1 , $^3J_{1,7B}$ 5.0 Гц), 4.79-4.82 [4.80-4.83] м (1H, $H^{12'}$), 5.05 [5.04] с (1H, H^5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 13.76 [13.70] (OEt), 21.79 [20.55] (C^4), 22.34 [22.79], 23.26 [23.37], 24.18 [24.33], 24.74 [24.61], 25.17 [26.61], 27.02 [27.70] (CH_2), 29.33 [29.76] (C^{11}), 34.23 [34.10] (C^3), 48.72 [50.24] (C^3), 48.86 [51.18] (C^2), 50.95 [51.02] ($C^{12'}$), 61.94 [61.95] (OEt), 65.21 [65.33], (CH_2O), 66.34 [66.35], (CH_2O), 67.07 [66.79] ($C^{2'}$), 70.08 [70.97] (C^7), 73.93 [73.05] (C^1), 101.63 [101.42] (C^5), 103.43 [104.17] (C^5), 171.19 [169.65] (O=C=O), 207.51 [202.22] ($C=O$).

7a,b: Карамель, R_f 0.6 (EtOAc-петролейный эфир 1:3). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.00-1.47 [0.98-1.45] м (15H, CH_2), 1.21 [1.20] т (3H, OEt, 3J 7.1 Гц), 2.09-2.20 [2.08-2.19] м (3H, $H^{3'B}$, $H^{3'A}$, $H^{4'A}$), 2.25 [1.96] д.т (1H, $H^{12'B}$, $^2J_{12'B,12'A}$ 18.0, $^3J_{12'B,11'A}$ 2.7, $^3J_{12'B,11'B}$ 2.7 Гц), 2.88 [2.56] д.д.д. (1H, $H^{12'A}$, $^2J_{12'A,12'B}$ 18.0, $^3J_{12'A,11'B}$ 11.5, $^3J_{12'A,11'A}$ 1.8 Гц), 3.23 [3.26] с (1H, H^2), 3.88-3.94 [4.11-4.14] м (1H, OEt), 4.23-4.29 [4.14-4.19] м (1H, OEt), 4.41 [4.50] с (1H, H^3), 4.64 [4.59] д (1H, H^{7A} , $^2J_{7A,7B}$ 7.6 Гц), 4.68 [4.62] д (1H, H^1 , $^3J_{1,7B}$ 6.0 Гц), 5.18 [5.25] с (1H, H^5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 13.48 [13.34] (OEt), 18.38 [18.63], 21.31 [21.32], 21.35 [21.36], 21.56 [21.67], 22.49 [22.79], 23.07 [23.47], 26.14 [26.13], 26.26 [26.62], (CH_2), 28.62 [28.61] (C^3), 34.23 [34.54] ($C^{12'}$), 40.97 [41.35] (C^3), 49.63 [48.70] (C^2), 62.27 [63.15] (OEt), 66.48 [67.46] ($C^{2'}$), 67.19 [67.45] (C^7), 71.99 [71.80] (C^1), 100.65 [100.75] (C^5), 170.88 [170.20] (O=C=O), 193.55 [193.39] ($C^4=O$), 205.18 [197.87] ($C^1=O$).

Этил-1-((1S,2R,5R)-4-(2-гидроксиэтокси)-6,8-диоксацикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ил)-2-оксоциклодеканкарбоксилат (8a,b). а) К раствору смеси дибромидов 0.15 г (0.29 ммоль) **5a,b** и **6a,b** в 5.0 мл EtOAc:EtOH (приготовленного из 1.5 мл EtOAc и 10.0 мл EtOH) добавляли 0.095 г (1.45 ммоль) Zn (пыль), 0.107 г (0.29 ммоль) Bu_4NI . Полученную смесь облучали ультразвуком до окончания реакции (контроль по ТСХ). Затем реакционную массу отфильтровывали на фильтре Шотта, растворитель отгоняли, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Выход 0.11 г (80%) в соотношении 2'R:2'S = 4:1.

б) К раствору смеси дибромидов 0.15 г (0.29 ммоль) **5a,b** и **6a,b** в 3.0 мл $PrOH:H_2O$ (приготовленного из 2.8 мл $PrOH$ и 0.2 мл H_2O) добавляли 0.20 г (3.0 ммоль) Zn (предварительно откачанного на вакуум-насосе при нагревании с целью удаления остатков воды). Полученную смесь кипятили до окончания реакции (контроль по ТСХ). Затем реакционную массу отфильтровывали на фильтре Шотта, растворитель отгоняли, остаток

хроматографировали на колонке с силикагелем. Выход 0.098 г (80%) в соотношении 2'R:2'S = 4:1. Маслообразное вещество. R_f 0.2 (петролейный эфир: EtOAc, 2:1). $[\alpha]_D^{24} = +51^\circ$ (с 0.9, $CHCl_3$). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 0.91-1.48 [0.82-1.45] м (15H, CH_2), 1.18 [1.22] т (3H, OEt, 3J 7.1 Гц), 2.03-2.13 [1.85-2.10] м (2H, $H^{3'B}$, $H^{4'A}$), 2.21 [2.06] д.т (1H, $H^{3'A}$, $^2J_{3'A,3'B}$ 14.0, $^3J_{3'A,4'A}$ 6.0, $^3J_{3'A,4'B}$ 6.0 Гц), 2.33 [2.52] д.т (1H, $H^{12'B}$, $^2J_{12'B,12'A}$ 18.4, $^3J_{12'B,11'A}$ 3.0, $^3J_{12'B,11'B}$ 3.0 Гц), 2.68 [2.73] д (1H, H^2 , $^3J_{2,3}$ 4.3 Гц), 2.76 [2.86] д.д.д. (1H, $H^{12'A}$, $^2J_{12'A,12'B}$ 18.4, $^3J_{12'A,11'B}$ 11.9, $^3J_{12'A,11'A}$ 2.0 Гц), 3.54 [3.56] д (1H, H^{7B} , $^2J_{7B,7A}$ 7.2 Гц), 3.68-3.83 [3.67-3.81] м (3H, CH_2O), 3.99-4.10 [3.97-4.08] м (2H, OEt), 4.15-4.24 [4.16-4.26] м (1H, CH_2O), 4.43 [4.28] д (1H, H^3 , $^3J_{3,2}$ 4.3), 4.63 [4.58] д (1H, H^1 , $^3J_{1,7A}$ 6.1), 5.15 [5.13] с (1H, H^5). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 13.88 [13.79] (OEt), 18.76 [18.97], 21.52 [21.71], 21.72 [21.94], 21.79 [22.12], 22.68 [22.85], 23.33 [23.60], 26.30 [26.42], 26.63 [26.83], (CH_2), 28.92 [29.37] (C^3), 34.92 [35.23] ($C^{12'}$), 41.14 [40.35] (C^2), 60.89 [61.60], (CH_2O), 61.19 [60.38] (OEt), 65.28 [64.82] ($C^{2'}$), 67.91 [68.26] (C^7), 68.45 [67.91], (CH_2O), 71.52 [73.83] (C^1), 90.84 [87.29] (C^3), 97.49 [97.08] (C^5), 153.42 [155.99] (C^4), 171.13 [170.71] (O=C=O), 206.57 [208.37] ($C=O$). Масс-спектр, m/z : 425 $[MH]^+$. Найдено, %: С 65.10, Н 8.56. $C_{23}H_{36}O_7$. Вычислено, %: С 65.07, Н 8.55.

Этил(1R,15R,16R,19S)-15-(2-гидроксиэтокси)-14,17,21-триоксатетрацикло[13.4.1.116,19.-02,13]геникоз-12-ен-2-карбоксилат (9a,b). К 0.15 г (0.29 ммоль) смеси дибромидов **5a,b** и **6a,b** в 5.0 мл DMSO добавили 0.025 г (0.29 ммоль) $NaHCO_3$ и полученную суспензию кипятили в течение 2 ч до исчезновения исходных реагентов (контроль по ТСХ). Затем реакционную массу обработали насыщенным водным раствором NaCl, продукты реакции экстрагировали Et_2O (3×7.0 мл), экстракт сушили $MgSO_4$, концентрировали на ротаторном испарителе, остаток хроматографировали на силикагеле. Выход 0.044 г (35%) енолэфиров в соотношении **7aR:7aS** = 5:1. Белые кристаллы, $T_{пл}$ 109 °C, $[\alpha]_D^{24} = -18^\circ$ (с 1.0, $CHCl_3$). R_f 0.3 (EtOAc-петролейный эфир 1:3). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.13-1.50 [1.12-1.51] м (14H, CH_2), 1.28 [1.25] т (3H, OEt, 3J 7.0 Гц), 1.65 д.д. (1H, H^{8B} , $^2J_{8B,8A}$ 14.0, $^3J_{8B,9A}$ 11.0 Гц) [1.58 д.д. (1H, H^{8B} , $^2J_{8B,8A}$ 14.2, $^3J_{8B,9A}$ 9.8 Гц)], 1.85-1.91 [1.84-2.09] м (1H, H^{16B}), 2.09-2.16 [2.22-2.28] м (1H, H^{8A}), 2.41-2.48 [2.30-2.38] м (1H, H^{16A}), 2.53 [2.50] д (1H, H^7 , $^3J_{7,18}$ 8.7 Гц), 3.77 [3.79] д (1H, H^{5B} , $^2J_{5B,5A}$ 7.4 Гц), 3.82-3.87 [3.83-3.88] м (2H, H^{5A} , $H^{1'B}$), 3.90-4.02 [3.89-4.01] м (2H, $H^{2'A}$, $H^{2'B}$), 4.14-4.26 [4.13-4.25] м (3H, HOEt, $H^{1'A}$), 4.50 [4.57] д (1H, H^{18} , $^3J_{18,7}$ 8.7 Гц), 4.55 [4.54] д.д. (1H, H^{17} , $^3J_{17,16A}$ 10.5, $^3J_{17,16B}$ 5.4 Гц), 4.96 [4.98] с (1H, H^3), 5.04 [5.07] д

(^1H , H^6 , $^3J_{6,7A}$ 5.0). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14.05 [14.19] (OEt), 20.47 [18.92], 23.23 [22.48], 23.38 [22.42], 24.13 [23.94], 24.83 [24.82], 26.77 [26.76], 26.78 [26.79], 26.81 [28.31], (CH_2), 39.27 [35.83] (C^8), 49.21 [47.29] (C^7), 55.45 [56.34] (C^{7a}), 61.01 [61.23] (OEt), 65.68 [65.74], (CH_2O),

66.61 [66.60], (CH_2O), 69.22 [69.28] (C^5), 71.37 [71.09] (C^6), 78.63 [79.81] (C^{18}), 101.17 [101.11] (C^{17}), 101.57 [101.47] (C^3), 103.83 [103.35] (C^2), 155.96 [156.14] (C^{17a}), 172.03 [172.23] ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z : 423 [MH] $^+$. Найдено, %: С 65.42, Н 8.09. $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_7$. Вычислено, %: С 65.38, Н 8.11.

Литература

1. Faulkner D.J. Marine natural products // *Nat. Prod. Rep.*– 1986.– V.3.– Pp.1-34.
2. Faulkner D.J. Marine natural products: metabolites of marine invertebrates // *Nat. Prod. Rep.*– 1984.– V.1.– Pp.551-598.
3. Guella G., Mancini I., Guerriero A., Pietra F. New Furano-sesquiterpenoids from mediterranean sponges // *Helv. Chim. Acta.*– 1985.– V.68.– Pp.1276-1282.
4. Guella G., Guerriero A., Pietra F. Sesquiterpenoids of the Sponge *Dysidea fragilis* of the North-Brittany Sea // *Helv. Chim. Acta.*– 1985.– V.68.– Pp.39-48.
5. Suzuki T., Suzuki M., Furusaki A., Matsumoto T., Kato A., Imanaka Y., Kurosawa E. Teurilene and thyriferyl 23-acetate, meso and remarkably cytotoxic compounds from the marine red alga *laurencia obtuse* (Hudson) lamouroux // *Tetrahedron Lett.*– 1985.– V.26.– Pp.1329-1332.
6. Pathirana Ch., Andersen R.J. Diterpenoids from the brown alga *Dictyota binghamiae* // *Can. J. Chem.*– 1984.– V.62.– Pp.1666-1671.
7. Bernardelli P., Paquette L.A. Survey of oxygenated 2,11-cyclized cembranoids of marine origin // *Heterocycles.*– 1998.– V.49.– Pp.531-556.
8. Халилова Ю.А., Спирихин Л.В., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. Элеутезиды и их оксааналоги V. Лактоны среднего и большого размера циклов на основе левоглюкозенона // *ЖОрХ.*– 2014.– Т.50, №1.– С.125-135.
9. Faizullina L.Kh., Khalilova Yu.A., Valeev F.A. Intramolecular aldol condensation of Michael adduct levoglucosenone and cyclododecanone // *Mendeleev Commun.*– 2021.– V.31.– Pp.493-494.
10. Файзуллина Л.Х., Галимова Ю.С., Салихов Ш.М., Валеев Ф.А. Аддукты Михаэля левоглюкозенона с α -карбэтокси- и α -нитроциклододеканонами: их превращение в хиральные макролиды // *ХГС.*– 2020.– Т.56.– С.1434-1439.
11. Cambie R., Gallagher R.T. Chemistry of the podocarpaceae – XVI: Heterolytic fragmentation of 6 α -bromo-7-oxototarol // *Tetrahedron.*– 1968.– V.24.– Pp.4631-4640.
12. Koryta J., Vavricka S. Influence of adsorption of tetrabutylammonium ion on the discharge of zinc ion // *J. Electroanal. Chem.*– 1965.– V.10.– Pp.451-456.
13. Han B. H., Boudjouk Ph. Organic sonochemistry. Ultrasound-promoted reaction of zinc with alpha, alpha'-dibromo-*o*-xylene. Evidence for facile generation of *o*-xylylene // *J. Org. Chem.*– 1982.– Pp.751-752.
14. Petrier Ch., Luche J-L., Dupuy C. Ultrasound in organic synthesis 6. An easy preparation of organozinc reagents and their conjugate addition to α -enones // *Tetrahedron Lett.*– 1984.– V.25.– Pp.3463-3466.
15. Nogi K., Fujihara T., Terao J., Tsuji Ya. Carboxyzincation employing carbon dioxide and zinc powder: cobalt-catalyzed multicomponent coupling reactions with alkynes // *J. Amer. Chem. Soc.*– 2016.– V.138.– №17.– Pp.5547-5550.

References

1. Faulkner D.J. [Marine natural products]. *Nat. Prod. Rep.*, 1986, vol.3, pp.1-34.
2. Faulkner D.J. [Marine natural products: metabolites of marine invertebrates]. *Nat. Prod. Rep.*, 1984, vol.1, pp.551-598.
3. Guella G., Mancini I., Guerriero A., Pietra F. [New Furano-sesquiterpenoids from mediterranean sponges]. *Helv. Chim. Acta.*, 1985, vol.68, pp.1276-1282.
4. Guella G., Guerriero A., Pietra F. [Sesquiterpenoids of the Sponge *Dysidea fragilis* of the North-Brittany Sea]. *Helv. Chim. Acta.*, 1985, vol.68, pp.39-48.
5. Suzuki T., Suzuki M., Furusaki A., Matsumoto T., Kato A., Imanaka Y., Kurosawa E. [Teurilene and thyriferyl 23-acetate, meso and remarkably cytotoxic compounds from the marine red alga *laurencia obtuse* (Hudson) lamouroux]. *Tetrahedron Lett.*, 1985, vol.26, pp.1329-1332.
6. Pathirana Ch., Andersen R.J. [Diterpenoids from the brown alga *Dictyota binghamiae*]. *Can. J. Chem.*, 1984, vol. 62, pp. 1666-1671.
7. Bernardelli P., Paquette L.A. [Survey of oxygenated 2,11-cyclized cembranoids of marine origin]. *Heterocycles*, 1998, vol.49, pp.531-556.
8. Khalilova Yu.A., Spirikhin L.V., Salikhov Sh.M., Valeev F.A. [Eleuthesides and their snalogs: V. Medium- and large-ring lactones based on levoglucosenone]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2014, vol.50, no.1, pp.117-127.
9. Faizullina L.Kh., Khalilova Yu.A., Valeev F.A. [Intramolecular aldol condensation of Michael adduct levoglucosenone and cyclododecanone]. *Mendeleev Commun.*, 2021, vol.31, pp.493-494.
10. Faizullina L. Kh., Galimova Yu. S., Salikhov Sh. M., Valeev F. A. [Michael adducts of levoglucosenone with α -ethoxycarbonyl- and α -nitrocyclododecanones: transformation into chiral macrolides]. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedineniy* [Chem. Heterocycl. Compd.], 2020, vol.56, pp.1434-1439.
11. Cambie R. C., Gallagher R. T. [Chemistry of the podocarpaceae – XVI: Heterolytic fragmentation of 6 α -bromo-7-oxototarol]. *Tetrahedron*, 1968, vol.24, pp.4631-4640.
12. Koryta J., Vavricka S. [Influence of adsorption of tetrabutylammonium ion on the discharge of zinc ion]. *J. Electroanal. Chem.*, 1965, vol.10, pp.451-456.
13. Han B. H., Boudjouk Ph. [Organic sonochemistry. Ultrasound-promoted reaction of zinc with alpha, alpha'-dibromo-*o*-xylene. Evidence for facile generation of *o*-xylylene]. *J. Org. Chem.*, 1982, pp.751-752.
14. Petrier Ch., Luche J-L., Dupuy C. [Ultrasound in organic synthesis 6. An easy preparation of organozinc reagents and their conjugate addition to α -enones]. *Tetrahedron Lett.*, 1984, vol.25, pp.463-466.
15. Nogi K., Fujihara T., Terao J., Tsuji Ya. [Carboxyzincation employing carbon dioxide and zinc powder: cobalt-catalyzed multicomponent coupling reactions with alkynes]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol.138, pp.5547-5550.